
Diffusion und Viskosität
in der Gleichgewichtsschmelze und im unterkühlten
Zustand glasbildender Metalllegierungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Alexander Bartsch

Kiel

2009

1. Gutachter

Prof. Dr. Klaus Rätzke

2. Gutachter

Prof. Dr. Andreas Meyer

Datum der mündlichen Prüfung

12. Mai 2009

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS	VII
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1 Bildung und Eigenschaften metallischer Gläser	5
2.1.1 Glasbildung	5
2.1.2 Metallische Gläser	7
2.2 Diffusion	15
2.2.1 Grundlagen der Diffusion	15
2.2.2 Diffusion in metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen	18
2.3 Viskosität	22
2.3.1 Grundlagen der Viskosität	22
2.3.2 Viskosität in glasbildenden Systemen	25
2.4 Bisherige Untersuchungen	28
3 PROBENHERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG	33
3.1 Herstellung der Legierungen	33

3.2	Charakterisierung des Probenmaterials	36
3.2.1	Röntgendiffraktometrie	36
3.2.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	39
3.2.3	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	41
4	DIFFUSIONSEXPERIMENTE MIT DER RADIOTRACERTECHNIK	43
4.1	Die verwendeten Tracer	43
4.1.1	^{32}P und ^{57}Co Tracer	44
4.1.2	^{103}Pd Tracer	46
4.1.3	^{95}Zr Tracer	50
4.2	Der Glühvorgang	51
4.3	Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung	56
4.4	Schichtenteilung durch Präzisionsschleifen	60
4.5	Bestimmung der Aktivität	62
4.5.1	Messungen mit dem Germanium-Detektor	62
4.5.2	Messungen mit dem Natrium-Jodid-Detektor	63
4.5.3	Messung mit dem Flüssigszintillationszähler	64
4.6	Auswertung der Messdaten	67
5	ERGEBNISSE	68
5.1	Ergebnisse der ^{32}P- und ^{57}Co-Messungen in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	68
5.2	Ergebnisse der ^{103}Pd- und ^{51}Cr-Messungen in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	73
5.3	Ergebnisse der ^{95}Zr-Messungen in $\text{Zr}_{46,25}\text{Ti}_{8,25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,5}\text{Be}_{27,5}$	80

6	DISKUSSION	83
6.1	Untersuchungen in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀	83
6.1.1	Diffusion in Pd ₄₃ Cu ₂₇ Ni ₁₀ P ₂₀	83
6.1.2	Zusammenhänge zwischen Diffusion und Viskosität	88
6.1.3	Schlussfolgerungen	92
6.2	Untersuchungen in Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5}	93
6.2.1	Diffusion in Zr _{46,75} Ti _{8,25} Cu _{7,5} Ni ₁₀ Be _{27,5}	93
6.2.2	Zusammenhang zwischen Diffusion und Viskosität	95
6.2.3	Schlussfolgerung	98
6.3	Diffusion und Viskosität in glasbildenden metallischen Legierungen	98
7	ZUSAMMENFASSUNG	101
8	LITERATURVERZEICHNIS	103
	DANKSAGUNG	111
	CURRICULUM VITAE	113

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Glaspunktes und des Volumens einer glasbildenden Legierung von der Kühlrate des Systems.</i>	5
<i>Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramms.</i>	10
<i>Abbildung 2-3: Röntgendiffraktogramme des metallischen Massivglases $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ (CuK_{α}-Strahlung, $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$).</i>	12
<i>Abbildung 2-4: Bleche aus metallischem Massivglas zur magnetischen Abschirmung von Laptopgehäusen [A. Inoue (2005)].</i>	14
<i>Abbildung 2-5: Bauteile für einen Mikromotor, durch Spritzgusstechnik aus einem metallischen Massivglas hergestellt, nach [Inoue et al. (2007)].</i>	14
<i>Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Atombewegung durch kettenartige, kollektive Sprungprozesse.</i>	20
<i>Abbildung 2-7: Arrheniusdiagramm der B- und Fe-Diffusion in Vit4. [Faupel et al. (2003)].</i>	20
<i>Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Fließprozesses und des Geschwindigkeitsgradienten einer viskosen Flüssigkeit in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft.</i>	23
<i>Abbildung 2-9: Angell-Plot verschiedener glasbildender Systeme, nach [Busch et al. (1998)b].</i>	26
<i>Abbildung 2-10: Doppeltlogarithmischer Auftrag der Diffusion gegen die Viskosität in OTP [Goldstein et al. (2000)].</i>	27
<i>Abbildung 2-11: Arrheniusauftrag der bisher in $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ gemessenen Diffusivitäten und Viskositäten.</i>	29
<i>Abbildung 2-12: Arrheniusauftrag der bisher in Vit1 und Vit4 gemessenen Diffusivitäten und Viskositäten.</i>	31
<i>Abbildung 3-1: ZTU-Diagramm der glasbildenden Legierung $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ nach [Schroers et al. (2000)].</i>	34
<i>Abbildung 3-2: ZTU-Diagramm von $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$, abgewandelt nach [Knorr et al. (1999)].</i>	35
<i>Abbildung 3-3: Photo eines Probenstabes der Legierungszusammensetzung $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ und einer Probenscheibe zur Diffusionsuntersuchung.</i>	35
<i>Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Interferenzen zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und den Gitterebenen, nach [Schuhmann (1991)].</i>	37
<i>Abbildung 3-5: Röntgendiffraktogramme der metallischen Massivgläser $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ und $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$.</i>	38
<i>Abbildung 3-6: Strahlengang eines Vielkristall-Diffraktometers nach Bragg & Bentano [Schuhmann (1991)].</i>	38
<i>Abbildung 3-7: Typisches DSC-Thermogramm einer $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$-Probe.</i>	41
<i>Abbildung 3-8: Typisches DSC-Thermogramm einer $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$-Probe.</i>	42
<i>Abbildung 4-1: Aufsicht auf den Verdampfer der Diffusionsanlage mit eingebauten Wolframschiffchen.</i>	45

<i>Abbildung 4-2: Photo des Probenhalters der Diffusionsanlage mit montierter Probe.</i>	45
<i>Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Knudsenzelle.</i>	49
<i>Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Reinigungs- und Verdampfungsanlage.</i>	49
<i>Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zum elektrolytischen Auftragen des ⁹⁵Zr Tracers.</i>	51
<i>Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Diffusionsanlage.</i>	52
<i>Abbildung 4-7: Photo eines zum Glühen verwendeten Graphittiegels.</i>	53
<i>Abbildung 4-8: Photo des Probenhalters mit Thermoelementen (a) und (b) und eingebauter Probe (c).</i>	54
<i>Abbildung 4-9: Temperaturdifferenz zwischen der Proben temperatur im Graphittiegel und der geregelter Ofentemperatur am Probenhalter.</i>	55
<i>Abbildung 4-10: Kalibriergrade zur Temperaturkalibrierung der Ofentemperatur zu der gewünschten Proben temperatur.</i>	55
<i>Abbildung 4-11: Darstellung des Verzögerungsfaktors τ gegen die Proben temperatur.</i>	56
<i>Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Schichtenteilung mittels Ionenzerstäubung.</i>	57
<i>Abbildung 4-13: Darstellung des Rollensystems und Filmtransports der Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung.</i>	58
<i>Abbildung 4-14: Auflösungsfunctionen der Schichtenteilung mittels Ionenzerstäubung für ³²P, ⁵⁷Co und ¹⁰³Pd bei der Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ Legierung.</i>	60
<i>Abbildung 4-15: Prinzipskizze der Schleifanlage zur Schichtenteilung mittels Präzisionsschleifen.</i>	61
<i>Abbildung 4-16: LSC-Gefäße (Vials) gefüllt mit dem Szintillation-Cocktail.</i>	66
<i>Abbildung 4-17: Typisches Eindringprofil einer Diffusionsmessung mittels der Radiotracer technik.</i>	67
<i>Abbildung 5-1: ³²P-Eindringprofile in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ im Temperaturbereich von 598 K bis 757 K.</i>	69
<i>Abbildung 5-2: ³²P-Eindringprofil in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ für T = 804 K.</i>	70
<i>Abbildung 5-3: ⁵⁷Co-Eindringprofile in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ im Temperaturbereich von 598 K bis 757 K.</i>	71
<i>Abbildung 5-4: ³²P-Eindringprofil in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ für T = 804 K.</i>	72
<i>Abbildung 5-5: Vergleichende Darstellung von Messungen mit dem Ge40-Detektor und dem LSC.</i>	73
<i>Abbildung 5-6: Vergleichende Darstellung zweier LSC-Messungen der gleichen Probe nach unterschiedlicher Lagerzeit.</i>	74
<i>Abbildung 5-7: ¹⁰³Pd-Eindringprofile in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ im Temperaturbereich von 593 K bis 675 K.</i>	75
<i>Abbildung 5-8: ¹⁰³Pd-Eindringprofil in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ für T = 714 K.</i>	76
<i>Abbildung 5-9: ⁵¹Cr- und ¹⁰³Pd-Eindringprofile Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ für T = 593 K.</i>	77
<i>Abbildung 5-10: ⁵¹Cr- und ¹⁰³Pd-Eindringprofile Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ für T = 598 K.</i>	78

<i>Abbildung 5-11: ^{51}Cr- und ^{103}Pd-Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 613\text{ K}$.</i>	78
<i>Abbildung 5-12: ^{51}Cr- und ^{103}Pd-Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 623\text{ K}$.</i>	79
<i>Abbildung 5-13: ^{51}Cr- und ^{103}Pd-Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 650\text{ K}$.</i>	79
<i>Abbildung 5-14: ^{95}Zr-Eindringprofile in $\text{Zr}_{46,25}\text{Ti}_{8,25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,5}\text{Be}_{27,5}$ im Temperaturbereich von $1065 - 1098\text{ K}$.</i>	81
<i>Abbildung 6-1: Diffusivitäten von ^{32}P, ^{57}Co, ^{51}Cr und ^{103}Pd in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ im Arrheniusauftrag.</i>	84
<i>Abbildung 6-2: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten verschiedener Legierungselemente mit den Literaturwerten.</i>	86
<i>Abbildung 6-3: Anpassung der MCT an die ^{32}P-Diffusion in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ nach Gleichung 2-14.</i>	88
<i>Abbildung 6-4: Vergleich der Diffu-Viskosität und Viskosität in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.</i>	90
<i>Abbildung 6-5: Doppeltlogarithmischer Auftrag der Diffusivitäten der einzelnen Legierungselemente gegen die Viskosität des Systems.</i>	91
<i>Abbildung 6-6: Vergleich Diffusions-Daten in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$</i>	93
<i>Abbildung 6-7: Anpassung der Diffusion- und Viskositätsdaten durch einen Arrhenius- und VFT-Verlauf sowie analog der Modenkopplungstheorie.</i>	95
<i>Abbildung 6-8: Vergleich der Viskositätsmessungen verschiedener glasbildender Metalllegierungen.</i>	96

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 3-1: Ergebnisse der EDX-Messungen an der Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ Legierung.</i>	40
<i>Tabelle 3-2: Ergebnisse der EDX-Messungen an der Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5} Legierung.</i>	40
<i>Tabelle 3-3: Ergebnisse der DSC-Messungen. T_g: Glastemperatur, T_x: Kristallisationstemperatur, T_m: Schmelztemperatur.</i>	42
<i>Tabelle 4-1: Angaben zu den verwandten Isotopen.</i>	44
<i>Tabelle 4-2: Zusätze im ¹⁰²Pd-Pulver (nach Angaben des Herstellers).</i>	46
<i>Tabelle 4-3: Angaben zu Zerfallsart und –charakteristik des ¹⁰³Pd Isotops.</i>	47
<i>Tabelle 4-4: Angaben zu den im Tracer enthalten zusätzlichen Isotopen.</i>	47
<i>Tabelle 4-5: Angaben zu Zerfallsart und –charakteristik des ⁹⁵Zr Isotops [L'Annunziata (2003)].</i>	51
<i>Tabelle 5-1: ³²P-Diffusionsdaten in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀. (*) [Bartsch et al. (2006)].</i>	70
<i>Tabelle 5-2: ⁵⁷Co-Diffusionsdaten in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀. (*) [Bartsch et al. (2006)].</i>	72
<i>Tabelle 5-3: ¹⁰³Pd-Diffusionsdaten in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀. Die mit (*) markierten Werte würden über LSC-Messungen bestimmt.</i>	77
<i>Tabelle 5-4: ⁵¹Cr-Diffusionsdaten in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀.</i>	80
<i>Tabelle 5-5: ⁹⁵Zr-Diffusionsdaten in Zr_{46,25}Ti_{8,25}Ni₁₀Cu_{7,5}Be_{27,5}.</i>	82
<i>Tabelle 6-1: Effektive Aktivierungsenthalpien der angegebenen Diffusoren in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀.</i>	87
<i>Tabelle 6-2: Kovalente Atomradien nach [Brandes und Brook (1992)] zur Bestimmung der Diffu-Viskosität mittels der Stokes-Einstein-Relation.</i>	89

1 Einleitung

Ein Glas ist nach der klassischen Definition von Tammann ein Festkörper mit einer flüssigkeitsähnlichen Struktur [Tammann (1903)]. Es handelt sich hierbei also um einen nichtkristallinen oder amorphen Festkörper. Dieses Phänomen der Glasbildung ist für Silikatschmelzen schon seit Jahrhunderten bekannt, und Gläser, in klassischer Form von z. B. Silikat- oder Borosilikatglas, sind heutzutage in vielerlei Anwendungsgebieten vertreten.

Das Wissen über metallische Gläser ist im Vergleich dazu noch jung. So gelang es erst 1960, eine Metallschmelze als amorphe Legierung erstarren zu lassen [Klement et al. (1960)]. Diese glasbildenden Legierungen sind als konventionelle metallische Gläser bekannt und müssen mit sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten von bis zu 10^6 K/s hergestellt werden, aufgrund derer sie nur in begrenzter Abmessung von wenigen Mikro- bis Millimeter erzeugt werden können. Bei verschiedenen Multikomponentensystemen gelang es dann in den 1990'er Jahren durch gezielte und systematische Legierungsoptimierung unter Einbeziehung bekannter Glasbildeeigenschaften die Kühlrate zu senken und somit die möglichen Abmessungen zu vergrößern. Eine Länge von einigen Dezimetern ist bei diesen metallischen Massivgläsern heutzutage möglich [Inoue et al. (1998)], [Johnson (1996)]. Legierungen wie das in dieser Arbeit verwendete $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ („Vitrelloy 4“ bzw. „Vit4“) und das $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ weisen hier eine besonders hohe thermische Stabilität und Beständigkeit gegen Kristallisation auf [Löffler et al. (2000)], [Schroers et al. (2000)].

Heutzutage kommen metallische Gläser aufgrund ihrer besonderen Materialeigenschaften immer häufiger zum Einsatz. Auf Eisen basierende Legierungen, meist konventionelle Metallgläser, werden wegen ihres ausgeprägten weichmagnetischen Verhaltens und ihres hohen elektrischen Widerstandes vermehrt in der Mikroelektronik für temperaturunempfindliche Präzisionswiderstände, für Tonköpfe, als Transformatorenbleche [Steeb (1990)] oder auch Diebstahlsicherungen [Herzer (2001)] eingesetzt. Die hervorragenden mechanischen und strukturellen Eigenschaften [Wang et al. (2004)], [Yavari et al. (2007)], wie z. B. hohe Härte bei gleichzeitig hoher Duktilität [Johnson (1996)], [Wunderlich et al. (2008)], machen metallische Massivgläser zu sehr interessanten Werkstoffen. So werden mittlerweile im Bereich der Unterhaltungs- und Computerindustrie Gehäuse oder Gehäusekomponenten aus metallischen Massivgläsern hergestellt [A. Inoue (2005)], [www.liquidmetals.com], [www.sandisk.com]. Weiterhin sind Verwendungen in der Automobil- und Flugzeugindustrie geplant [Zhang et al.

(2000)], [Soejima et al. (2005)]. Diese vielseitigen Einsatzmöglichkeiten und Eigenschaften metallischer Gläser machen diese Legierungen zu einem sehr interessanten Forschungsgebiet [MRS Bulletin (2007)], [Adv. Eng. Mat. (2008)], [Mat. Today (2009)].

Gerade Diffusion und Viskosität sind hier von besonderem Interesse. Sie haben einen entscheidenden Einfluss auf die Glasbildung und Glasbildeeigenschaften metallischer Gläser, da Keimbildung und -wachstum diffusionsgesteuert sind und die Kristallisation so kontrolliert oder, im Falle der Glasbildung, unterdrückt werden muss. Metallische Gläser und ihre unterkühlten Schmelzen weisen aber im Gegensatz zu kristallinen Metalllegierungen keine geordnete Struktur auf.

Die Diffusion kann daher in metallischen Gläsern nicht, wie es in einer kristallinen Struktur der Fall ist, über Einzelsprungprozesse unter Zuhilfenahme von Gitterfehlern oder Zwischengitterplätzen geschehen. Vielmehr sind thermisch aktivierte, kollektive Sprungprozesse der Träger der Diffusion in metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen, bei denen mehrere zehn Atome beteiligt sind [Heesemann et al. (2000)], [Kluge und Schober (2000)], [Faupel et al. (2002a)]. Mit zunehmender Temperatur werden diese Sprungprozesse als Träger der Diffusion durch viskose kollektive Fließprozesse ergänzt und im Bereich einer kritischen Temperatur T_C abgelöst, wie es durch die erweiterte Modenkopplungstheorie beschrieben wird [Götze und Sjölander (1992)], [Götze und Sjögren (1995)]. Dieses Szenario konnte durch zahlreiche Untersuchungen, wie Neutronenstreuexperimente [Meyer et al. (2002)], [Meyer et al. (2003)], Molekulardynamiksimulationen [Teichler (1996)], [Kluge und Schober (2000)] sowie Tracerdiffusionsmessungen [Zöllmer (2002)], [Zöllmer et al. (2003)] bestätigt werden.

Die Viskosität in glasbildenden Metalllegierungen spielt besonders bei der Herstellung und späteren Anwendung eine große Rolle, da sie die Formgebung von Werkstücken oder Bauteilen entscheidend beeinflusst und sich somit auch auf Prozessparameter während des Gießens und Verformens auswirkt. In $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ wurden neben Diffusionsdaten auch Viskositäten gemessen [Lu et al. (2002)], [Haumesser et al (2002)], [Masuhr et al. (1999)]. Diese können mit der Stokes-Einstein-Relation [Einstein (1956)] verglichen werden, die, aus der hydrodynamischen Betrachtung flüssiger Systeme stammend, einen Zusammenhang der Viskosität mit der Diffusivität beschreibt. Für höhere Temperaturen wurde die Stokes-Einstein-Relation in verschiedenen Messungen schon bestätigt [Debenedetti (1996)], [Sahm et al. (1999)] Erste Untersuchungen an den hier angesprochenen Systemen [Zöllmer (2002)], [Bartsch et al. (2006)] weisen auf eine Entkopplung der Diffusion einzelner Legierungselemente (Kobalt und Phosphor) zur Viskosität des Systems hin. In

$\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ erfolgt dies im Bereich der kritischen Temperatur T_C , bei $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ findet die Entkopplung sogar schon in der Schmelze statt.

Daraus ergibt sich direkt die Fragestellung dieser Arbeit. Es sollen an den glasbildenden Legierungen $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ Diffusivitäten von Pd, Co und P bzw. Zr gemessen werden, um diese mit Viskositätsdaten zu vergleichen und somit die Stokes-Einstein-Gleichung auf ihre Gültigkeit in der Schmelze und unterkühlten Schmelz metallischer Massivgläser zu prüfen. Beide Legierungen eignen sich hervorragend für diese Untersuchungen, da sie sich als besonders stabil gegen Kristallisation erwiesen [Löffler et al. (2000)], [Schroers et al. (2000)]. Zur Messung der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Diffusoren wurde die Radiotracer-technik mit anschließender Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung und Präzisionsschleifen angewandt.

In der Palladiumlegierung wurden die Diffusivitäten von Phosphor, Kobalt und Palladium aus der Gleichgewichtsschmelze bis in den Bereich der tief unterkühlten Schmelze untersucht, wodurch erstmals ein vollständig untersuchtes System eines metallischen Massivglases vorliegt, an dem die Stokes-Einstein-Relation sowie die vorherrschenden Diffusionsmodelle überprüft werden können.

Mit der Untersuchung der Zirkoniumdiffusion von $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ ist es erstmals möglich mittels der Tracerdiffusion bestimmte Diffusionsdaten mit Daten der quasielastischen Neutronenstreuung und Viskositätsmessungen in der Gleichgewichtsschmelze zu vergleichen und so die Stokes-Einstein-Beziehung an einem weiteren System auf ihre Gültigkeit zu untersuchen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zunächst die Merkmale und Besonderheiten metallischer Gläser und unterkühlter Metallschmelzen näher erläutert werden. Hierbei wird zuerst auf die Begrifflichkeit des Glaszustandes, der unterkühlten Schmelze sowie der kristallinen Phase eingegangen, wie sie zum Beispiel auch bei [Debenedetti (1996)], [Fecht et al. (2004)] oder auch [Mehrer (2007)] dargestellt werden.

Weiterhin wird kurz auf die Entwicklung und die Geschichte metallischer Gläser eingegangen, wobei hier die Arten der verschiedenen Gläser und deren Herstellung näher vorgestellt werden. Für einen detaillierten Überblick sei hier zum Beispiel auf [Wang et al. (2004)] oder [Greer et al. (2007)] verwiesen. Zudem werden die Struktur und thermische Stabilität metallischer Gläser sowie die daraus resultierenden Eigenschaften und möglichen Anwendungen beschrieben. Auch hier sei für einen detaillierten Einblick auf die Literatur wie z.B. [Miracle et al. (2007)], [Yavari et al. (2007)] oder [Inoue et al. (2007)] verwiesen.

Die Grundlagen und wichtigsten Aspekte der Diffusion in metallischen Gläsern sollen im Anschluss daran näher erläutert werden. Diese sind entscheidend für das Verständnis der Transportprozesse in glasbildenden metallischen Legierungen und unterkühlten Schmelzen und haben einen großen Einfluss auf deren thermische Stabilität, Relaxationsverhalten und Eigenschaften, woraus sich eine direkte Abhängigkeit zu möglichen Anwendungen metallischer Gläser ergibt, z. B. [Wang et al. (2004)], [Inoue et al. (2007)].

Des Weiteren wird näher auf die Viskosität eingegangen, welche, eng verknüpft mit der Diffusion, auch besonders bedeutend für die thermischen und mechanischen Eigenschaften metallischer Gläser ist und hier auch die Herstellung, Formgebung und Verarbeitung beeinflusst. Hier werden, nach der Vorstellung der Grundlagen der Viskosität, Vergleiche zu anderen amorphen Systemen gezogen [Angell (1995)], [Tanaka (2003)], [Goldstein et al. (2000)]. Zudem werden mögliche Verknüpfungen zwischen Viskosität und Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze metallischer Massivgläser aufgeführt, auf die dann im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher eingegangen werden soll.

Abschließend wird in diesem Kapitel ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung sowie deren Schlussfolgerungen geliefert, aus der sich die Motivation und Fragestellung für diese Arbeit ergibt.

2.1 Bildung und Eigenschaften metallischer Gläser

2.1.1 Glasbildung

Kühlt man ein System aus der Gleichgewichtsschmelze heraus ab, setzt bei Unterschreiten der Schmelztemperatur T_m im Regelfall die Keimbildung und im weiteren Verlauf die Kristallisation ein. Beim Übergang von der Schmelze in die kristalline Phase ändert sich, wie in Abbildung 2-1 dargestellt, das Volumen (aber z. B. auch die Enthalpie) sprunghaft (z. B. [Lu et al. (2002)]). Daher spricht man hier von einem Phasenübergang erster Ordnung.

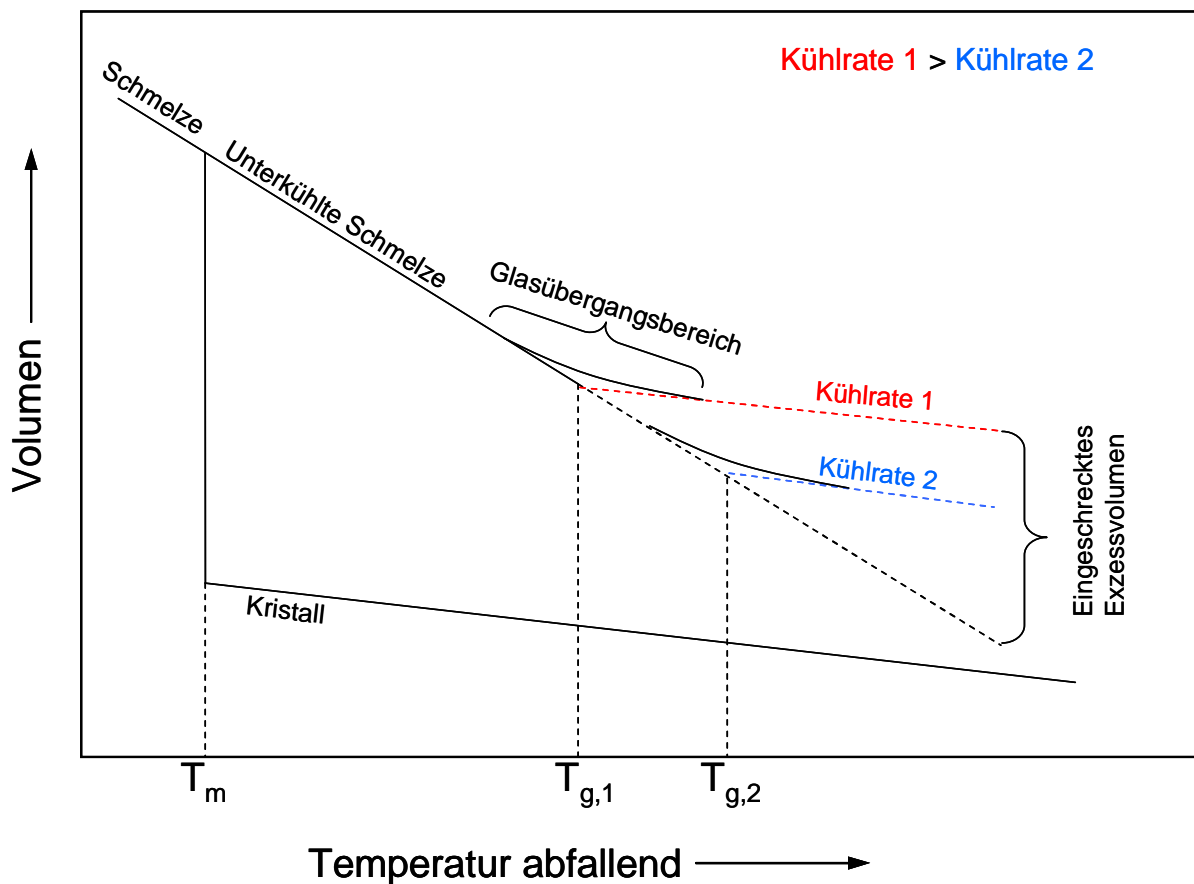


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Glaspunktes und des Volumens einer glasbildenden Legierung von der Kühlrate des Systems.

Bei genügend hoher Abkühlgeschwindigkeit kann allerdings diese homogene Keimbildung, wie sie nach kinetischer Betrachtung allgemein über die Keimbildungsrate pro Volumen

$$J_V = n_V v \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_c^K}{kT}\right)$$

Gleichung 2-1

beschrieben werden kann, bei Unterschreiten der Schmelztemperatur unterdrückt werden.

Hier gibt n_v die Anzahl der Atome im betrachteten Volumen, ν eine Frequenz gleich der Debye-Frequenz von 10^{13} 1/s und ΔG_A die Aktivierungsenergie an, die notwendig ist, um ein Atom einem Keim anzuschließen.

ΔG_c^K ist die kritische Keimbildungsenergie, die über die kritische Keimgröße bestimmt wird und als

$$\Delta G_c^K = \frac{16\pi\sigma_{KF}^3}{\Delta G_{KF}^2}$$

Gleichung 2-2

gegeben ist. σ_{KF} gibt die Grenzflächenenergie zwischen kristallinem Keim und flüssiger Schmelze an. ΔG_{KF} steht für die Differenz zwischen der freien Enthalpie des kristallinen und des flüssigen Anteils und wird beschrieben als

$$\Delta G_{KF}(T) = \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) \Delta H_{KF}.$$

Gleichung 2-3

Bei dieser Darstellung wird angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme vernachlässigt werden kann.

Man spricht im Falle einer solchen Unterdrückung der Keimbildung unterhalb der Schmelztemperatur von einer unterkühlten Schmelze. In diesem Zustand ist entsprechend Gleichung 2-2 die freie Enthalpie größer als im kristallinen Zustand des gleichen Systems, weshalb die unterkühlte Schmelze aus thermodynamischer Sicht einen metastabilen Zustand darstellt.

Durch die niedrige Temperatur ist das System allerdings kinetisch gehemmt, und der thermodynamisch günstigere Zustand der kristallinen Phase kann sich nicht einstellen. Senkt man die Temperatur weiter, so wird auch die Kinetik des Systems weiter eingefroren und die Viskosität steigt zunehmend an, so dass die unterkühlte Schmelze nun ein eher festkörperartiges Verhalten aufweist.

Ist beim Unterkühlen der Schmelze eine Viskosität von 10^{12} Pa·s erreicht, ohne dass die Kristallisation einsetzt, spricht man dann von einem amorphen Festkörper oder auch Glas. Auch dieser Zustand ist wieder thermodynamisch metastabil. Der Übergang von der unterkühlten Schmelze zum Glaszustand zieht sich kontinuierlich über einen Temperaturbereich hin und wird als Glasübergang bezeichnet. Anhand der Viskosität wird ein Übergangspunkt definiert,

der allgemein als Glaspunkt oder Glas(übergangs)temperatur T_g bezeichnet wird.

Die Lage des Glaspunktes ist, wie auch in Abbildung 2-1 dargestellt, kühlratenabhängig. Bei höherer Kühlrate wird die Kinetik des Systems schneller eingefroren, lokale Dichtestörungen können sich nicht oder nur teilweise abbauen, der glasartige Zustand wird eher erreicht und somit ist auch die Glastemperatur höher. Daraus bedingt sich auch eine Abhängigkeit des Volumens von der Abkühlrate, so dass bei höheren Raten das eingeschreckte Exzessvolumen auch größer ist.

Im Gegensatz zum Übergang von der Schmelze zum kristallinen Festkörper, kann man beim Glasübergang nicht von einem thermodynamischen Phasenübergang reden. Stattdessen handelt es sich hier um einen Übergang kinetischer Natur, worauf auch die Ratenabhängigkeit des Glaspunktes und eine Diskontinuität der spezifischen Wärme im Glasübergangsbereich hinweisen [Debenedetti (1996)], [Wang et al. (2004)].

Experimentell bestimmen lässt sich der Glaspunkt z. B. mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. **Differential Scanning Calorimetry**, DSC (siehe Kapitel 3.2.3)). Auch die sogenannte kalorische Glastemperatur ist ratenabhängig, weshalb neben der Temperatur immer die Heiz- bzw. Kühlrate angegeben werden sollte.

Zu erwähnen sei an dieser Stelle auch die mikroskopische oder „kritische“ Temperatur T_C , welche durch die Modenkopplungstheorie (engl. **Mode Coupling Theory**, MCT (siehe Kapitel 2.2.2)) definiert wird und einen Wechsel in der Dynamik des Systems markiert. Im Gegensatz zur kalorischen Glastemperatur T_g ist die kritische Glastemperatur T_C nicht ratenabhängig

2.1.2 Metallische Gläser

2.1.2.1 Entwicklung und Herstellung metallischer Gläser

Neben zum Beispiel auf Silicat basierenden oder organischen Gläsern bilden auch die so genannten metallischen Gläser oder glasbildenden metallischen Legierungen eine eigene Gruppe unter den amorphen Materialien. Hierbei unterscheidet man wiederum in Abhängigkeit von der benötigten Abkühlrate und der daraus resultierenden Dimensionierung zwischen konventionellen Gläsern und metallischen Massivgläsern (engl. **Bulk Metallic Glasses**, BMG).

Bereits 1960 wurden die ersten konventionellen Gläser aus einer $Au_{75}Si_{25}$ -Schmelze hergestellt [Klement et al. (1960)]. Darauf folgend wurden dann weitere Gläser basierend auf binären Legierungen von frühen und späten Übergangsmetallen wie CoZr oder CuZr entwickelt.

Als gegenwärtige Vertreter der konventionellen Gläser wären da z. B. $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ oder $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ zu nennen. Bei der Herstellung solcher konventionellen Gläser wird eine Abkühlrate von $10^5 - 10^6$ K/s benötigt, was aufgrund der Wärmeleitfähigkeit der eingesetzten Metalle zu herstellbaren Dicken von maximal 100 μm führt.

Zur Herstellung konventioneller metallischer Gläser werden in der Literatur zahlreiche Verfahren genannt. Die wohl am häufigsten und industriell am besten einsetzbaren Verfahren sind das Schmelzspinnverfahren (melt-spinning) und das Splat-Quenching- oder auch Melt-Quenching-Verfahren. Beim Schmelzspinnverfahren wird die Metallschmelze direkt auf eine sich rotierende und gekühlte Kupferrolle gebracht, wo sie dann bei sehr hohen Abkühlraten sofort zu einem metallischen Glas erstarrt. Beim Splat-Quenching-Verfahren werden die benötigten Abkühlraten erreicht indem ein Tropfen der Metallschmelze auf eine gekühlte Substratoberfläche getropft oder geschossen wird, um dort zu erstarren. Einen ausführlichen Überblick geben hier zum Beispiel [Kavesh (1978)] oder [Steeb (1990)].

Neben den konventionellen metallischen Gläsern wurden dann in den frühen 1980'er Jahren mit der $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -Legierung erstmals ein metallisches Massivglas entwickelt [Drehmann et al. (1982)], [Kui et al. (1984)]. Aufgrund der vergleichsweise geringen kritischen Abkühlrate in der Größenordnung von etwa 10 K/s konnten kritische Abmessungen von $D_c = 10$ mm erreicht werden. Die Entwicklung verschiedenster BMG schritt dann fort, und Mitte der 1990'er Jahre wurden die in dieser Arbeit benutzten metallischen Massivgläser der Zusammensetzung $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (unter dem Namen „Vitrelloy 4“ oder „V4“/„Vit4“) erstmals hergestellt [Inoue et al. (1998)], [Peker und Johnson (1993)], [Johnson (1996)]. Diese zeichneten sich durch eine hervorragende thermische Stabilität gegen Kristallisation aus, und es konnten aufgrund der deutlich geringeren kritischen Abkühlraten (z. B. auf 0,09 K/s für $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$) nun kritische Abmessungen von etwa 70 mm (für $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$) und ca. 25 mm (für $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$) erreicht werden.

Aufgrund dieser hohen Beständigkeit gegen Kristallisation (siehe [Löffler et al. (2000)], [Schroers et al. (2000)]) und der geringen Aufheiz- und Abkühlraten eignen sich diese Legierungen besonders gut für Untersuchungen der Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze bis in die Schmelze, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurden.

Zudem wurden neben den bereits genannten Gläsern in den letzten Jahren noch weitere metallische Massivgläser auf Basis verschiedenster Multikomponentenlegierungen entwickelt. Einen ausführlichen Überblick darüber können zum Beispiel [Inoue (1995)], [Johnson (1999)],

[Wang et al. (2004)] oder [Li et al. (2007)] liefern.

Neben vielen verschiedenen Verfahren der Herstellung metallischer Massivgläser soll hier nur auf die zwei wesentlichen und wohl am häufigsten angewandten Techniken eingegangen werden. Einen ausführlichen Einblick in diese Thematik bieten hier z. B. [Zolotuchin (1992)] oder [Inoue (2000)]. Üblicherweise wird das Massivglas hergestellt, indem es direkt aus der Schmelze heraus in einer entsprechenden wassergekühltem SiO₂- oder Cu-Gussform abgeschreckt wird [Peker und Johnson (1993)], [Johnson (1999)]. Auf diese Weise kann das Massivglas für eine mögliche spätere Anwendung gleich in Form gebracht werden.

Darüber hinaus wird häufig ein bei [Rhim et al. (1993)] beschriebenes Verfahren der Herstellung angewandt. Hier werden die einzelnen Legierungselemente in einem Levitationsofen unter Schutzgas aufgeschmolzen, dann in einer Quarzglasampulle mehrfach ein- und umgeschmolzen und schließlich in Wasser abgeschreckt. So können sehr hochreine Massivglaszylinder mit Abmessungen bis in den Dezimeterbereich hergestellt werden.

Die in dieser Arbeit verwandten metallischen Gläser aus Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ und Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5} wurden in ähnlicher Weise hergestellt. Eine genaue Beschreibung der Herstellung des Probenmaterials folgt in Kapitel 3.1.

2.1.2.2 Thermodynamik und Kinetik in metallischen Massivgläsern

Bei der Entwicklung metallischer Massivgläser wurden schon früh Kriterien für die Glasbildeeigenschaften verschiedener Legierungen (engl. **glas-forming ability**, GFA) genannt. So führten Turnbull und Cohen die sogenannte reduzierte Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_m$ ein [Turnbull und Cohen (1969)]. Sie trafen die Aussage, dass bei $T_{rg} > 2/3$ die Keimbildung und Kristallisation nur sehr verlangsamt ist und daher nur in einem engen Temperaturbereich stattfinden kann. Daher können solche Schmelzen leichter unterkühlt und auch mit niedrigerer Abkühlrate in den Glaszustand gebracht werden. In der Tat weisen die in dieser Arbeit verwandten Legierungen eine reduzierte Glasübergangstemperatur von 0,68 (Vit4) bzw. 0,76 (Pd-Legierung) auf [Wang et al. (2004)]. Neben dieser „Faustregel“ spielen auch andere Faktoren bei der Suche nach Legierungen mit guten Glasbildeeigenschaften eine Rolle.

Ein wichtiger Faktor sind hier die thermodynamischen Eigenschaften der in Frage kommenden Legierungen. Für eine möglichst gute GFA sollte hier die Differenz der freien Enthalpie ΔG zwischen der unterkühlten Schmelze und der kristallinen Phase möglichst klein sein (entsprechende Gleichung 2-1), so dass die treibende Kraft für die Kristallisation gering ist. Es

wurden zahlreiche Messungen der freien Enthalpie ΔG und der spezifischen Wärmekapazität ΔC_p an glasbildenden Legierungen durchgeführt. Einen Überblick bieten hier zum Beispiel [Fecht et al. (2004)] oder [Busch et al. (2007)]. Die Ergebnisse dieser Messungen speziell zu den in dieser Arbeit genutzten Legierungen $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ finden sich in [Fan et al. (2004)] und [Busch et al. (1995)]. Allgemein zeigt sich, dass die geringe Differenz in der freien Enthalpie guter Glasbildner einhergeht mit einer sehr geringen Mischungsentropie in der Schmelze.

Um Untersuchungen an metallischen Gläsern über einen weiten Temperaturbereich oder über längere Zeiten durchführen zu können, muss die thermische Stabilität der entsprechenden Legierung berücksichtigt werden. Der Einfluss thermodynamischer und kinetischer Faktoren auf die thermische Stabilität eines metallischen Glases spiegelt sich in einem Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (kurz: ZTU-Diagramm) wieder. Ein solches ZTU-Diagramm ist schematisch in Abbildung 2-2 dargestellt.

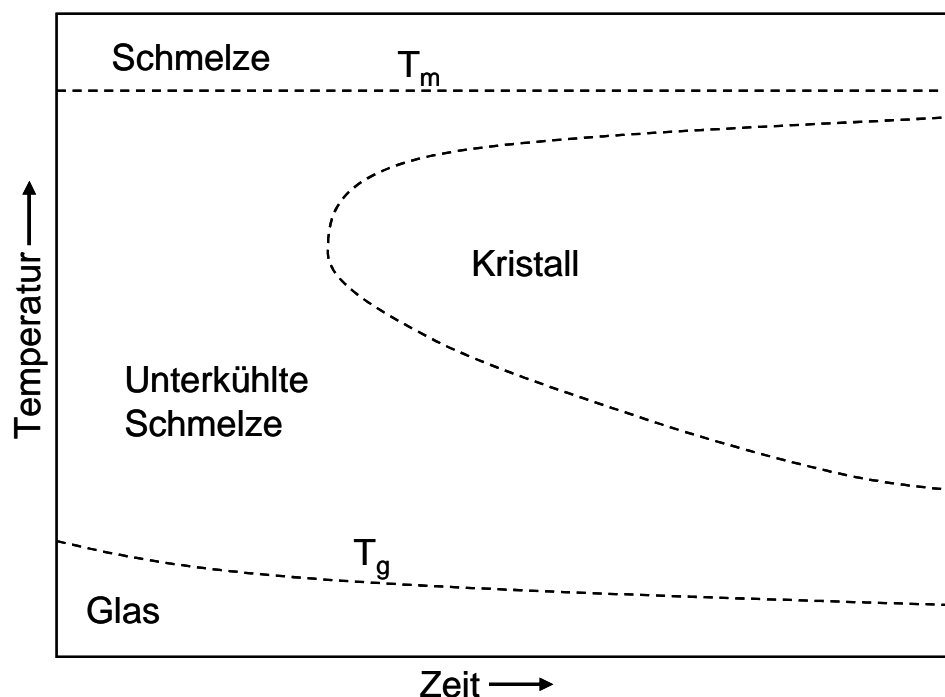


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramms.

Wie schon in Kapitel 2.1.1 aufgezeigt, hängt die Keimbildung in einer Schmelze besonders von der Keimbildungsenergie ΔG_c^K und damit vom kritischen Keimradius r_c ab. Die Keimbildung wird mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze begünstigt, da der kritische Keimradius abnimmt. Das weitere Keimwachstum ist dann diffusionsgesteuert, und somit temperatur- und zeitabhängig. Mit zunehmender Unterkühlung ist die Diffusivität der einzelnen Ato-

me gehemmt und daraus resultierend auch das Keimwachstum verlangsamt.

Diese beiden Prozesse der Keimbildung und des -wachstums sind aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit gegenläufig, was sich auch im ZTU-Diagramm widerspiegelt. Die in dem Diagramm dargestellte typische "Kristallisationsnase" gibt den Temperatur- und Zeitbereich an, in dem eine Kristallisation bevorzugt stattfinden kann. Hier ist dann aufgrund der Unterkühlung ein kritischer Keimradius erreicht, bei dem eine Keimbildung begünstigt wird. Außerdem ist die Temperatur noch hoch genug, damit ein diffusionsgesteuertes Keimwachstum stattfinden kann. Außerhalb dieses Bereiches sind Keimbildung oder -wachstum gehemmt.

Anhand eines ZTU-Diagramms kann man die kritischen Abkühl- und Aufheizraten R_C und R_H bestimmen, die notwendig sind, um den Bereich zwischen der Schmelze und dem Glaszustand zu durchlaufen und dabei eine ungewollte Kristallisation zu vermeiden.

Da diese Parameter wichtig für die in dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimente sind, wird in der Beschreibung des experimentellen Vorgehens in Kapitel 3.1 nochmals gesondert auf die ZTU-Diagramme der hier verwandten Legierungen $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ und $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ eingegangen.

2.1.2.3 Struktur metallischer Gläser

Bei der Betrachtung der Struktur metallischer Gläser fällt schnell auf, dass die sonst in metallischen Festkörpern übliche Kristallstruktur fehlt. Vielmehr lässt sich die Struktur eines Glases oder einer unterkühlten Schmelze mit der einer Gleichgewichtsschmelze oder Flüssigkeit vergleichen. Es ist daher oft von der Struktur einer "eingefrorenen Flüssigkeit" die Rede.

Die Atome in glasbildenden Metalllegierungen sind im Glaszustand und in der unterkühlten Schmelze nicht in einem kristallinen Gitter angeordnet. In erster Näherung geht man stattdessen von einem Modell statistisch verteilter, dicht gepackter, weicher Kugeln (engl.: „dense random packing“) aus, welches eine gute Basis für wissenschaftliche Betrachtungen bietet [Bernal (1960)]. Bei Legierungen mit mehr als drei Elementen stoßen diese Modelle aber an ihre Grenzen [Inoue (1997)], und sie können auch nicht die in metallischen Gläsern üblicherweise auftretende Nahordnung beschreiben.

Der Unterschied in der Struktur von kristallinen und amorphen Festkörpern spiegelt sich auch in ihren Röntgendiffraktogrammen wider. In Abbildung 2-3 sind die Diffraktogramme von $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ in amorphem und kristallinem Zustand gegenübergestellt.

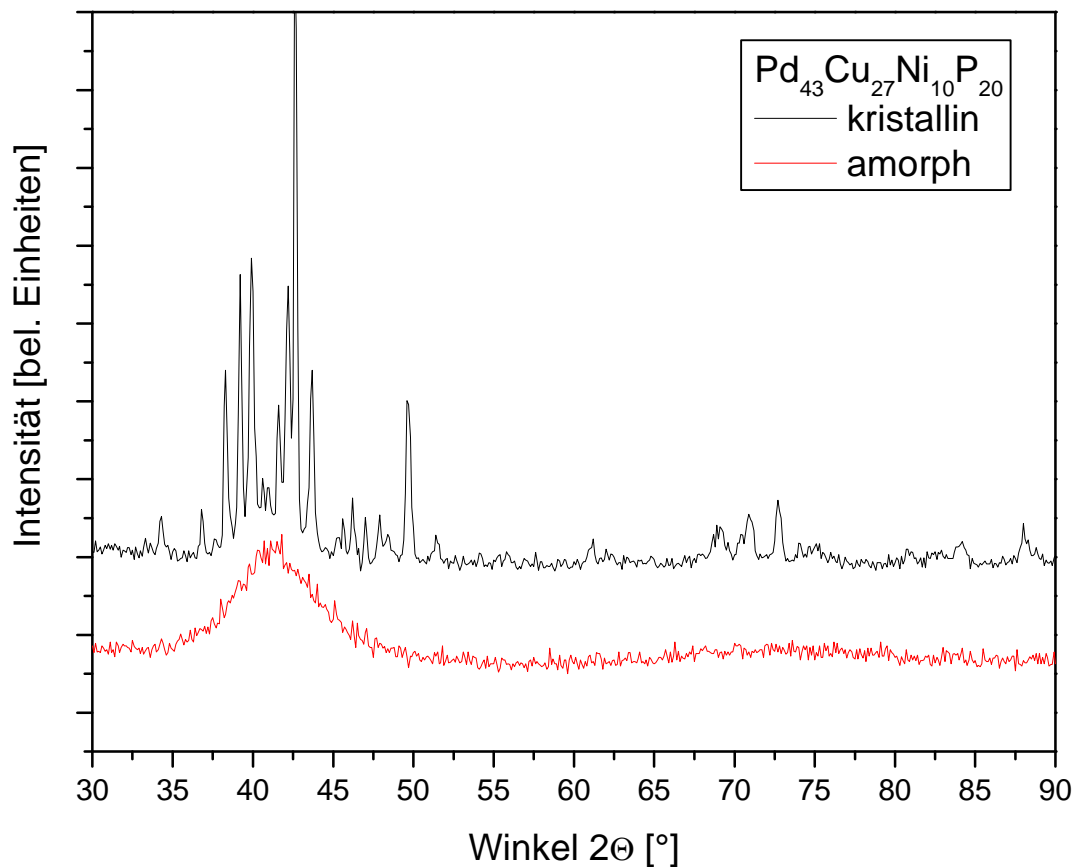


Abbildung 2-3: Röntgendiffraktogramme des metallischen Massivglases $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$).

Dargestellt sind die Diffraktogramme einer amorphen und einer kristallisierten Probe. Zur besseren Darstellung wurden die Spektren längs der y-Achse verschoben.

Bei der kristallinen Probe sind deutlich charakteristische Peaks der einzelnen Gitterebenen zu erkennen. Das Diffraktogramm der amorphen Probe zeigt hingegen ein breites Maximum, welches Rückschlüsse auf die statistische Verteilung der Atome und deren Nahordnung ermöglicht. Dazu werden auf Basis des Röntgendiffraktogramms Paarkorrelationsfunktionen berechnet [Steyer et al. (1987)], mit denen die statistische Atomanordnung, die Atomabstände und Koordinationszahlen bestimmt werden können.

Wie zuvor schon erwähnt, wird bei schnellem Abkühlen aus der Schmelze und Erreichen des Glaszustandes die Beweglichkeit der einzelnen Atome eingeschränkt und ein Exzessvolumen eingefroren. Die Nahordnung im Glas kann sich zunächst nicht vollständig einstellen, sondern wird erst bei erneutem Erhitzen des Glases unterhalb der kalorischen Glastemperatur erreicht. Diesen Prozess, bei dem durch Erhitzen das eingeschreckte Exzessvolumen ausheilt, bezeichnet man als strukturelle Relaxation. Bei vollständiger Relaxation wird für das Exzessvolumen der Wert der unterkühlten Schmelze erreicht (siehe dazu Abbildung 2-1).

Durch die Relaxation, und der damit einhergehenden Änderung des Exzessvolumens und der Packungsdichte, ändern sich auch die damit verknüpften physikalischen Eigenschaften des metallischen Glases. So konnte beispielsweise beobachtet werden, dass sich mit zunehmender struktureller Relaxation die Diffusion verlangsamt [Rätzke et al. (1992)], [Heesemann et al. (2000)], [Zöllmer et al. (2000)].

2.1.2.4 Anwendungen für metallische Massivgläser

Betrachtet man die Anwendungen für metallische Gläser, sollte man zwingend zwischen konventionellen und massiven Gläsern unterscheiden. Anwendungen für konventionelle metallische Gläser sind schon seit längerer Zeit wohl etabliert. Durch Verfahren wie z. B. das Schmelzspinnverfahren (engl.: melt-spinning) war es möglich, diese Gläser günstig in einem industriellen und kommerziellen Maßstab herzustellen [Liebermann (1983)]. In erster Linie werden hier auf Co und Fe basierende metallische Gläser für elektromagnetische Bauteile wie Trafokerne, Tonköpfe oder auch Diebstahlsicherungen [Herzer (2001)] eingesetzt. Metallische Massivgläser konnten sich hingegen noch nicht auf dem Markt durchsetzen, finden aber mittlerweile auch den Einzug in die industrielle Herstellung. Für einen detaillierten Überblick sei hier zum Beispiel auf [Wang et al. (2004)], [Inoue et al. (2007)] verwiesen. An dieser Stelle sollen nur einige Beispiele der Nutzung metallischer Massivgläser genannt werden.

Ursache für viele interessante und herausragende Eigenschaften metallischer Gläser (sowohl der konventionellen als auch der Massivgläser) ist ihre besondere Struktur. So basiert ihre Einsetzbarkeit in magnetischen und chemischen Anwendungen oder auch als Strukturwerkstoff entscheidend auf dem Fehlen einer Gitter- und Kristallstruktur.

Beispielsweise werden metallische Massivgläser für magnetische Anwendungen als lineare Aktoren oder Transformatorkerne eingesetzt, da sie ohne Kristallite und Korngrenzen sehr gute weichmagnetische Eigenschaften (z. B. für $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$: $\mu_{\text{max}} = 160000$; $H_c = 2,7\text{A/m}$ [Makino et al. (2000)]) aufweisen. Neben konventionellen metallischen Gläsern haben sie zudem den Vorteil, dass sie in größerer Dimensionierung und mit besserer Formgebung hergestellt werden können. So wurden metallische Massivgläser z. B. in Form von Blechen zur Abschirmung externer Magnetfeldern in Laptopgehäusen vorgestellt [A. Inoue (2005)], wie sie in Abbildung 2-4 dargestellt sind.

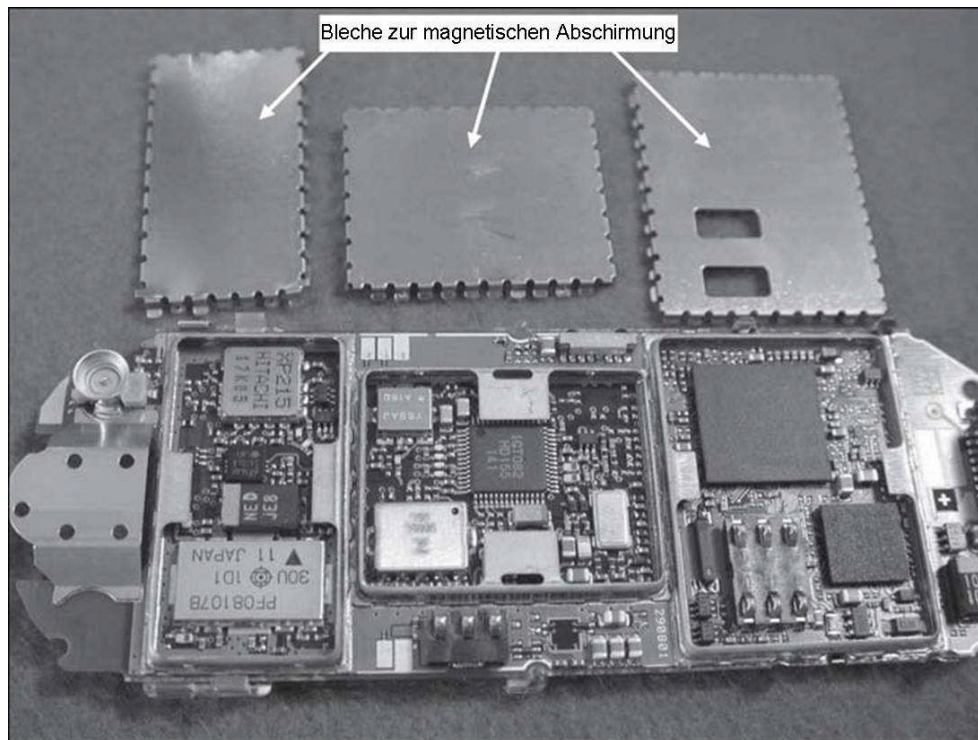


Abbildung 2-4: Bleche aus metallischem Massivglas zur magnetischen Abschirmung von Laptopgehäusen [A. Inoue (2005)].

Aufgrund der guten Formbarkeit durch Spritzgussverfahren und des nur sehr geringen Schrumpfens beim Abkühlen sind BMG hervorragend geeignet, um auch kleinste Präzisionsteile herzustellen. Abbildung 2-5 zeigt beispielhaft einige $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$ -Bauteile zur Fertigung eines Mikromotors [Ishida et al. (2004)]. Nach Angaben des Autors hat ein solcher Mikromotor eine um 313-mal größere Lebensdauer als ein aus herkömmlichem Stahl gefertigter Motor. Dies wird unter anderem darauf zurückgeführt, dass aufgrund des Fehlens von Korngrenzen in metallischen Gläsern die Oberflächenrauigkeit der einzelnen Bauteile sehr niedrig ist [Ishida et al. (2004)].

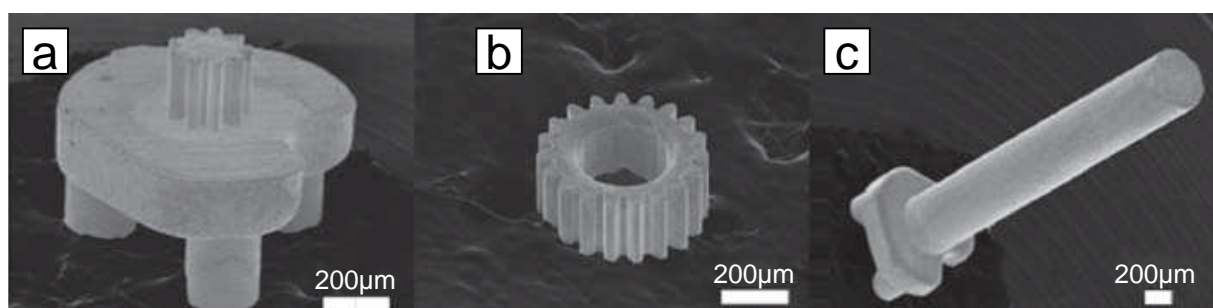


Abbildung 2-5: Bauteile für einen Mikromotor, durch Spritzgusstechnik aus einem metallischen Massivglas hergestellt, nach [Inoue et al. (2007)].

Zu sehen sind (a) das Sonnenrad, (b) ein Planetenrad und (c) die Achse eines Planetengetriebes.

Neben vielen Anwendungen als Funktionswerkstoff sind metallische Massivgläser auch als Strukturwerkstoff im Sportbereich, z. B. als Golf- oder Tennisschläger sowie als Fahrradkomponenten, und im Unterhaltungselektronik- und Kommunikationsbereich, in Form von Mp3-Player-, USB-Stick- oder Mobiltelefongehäuse, im Einsatz [www.liquidmetals.com], [www.sandisk.com]. Darüber hinaus gibt es Überlegungen, metallische Massivgläser im Flugzeugbau [Soejima et al. (2005)] und der Automobilindustrie [Zhang et al. (2000)] einzusetzen.

Schon diese Beispiele zeigen die vielseitige Einsetzbarkeit und die Möglichkeiten, die metallische Gläser aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften bieten. Sowohl bei der Herstellung als auch bei der späteren Anwendung solcher metallischer Massivgläser spielen die Viskosität und die Diffusion eine große Rolle. Die Viskosität hat einen großen Einfluss auf die Formgebung von Werkstücken oder Bauteilen und wirkt sich entscheidend auf Prozessparameter während des Gießens und Verformens aus. Die Diffusivität ist maßgebend für die thermische Stabilität und Kristallisationsbeständigkeit metallischer Gläser.

Ein umfangreiches Verständnis des Diffusions- und Viskositätsverhaltens der BMG kann daher dazu beitragen, die Verwendung solcher metallischer Massivgläser weiter voranzutreiben, sie günstiger herzustellen und auf spezielle Anwendungen besser zuzuschneiden.

2.2 Diffusion

Wie im Vorfeld schon dargelegt wurde, ist die Diffusion ein entscheidender Faktor bei der Bildung von metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen glasbildender Metallegierungen. Eine genauere Kenntnis der stattfindenden Diffusionsprozesse und -mechanismen ermöglicht es, die Glasbildeeigenschaften infrage kommender Legierungen besser zu verstehen und die Herstellung metallischer Gläser weiter zu optimieren.

An dieser Stelle soll zunächst analog zu [Bartsch (2003)] auf die Grundlagen der Diffusion eingegangen werden. Dann werden die für metallische Gläser wichtigen Diffusionsmechanismen näher erörtert.

2.2.1 Grundlagen der Diffusion

Man betrachte zunächst ein System mit einem Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}c$. Ist dieses System bestrebt, das Konzentrationsgefälle auszugleichen, so entsteht ein Teilchenfluss \vec{j} , welcher proportional zum Gradienten ist:

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = -D\vec{\nabla}c(\vec{x}, t)$$

Gleichung 2-4

Die Proportionalitätskonstante D wird hierbei als Diffusionskoeffizient oder auch Diffusivität bezeichnet. Für deren Einheit gilt allgemein $[D] = \text{m}^2/\text{s}$. Der Teilchenstrom \vec{j} sorgt für den Abbau des Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}c$ an der Stelle \vec{x} zur Zeit t . Gleichung 2-4 wird als erstes Ficksches Gesetz bezeichnet.

Berücksichtigt man, dass während des Materialflusses Materie weder entsteht noch aufgebraucht wird, was in der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

Gleichung 2-5

ausgedrückt wird, kann man aus Gleichung 2-4 das zweite Ficksche Gesetz entwickeln:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c$$

Gleichung 2-6

Es beschreibt die Zeitabhängigkeit des Konzentrationsverlaufes und gilt nur, wenn die Diffusivität D konzentrations- und ortsunabhängig ist. Beschränkt man sich auf eine Raumdimension x , lässt es sich zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Gleichung 2-7

vereinfachen.

Eine mögliche Lösung dieser Differentialgleichung wird in Gleichung 2-8 beschrieben. Diese so genannte Dünnschichtlösung gilt für kleine atomare Flächenbelegungen [Crank (1975)].

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

Gleichung 2-8

Mit Hilfe dieser Dünnschichtlösung lässt sich die Diffusivität D unter entsprechenden Randbedingungen experimentell bestimmen. Hier beschreibt c_0 die Flächenbelegung zu Beginn der Diffusion ($t = 0$ s), und t gibt den Zeitraum an, nach dem das Konzentrationsprofil bestimmt

wird. Bei einem logarithmischen Auftrag der Konzentrationsverteilung zum Zeitpunkt t gegen die quadratische Eindringtiefe x^2 ergibt sich idealerweise eine Gerade, aus deren Steigung gemäß Gleichung 2-9 die Diffusionskonstante D berechnet werden kann.

$$\ln(c, t) = -\frac{1}{4Dt} x^2 + \ln\left(\frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}}\right)$$

Gleichung 2-9

Bei dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, dass der Konzentrationsgradient im System die einzige treibende Kraft für die Diffusion ist. Darüber hinaus können auch andere Kräfte einen Einfluss auf die Diffusion haben. Allgemein können so zum Beispiel elektrostatische Wechselwirkungen oder die Gravitation einen Konvektionsstrom hervorrufen, der den Diffusionsstrom überlagert. Der Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen kann hier bei der Betrachtung metallischer Systeme außer Acht gelassen werden. Auch vorangegangene Messungen [Zöllmer (2002)] haben gezeigt, dass solche Überlagerungen der Diffusionsströme nicht betrachtet werden müssen, da die gemachten Untersuchungen konvektionsfrei sind.

Zur Interpretation der atomaren Diffusionsmechanismen kann man D als Funktion der Parameter Temperatur, Druck und Masse diskutieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusion und der damit einhergehenden Auswirkungen auf die Diffusionsmechanismen untersucht.

Eine Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird allgemein durch ein Arrheniusgesetz der Form

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right)$$

Gleichung 2-10

beschrieben. Hier sind k_B die Boltzmann-Konstante, D_0 ein temperaturunabhängiger Vorfaktor und ΔH die Aktivierungsenthalpie. Dieses arrheniusartige Verhalten gilt, wenn nur eine Art von Potentialbarriere und somit eine Aktivierungsenthalpie vorliegt. Ist die Aktivierungsenthalpie temperaturunabhängig, lässt sie sich direkt aus Gleichung 2-10 bestimmen.

Bei einem logarithmischen Auftrag der Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur erhält man eine Gerade, deren Steigung der Aktivierungsenthalpie ΔH entspricht.

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \Delta H \left(\frac{1}{k_B T} \right)$$

Gleichung 2-11

Ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusion nicht arrheniusartig oder Überlagern sich unterschiedliche Diffusionsmechanismen mit ebenfalls verschiedenen Aktivierungsenthalpien, spricht man in diesem Fall von einer “effektiven” Aktivierungsenthalpie Q_{eff}

$$Q_{eff} = -k_B \frac{\partial \ln D}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

Gleichung 2-12

Diese lässt sich dann entsprechend Gleichung 2-12 über die lokale Steigung im Arrheniusauftrag bestimmen.

2.2.2 Diffusion in metallischen Gläsern und unterkühlten Schmelzen

Bei glasbildenden Metallegierungen lassen sich aufgrund der fehlenden Gitterstruktur im Glaszustand und im Zustand der unterkühlten Schmelze die hergebrachten Modelle zur Erklärung der Diffusionsmechanismen in Metallen nicht anwenden.

Hier bietet sich die Modenkopplungstheorie (engl. **Mode-Coupling Theory**, MCT) zur Beschreibung der Dynamik und Temperaturabhängigkeit der Diffusion in glasbildenden Metallegierungen über einen weiten Temperaturbereich von der Schmelze bis in die unterkühlten Schmelze an. Die für die Beschreibung hydrodynamischer Systeme entwickelte Modenkopplungstheorie [Götze und Sjölander (1992)] lässt sich in ihrer erweiterten Form [Götze und Sjögren (1995)] auch auf stark unterkühlte Schmelzen anwenden.

Allgemein liegen der Modenkopplungstheorie Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen zugrunde, welche mittels einer normierten Fouriertransformierten $\Phi_q(t)$ der van-Hoveschen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion in Form der Differentialgleichung

$$\ddot{\Phi}_q(t) + \nu_0 \dot{\Phi}_q(t) + \Omega_q^2 \Phi_q(t) + \lambda \Omega_q^2 \int_0^t \Gamma_q(t-t') \dot{\Phi}_q(t') dt' = 0$$

Gleichung 2-13

beschrieben werden können. Die Lösungen dieser Differentialgleichung geben die zeitliche Entwicklung des Zerfalls von Dichtefluktuationen an. Hierbei ist Ω_q eine charakteristische Frequenz der Dichtefluktuation mit dem Wellenvektor q , und γ_0 gibt eine Dämpfungskon-

stante an. Die Temperaturabhängigkeit wird durch λ ausgedrückt, und über die Erinnerungsfunktion $\Gamma_q(t)$ ergibt sich in Abhängigkeit von Ω_q ein Rückkopplungseffekt. Zusätzlich beinhaltet die erweiterte MCT noch eine Kopplung zwischen Dichte- und Impulsfunktion, sodass auch noch in der stark unterkühlten Schmelze thermisch aktivierte Diffusion berücksichtigt wird [Götze und Sjögren (1995)].

Mit Hilfe der Modenkopplungstheorie kann in Abhängigkeit von der Temperatur ein Übergang von ergodischem zu nichtergodischem Verhalten beschrieben werden, bei dem die mikroskopische Dynamik des Systems einfriert. Dieser Übergang wird als struktureller Arrest bezeichnet und stellt einen dynamischen Übergang aber keinen thermodynamischen Phasenübergang dar.

Die MCT postuliert eine kritische Temperatur T_C , bei der dieser Übergang stattfindet. Die kritische Glastemperatur T_C liegt deutlich oberhalb der kalorischen Glastemperatur T_g (T_C ist etwa 1,2- bis 1,5-fach größer als T_g) und ist im Gegensatz zu dieser nicht ratenabhängig.

Nach der Modenkopplungstheorie vollzieht sich bei der kritischen Temperatur T_C ein Wechsel im Diffusionsmechanismus. Weit oberhalb T_C dominieren flüssigkeitsähnliche, viskose Fließprozesse. Mit abnehmender Temperatur, in der schwach unterkühlten Schmelze oberhalb von T_C , werden diese durch kollektive Sprungprozesse ergänzt. Für die Diffusion gilt hier nach der Modenkopplungstheorie

$$D(T) \propto \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^\gamma$$

Gleichung 2-14

und für die Viskosität entsprechend

$$\eta(T) \propto T \cdot \left(\frac{T_C}{T - T_C} \right)^\gamma,$$

Gleichung 2-15

wobei γ ebenso wie T_C eine Materialkonstante ist.

Bei T_C frieren die viskosen Fließprozesse schließlich vollständig ein und die Diffusion findet ausschließlich über thermisch aktivierte Sprungprozesse statt. Diese kollektiven Sprungprozesse, auch als „medium-assisted hopping processes“ bezeichnet, weisen eine Bewegung auf, bei der mehrere Atome (in der Größenordnung von zehn bis zwanzig Atomen) kettenartig ihre Position ändern. Dies wird schematisch in Abbildung 2-6 gezeigt. Die Anzahl der beteiligten

Atome, ihre Sprungweite sowie die Gesamtsprungweite sind temperaturabhängig und nehmen mit zunehmender Temperatur zu.

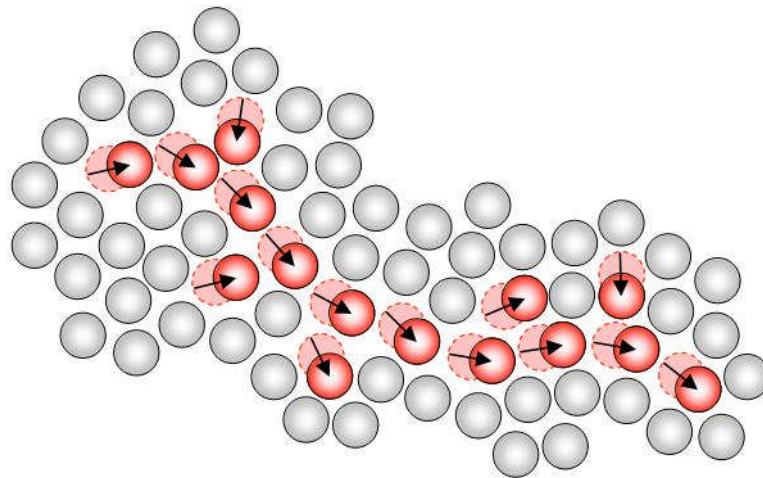


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Atombewegung durch kettenartige, kollektive Sprungprozesse. In Rot dargestellt sind die Atome, die unmittelbar an der Kettenbewegung beteiligt sind. Hierbei geben die helleren Kreise die ursprüngliche und die dunkleren Kreise die endgültige Position an. Nach [Schober (1993)].

Im Bereich der unterkühlten Schmelze, bei und unterhalb von T_C , folgt die Diffusion einem linearen, arrheniusartigem Verhalten. Beim Übergang von der unterkühlten Schmelze zum Glaszustand weist dieser Arrheniusverlauf einen „Knick“ auf, wie in Abbildung 2-7 zusehen ist.

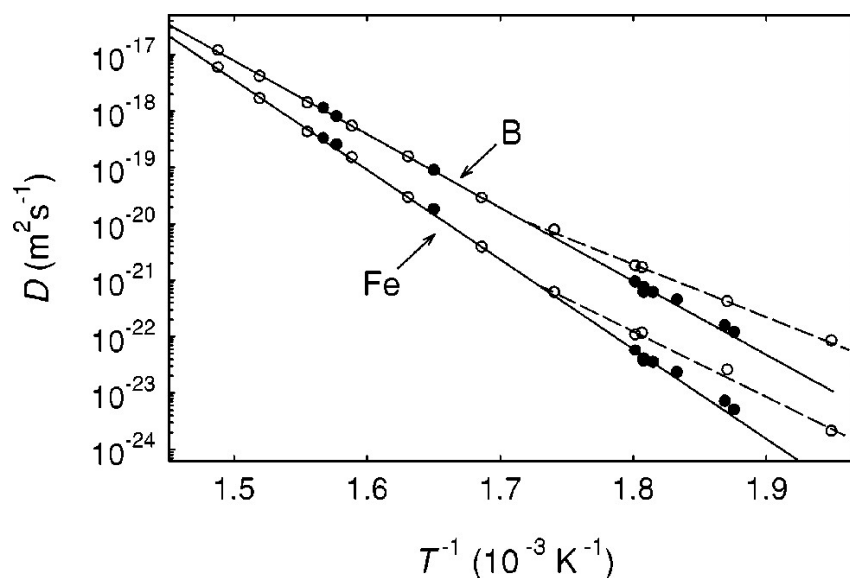


Abbildung 2-7: Arrheniusdiagramm der B- und Fe-Diffusion in Vit4. [Faupel et al. (2003)].

Die vollen Symbole repräsentieren die Diffusion im relaxierten Material [Zumkley et al. (2001)]. Die offenen Symbole stellen die Diffusion in der Legierung im Originalzustand („as prepared“) dar [Fielitz et al. (1999)].

Auch im Glaszustand zeigt sich ein arrheniusartiges Diffusionsverhalten, wobei aber die Aktivierungsenthalpie ΔH und der Vorfaktor D_0 (vergl. Gleichung 2-10) im Glaszustand niedriger sind als im Zustand der unterkühlten Schmelze. Der Diffusionsmechanismus im Glas als auch in der stark unterkühlten Schmelze bleibt aber gleich [Mehrer (2007)], [Faupel et al. (2003)], wie zum Beispiel experimentelle Untersuchungen des Isotopieeffektes [Zöllmer et al. (2002)] und Molekulardynamik-Simulationen (kurz: MDS) [Schober et al. (1997)] gezeigt haben.

Der „Knick“ im Arrheniusverhalten hängt mit der strukturellen Relaxation des metallischen Glases zusammen. Bei der Diffusion über kollektive Sprungprozesse, wie sie zuvor schon beschrieben wurden, spielen delokalisierte Defekte eine entscheidende Rolle. Bei der Fluktuation von nicht lokalisiertem, unbesetztem Volumen können Lücken entstehen, die groß genug sind, um die kettenartige Bewegung der Atome zu ermöglichen. Im Glaszustand („as cast“) steht durch das eingeschreckte Exzessvolumen ein größeres freies Volumen als Träger für die Diffusion zur Verfügung. Durch die strukturelle Relaxation des Glases in die unterkühlte Schmelze heilt das eingeschreckte Exzessvolumen aus (siehe Abbildung 2-1), die Diffusion wird verlangsamt (siehe z. B. [Heesemann et al. (2000)], [Zöllmer et al. (2000)], [Zumkley et al. (2001)]) und erreicht Werte die dem arrheniusartigem Verlauf der unterkühlten Schmelze entsprechen, wie es auch in Abbildung 2-7 dargestellt wird.

Aufgrund der Zeit-Temperatur-Superposition der strukturellen Relaxation und der Gefahr einer einsetzenden Kristallisation kann gerade bei tieferen Temperaturen der Zustand der unterkühlten Schmelze häufig nicht vollständig erreicht werden.

Zusätzlich zu Diffusionsmessungen mittels der Radiotracer- und Molekulardynamik-Simulationen konnte die Modenkopplungstheorie auch durch quasielastische Neutronenstreuexperimente für verschiedene metallische glasbildende Systeme bestätigt werden [Meyer et al. (1999)], [Meyer (2002)]. Hier konnte beispielsweise für die in dieser Arbeit genutzte $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung ein T_C von 710 (± 15) K bestimmt werden.

Für eine ausführliche Beschreibung der Masse- und Druckabhängigkeit sowie des Einflusses von Konvektion auf die Diffusion sei z. B. auf [Heesemann (1997)], [Rätzke und Faupel (1991)], [Heumann (1992)] und [Debenedetti (1996)] verwiesen.

Allgemein sei für eine detaillierte Betrachtung der Diffusion und Diffusionsmechanismen in glasbildenden metallischen Legierungen z. B. auf [Faupel et al. (2003)], [Faupel et al. (2005)] oder [Mehrer (2007)] verwiesen.

2.3 Viskosität

An dieser Stelle soll nun näher auf die Viskosität eingegangen werden, welche neben der Diffusion eine entscheidende Rolle bei der Betrachtung und dem Verständnis glasbildender Systeme. Dies wird alleine schon daran deutlich, dass eine Möglichkeit zur Definition der Glasübergangstemperatur darin besteht, die Viskosität des Systems als Kenngröße heranzuziehen (siehe Kapitel 2.1.1). Darüber hinaus spielt die Viskosität in der Herstellung und Formgebung metallischer Gläser eine große Rolle, da sie besonders Herstellungsprozesse wie zum Beispiel das Gießen und das Verhalten von Schmelzen entscheidend beeinflusst. Auch in der Anwendung wirkt sich die Viskosität auf die Nutzung verschiedener glasbildender Metalllegierungen aus, wenn sie zum Beispiel für formschlüssige Verbindungen eingesetzt werden und ein viskoses Fließen gewünscht ist. Daher ist das Interesse am Verständnis der Viskosität bei metallischen Gläsern groß.

Im Folgenden soll zunächst auf die grundlegende Definition der Viskosität und deren Zusammenhang mit der Diffusivität via der Stokes-Einstein-Gleichung eingegangen werden. Auch werden exemplarisch die wichtigsten Messverfahren zur Bestimmung der Viskosität vorgestellt.

Des Weiteren wird dann auf die Viskosität in Gläsern und verschiedenen anderen amorphen Systemen eingegangen. Bei der Betrachtung glasbildender Systeme wird mittels der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Unterschied zwischen starken und fragilen Gläsern aufgezeigt.

2.3.1 Grundlagen der Viskosität

Die Viskosität eines Stoffes gibt seine Zähigkeit oder Zähflüssigkeit an und ist damit auch ein Maß für die innere Reibung des betrachteten Systems. Diese innere Reibung kann zum Beispiel auf der Verzahnung von Molekülketten innerhalb des Stoffes beruhen. Bei der Definition der (dynamischen) Viskosität betrachtet man eine viskose Flüssigkeit, die sich zwischen zwei Platten der Fläche A befindet. Der Abstand der Platten zueinander ist mit z gegeben, wie in Abbildung 2-8 dargestellt:

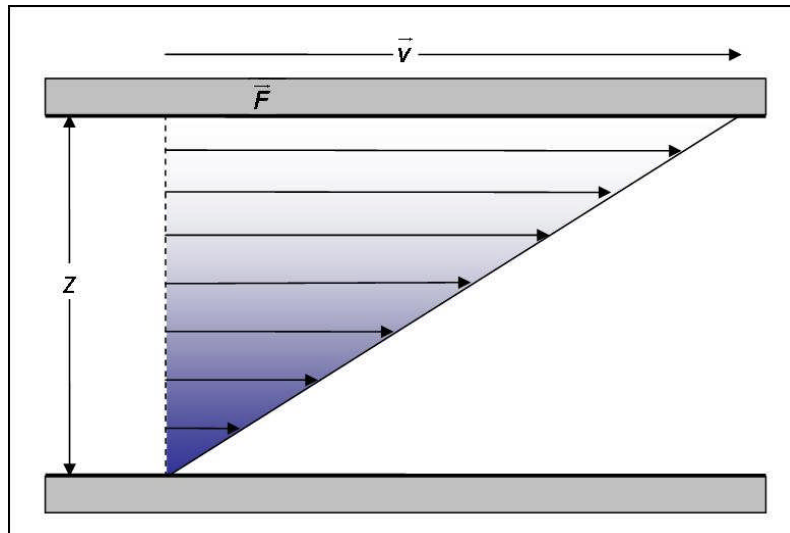


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Fließprozesses und des Geschwindigkeitsgradienten einer viskosen Flüssigkeit in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft.

Die Platten sollen nun mit einer Kraft \vec{F} und der Geschwindigkeit \vec{v} zueinander parallel verschoben werden. Es wird eine viskose Schubspannung

$$\sigma_{\eta} = \frac{d\vec{F}}{dA}$$

Gleichung 2-16

aufgebaut.

Zwischen den Platten und somit in der Flüssigkeit ändert sich aufgrund der inneren Reibung die Fließgeschwindigkeit senkrecht zu den Platten. Man betrachtet daher den Geschwindigkeitsgradienten in den einzelnen infinitesimal dünnen Schichten der Flüssigkeit, der auch als Fließscherung oder Schergeschwindigkeit $\dot{\phi}$ bezeichnet werden kann:

$$\dot{\phi} = \frac{d\vec{v}}{dz}$$

Gleichung 2-17

Zwischen der viskosen Schubspannung σ_{η} und der Fließscherung $\dot{\phi}$ besteht der Zusammenhang

$$\sigma_{\eta} = \eta \cdot \dot{\phi}.$$

Gleichung 2-18

Die Proportionalitätskonstante η wird als Viskosität bezeichnet. Die Einheit der Viskosität ist $[\eta] = \text{N s}/\text{m}^2 = \text{Pa s}$. Gebräuchlich ist aber auch Poise = 10 Pa s.

Ist die Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit und der Zeit, wird die Flüssigkeit als eine newtonsche Flüssigkeit bezeichnet. Daneben gibt es zum Beispiel Flüssigkeiten, bei denen der Fließprozess erst ab einer bestimmten Fließgrenze einsetzt (Bingham-Fluid), oder bei denen die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit kleiner wird (scherverdünnendes, pseudoplastisches Fluid).

Aus der hydrodynamischen Betrachtung flüssiger Systeme ist ein Zusammenhang der Viskosität mit der Diffusivität bekannt. Diese Beziehung wird über die Stokes-Einstein-Gleichung [Einstein (1956)] hergestellt, welche sich wie folgt herleiten lässt.

Die Viskosität η eines Fluids kann über das Gesetz von Stokes

$$\vec{F} = 6\pi r \cdot \eta(T) \cdot \vec{v}$$

Gleichung 2-19

in Abhängigkeit zur Kraft \vec{F} eines sphärischen Körpers gebracht werden, der sich mit einer Geschwindigkeit \vec{v} durch diese Flüssigkeit bewegt. Der mittleren Radius des Körpers ist hierbei mit r gegeben.

Die Nernst-Einstein-Gleichung

$$D(T) = k_B T \cdot \mu$$

Gleichung 2-20

stellt einen Zusammenhang zwischen der Diffusivität D und der Mobilität μ her. Unter Zuhilfenahme von $\vec{v} = \mu \vec{F}$ lässt sich Gleichung 2-20 zu

$$\vec{v} = \frac{D(T)}{k_B T} \vec{F}$$

Gleichung 2-21

umformen.

Aus der so abgewandelten Nernst-Einstein-Gleichung und dem Gesetz von Stokes ergibt sich dann die Stokes-Einstein-Beziehung in folgender Form

$$D(T) = \frac{k_B}{6\pi r} \cdot \frac{T}{\eta(T)}$$

Gleichung 2-22

Dieser reziproke Zusammenhang zwischen der Diffusivität und der Viskosität wurde ursprünglich für die Bewegung einzelner sinkender, makroskopischen Kugeln in flüssigen Medien aufgestellt. Sie lässt sich aber auch auf die Bewegung einzelner Atome in Schmelzen anwenden und wurde auch durch verschiedenen Untersuchungen [Debenedetti (1996)], [Sahm et al. (1999)] in ihrer Gültigkeit für Teilchen mit einem Radius von molekularer Abmessungen bestätigt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll geprüft werden, ob sich die Stokes-Einstein-Gleichung auch auf den Bereich der unterkühlten Schmelze glasbildender Metalllegierungen anwenden lässt.

2.3.2 Viskosität in glasbildenden Systemen

Wie zuvor schon erwähnt, kann man anhand der Viskosität die Glasübergangstemperatur eines Glases festlegen, wobei es hier keine Rolle spielt, ob es sich um zum Beispiel ein Polymer, ein Silicatglas oder ein metallisches Glas handelt. Darüber hinaus lassen sich Gläser basierend auf der Temperaturabhängigkeit der Viskosität in zwei Gruppen einteilen. Abbildung 2-9 zeigt einen sogenannten „Angell-Plot“ [Angell (1995)], bei dem die Viskosität logarithmisch gegenüber dem Temperaturverhältnis T_g/T aufgetragen wird.

Anhand dieses Auftrags lassen sich zwei Arten von Gläsern unterscheiden. Zum einen sind die sogenannten „starken“ Gläser zu nennen, bei denen die Viskosität ein arrheniusartiges Verhalten mit einer Energiebarriere E für thermisch aktivierte Sprünge

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

Gleichung 2-23

zeigt. Ein Vertreter für die starken Gläser ist hier das SiO_2 , weitere hier nicht dargestellte sind zum Beispiel GeO_2 oder BeF_2 .

Dem gegenüber steht die Gruppe der „fragilen“ Gläser, bei denen die Viskosität durch eine Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)-Gleichung der Form

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_{VF}}{T - T_{VF}}\right)$$

Gleichung 2-24

beschrieben werden kann.

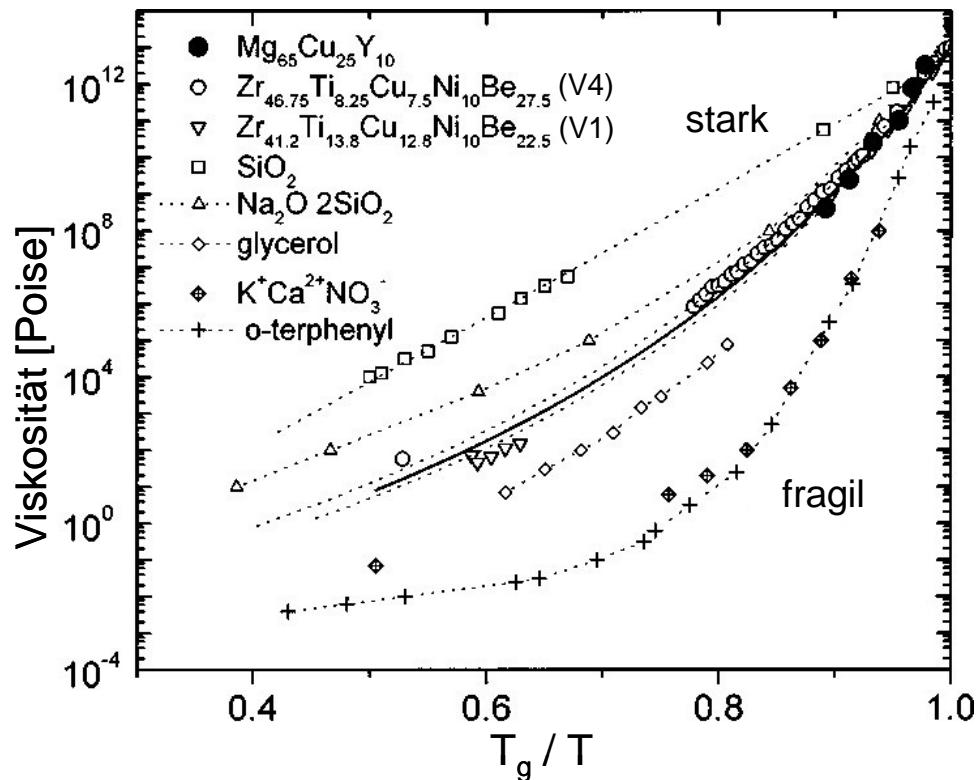


Abbildung 2-9: Angell-Plot verschiedener glasbildender Systeme, nach [Busch et al. (1998)b].

Dargestellt sind exemplarisch die Viskositäten einiger Polymere und Silicatgläsern [Angell (1995)] im Vergleich zu metallischen Gläsern [Busch et al. (1997)].

Hierbei ist T_{VF} die VFT-Temperatur und D der Fragilitätsindex, anhand derer die Fragilität der Gläser bestimmt werden kann. Je größer der Fragilitätsindex eines Glases ist, desto mehr gleicht sich die Viskosität dem arrheniusartigen Verhalten an und desto weniger fragil ist es. SiO_2 hat beispielsweise einen Fragilitätsindex von 100, wenn man den Viskositätsverlauf durch VFT anpasst, O-Terphenyl als Vertreter der fragilen Gläser hat hingegen einen Fragilitätsindex von 5 [Tanaka (2003)]. Viele Vertreter der metallischen Massivgläser weisen einen Fragilitätsindex in der Größenordnung von zwanzig auf [Wang et al. (2007)].

Wie schon im vorangehenden Kapitel erwähnt wurde, kann zwischen der Viskosität eines Systems und der Diffusivität über die Stokes-Einstein-Relation (Gleichung 2-22) ein Zusammenhang hergestellt werden. Dieser Zusammenhang wurde zur besseren Beschreibung der Viskosität in glasbildenden Systemen im Bereich der unterkühlten Schmelze zur sogenannten fraktionalen Viskosität

$$D(T) \propto \frac{\text{const}}{\eta(T)^\xi}$$

Gleichung 2-25

erweitert [Ehlich (1990)], [Heuberger et al. (1996)], [Bagchi et al. (2001)]. Hier werden, wie in der Stokes-Einstein-Beziehung, die Viskosität η und die Diffusion D in ein reziprokes Verhältnis zueinander gesetzt. Der Exponent ξ wird dabei häufig als Kopplungsfaktor (engl. „coupling parameter“) bezeichnet [Rössler (1990)] und beschreibt die Entkopplung zwischen Viskosität und Diffusion. Im Fall $\xi = 1$ entspricht Gleichung 2-25 der Stokes-Einstein-Relation und eine Kopplung besteht.

Dies wurde für verschiedene glasbildende System untersucht (zumeist Polymere, z. B. [Chang et al. (1994)], [Heuberger et al. (1996)] oder [Goldstein et al. (2000)]). Abbildung 2-10 zeigt beispielsweise in einem doppeltlogarithmischen Auftrag Diffusion und Viskosität in Orthoterphenyl (OTP).

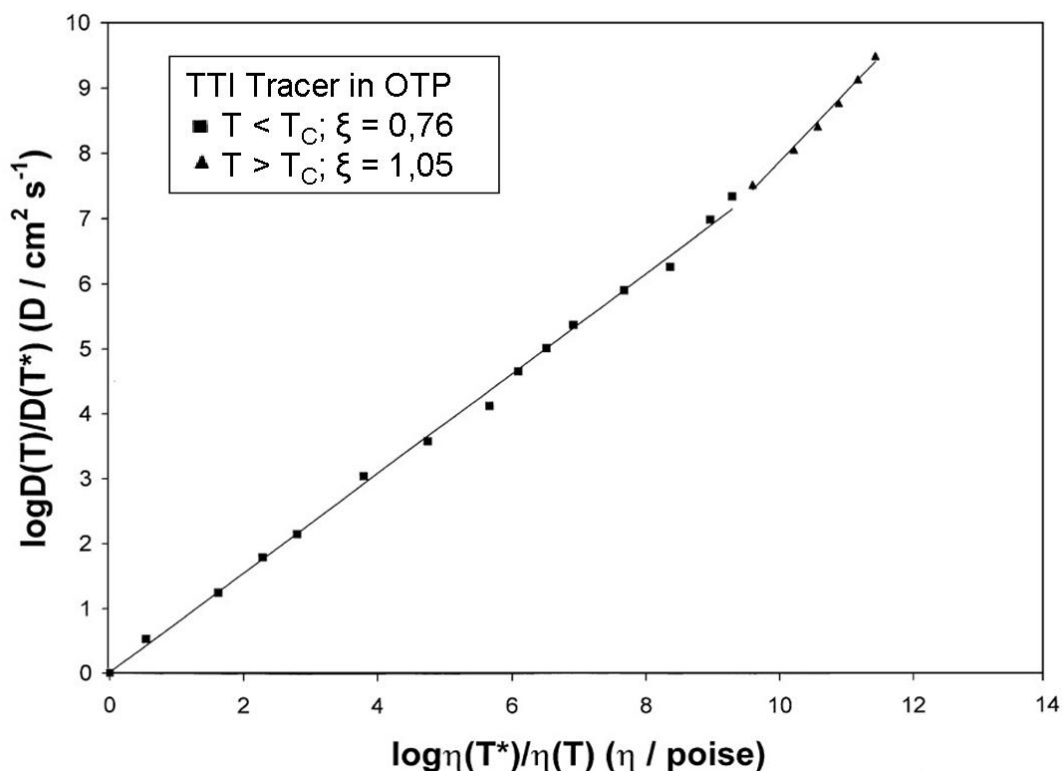


Abbildung 2-10: Doppeltlogarithmischer Auftrag der Diffusion gegen die Viskosität in OTP [Goldstein et al. (2000)].

Dargestellt ist der Translationsdiffusionskoeffizient von TTI (dient als Tracer) in OTP für Temperaturen $T < T_C$ (Rechtecke) und $T > T_C$ (Dreiecke).

Hier zeigt sich eine Entkopplung der Diffusion von der Viskosität im Bereich um die kritische Temperatur T_C . Für Temperaturen $T > T_C$ ist der Kopplungsfaktor $\xi = 1,05$ und die Diffusivität analog zur Stokes-Einstein-Relation mit der Viskosität verbunden. Für Temperaturen $T < T_C$ ist der Kopplungsfaktor $\xi = 0,76$ und Diffusion und Viskosität sind entkoppelt.

Nach [Heuberger et al. (1996)] ist der Grad der Entkopplung abhängig vom Radius des untersuchten Tracers und der Kopplungsfaktor ξ nimmt mit zunehmendem Radius zu.

Als Grund für die Entkopplung im Bereich der unterkühlten Schmelze unterhalb von T_C wird eine heterogene Verteilung von Bereichen niedriger und hoher Dynamik diskutiert [Ediger (2000)]. Diese Bereiche unterschiedlicher Dynamik können nebeneinander existieren und werden von kleineren Diffusoren besser genutzt [Ediger (2000)].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Entkopplung der Diffusion von der Viskosität und somit die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung in der Schmelze und der unterkühlten Schmelze der glasbildenden Legierungen $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ näher untersucht werden.

2.4 Bisherige Untersuchungen

Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die wesentlichen bisherigen Untersuchungen an den in dieser Arbeit verwandten Palladium- und Zirkonium-Legierungen gegeben.

Da sich sowohl $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ als auch $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ durch eine sehr gute thermische Stabilität und somit eine hohe Beständigkeit gegen Kristallisation auszeichnen [Löffler et al. (2000)], [Schroers et al. (2000)], ist es möglich mit diesen Legierungen Diffusions- sowie Viskositätsmessungen von der Schmelze bis in die tief unterkühlte Schmelze zu machen.

Abbildung 2-11 bietet einen Überblick über die in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und der vergleichbaren $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ - und $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemachten Messungen.

An die mit quasielastischer Neutronenstreuung gemessenen Nickel- und Kupferdiffusionsdaten im Bereich der Gleichgewichtsschmelze wurden Anpassungen analog zur Modenkopplungstheorie vorgenommen und es konnten so für $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ eine kritische Temperatur von $T_C = 695$ K [Meyer et al. (1999)] und für $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ein $T_C = 710$ K [Meyer et al. (2002)] bestimmt werden.

Neben den QNS-Daten liegen in diesem Temperaturbereich oberhalb T_m auch Daten zur Pd-, Cu- und Ni-Diffusion in $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ beziehungsweise zur Pd- und Ni-Diffusion in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ vor [Griesche et al. (2004)], [Griesche et al. (2007)], die mit der Kapillartechnik und mit der „shear cell“-Technik zum Teil unter μg -Bedingungen gemacht wurden. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit den QNS-Daten und stützen die Modenkopplungs-

theorie.

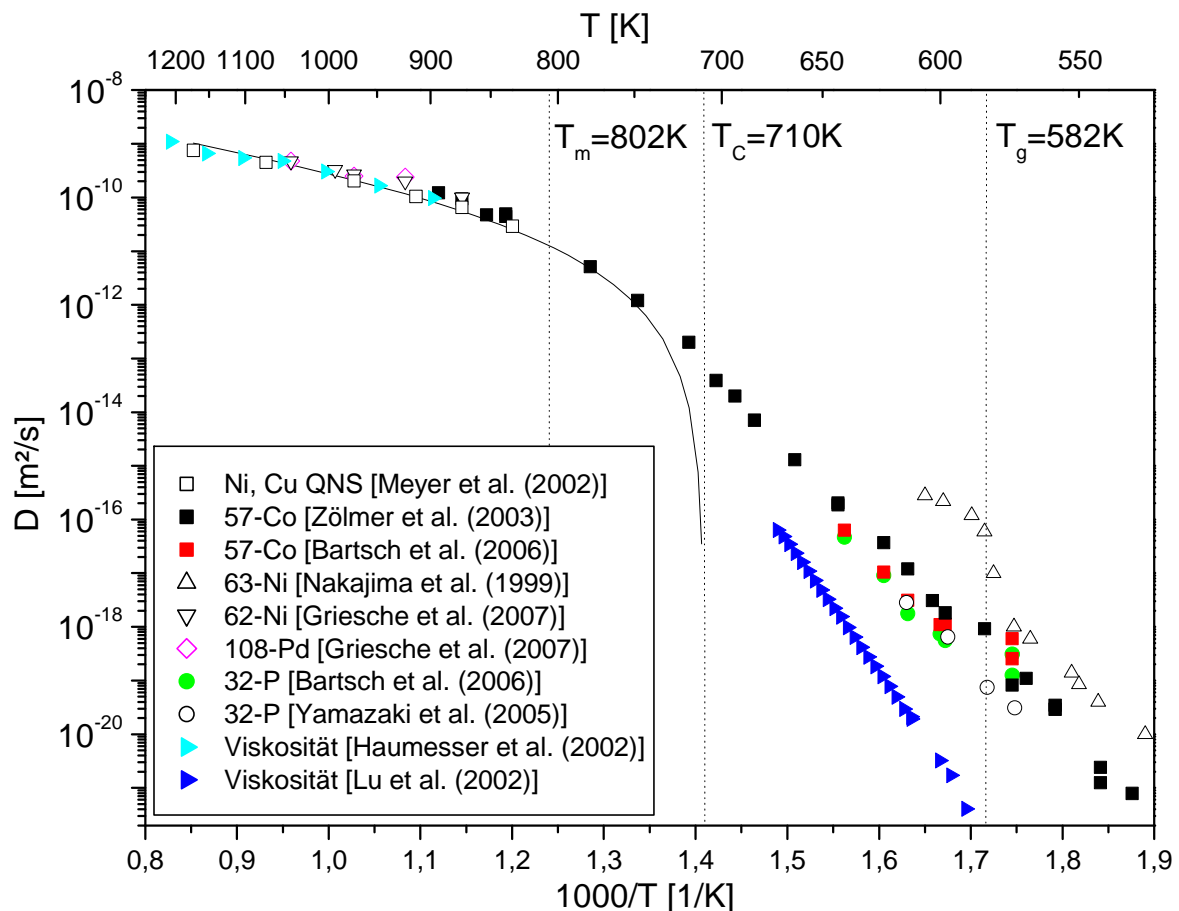


Abbildung 2-11: Arrheniusauftrag der bisher in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ gemessenen Diffusivitäten und Viskositäten.

Die offenen Rechtecke zeigen die mittels QNS gemessenen Daten für Ni und Cu, anhand derer auch nach Gleichung 2-14 eine Anpassung zur MCT vorgenommen wurde (schwarze Linie) [Meyer (2002)]. Die aus Viskositätsdaten berechneten Diffusivitäten sind als blaue Dreiecke dargestellt [Haumesser et al. (2002)], [Lu et al. (2002)]. Die in dieser Arbeitsgruppe gemessenen Diffusionskoeffizienten sind als ausgefüllte Symbole dargestellt [Bartsch et al. (2006)], [Zöllmer et al. (2003)]. Alle offenen Symbole geben Diffusivitäten anderer Arbeitsgruppen wieder [Griesche et al. (2007)], [Yamazaki et al. (2005)], [Nakajima (1999)]. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , die kritische Temperatur T_c (nach MCT) und die kalorische Glastemperatur T_g (20 K/min Heizrate) gegeben.

Mit den Kobaltdiffusionsdaten aus [Zöllmer et al. (2003)] konnte erstmals die Diffusion in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ von der Gleichgewichtsschmelze bis in die tief unterkühlte Schmelze und den Glaszustand untersucht werden, wobei Kobalt als Tracerersatz für Nickel diente [Knorr (1999)] und [Ehmler (1999)]. Auch diese Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit sowohl den QNS- als auch den übrigen Diffusionsmessungen in der Gleichgewichtsschmelze. Im Bereich der unterkühlten Schmelze zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kobaltdiffusion einen arrheniusartigen Verlauf.

Dieser zeigte sich auch bei erstmals simultan vorgenommenen Messungen der Co- und P-Diffusion [Bartsch et al. (2006)] und konnte so bestätigt werden. Daneben wurden von [Yamazaki et al. (2006)] auch Messungen der Phosphordiffusion in $\text{Pd}_{42}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ gemacht, die mit diesen Messungen in Einklang gebracht werden können.

In [Geyer et al. (1995)] wurde eine Änderung der Temperaturabhängigkeit bei Überschreiten des Glasübergangs beobachtet und als Wechsel des Diffusionsmechanismus interpretiert. Dies kann aber aus heutiger Sicht nicht aufrechterhalten werden. Zwar wurde auch bei [Zöllmer (2002)] und [Bartsch et al. (2006)] in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ ein Knick im Arrheniusverlauf im Bereich des Glasübergangs beobachtet, dieser stellte sich allerdings als zeitabhängig heraus und wird daher der Relaxation vom Glaszustand in die unterkühlte Schmelze zugeschrieben. Mit zunehmender Glühzeit und damit auch Relaxation in die unterkühlte Schmelze kann eine Abnahme der Diffusivität in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [Zöllmer (2002)] und [Bartsch et al. (2006)] (siehe Co- und P-Diffusion bei $T < T_g$, Abbildung 2-11) und in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ [Fielitz et al. (1999)], [Zumkley et al. (2001)] beobachtet werden. Eine Änderung des Diffusionsmechanismus liegt hingegen nicht vor, wie durch Messungen des Isotopieeffektes [Zöllmer et al. (2003)] bestätigt werden konnten.

Allgemein wird heute davon ausgegangen [Faupel et al. (2003)], [Mehrer (2007)], dass die Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze und auch im Glaszustand auf thermisch aktivierte, kollektive Sprungprozesse beruht, bei denen mehrere Atome (in der Größenordnung von zehn bis zwanzig Atomen) kettenartig [Schober et al. (1993)] oder ringartig [Frank et al. (1994)] ihre Position ändern, was auch durch Molekulardynamik-Simulationen bestätigt werden konnte. Im Bereich um die kritische Temperatur T_C setzen, analog zum durch die Modenkopplungstheorie beschriebenen Szenario, zusätzlich viskose Fließprozesse ein, die durch eine kooperative Umlagerung gekennzeichnet sind. Diese Fließprozesse dominieren dann die Diffusion in der Schmelze.

Neben der Diffusion sind auch Viskositätsdaten in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ gemessen worden und in Abbildung 2-11 als Diffusivitäten dargestellt, die nach der Stokes-Einstein-Relation umgerechnet wurden. Diese zeigen im Bereich der Gleichgewichtsschmelze eine gute Übereinstimmung mit den dort gemessenen Diffusionsdaten. Um die kritische Temperatur entkoppeln Diffusion und Viskosität, so dass die Viskositätsdaten um mehrere Größenordnungen niedriger sind als die Diffusivitäten.

Ein ähnliches Bild, sowohl in Bezug auf die Modenkopplungstheorie als auch die Entkopp-

lung der Viskosität, zeigen auch die Messungen in $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (Vit1) und $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ (Vit4), wie sie in Abbildung 2-12 dargestellt sind.

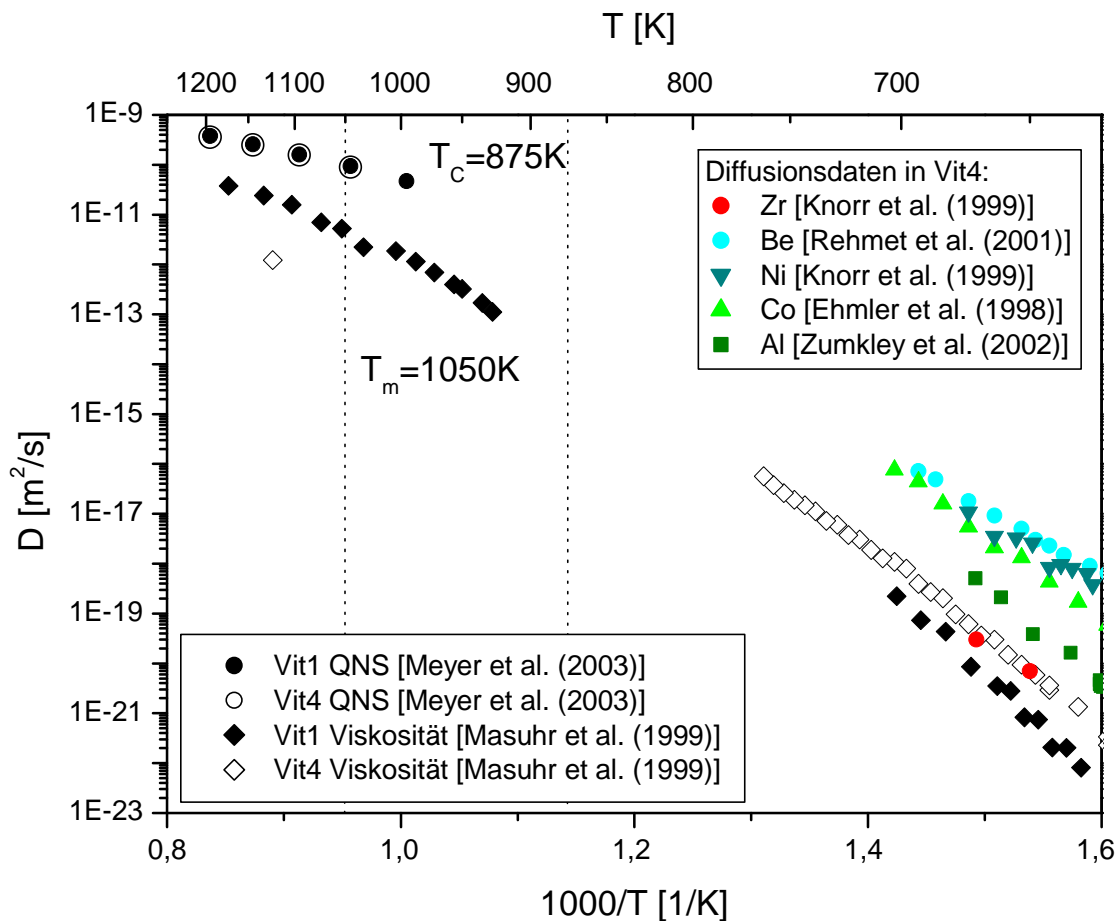


Abbildung 2-12: Arrheniusauftrag der bisher in Vit1 und Vit4 gemessenen Diffusivitäten und Viskositäten. QNS-Daten in Vit1/ Vit4 werden als schwarze Kreise gezeigt [Meyer et al. (2003)]. Alle farbigen Symbole zeigen Tracer-Diffusionsdaten in Vit4 [Rehmet et al. (2001)], [Knorr et al. (1999)], [Ehmler et al. (1998)], [Zumkley et al. (2002)]. Die schwarzen Rauten stellen Viskositätsdaten in Vit1/ Vit4 dar [Masuhr et al. (1999)], die mittels der Stokes-Einstein-Relation in Diffusivitäten umgerechnet wurden. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , und die kritische Temperatur T_C (nach MCT) gegeben.

Anhand von QNS-Daten zur Ni- und Ti-Diffusion wurde durch MCT-Anpassung eine kritische Temperatur $T_C = 875$ K bestimmt [Meyer et al. (2003)]. Diese Daten stehen in sehr guter Übereinstimmung mit aktuellen QNS-Messungen der Nickeldiffusion in $Zr_{64}Ni_{36}$ [Holland-Moritz et al. (2009)]. Im Gegensatz zu den Palladiumlegierungen wird in Vit1 und Vit4 allerdings schon eine Entkopplung der Viskosität [Masuhr et al. (1999)] von der Ni- und Cu-Diffusion im Bereich der Gleichgewichtsschmelze beobachtet, die sich auch in der unterkühlten Schmelze fortsetzt. Dies deckt sich auch mit Beobachtungen, die mittels Molekulardynamik-Simulationen an binären und ternären Zr-Legierungen gemacht wurden [Teichler (1996)],

[Teichler (1997)], [Guerdane (2000)].

In weitere Untersuchungen wurden die Diffusionskoeffizienten von Kobalt [Ehmler et al. (1999)], Nickel und Zirkonium [Knorr et al. (1999)], Beryllium [Rehmet et al. (2001)] und Aluminium [Zumkley et al. (2002)] bestimmt. Alle gemessenen Diffusivitäten weisen eine arrheniusartige Temperaturabhängigkeit auf und zeigen zudem eine deutliche Größenabhängigkeit, so dass sich bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Radius des Diffusors die Diffusion verlangsamt.

Alle im Bereich der unterkühlten Schmelze gemessenen Diffusivitäten sind im Sinne der Stokes-Einstein-Relation entkoppelt von der Viskosität des Systems. Einzig die Diffusionsdaten von Zirkonium liegen im Bereich der Viskosität, gelten aber nach Angaben der Autoren als obere Abschätzung der Diffusion [Knorr et al. (1999)].

Es ist noch ungeklärt, ob die angesprochene Entkopplung der Diffusion zur Viskosität in den genannten Legierungen für alle Legierungselemente gilt, oder ob ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Diffusivität entsprechend der Stokes-Einstein-Beziehung besteht. Daher sollen in dieser Arbeit mittels der Radiotracer-technik die Diffusion von Palladium, Kobalt und Phosphor in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und Zirkonium in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ untersucht werden. In der Zr-Legierung konnte so eine mögliche Verbindung zwischen Diffusion und Viskosität näher betrachtet werden. Im Falle der Pd-Legierung wäre es auf diese Weise erstmals möglich, auf ein vollständig untersuchtes System zurückzugreifen, um das Verständnis der Diffusion und mögliche Zusammenhänge zur Viskosität zu erweitern.

3 Probenherstellung und Charakterisierung

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Probenmaterialien, die Probenherstellung sowie die Meßmethoden zur Charakterisierung der Proben näher beschrieben. Hierbei wird zunächst auf die Herstellung der Legierungen und der eigentlichen Proben eingegangen. Um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, mussten die verwandten Legierungen im Anschluss noch auf ihre Eigenschaften untersucht und charakterisiert werden. Die dazu genutzten Verfahren werden im Anschluss dargestellt.

3.1 Herstellung der Legierungen

Bei den hier verwandten Probenmaterialien handelt es sich um die Legierungen $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (Vitreyloy 4, Vit4), welche für ihre hervorragenden Glasbildeeigenschaften bekannt sind [Schroers et al. (2000)], [Busch et al. (1998)]. So ist es zum Beispiel für die $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung möglich mit einer vergleichsweise geringen kritische Abkühlrate R_C von 0,09 K/s Stäbe aus metallischem Massivglas mit einer Abmessung von etwa 50 mm in der Länge und 10 mm im Durchmesser herzustellen.

Im Folgenden wird die Herstellung der Proben beschrieben, wie sie unter Leitung von Prof. Dr. Andreas Meyer an der Technischen Universität München und später an dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt durchgeführt wurde.

Zur Herstellung der $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Probenstäbe wurden zunächst die Legierungselemente Palladium, Kupfer und Nickel mit einer Genauigkeit von 2 mg eingewogen und mittels eines Lichtbogenofens zu einer PdCuNi-Legierung aufgeschmolzen. Diese Legierung wurde dann zusammen mit Phosphor und unter Zugabe des Flussmittels B_2O_3 unter Vakuum in Quarzglas eingekapselt, um dann in einem Induktionsofen aufgeschmolzen und anschließend in einem Wasserbad abgekühlt zu werden. Zu beachten war hier, dass die Zugabe des Phosphors genau abgestimmt werden musste, da ein Teil davon aus der Legierung verdampfte.

Das zugegebene Flussmittel B_2O_3 umgibt bei der Herstellung die eigentliche Legierung und sorgt für eine Bindung des Sauerstoffs und eine Unterdrückung der durch Verunreinigungen möglichen heterogenen Keimbildung. Die langsamer einsetzende homogene Keimbildung und das Keimwachstum werden durch schnelles Abkühlen während des Erstarrens verhindert. Dieser Vorgang des Zugebens von B_2O_3 wird allgemein als Fluxen bezeichnet. Auf diese

Weisen lassen sich reinere Legierungen herstellen und deren Abkühlraten verbessern. Abbildung 3-1 zeigt ein Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU-Diagramm) der hier verwendeten Legierung und den Einfluss des Fluxens auf die Lage des kristallinen Bereichs [Schroers et al (2000)]. Durch das Fluxen bei der Herstellung der Legierung konnte das Einsetzen einer möglichen Kristallisation verzögert werden. So wurde auch das Zeitfenster vergrößert, in dem die Diffusionsexperimente im Bereich der unterkühlten Schmelze durchgeführt werden konnten.

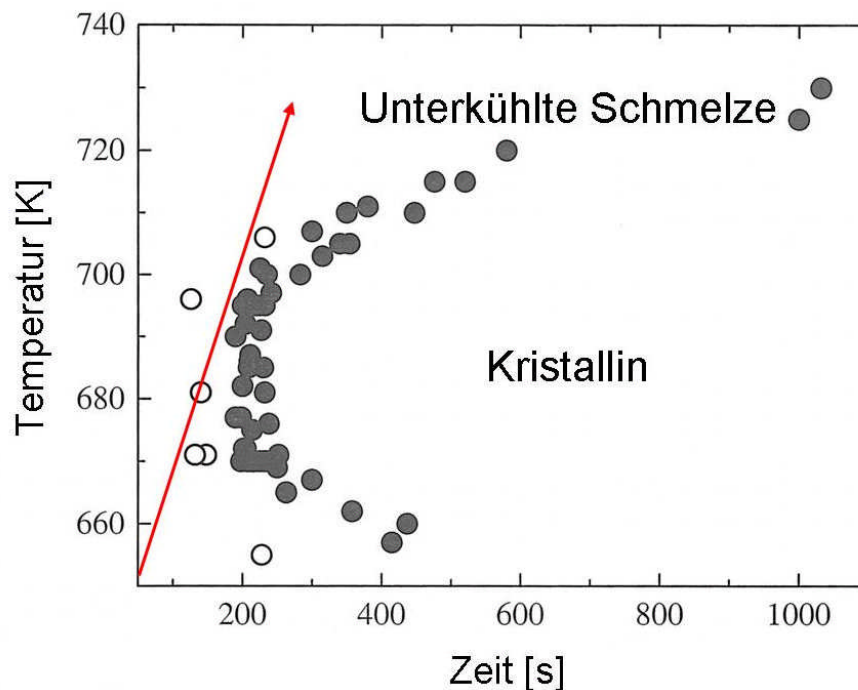


Abbildung 3-1: ZTU-Diagramm der glasbildenden Legierung $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ nach [Schroers et al. (2000)].

Dargestellt ist der Kristallisationsbereich einer gefluxten (volle Symbole) und einer ungefluxten (offene Symbole) Probe. Der eingezeichnete Pfeil repräsentiert die kritische Heizrate R_H zur Vermeidung einsetzender Kristallisation.

Zur Herstellung des Probenstabs aus $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ wurde eine bereits vorhandene, aber kristallisierte Probe dieser Legierung genutzt. Diese wurde unter etwa 500 mbar Argonatmosphäre in einem Levitationsofen bei ca. 1300 K aufgeschmolzen, in eine Kokille gegossen und abgeschreckt.

In Abbildung 3-2 ist das ZTU-Diagramm einer so erzeugten Probe aus Vit4 zu sehen, aus dem man die kritischen Kühl- und Heizraten sowie die Auslagerzeiten für die Diffusionsexperimente bestimmen kann.

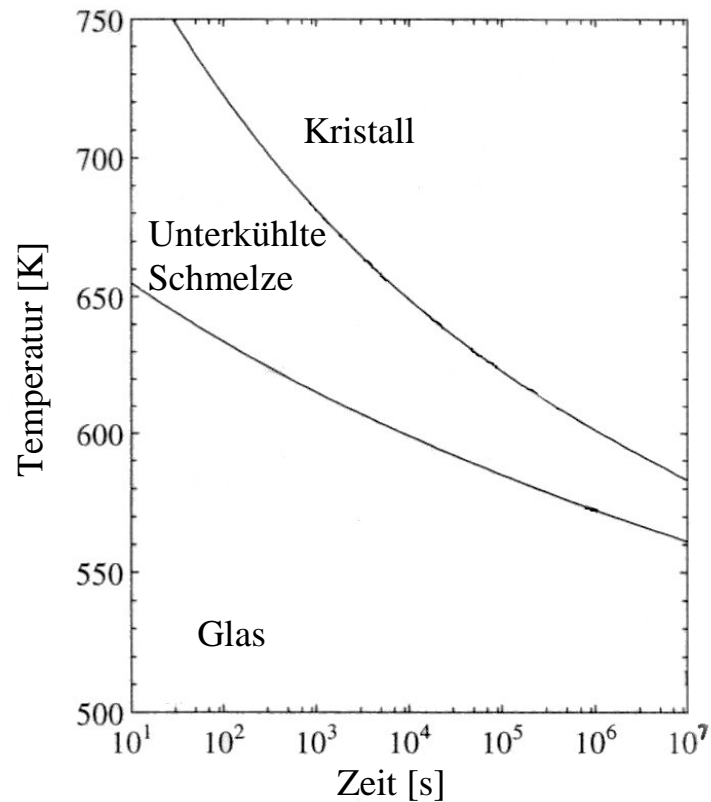


Abbildung 3-2: ZTU-Diagramm von $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$, abgewandelt nach [Knorr et al. (1999)].

Abbildung 3-3 zeigt einen wie zuvor beschrieben hergestellten Probenstab aus $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ mit einer Länge von etwa 50 mm und einem Durchmesser von 10 mm. Der Probenstab der Vit4-Legierung ähnelte dem hier dargestellten und hatte nur geringfügig andere Dimensionen



Abbildung 3-3: Photo eines Probenstabes der Legierungszusammensetzung $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ und einer Probenscheibe zur Diffusionsuntersuchung.

Von einem solchen Probenstab wurden für die Diffusionsuntersuchungen mittels einer Diamantsäge (Buehler Isomet® Niedertourensäge) Probenscheiben mit einer Dicke von ca. 1 mm

abgesägt (siehe Abbildung 3-3). Die einzelnen Probenscheiben wurden dann für die Diffusionsexperimente vorbereitet, indem sie in mehreren Schritten zunächst mit SiC-Schleifpapier (500er und 800er Körnung) geschliffen und dann ebenfalls in mehreren Schritten mit Diamantsuspension bis zu einer Körnung von 1 μm (9 μm bis 1 μm DP-Dur Suspension; Hersteller Struers GmbH) poliert wurden. Abschließend wurden die Proben noch sowohl mit Iso-Propanol als auch mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt.

3.2 Charakterisierung des Probenmaterials

Das nach dem eingangs beschriebenen Verfahren hergestellte Probenmaterial wurde vor Durchführung der Diffusionsexperimente auf ihre Struktur, chemische Zusammensetzung und thermisches Verhalten hin untersucht. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass nur amorphe Proben der gewünschten Zusammensetzung zur Diffusionsuntersuchung genutzt wurden und die ermittelten Diffusionskoeffizienten mit Literaturwerten vergleichbar sind.

Die Struktur des Probenmaterials wurde mittels der Röntgendiffraktometrie (engl. **X-Ray Diffractometry**, XRD) untersucht. Zur Prüfung der chemischen Zusammensetzung der Legierung wurde die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. **Energy Dispersiv X-Ray Analysis**, EDX) angewandt. Des Weiteren wurde das thermische Verhalten des Probenmaterials mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. **Differential Scanning Calorimetry**, DSC) untersucht.

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Da sich die Diffusion in kristallinen und amorphen Materialien deutlich voneinander unterscheidet und in dieser Arbeit die Diffusion in amorphen Legierungen untersucht werden sollte, musste gewährleistet sein, dass die Proben weder vor noch während des Experimentes kristallin waren noch kristallisierten. So wurden sowohl das Probenmaterial nach der Herstellung als auch die eigentlichen Proben nach Durchführung des Experimentes auf Kristallisation hin untersucht.

Zur Untersuchung der Probenstruktur und Prüfung auf mögliche kristalline Anteile wurde die Röntgendiffraktometrie angewandt, bei der die Wechselwirkungen eines einfallenden Röntgenstrahls mit den Atomen des zu untersuchenden Materials genutzt werden.

In einem kristallinen Festkörper sind idealerweise die Atome in einem dreidimensional-periodischen Gitternetz angeordnet, wobei die Ebenen jeweils in eine Richtung (hkl) einen festen Ebenenabstand d_{hkl} aufweisen, wie in Abbildung 3-4 dargestellt.

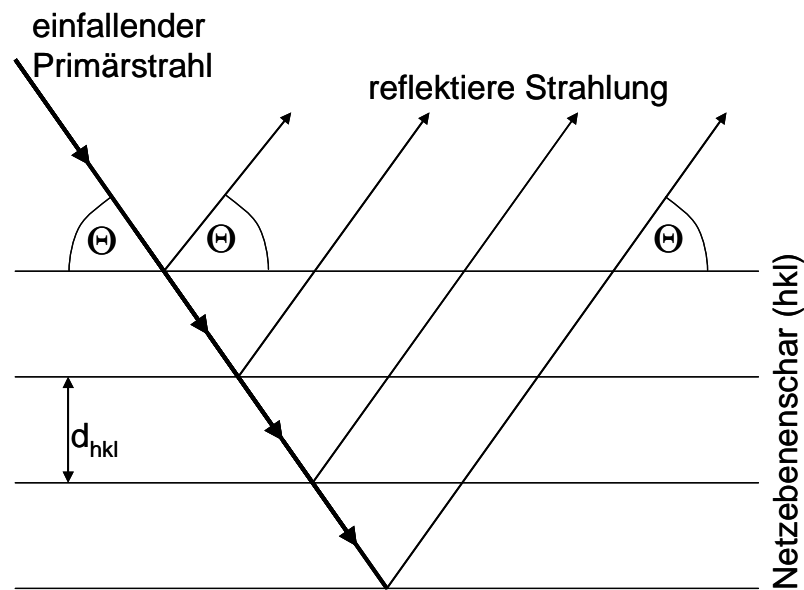


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Interferenzen zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und den Gitterebenen, nach [Schuhmann (1991)].

Trifft nun ein einfallender, monochromatischer Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ auf eine solche Netzebenenschar kommt es zu konstruktiven Interferenzen, wenn die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta$$

erfüllt ist. In Abhängigkeit von der Wellenlänge λ und dem Gitterebenenabstand d_{hkl} treten daher in kristallinen Festkörpern bei bestimmten Einfallswinkeln Θ diskrete Interferenzlinien auf, mit Hilfe derer man Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Materials ziehen kann.

Dem hingegen weisen amorphe Materialien keine Interferenzlinien auf, da hier die dafür notwendige periodische Anordnung der Atome und die daraus resultierende Fernordnung fehlen. Stattdessen lassen sich im Spektrum eines amorphen Materials breite Interferenzmaxima erkennen, die auf der hier vorhandenen Nahordnung beruhen. Abbildung 3-5 zeigt die XRD-Spektren der in dieser Arbeit genutzten Legierungen im Lieferzustand.

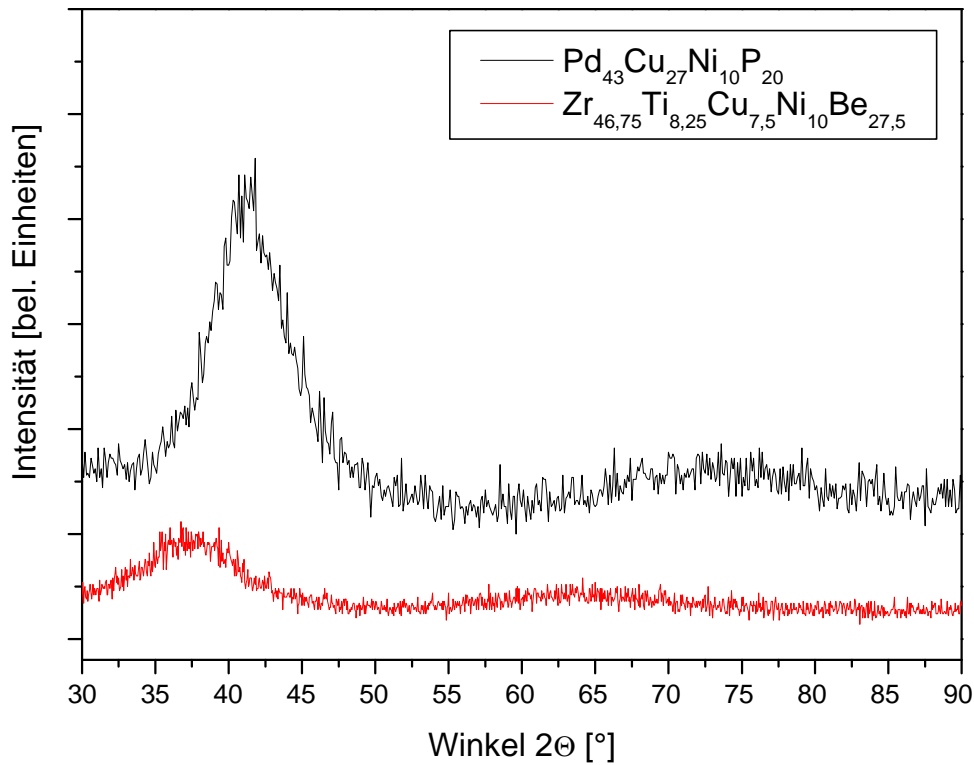


Abbildung 3-5: Röntgendiffraktogramme der metallischen Massivgläser $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$.

Die beiden Spektren wurden zur besseren Darstellung längs der y-Achse verschoben (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$).

Die in diese Arbeit dargestellten Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Vierkreis-Diffraktometer Seifert XRD-3003 und in der Θ/Θ -Geometrie nach Bragg-Brentano (siehe Abbildung 3-6) aufgenommen.

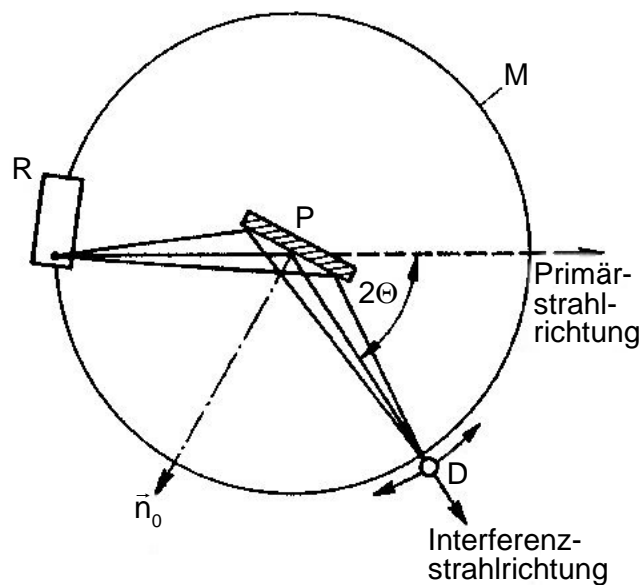


Abbildung 3-6: Strahlengang eines Vielkristall-Diffraktometers nach Bragg und Brentano [Schumann (1991)].

Der von der Röntgenquelle R ausgehende Primärstrahl wird auf die in der Mitte des Messkreises M liegende Probe P gelenkt und erzeugt dort mögliche Interferenzstrahlen. Diese werden wiederum vom Detektor D aufgenommen, der auf einem fest definierten Weg entlang des Messkreises läuft und so das Interferenzfeld abtastet. Hierbei werden je nach Konstruktion des Diffraktometers entweder die Probe oder die Röntgenquelle bewegt, wobei stets ein Winkel von 2Θ zwischen dem einfallenden Primärstrahl und dem Interferenzstrahl eingehalten werden.

Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurden alle mit einer Cu-Röhre (CuK α : $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$) mit einer Spannung von $U = 40 \text{ kV}$ und einem Strom von $I = 30 \text{ mA}$ gemacht. Die Schrittweite variierte von $0,5^\circ - 2^\circ$, wobei die Messzeit pro Schritt bei 10 s lag.

Bei der Wertung der Messergebnisse ist stets zu beachten, dass mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie kristalline Anteile in der Probe bei einem Volumenanteil von weniger als 5 % und auch Nanokristallite nicht nachgewiesen werden können. Auf die gemessenen Diffusionskoeffizienten hat ein kristalliner Anteil von weniger als fünf Prozent allerdings keinen Einfluss, und die Bildung von Nanokristalliten ist in der hier verwandten Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ Legierung nicht zu erwarten.

Die Messung der Proben im Lieferzustand zeigte im Rahmen der Messgenauigkeit eine vollständige Amorphizität des Materials. Trat eine teilweise oder vollständige Kristallisation während der Diffusionsglühung auf, wird bei der Präsentation der Ergebnisse gesondert darauf hingewiesen.

3.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemische Zusammensetzung der Legierung wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft. Gemessen werden hier die charakteristischen Röntgenstrahlen, die bei der Wechselwirkung zwischen den Elektronen einer Probe und eines einfallenden Elektronenstrahls, wie zum Beispiel dem eines Rasterelektronenmikroskops (REM), entstehen. Hier werden bei inelastischen Streuprozessen zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und den Elektronen der Probe einzelnen Elektronen aus den Schalen der Elektronenhülle herausgestoßen. Diese so entstandenen Lücken werden dann von Elektronen aus Schalen mit einem höheren Energieniveau aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt wird. Die so erzeugte Röntgenstrahlung ist mit ihrer Energie und Wellenlänge charakteristisch für die einzelnen Legierungselemente der untersuchten Probe.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 mit einem angeschlossenen EDAX-Detektor genutzt. Alle Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von 20 keV und einem Strom von 40 – 60 μ A gemacht. Zur Analyse wurden jeweils drei Messungen über 100 s durchgeführt, über die dann gemittelt wurde. In Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 sind die Ergebnisse dieser Analysen dargestellt.

Legierung	Messung	Atom% Pd	Atom% Cu	Atom% Ni	Atom% P
Pd ₄₃ Cu ₂₇ Ni ₁₀ P ₂₀	1	43,23	25,85	11,96	18,96
	2	42,30	26,43	11,91	19,37
	3	41,99	26,07	12,72	19,22
	Mittelwert	42,51	26,12	12,20	19,18

Tabelle 3-1: Ergebnisse der EDX-Messungen an der Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ Legierung.

Die Mittelwertbildung unterliegt einem statistischen Rundungsfehler und kommt daher in der Summe nicht auf 100%.

Bei der Messung an der Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5} Legierung ist zu berücksichtigen, dass eine Bestimmung des Be-Anteils in der Legierung mittels EDX-Messungen nicht möglich ist. Daher wurden die gemessenen Atomprozent der übrigen Legierungselemente auf 72,5 % normiert. Bei einem systematischen Fehler der EDX-Messungen von zwei Atomprozent, stimmt die gemessene chemische Zusammensetzung der Legierungen mit den Angaben des Herstellers überein.

Legierung	Messung	Atom% Zr	Atom% Ti	Atom% Cu	Atom% Ni
Zr _{46,75} Ti _{8,25} Cu _{7,5} Ni ₁₀ Be _{27,5}	1	64,25	11,74	10,25	13,76
	2	64,15	11,84	10,28	13,73
	3	63,00	11,76	9,99	15,26
	Mittelwert	63,80	11,78	10,17	14,25
Normiert auf 72,5 Atom%		46,26	8,54	7,38	10,33

Tabelle 3-2: Ergebnisse der EDX-Messungen an der Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni₁₀Be_{27,5} Legierung.

Die Mittelwertbildung unterliegt einem statistischen Rundungsfehler und kommt daher in der Summe nicht auf 100%. Die Ergebnisse wurden dann auf 72,5 % normiert, um zu berücksichtigen, dass der Be-Anteil nicht bestimmt werden kann.

3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. **Differential Scanning Calorimetry**, DSC) lassen sich die Glasübergangstemperatur, die Kristallisationstemperatur und die Schmelztemperatur der hier verwandten Legierungen bestimmen. Dies geschieht durch die Messung der aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge ΔQ im Vergleich zu einer Referenzprobe während eines Heizvorgangs. Dazu werden ein Tiegel mit der zu untersuchenden Legierung und ein meist leerer Referenztiegel nach einem zuvor festgelegten Temperaturprogramm aufgeheizt. Die Heizleistung der beiden thermisch isolierten Öfen wird dabei so geregelt, dass die Temperatur beider Tiegel gleich zueinander bleibt. Findet in dem Proben Tiegel eine endo- oder exotherme Umwandlung statt, so wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge kompensiert, indem die Heizleistung angepasst wird.

Zur Messung wurden die Probenstücke der entsprechenden Legierungen zunächst gewogen ($\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$: 8,033 mg; $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$: 5,849 mg), mit Aceton gereinigt und in einem Aluminiumtiegel eingekapselt. Vor Beginn der Messungen wurde das genutzte Perkin Elmer Pyris 1 Kalorimeter über die Schmelztemperaturen einer Indium- und einer Zinkreferenzprobe kalibriert und der Untergrund und die Verkippung der Kurve korrigiert. Alle Messungen wurden mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt.

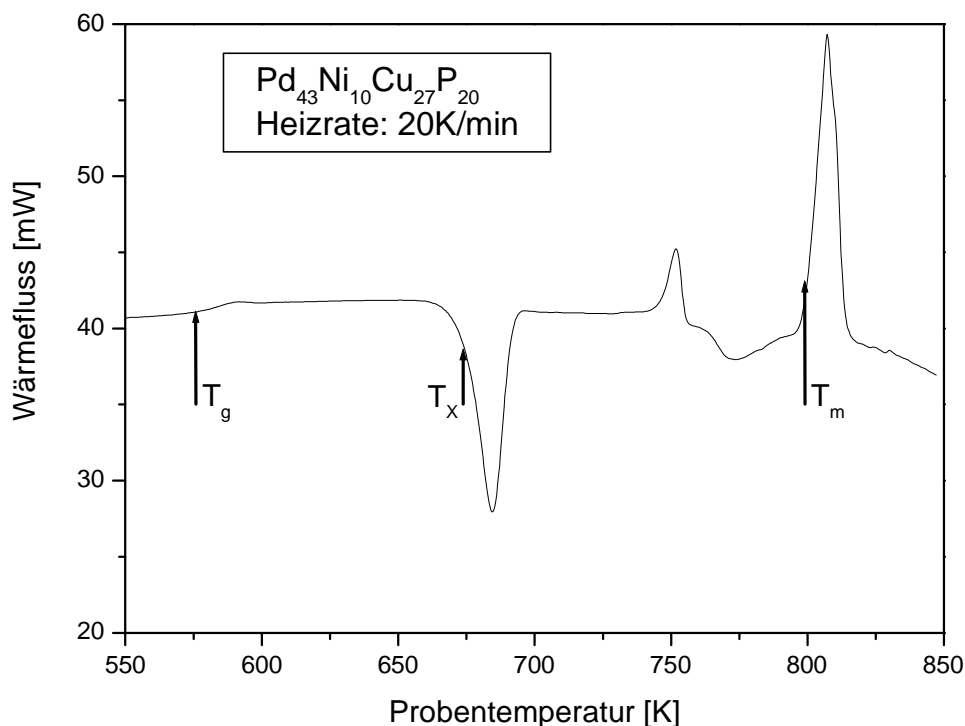


Abbildung 3-7: Typisches DSC-Thermogramm einer $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Probe.

Angegeben sind Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelztemperatur. Die Heizrate während der Messung betrug 20 K/min.

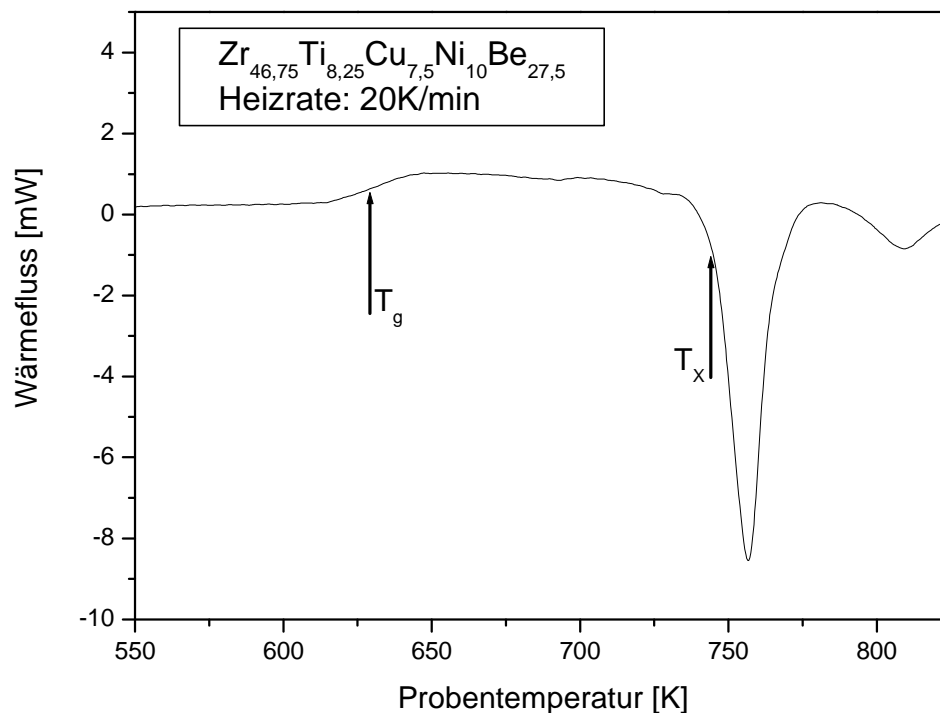


Abbildung 3-8: Typisches DSC-Thermogramm einer $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ -Probe.

Angegeben sind Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur. Die Heizrate während der Messung betrug 20 K/min. Zur besseren Darstellung wurde eine Untergrund-Korrektur durchgeführt.

In beiden DSC-Thermogrammen sind der Glasübergang als endothermes und die Kristallisation als exothermes Ereignis zu erkennen. Eine Bestimmung der Schmelztemperatur war nur für die Palladiumlegierung möglich und ist in Abbildung 3-7 als deutlicher endothermer Übergang zu sehen. Eine Messung der Schmelztemperatur für Vitreloy 4 war nicht möglich, da das Kalorimeter nicht auf über 700°C geheizt werden kann, ohne Schaden zu nehmen.

Die Bestimmung der entsprechenden Temperaturen erfolgte über eine Tangentenkonstruktion als „onset“-Werte und ist mit einem Fehler von etwa 1 K behaftet. Folgende Tabelle zeigt die so berechneten Übergangstemperaturen:

Legierung	T_g [K]	T_x [K]	T_m [K]
$\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$	577	674	800
$\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$	623	745	-

Tabelle 3-3: Ergebnisse der DSC-Messungen. T_g : Glastemperatur, T_x : Kristallisationstemperatur, T_m : Schmelztemperatur.

4 Diffusionsexperimente mit der Radiotracer-technik

Die Messung der Diffusionskoeffizienten wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Radiotracer-technik durchgeführt. Hierbei wird zunächst der zu untersuchende Diffusor in Form eines radioaktiven Tracers auf die zuvor polierte und durch Ionenzerstäubung (engl. sputtern) gereinigte Oberfläche der Probe gebracht, um dann während des Glühschrittes in die Probe eindiffundieren zu können. Anschließend wird die Probe senkrecht zur Diffusionsrichtung durch Sputtern oder Präzisionsschleifen in einzelnen Schichten geteilt, um dann die Aktivität, und somit die zu ihr proportionale Konzentration des Diffusors in den jeweiligen Schichten, mit geeigneten Detektoren zu messen. Über die Kenntnis der Aktivität der einzelnen Schichten der Probe lässt sich dann der Diffusionskoeffizient des untersuchten Diffusors berechnen.

Die einzelnen Arbeitsschritte sowie die verwendeten Geräte und Meßmethoden werden im Folgenden näher erklärt. Weitere Informationen zu Methodik und Anlagen sind zum Beispiel unter [Faupel (1992)], [Heesemann (1997)], [Ehmler (1999)] und [Zöllmer (2002)] zu finden.

4.1 Die verwendeten Tracer

Für die Diffusionsmessungen in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ kamen die radioaktiven Isotope ^{32}P , ^{57}Co und ^{103}Pd als Tracer zum Einsatz. Hierbei wurde ^{57}Co als Ersatz für Nickel genutzt, da dieser Tracer sich in der Arbeitsgruppe unter anderem schon bei Isotopieeffektuntersuchungen mit $^{57}\text{Co}/^{60}\text{Co}$ bewährt hat. Schon vorangegangene Messungen haben gezeigt, dass das Diffusionsverhalten von Nickel und Kobalt aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens und der nahezu gleichen Atomradien von 1,25 Å bzw. 1,26 Å [Brandes und Brook (1992)] vergleichbar ist [Knorr (1999)], [Ehmler (1999)]. So konnten die Diffusionskoeffizienten einzelner Legierungselemente bestimmt werden.

Zusätzlich wurden im Rahmen der Master Thesis von M.Sc. Syed Talat Ali Versuchen mit den angereicherten stabilen Isotopen ^{108}Pd , ^{65}Cu und ^{62}Ni (mit entsprechender Anreicherung von 31,6%, 30,9% und 94,5%) gemacht. Diese Isotope lagen in metallischer Form als $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ Legierung vor. Die Durchführung der Diffusionsexperimente glich den im Folgenden beschriebenen Methoden. Da es sich allerdings um stabile Isotope handelte, konnten die hier aufgeführten Meßmethoden zur Bestimmung der Konzentration des jeweiligen Diffusors nicht angewandt werden. Die einzelnen Probenschichten wurden stattdessen beim Hahn-Meitner Institut Berlin mittels der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem

Plasma (Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry, ICP-MS) vermessen. Leider konnten aber im Rahmen dieser Arbeit aus experimentellen Gründen keine Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Für weitere Information zu diesen Untersuchungen verweise ich auf [Talat Ali (2006)].

Des Weiteren wurde die Zirkoniumdiffusion in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ im Bereich der Schmelze untersucht. Hierzu wurde ^{95}Zr als Tracer verwendet und es konnte von den Erfahrungen profitiert werden, die bereits mit diesem Tracer in der Arbeitsgruppe gemacht wurden [Klugkist (1998)].

Die verwendeten radioaktiven Tracer mussten aufgrund ihres Lieferzustandes und der daraus resultierenden Eigenschaften auf unterschiedliche Weise behandelt und auf die Probenoberfläche aufgetragen werden. Die Eigenschaften der Tracer sowie ihre Handhabung sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

4.1.1 ^{32}P und ^{57}Co Tracer

Zunächst wurden Diffusionsexperimente mit ^{32}P und ^{57}Co durchgeführt. Beide Tracer wurden von Amersham Biosciences bezogen und in flüssig-gelöster Form geliefert. Angaben zu den Tracern sind folgender Tabelle zu entnehmen.

Isotop	Art des Zerfalls	Halbwertszeit [d]	Energie [keV]	Lieferzustand
^{32}P	β	14,3	1710 β_{max}	O-Phosphat in wässriger Lösung (HCL frei)
^{57}Co	γ	271,3	122 136	als $CoCl_2$ gelöst in 0,1M HCl

Tabelle 4-1: Angaben zu den verwendeten Isotopen.

Beide Isotope wurden gleichzeitig auf die Probe aufgetragen, so dass es möglich war, simultan Diffusionsmessungen für Kobalt und Phosphor durchzuführen und die ermittelten Diffusionskoeffizienten direkt miteinander zu vergleichen. Auf diese Weise konnte der relative Fehler der Diffusionskoeffizienten deutlich vermindert werden (siehe Kapitel 5.1).

Aus den einzelnen Liefergefäßen wurden hierzu die Tracer mittels einer Varipette® (Eppendorf Varipette® 1 – 10 μl und 10 – 200 μl) in das Wolframschiffchen, welches als Tiegel des Verdampfers (siehe Abbildung 4-1) diente, eingetropf. Die Füllmenge des Tiegels lag zwischen etwa 20 μl und 100 μl und variierte in Abhängigkeit vom Alter der Tracer und der da-

mit verbundenen Restaktivität. Die verwandte Aktivität wurde mit etwa 100 kBq für ^{32}P und 500 kBq für ^{57}Co abgeschätzt. Der sich im Tiegel befindliche Tropfen wurde dann mit einer Wärmelampe eingetrocknet. Aufgrund der sich deutlich unterscheidenden Halbwertszeiten der beiden Isotope war die Herstellung und Verwendung eines Isotopcocktails nicht praktikabel.

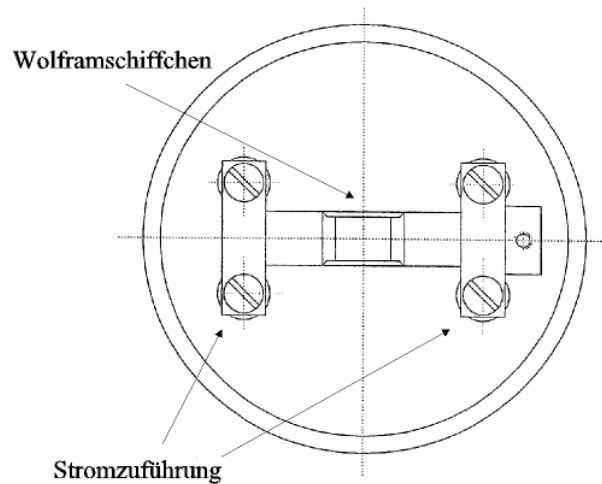


Abbildung 4-1: Aufsicht auf den Verdampfer der Diffusionsanlage mit eingebauten Wolframschiffchen.

Die Probe wurde nach gründlicher Reinigung (siehe Kapitel 3.1) mit Hilfe einer Tantalblende auf dem 0,2 mm dicken und ebenfalls aus Tantal bestehenden Probenhalter fixiert, wie es in Abbildung 4-2 veranschaulicht wird.



Abbildung 4-2: Photo des Probenhalters der Diffusionsanlage mit montierter Probe.

Deutlich zu erkennen ist der aus vorangegangenen Experimenten herrührende Verdampferfleck auf der Tantalblende. Über die Keramiken rechts im Bild werden die Thermoelemente zur Ofensteuerung an Probe und Probenhalter herangeführt.

Sowohl der Verdampfer mit dem Tracergemisch als auch der Probenhalter mit montierter Probe wurden dann in die Diffusionsanlage (siehe Abbildung 4-6 für eine detaillierte Darstellung) eingebaut. Der Arbeitsdruck in der Anlage lag bei ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Vor Aufdampfen des Tracers auf die Oberfläche der Probe wurde diese mittels Ionenstrahlzerstäubung g (engl. sputtern) gereinigt. Es wurden die Ionenquellen Ion Gun Model 04-161 (Physical Electronics) und Ion Etch Sputter Gun (TecTra GmbH) eingesetzt. Mit der Ionenquelle von Physical Electronics konnte bei einem an der Probe gemessenen Ionenstrom von $12 \mu\text{A}$, einer Energie von 2 keV und einer Sputterzeit von ca. 30 min eine Schichtdicke von etwa 20 nm von der Probenoberfläche abgetragen werden. Ein entsprechendes Ergebnis wurde mit der TecTra-Quelle bei einem Ionenstrom von $20 \mu\text{A}$, einer Energie von 1 keV und einer Sputterzeit von etwa 40 min erreicht. So wurde dafür gesorgt, dass die Probenoberfläche vor Auftragen des Tracers frei von einer möglichen Diffusionsbarriere war.

Mit dem Manipulatorarm wurde die Probe dann unmittelbar nach dem Reinigungssputtern in Position gebracht, um den Tracer mittels des „flash evaporation“-Verfahrens aufzudampfen. Hierzu wurde der Tracer durch Anlegen einer Spannung von 3 V und bei einem Strom von 60 A verdampft. Der Verdampfungsvorgang dauerte nur einige Sekunden und die Probenoberfläche wurde dabei maximal bis auf 80°C erhitzt. Direkt nach Auftragen des Tracers wurde die Probe dann mit dem Manipulatorarm in die Ofeneinheit der Diffusionsanlage befördert und der Glühvorgang wurde eingeleitet.

4.1.2 ^{103}Pd Tracer

Der in dieser Arbeit genutzte ^{103}Pd Tracer musste durch Bestrahlung aus dem stabilen Palladiumisotop ^{102}Pd erzeugt werden. Das zu 96,36 ($\pm 0,15$)% angereicherte stabile Isotop ^{102}Pd wurde von der Firma Chemotrade Chemiehandelsgesellschaft mbH bezogen. Es lagen 6 mg des Materials in Form von metallischem Pulver vor. Nach Angaben des Herstellers (Certificate of Analysis, Chemotrade Chemiehandelsgesellschaft mbH bezogen) enthielt das gelieferte Palladium zusätzlich folgende Zusätze.

Element	Co	Cu	Fe	Cr	Ag
Menge in ppm	< 1,5	110	150	< 20	< 30

Tabelle 4-2: Zusätze im ^{102}Pd -Pulver (nach Angaben des Herstellers).

Der ^{103}Pd Tracer wurde dann durch Neutronenbestrahlung am Hahn-Meitner Institut Berlin erzeugt. Hierzu wurden je 2 mg des ^{102}Pd in Quarzglas eingekapselt und dann bei einem Neut-

ronenfluss von ca. $1,6 \cdot 10^{14}$ $1/\text{cm}^2\text{s}$ und einer Aktivierungszeit von 9 Tagen bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 4 Tagen konnte so eine Aktivität von etwa 12 GBq pro 2 mg erreicht werden.

Element	Radionuklid	Halbwertszeit	Art des Zerfalls	Zerfallscharakteristik Energie [MeV], Intensität [%]
Pd	^{103}Pd	16,96 d	EC	γ 0,498 (0,011%); 0,357 (0,02%); 0,297 (0,011%) e^- {0,043} (258%)

Tabelle 4-3: Angaben zu Zerfallsart und -charakteristik des ^{103}Pd Isotops.

Angegeben werden die Art des Zerfalls und die Zerfallscharakteristik. Hierbei stehen die Abkürzungen für: γ : Gammastrahlung, EC: Elektroneneinfang, e^- : atomare Elektronenemission (z. B. Augerelektronen, „internal conversion electrons“). Bei in { } gegebenen Energien handelt es sich um Mittelwerte der bei dieser Art des Zerfalls freiwerdenden Energie. Intensitäten oder deren Summe können größer 100 % sein, da bei einem Zerfall von einem instabilen Atom prozentual mehr als ein Photon, Elektron usw. freigesetzt werden kann [L'Annunziata (2003)].

Nach Angaben des Ansprechpartners am HMI Berlin Herrn Gregor Bukalis bestand zusätzlich die Möglichkeit, dass einige der in Tabelle 4-2 genannten Zusatzstoffe aktiviert würden. Dabei spielte sowohl die Menge der Verunreinigung als auch der Wirkungsquerschnitt des jeweiligen Elementes eine Rolle. In der folgenden Tabelle sind die möglichen zusätzlichen Isotope aufgeführt.

Element	Radionuklid	Halbwertszeit	Art des Zerfalls	Zerfallscharakteristik Energie [MeV], Intensität [%]
Co	^{60}Co	5,27 a	β^-	β^- 1,49 (0,1%); 0,67 (0,2%); 0,315 (99,7%) γ 1,33 (100%); 1,17 (100%)
Fe	^{55}Fe	2,7 a	EC	e^- {0,004} (102%)
	^{59}Fe	44,6 d	β^-	β^- 1,57 (0,31%); 0,475 (51,2%); 0,273 (48,5%) γ 1,29 (43%); 1,09 (57%)
Cr	^{51}Cr	27,7 d	EC	γ 0,320 (10%); e^- {0,004} (78%)
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	250 d	β^- (98,5%) IT (1,5%)	β^- 1,5 (0,6%); 0,529 (36%); 0,087 (61%) γ 1,51 (11%); 1,38 (21%); 0,937 (32%); 0,885(71%); 0,818 (8%); 0,764 (23%); 0,706 (19%); 0,68 (16%); 0,658 (96%)

Tabelle 4-4: Angaben zu den im Tracer enthaltenen zusätzlichen Isotopen.

Angegeben werden die Art des Zerfalls und die Zerfallscharakteristik. Hierbei stehen die Abkürzungen für: β^- : Negatronemission, γ : Gammastrahlung, EC: Elektroneneinfang, e^- : atomare Elektronenemission (z. B. Augerelektronen, „internal conversion electrons“), IT: Isotherme Umwandlung. Bei in { } gegebenen Energien handelt es sich um Mittelwerte der bei dieser Art des Zerfalls frei werdenden Energie. Intensitäten oder deren Summe können größer 100 % sein, da bei einem Zerfall von einem instabilen Atom prozentual mehr als ein Photon, Elektron usw. freigesetzt werden kann [Bukalis (2007)], [L'Annunziata (2003)].

Bei Messung des gelieferten Tracers (Menge 2 mg) mit dem Ge-Detektor konnten neben dem ^{103}Pd (14040 cts) kleine Mengen von ^{60}Co (17 cts) und ^{51}Cr (566 cts) nachgewiesen werden. In späteren Messungen der einzelnen Diffusionsproben konnten jedoch mit dem Ge-Detektor ausschließlich ^{103}Pd nachgewiesen werden. Mit dem Liquid Scintillation Counter konnte aber auch hier ^{51}Cr gemessen und über Vergleiche mit den Halbwertszeiten verifiziert werden (siehe dazu auch Kapitel 5.2, Seite 73). Auf diese Weise war es möglich, die Chrom- und Palladiumdiffusion gleichzeitig zu messen und direkt miteinander zu vergleichen, so dass der relative Fehler der Messungen deutlich verringert werden konnte.

Der ^{103}Pd Tracer, in metallischer Form vorliegend, konnte nicht mit dem zuvor schon beschriebenen „flash evaporation“-Verfahren verdampft werden. Stattdessen wurde der Tracer aus einer Knudsenzelle heraus verdampft. Hierzu wurde das ^{103}Pd in einen aus hochverdichtetem Bornitrid bestehenden Tiegel des Verdampfers gefüllt, wie er in Abbildung 4-3 dargestellt ist.

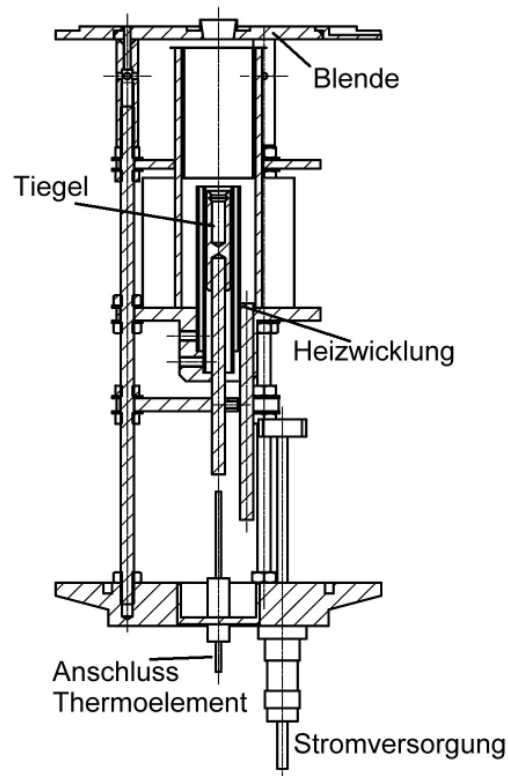


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Knudsenzelle.

Die Probe wurde mittels einer Tantalblende auf dem Kupferblock des Probenhalters montiert. Probe und Verdampfer wurden dann in die Anlage (siehe Abbildung 4-4) eingebaut. Der Arbeitsdruck in der gesamten Anlage lag bei etwa $2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

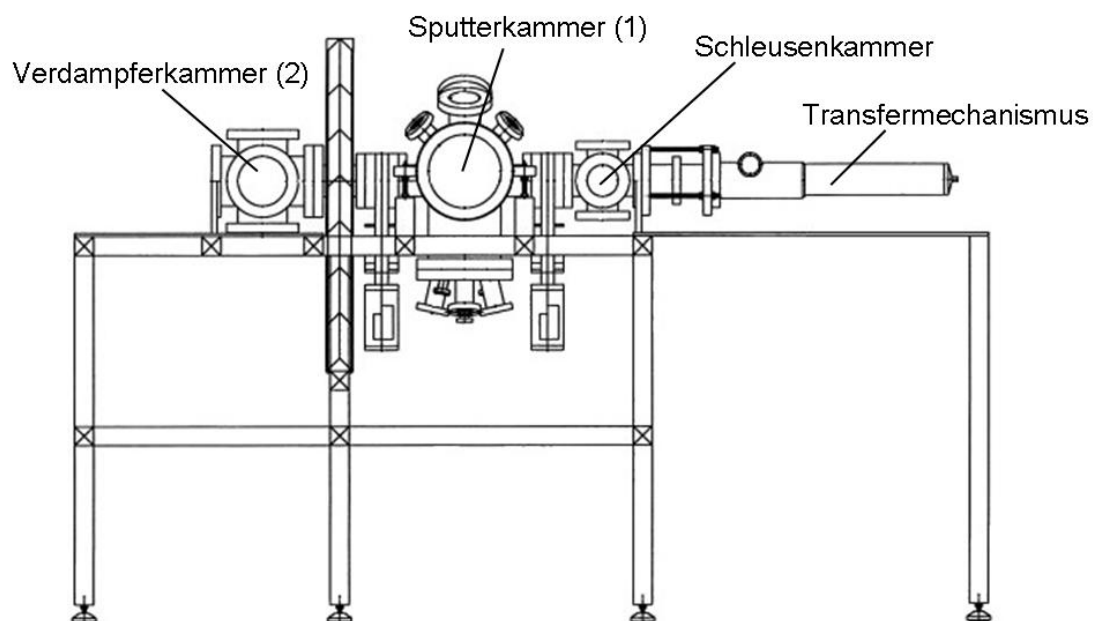


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der Reinigungs- und Verdampfungsanlage.

In Kammer 1 wurde die Oberfläche der zu bedampfenden Probe zunächst durch Sputtern ge-

reinigt. Mit der Ionenquelle IS 2000 (VSI Vacuum Science Instruments GmbH) wurde bei einem Argondruck von $6,5 \cdot 10^{-5}$ mbar ein an der Probe gemessener Ionenstrom von etwa $9 \mu\text{A}$ bei einer Energie von 1200eV erzeugt, so dass bei einer Sputterzeit von 60 min etwa 25 nm von der Oberfläche der Probe abgetragen wurden.

In Kammer 2 wurde die Probe dann im Anschluss an das Reinigungssputtern mit dem ^{103}Pd Tracer bedampft. Zunächst wurde hierzu die Probe mit dem Transferarm in Position gebracht und die Probenkühlung eingeschaltet. Die Probe wurde über den Probenhalter gekühlt, der wiederum an ein Druckluftkühlsystem angeschlossen war. Der Verdampfer wurde über ein Netzteil versorgt und mit einem Eurotherm 920 geregelt, dessen Temperaturfühler mit dem Tiegel des Verdampfers kontaktiert war. Mit einer Heizrate von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ wurde die Zieltemperatur von 1100°C angesteuert. Bei Erreichen der Zieltemperatur (Leistungsaufnahme des Verdampfers: ca. 55 W) wurde der Shutter geöffnet und die Probe bei konstanter Verdampfer-temperatur für 120 min bedampft, wodurch eine Oberflächenbelegung durch den Tracer von einigen Monolagen erreicht wurde. Dies wurde in Vorversuchen durch Verdampfen von nicht-aktivem Reinstpalladium und Messungen mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) überprüft. Die eingesetzte Aktivität lag bei etwa 1 – 4 MBq pro Probe, wobei die rasche Abnahme der Aktivität durch die kurze Halbwertszeit des Tracers zu begründen ist. Die Temperatur an der Probe stieg während des Verdampfens auf maximal 90°C an.

Nach Aufdampfen des Tracers wurde die Probe dann aus der Kammer ausgeschleust und für den Glühprozess in die Diffusionsanlage transferiert.

4.1.3 ^{95}Zr Tracer

Zur Untersuchung der Zirkoniumdiffusion in Vitreloy 4 wurde das radioaktive ^{95}Zr Isotop genutzt. Dieses wurde durch Neutronenbestrahlung aus dem stabilen Zirkoniumisotop ^{94}Zr hergestellt, welches in angereicherter Form (93,00%) von der Firma Chemotrade Chemiehandels-gesellschaft mbH in Form von metallischem Pulver bezogen wurde. Nach Angaben des Herstellers enthielt das Pulver neben dem ^{94}Zr Isotop in geringen Mengen noch weitere Zirkoniumisotope und Verunreinigungen im ppm-Bereich (Certificate of Analysis, Chemotrade Chemiehandels-gesellschaft mbH). Beides hatte aber auf die Aktivierung des Isotops und die späteren Diffusionsuntersuchungen keine Auswirkungen.

Der ^{95}Zr Tracer wurde durch Neutronenbestrahlung am Hahn-Meitner Institut Berlin erzeugt. Hierzu wurden 5,2 mg des angereichten und stabilen ^{94}Zr Isotops in Quarzglas eingekapselt

und dann bei einem Neutronenfluss von ca. $1,6 \cdot 10^{14}$ $1/\text{cm}^2\text{s}$ und einer Aktivierungszeit von 47 Tagen bestrahlt [Bukalis (2008)]. Nach einer Abklingzeit von 3 Tagen wurde so eine Aktivität von etwa 150 MBq erreicht.

Element	Radionuklid	Halbwertszeit	Art des Zerfalls	Zerfallscharakteristik Energie [MeV], Intensität [%]
Zr	^{95}Zr	64,0 d	γ	γ 0,756 (49%); 0,724 (49%)

Tabelle 4-5: Angaben zu Zerfallsart und -charakteristik des ^{95}Zr Isotops [L'Annunziata (2003)].

Aus den Erfahrungen früherer Arbeiten (z. B. [Klugkist (1998)]) war bekannt, dass der Tracer nicht durch thermisches Verdampfen aufzubringen war, sondern elektrolytisch auf die Probenoberfläche aufgetragen werden musste. Hierzu wurden zunächst die 5,2 mg ^{95}Zr aus der Quarzglasampulle in ein 2 ml Polypropylen Safe-Lock-Reaktionsgefäß (Eppendorf) umgefüllt, in 30 μl HF (40%) aufgelöst und diese Lösung dann mit 2 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) verdünnt. Aus dieser Tracerlösung wurde dann mittels einer Eppendorf Varipette® ein Tropfen von 20 μl auf die Oberfläche der Probe aufgetropft. Wie in Abbildung 4-5 dargestellt, wurde der Tropfen dann mit einer Platinanode kontaktiert und der Tracer unter Anlegen einer Spannung von 30 V und einem sich daraus ergebenden Strom von ca. 15 mA elektrolytisch aufgetragen (Netzteil: Voltcraft DPS-4005PFC). Die Auftragzeit wurde so variiert, dass eine Aktivität von ca. 5 kBq erreicht wurde.

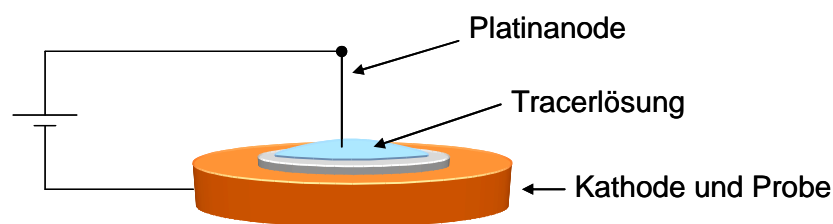


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zum elektrolytischen Auftragen des ^{95}Zr Tracers.

Nach Auftragen der Tracerschicht wurde die Probenoberfläche gereinigt und die Probe dann für das Diffusionsglühen in einen Graphittiegel gepackt.

4.2 Der Glühvorgang

Alle Diffusionsglühungen wurden in der Diffusionsanlage durchgeführt, wie sie schon in [Ehmler (1999)] beschrieben und in Abbildung 4-6 dargestellt ist. Die Ofeneinheit bestand hier aus einem Strahlungsofen, in dem die Probe über einen Manipulatorarm eingeschoben

werden konnte. Der Ofen wurde über ein Netzteil (Elektro Automatik EA-PS 9036-80) versorgt und durch ein Eurotherm 902 geregelt. Das zur Regelung nötige Ni-NiCr-Thermoelement (Typ K) war in unmittelbarer Nähe zur Probe am Probenhalter fixiert. Während des gesamten Glühvorgangs wurde die geregelte Ofentemperatur mitgeschrieben. Dies geschah zunächst mit Hilfe einer Analog-Digital-Wandlerkarte (Adcantech PCL-818HG), eines Signalkonditionierers und eines Basic-Programms [Rehmet (2001)]. Später wurde die Temperatur dann mit einem Eurotherm West 8100 und über den daran angeschlossenen Computer mit einem Basic-Programm aufgenommen.

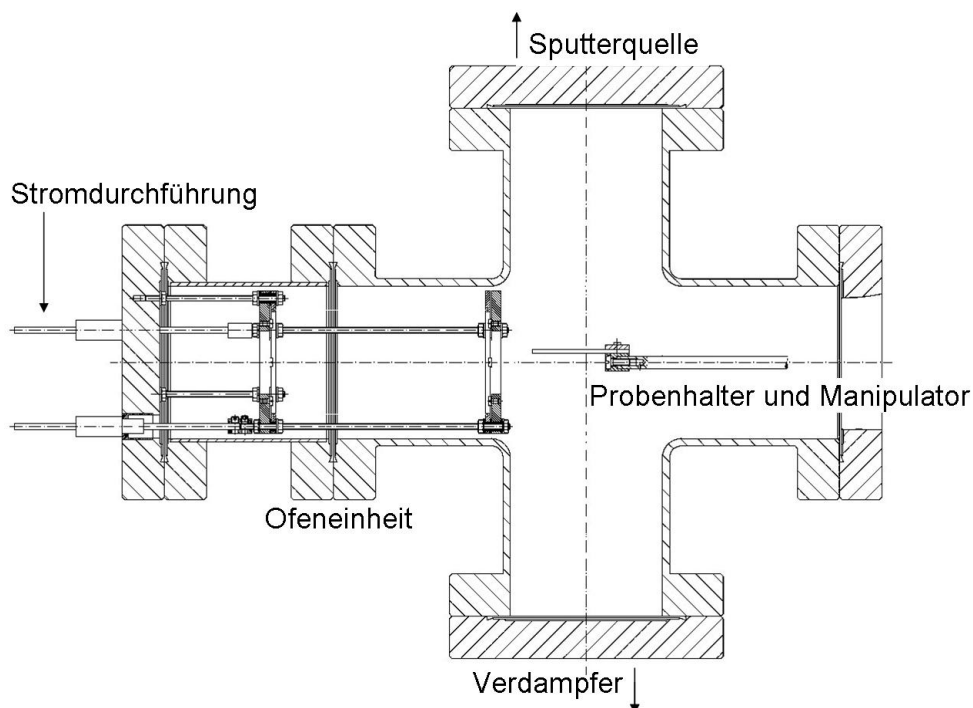


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Diffusionsanlage.

Für Diffusionsmessungen bis zu einer Temperatur von 650 K konnten die Proben direkt nach Aufbringen des $^{32}\text{P}/^{57}\text{Co}$ -Tracers über den Manipulatorarm in den Strahlungsofen geschoben und die Glühung durchgeführt werden. Die Proben, die mit ^{103}Pd bedampft wurden, mussten zunächst von der separaten Verdampferanlage mit Knudsenzelle in diese Anlage transferiert werden, der weitere Glühprozess verlief aber identisch. Vergleichsmessungen der geregelten Ofentemperatur und der über ein weiteres Thermoelement gemessenen tatsächlichen Proben-temperatur zeigten keine Abweichungen.

Ab einer gewünschten Glüh-temperatur von 650 K musste die Probe, nach Auftragen des Tracers, zur Glühung zunächst in einen Graphittiegel (siehe Abbildung 4-7) gepackt werden. Nur so konnte vermieden werden, dass sich die Probe wegen der oberhalb von 650 K schon stark

verringerte Viskosität durch makroskopische Fließprozesse verformte. Aufgrund der teilweise beträchtlichen Verformung der Probe wäre eine Schichtenteilung parallel zur Probenoberfläche nicht mehr möglich gewesen. In vorangegangenen Experimenten konnte schon gezeigt werden, dass der Gebrauch der Tiegel den Einfluss von viskosem Fließen sowie Konvektion auf die Eindringprofile auf ein nicht merkliches Maß reduzierte [Zöllmer (2002)]

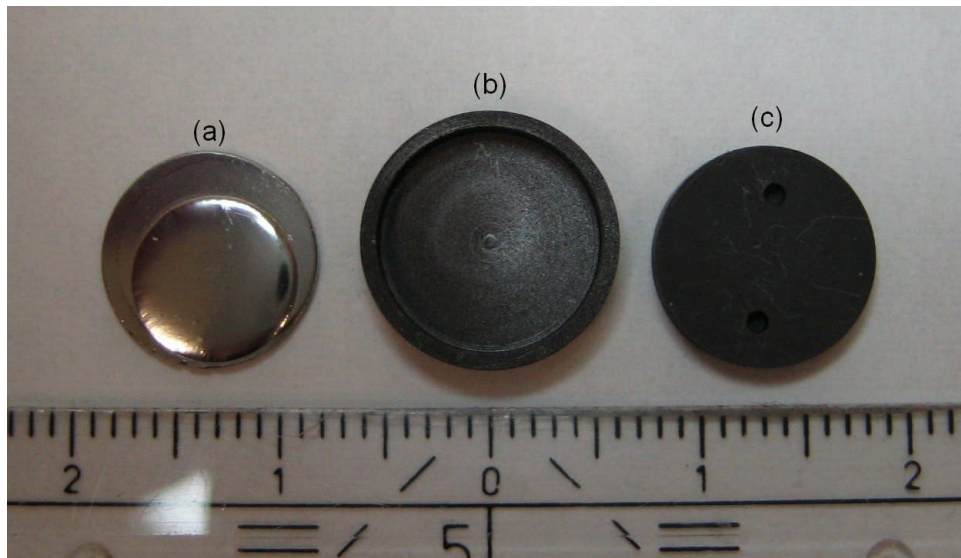


Abbildung 4-7: Photo eines zum Glühen verwendeten Graphittiegels.

Zu sehen ist hier eine Probe (a) der $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung, die nach Durchführung des Glühens deutliche Verformungen durch Einprägen der Blende aufweist. Dargestellt sind auch Graphittiegel (b) und Tiegeldeckel (c) die bei den weiteren Experimenten verwendet wurden, um Verformungen und viskoses Fließen zu verhindern.

Die hier verwendeten Tiegel wurden in der Werkstatt der Technischen Fakultät hergestellt. Bei einer Wandstärke von 1 mm und einer inneren Wandhöhe von 2 mm war der Innendurchmesser mit 10 mm genau auf den Probendurchmesser angepasst. Geschlossen wurde der Tiegel mit einem ebenfalls passgenauen Graphitdeckel.

Bei Vorversuchen mit $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ stellte sich heraus, dass diese Legierung während des Glühvorgangs mit dem Graphittiegel reagiert, so dass sich der Tiegel nicht mehr öffnen ließ und die Probe dementsprechend nicht aus dem Tiegel entnommen werden konnte. Daher wurde zunächst versucht den Graphittiegel durch einen Tiegel aus hochverdichtetem Bornitrid zu ersetzen, was allerdings auch zu keinem besseren Ergebnis führte.

Schließlich wurden die Innenseite und der Deckel des Graphittiegels mit einer dünnen Schicht Pyro-Paint 634-AS (Kager GmbH Industrieprodukte, Dietzenbach) bestrichen (nach [Griesche (2008)], vielen Dank), an Luft getrocknet und dann bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von 700 °C ausgeheizt. So konnte verhindert werden, dass die Proben wäh-

rend des Diffusionsglühens mit dem Tiegel reagierten, und die Proben konnten problemlos aus dem Tiegel entnommen werden.

Vor Einsatz der Graphittiegel für die Diffusionsexperimente wurde überprüft, inwieweit diese einen Einfluss auf die Probentemperatur haben. Hierzu wurde entsprechend Abbildung 4-8 neben dem Thermoelement zur Ofenreglung ein weiteres Thermoelement (ebenfalls Typ K) an den Probenhalter geführt und mit einer Probe in den Tiegel eingebaut.

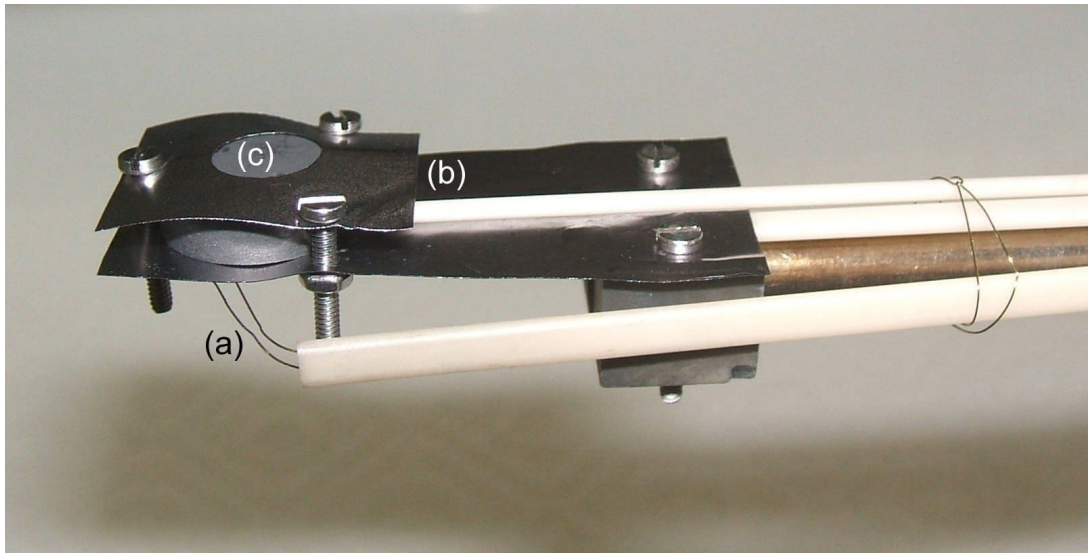


Abbildung 4-8: Photo des Probenhalters mit Thermoelementen (a) und (b) und eingebauter Probe (c).

Thermoelement (a) war direkt mit dem Probenhalter verbunden und diente zur Überwachung der Ofentemperatur. Thermoelement (b) war durch kleine Bohrungen direkt in den Tiegel (c) und an die Probe geführt, um dort die reale Probentemperatur aufzunehmen.

So konnte die geregelte Ofentemperatur über das an den Probenhalter angebrachte Thermoelement gemessen und direkt mit der Probentemperatur im Graphittiegel verglichen werden. Nun wurde ein Temperaturlauf von 300 °C bis 680 °C gestartet. Die Temperatur wurde in Schritten von 20 °C erhöht und für 5 min gehalten. Die Ergebnisse der Messungen sind Abbildung 4-9 zu entnehmen.

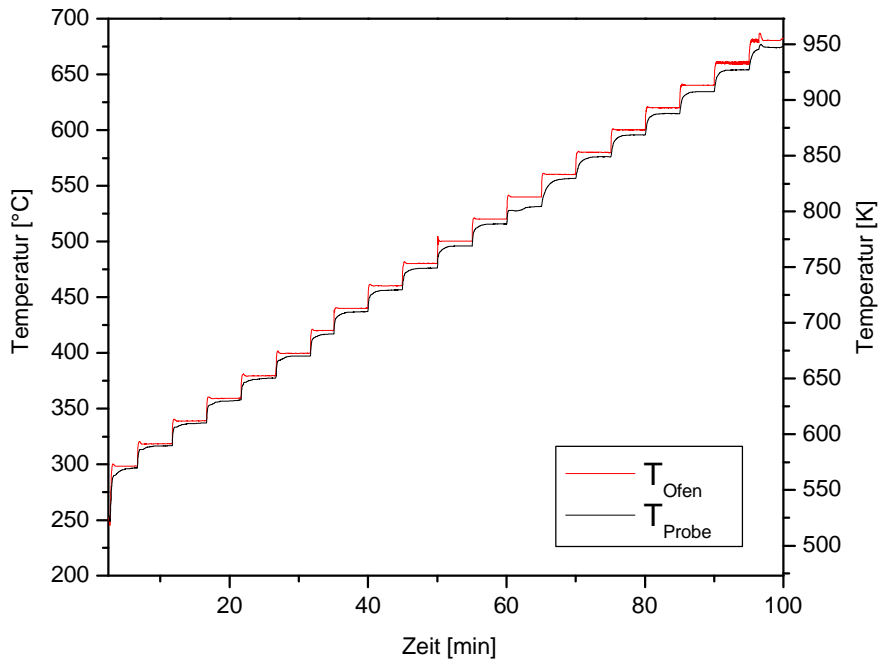


Abbildung 4-9: Temperaturdifferenz zwischen der Proben-temperatur im Graphittiegel und der geregelter Ofen-temperatur am Probenhalter.

Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur ein ebenfalls steigender Off-Set zwischen der geregelten Ofentemperatur und der tatsächlich an der Probe anliegenden Temperatur auftrat. Basierend auf diesen Messungen wurde daher die Kalibriergrade für die Regel- und Proben-temperatur erstellt, wie sie in Abbildung 4-10 zu sehen ist.

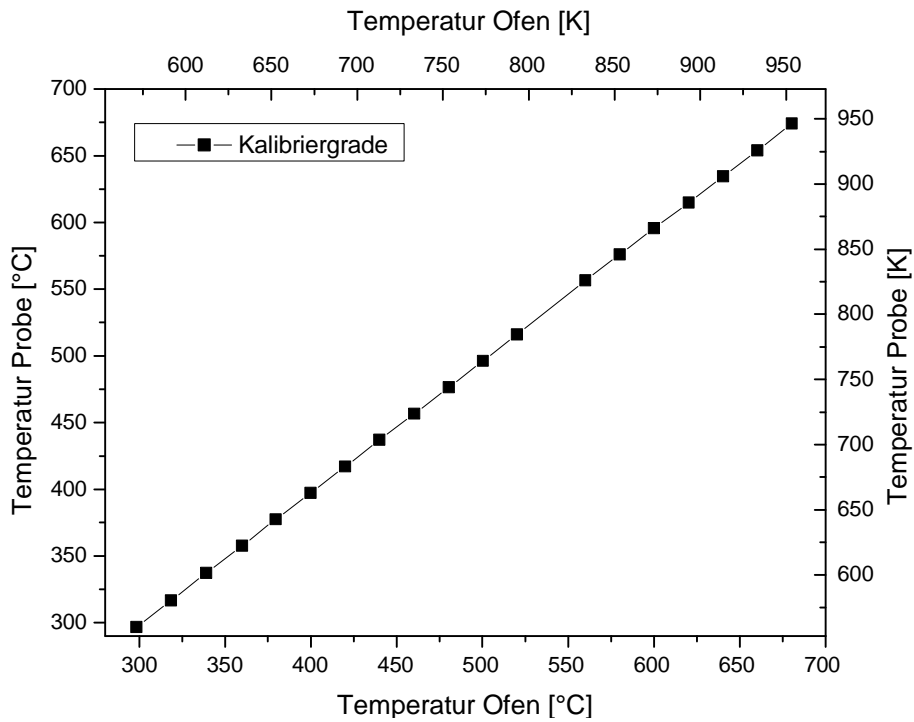


Abbildung 4-10: Kalibriergrade zur Temperaturkalibrierung der Ofentemperatur zu der gewünschten Proben-temperatur.

Darüber hinaus zeigte sich auch, dass es gerade bei höheren Temperaturen zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen Erreichen der Zieltemperatur im Ofen und an der Probe kam. Dies ließ sich mit der Abschirmung der Probe gegen den Strahlungsofen durch den Graphittiegel erklären. Dieses verzögerte Erreichen der gewünschten Zieltemperatur konnte mit

$$T = T_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{x + x_0}{\tau}\right) \right)$$

angefittet werden. Hierbei stellen T_0 die Zieltemperatur an der Probe, x_0 den zeitlichen Startwert der Messung und τ den Verzögerungsfaktor dar. Anhand dieser Anpassung konnte eine Kalibrierkurve für die zeitliche Verzögerung zum Erreichen der gewünschten Glüh-temperatur erstellt werden.

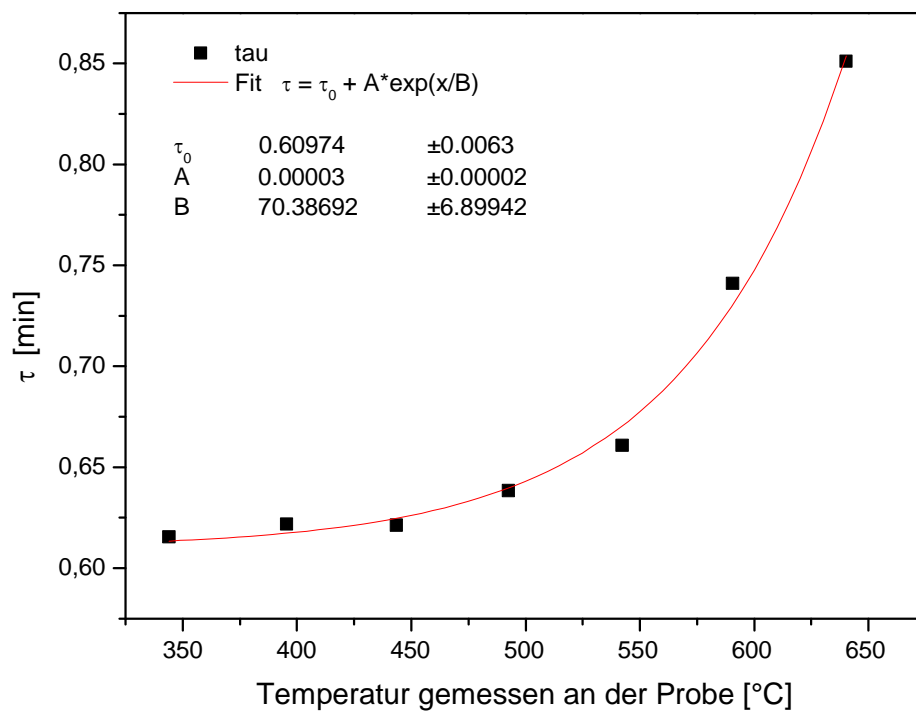


Abbildung 4-11: Darstellung des Verzögerungsfaktors τ gegen die Proben-temperatur.

So war es möglich für die einzelnen Diffusionsglühungen die geregelte Ofentemperatur an die gewünschte Probetemperatur anzupassen. Bei den im Verlaufe dieser Arbeit genannten Glüh-temperaturen und –zeiten handelt es sich grundsätzlich um die korrigierten Werte.

4.3 Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung

Um Eindringprofile von Proben niedriger Glüh-temperatur und kurzer Glühzeit erstellen zu können, musste eine Tiefenauflösung im nanoskaligen Bereich gewährleistet sein. Dies wurde durch die Schichtenteilung mittels Ionenzerstäubung erreicht. In [Faupel (1992)] wird diese

Methode in allen Details näher beschrieben. Im Wesentlichen wurde die hier genutzte Anlage im Rahmen der Arbeit [Heesemann (1997)] aufgebaut und in dieser Arbeit in Teilen weiterentwickelt. Für eine ausführliche Beschreibung der Schichtteilungsanlage sei daher auf [Heesemann (1997)] verwiesen. Für diese Arbeit wurden Aufbau und Funktionsweise des Filmtransports neu konzipiert und umgebaut, worauf im weiteren Verlauf noch näher eingegangen wird. Abbildung 4-12 zeigt schematisch das Prinzip der Schichtteilungsanlage.

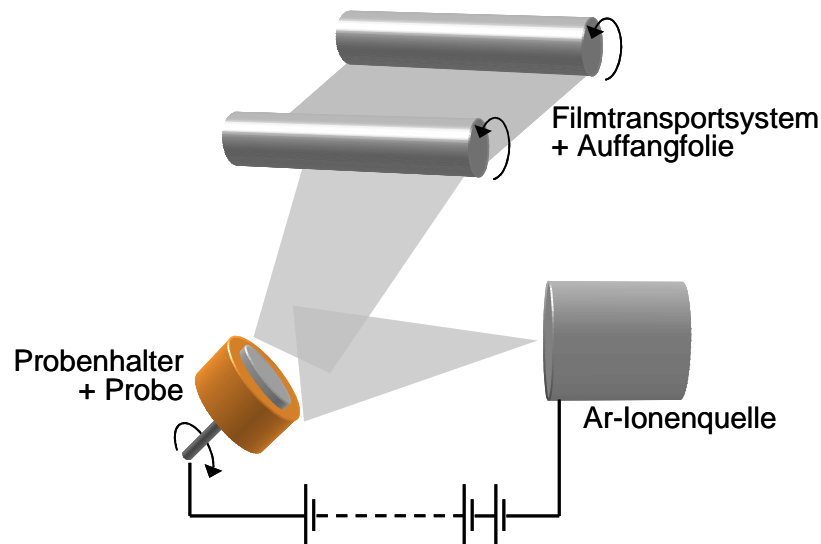


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Schichtteilungsanlage mittels Ionenzerstäubung.

Im Anschluss an den Glühprozess wurde die Probe mit einer Genauigkeit von $\Delta m = 1 \mu\text{g}$ gewogen (Mikrowaage Satorius-MC5) und dann in den Hochvakuumrezipienten ($p \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) der Schichtteilungsanlage eingebaut. Hierzu wurde die Probe mit Hilfe einer Titanblende (9 mm Blendenöffnung) auf den Kupferprobenhalter befestigt und dann mit einem Titanshutter abgedeckt.

Danach wurde die Kammer über einen Zeitraum von mindestens fünfzehn Stunden evakuiert, da bereits aus vorangegangenen Arbeiten [Ehmler et al. (2001)] bekannt war, dass der Restdruck in der Kammer einen erheblichen Einfluss auf die Form des Eindringprofils haben kann. Daher wurde jeweils vor Beginn der eigentlichen Schichtteilungsanlage zunächst auch für etwa 20 min auf den über der Probe befindlichen Titanshutter gesputtert, um durch den Gettereffekt des abgetragenen Titans den Druck noch weiter zu verbessern [Ehmler et al. (2001)] und darüber hinaus einen stabilen Ionenstrom der Quelle zu gewährleisten. Für die Schichtteilungsanlage wurde der Titanshutter dann von der Probe entfernt.

Zum Sputtern wurden Argonionen durch ein zwischen der Ionenquelle und der Probe angelegtes elektrisches Feld auf die Probe beschleunigt. Die Ionenenergie betrug hier etwa 600 eV bei

einem Ionenstrom von $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Durch Einsatz einer vergleichsweise geringen Energie wurde eine Vermischung der Probenoberfläche sowie deren Aufrauung, wie in [Heesemann (1997)] beschrieben, verhindert. Während der Schichtenteilung wurde der Ionenstrom durch die angeschlossene Regelungstechnik zeitlich konstant gehalten. Durch Einsatz eines sich drehenden Probekalters war auch ein örtlich konstanter Abtrag von der Probenoberfläche gewährleistet.

Das von der Probenoberfläche abgetragene Material wurde mit einem aluminiumbeschichteten Mylarfilm (Rexam Metallising GmbH, Berlin) aufgefangen. Dieser war oberhalb der Probe in einem Abstand von etwa 80 mm befestigt und konnte von einer Vorratsrolle abgerollt und auf eine Auffangrolle aufgerollt werden (siehe unten).

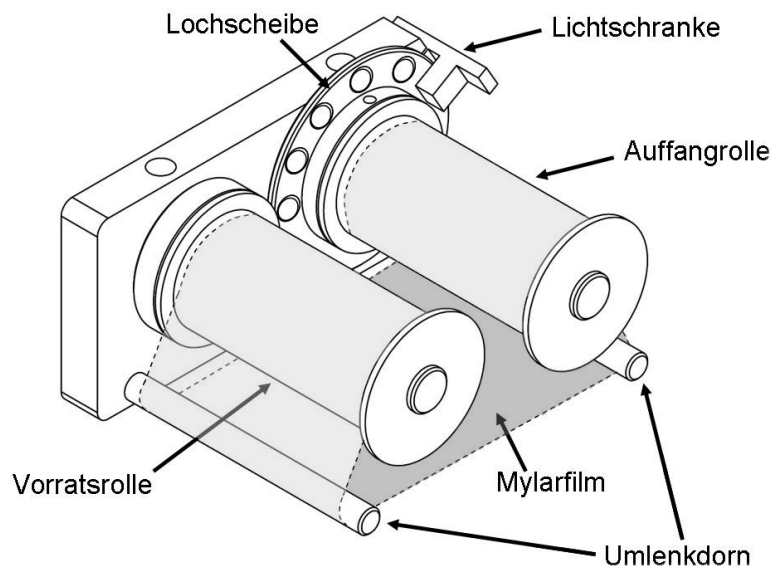


Abbildung 4-13: Darstellung des Rollensystems und Filmtransports der Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung.

Auf diese Weise wurden die einzelnen Abschnitte des Mylarfilms, vergleichbar mit dem Film in einer Kleinbildkamera, mit abgesputtertem Probenmaterial „belichtet“. Mittels Lochmarkierungen an der Auffangrolle, einer Lichtschranke und einer computergestützten Steuerung wurden dabei der Vorlauf und die „Belichtungszeit“ kontrolliert. In Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. P. Schulze Horn wurde zur Kontrolle der Lichtschranke und Regelung des Filmmotors ein C-Programm entwickelt, welches über eine Steuerdatei Informationen zu Belichtungs- und Filmtransportzeit erhielt. Die Versorgung des Filmtransportmotors erfolgte über ein Voltcraft DPS-4005 PFC Netzteil.

Nach der Schichtenteilung wurde die Probe nochmals gewogen, um die Abtragsrate und somit auch die Eindringtiefe gravimetrisch zu bestimmen. Die Abtragsrate konnte über den Masse-

verlust während des Sputterns, die Abtragzeit, die besputterte Oberfläche der Probe sowie die Dichte des Probenmaterials bestimmt werden. Dichte von $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ beträgt bei Raumtemperatur $\rho = 9,39 \text{ g/cm}^3$ [Lu et al. (1999)]. Über die Abtragszeiten konnten dann die Eindringtiefen berechnet werden. Es wurden Sputterraten von etwa 5 – 6 nm/min erreicht. Der Mylarfilm wurde nach der Schichtenteilung entsprechend den einzelnen „Belichtungsschritten“ in einzelne Schnitte zerteilt und den berechneten Eindringtiefen zugeordnet. Im Anschluss daran wurde dann isotopenspezifisch die Aktivität der einzelnen Schnitte und daraus resultierend die Isotopenverteilung über das gesamte abgetragene Material durch jeweils geeignete Messverfahren bestimmt (siehe hierzu Kapitel 4.5).

Wie schon aus früheren Arbeiten [Heesemann (1997)], [Ehmler et al. (2001)] bekannt, kann es bei der Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung zu einer zeitlichen Verschleppung der Aktivität der einzelnen Probenschichten kommen. Von der Probenoberfläche abgetragenes, radioaktives Material kann sich, anstatt vollständig auf der Mylarfolie gesammelt zu werden, im Rezipienten verteilen und erst später auf die Folie gelangen. Diese Verschleppung der Aktivität wirkt sich besonders auf schwach aktive Schnitte und sehr steile Eindringprofile aus. Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, wurden für die einzelnen verwendeten Tracer Auflösungsfunktionen gemessen. Dazu wurden Proben wie zuvor beschrieben präpariert und mit dem entsprechenden Tracer bedampft. Im Anschluss daran wurden die Proben dann aber nicht diffusionsgeglüht, sondern direkt in einzelnen Schichten geteilt, die dann wiederum ausgewertet wurden. So konnte die reine Verschleppung des Tracers in höhere Tiefen gemessen werden [Faupel et al. (1992)]. Abbildung 4-14 zeigt die so gemessenen Auflösungsfunktionen.

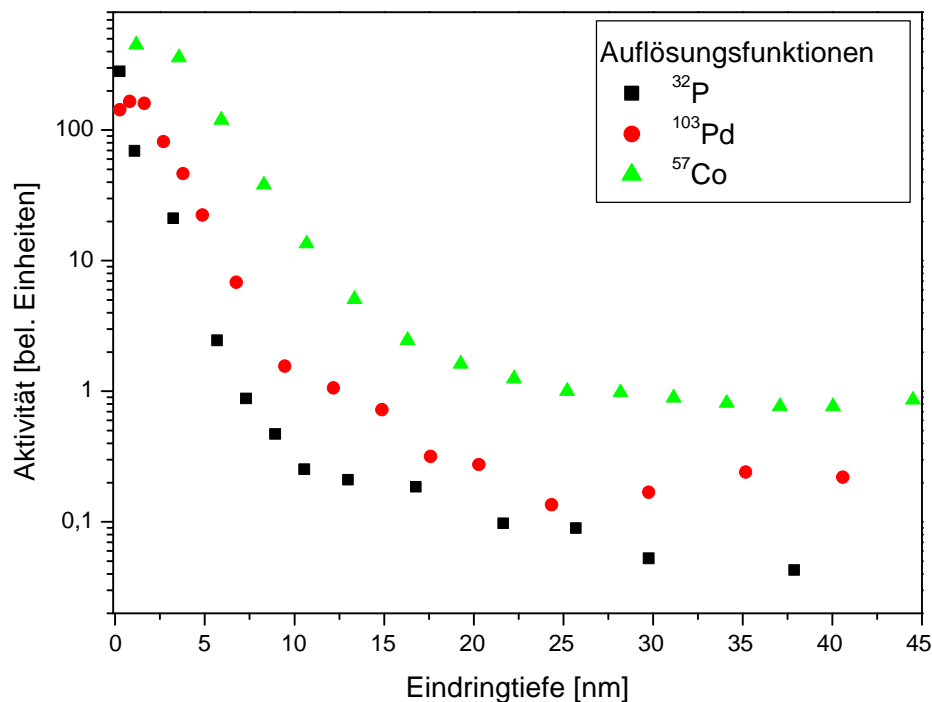


Abbildung 4-14: Auflösungsfunktionen der Schichtenteilung mittels Ionenzerstäubung für ^{32}P , ^{57}Co und ^{103}Pd bei der $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ Legierung.

Es zeigte sich, dass bereits nach etwa 12 nm (für ^{32}P) beziehungsweise 15 nm (für ^{103}Pd und ^{57}Co) die Aktivität des entsprechenden Tracers um mehr als drei Größenordnungen abgenommen hatte. Der zur Bestimmung der Diffusionskoeffizient herangezogene Bereich aller gemessener Eindringprofile (siehe Kapitel 5) begann aber erst bei etwa 30 nm. Daher konnte im Rahmen der Fehlergrenzen ein Einfluss der Auflösungsfunktionen auf die ermittelten Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden, und von einer mathematischen Korrektur der Eindringprofile [Heesemann (1997)] wurde daher abgesehen.

4.4 Schichtenteilung durch Präzisionsschleifen

Für Untersuchungen an schnell diffundierenden Tracern, bei höheren Temperaturen oder langen Glühzeiten, bei denen höhere Eindringtiefen zu erwarten waren, konnte die Schichtenteilung durch Ionenzerstäubung nicht mehr genutzt werden. Stattdessen wurde hier auf das Verfahren des Präzisionsschleifens zurückgegriffen. Diese Technik wurde bereits in früheren Arbeiten [Mundy et al. (1975)] beschrieben und im Rahmen der Arbeit von V. Zöllmer [Zöllmer (2002)] in der Arbeitsgruppe etabliert. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die genannten Arbeiten verwiesen. An dieser Stelle soll nur kurz auf die Funktionsweise des Präzisionsschleifens und leichte Abweichungen des Verfahrens im Vergleich zu [Zöllmer (2002)] eingegangen werden.

Für das Schleifen wurde die Probe nach dem Diffusionsglühen mit Thermowachs an dem Probenhalter der Schleifmaschine (siehe Abbildung 4-15) befestigt und dann gewogen (Mikrowaage Satorius-MC5).

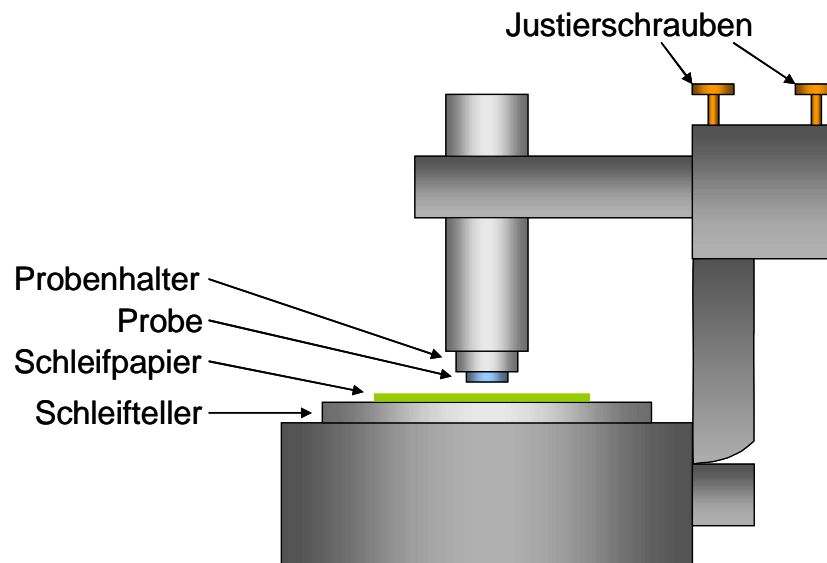


Abbildung 4-15: Prinzipskizze der Schleifanlage zur Schichtenteilung mittels Präzisionsschleifen.

Nach dem Wiegen wurde der Probenhalter dann in der Schleifmaschine fixiert. Bei niedriger Umdrehungszahl der Schleifmaschine und unter Gebrauch von feinkörnigem Schleifpapier (3M, Imperial Lapping Film Sheets, Körnung $3\ \mu\text{m}$) wurde die Probenoberfläche dann mittels der Justierschrauben parallel zum Schleifteller ausgerichtet.

Nun folgten die einzelnen Schleifschritte der Schichtenteilung, bei denen je nach gewünschter Abtragsrate Schleifpapier unterschiedlicher Körnung genutzt werden konnte. Für jeden einzelnen Schliff wurde das Schleifpapier mit einem Tropfen Schmiermittel (Extender II; Firma Scan Dia; ca. $5\ \mu\text{l}$, durch Eppendorf Varipette® aufgetragen) benetzt, um die Haftung des Schleifgutes zu verbessern. Nach jedem Schliff wurde die Probenoberfläche mit einem Stückchen Papiertuch (Kimwipes) gesäubert und die Probe gewogen. Über die Gewichtsabnahme nach jedem Schleifschritt, die Probenoberfläche und die Dichte des Probenmaterials (Pd-Legierung: $\rho = 9,39\ \text{g/cm}^3$ [Lu et al. (1999)]; Vitreloy 4: $\rho = 6,014\ \text{g/cm}^3$ [Wang et al. (2004)]) konnten die Abtragsrate und damit die Eindringtiefe berechnet werden. Das jeweilige Stück Schleifpapier und das dazugehörige Papiertuch konnten so einer bestimmten Tiefe zugeordnet werden und wurden zur späteren Bestimmung der Aktivität aufbewahrt.

4.5 Bestimmung der Aktivität

Im Anschluss an die Schichtenteilung wurden die Einzelschichten der Proben auf ihre Aktivität hin vermessen. Zur Bestimmung der Aktivität standen ein Germanium-, ein NaJ-Detektor und ein Flüssigszintillationszähler zur Verfügung.

Bei den ^{32}P -/ ^{57}Co -Diffusionsproben war aufgrund der kurzen Halbwertszeit die Messung des Phosphors vorrangig. Die Proben wurden daher direkt im Anschluss an die Schichtenteilung mit dem LSC und dann erst mit dem Germanium-Detektor vermessen.

Die ^{103}Pd -Proben hingegen wurden sofort mit dem Germanium-Detektor gemessen, um hier möglichst schnell den ^{103}Pd -Anteil in den einzelnen Schichten zu bestimmen. Erst danach wurden auch diese Proben für die Messung mit dem LSC vorbereitet und diese Messung durchgeführt.

Die Aktivität der ^{95}Zr -Proben wurde nach der Schichtenteilung durch Präzisionsschleifen mit dem NaJ-Detektor gemessen. Da hier keine vergleichenden Messungen mehrerer Isotope gemacht wurden und die Lage der Zr-Peaks eindeutig war, konnte zugunsten der höheren Ansprechwahrscheinlichkeit des NaJ-Detektors auf die höhere Energieauflösung des Germanium-Detektors verzichtet werden [Klugkist (1998)]. Dies hatte den Vorteil, dass mit einer kürzeren Messzeit eine geeignete Zählstatistik erreicht werden konnte.

4.5.1 Messungen mit dem Germanium-Detektor

Zur Messung der beim Zerfall emittierten γ -Quanten der ^{57}Co und ^{103}Pd Isotope wurde ein Reinstgermaniumdetektor eingesetzt. Diese Art von Detektor zeichnet sich durch seine sehr hohe Energieauflösung im keV-Bereich und thermische Driftstabilität aus.

Im Germaniumdetektor werden durch die Energie eines beim Zerfall entstehenden γ -Quant Ladungsträger vom Valenzband in das Leitungsband angehoben. Die Zahl der dabei entstehenden Ladungsträger ist direkt proportional zur Energie des γ -Quants, wenn dieses seine gesamte Energie an den Germaniumkristall abgegeben hat. Durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld können die so erzeugten Ladungsträger abgezogen werden, und es entsteht ein Stromfluss, dessen zeitliches Integral proportional zur Energie des γ -Quants ist. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass der Detektor stets durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird, um die Bildung thermisch angeregter Ladungsträger weitgehend zu verhindern. Das Messsignal wird durch den direkt am Detektor befindlichen und ebenfalls gekühlten Vorverstärker an den Verstärker und schließlich an den Vielkanal-Analysator weitergeleitet. Die Steuerung der

Messung und die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt dann über einen angeschlossenen Computer mittels der Software Maestro [EG&G ORTEC (1995)]. Der Detektor wurde in einem separaten Raum des Isotopenlabors aufgebaut und zusätzlich mit Blei abgeschirmt, um den Einfluss der Untergrundstrahlung so klein wie möglich zu halten.

Zur Messung der Aktivität wurden die Einzelschichten der Proben, in Folie eingeschweißt (^{103}Pd -Proben) oder in PE-Probenbehältern verpackt (^{32}P -/ ^{57}Co -Proben), jeweils auf den Detektor gelegt und bis zum Erreichen einer zuvor festgelegten Anzahl an gemessenen Zerfallsereignissen ausgezählt. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten war hier bereits eine Zählstatistik von 1000 gemessenen Zerfallsereignissen ausreichend [Zöllmer (2002)]. Nach der jeweiligen Messung wurden die Intensitäten der den Isotopen entsprechenden Peaks und die echte Zählzeit (lifetime) für die spätere Auswertung festgehalten.

4.5.2 Messungen mit dem Natrium-Jodid-Detektor

Neben dem Ge-Detektor stand auch ein NaJ-Detektor zur Aktivitätsbestimmung von γ -Quanten emittierenden Proben zur Verfügung. In einem NaJ-Detektor wird beim Durchgang eines γ -Quants durch den NaJ-Kristall Szintillationsstrahlung erzeugt, die über einen Photomultiplier aufgefangen und verstärkt wird. Der durch den Photomultiplier erzeugte Stromstoß ist dann proportional zur Energie des γ -Quants. Dieser Stromstoß wird dann entsprechend zum Ge-Detektor an einen Vielkanal-Analysator weitergeleitet. Auch die Steuerung der Messung und Aufzeichnung der Messdaten erfolgt entsprechend (siehe oben). Für eine ausführliche Beschreibung des hier verwandten NaJ-Detektors sei auf [Heesemann (1997)] verwiesen.

Der NaJ-Detektor zeichnet sich im Vergleich zum Ge-Detektor durch eine deutlich höhere Ansprechwahrscheinlichkeit aus. Steht, wie beim den ^{95}Zr -Messungen, die reine Bestimmung der Probenaktivität im Vordergrund, bietet sich daher die Nutzung des NaJ-Detektors an, um die Zählzeiten zu verkürzen.

Bereits in [Klugkist (1998)] wurde ausführlich auf die Einflüsse des beim Zerfall von ^{95}Zr entstehenden Tochternuklids ^{95}Nb eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass ^{95}Nb keinen Einfluss auf die Bestimmung der ^{95}Zr -Diffusionskoeffizienten hat.

Die Handhabung der ^{95}Zr -Proben sowie die Durchführung der Messungen verliefen entsprechend zu den Messungen am Ge-Detektor.

4.5.3 Messung mit dem Flüssigszintillationszähler

Im Gegensatz zur γ -Strahlung kann die β -Strahlung nicht mit dem zuvor beschriebenen Germanium-Detektor gemessen werden, da hier die Absorption zu hoch ist. Stattdessen greift man hier auf einen Flüssigszintillationszähler (engl. **Liquid Scintillation Counter, LSC**) zurück, der besonders dafür geeignet ist α - und β -Strahlung zu detektieren und zu quantifizieren.

Die Nutzung des LSC in Verbindung mit der Radiotracer-technik wurde vom Autor im Rahmen der Diplomarbeit in dieser Arbeitsgruppe etabliert und später dann weiterentwickelt. Für detaillierte Informationen zu der Technik des LSC und der Methodik der Messungen sei auf [Bartsch (2003)], [Kessler (1989)] und [L'Annunziata (2003)] verwiesen. Daher wird im Folgenden die Funktionsweise des Flüssigszintillationszählers nur kurz beschrieben. Darüber hinaus wird auf die vorgenommenen Anpassungen im Messverfahren eingegangen.

Im LSC werden durch die radioaktive Strahlung des zu untersuchenden Stoffes innerhalb der Szintillationsflüssigkeit Photonen erzeugt, welche dann als Messsignal dienen. Zur Messung wird daher das radioaktive Material mit einer entsprechenden Szintillationsflüssigkeit in einem Probengefäß vermischt. Die beim Zerfall entstehenden β -Teilchen (im Beispiel des hier verwendeten ^{32}P) geben ihre Energie über Stoßprozesse vollständig an die umgebende Flüssigkeit ab, wobei es hier zu Molekulanregungen kommt. Fallen die zu einem höheren Zustand angeregten Elektronen der Moleküle nun in ihren Grundzustand zurück, wird dabei Energie in Form von Photonen freigesetzt. Diese Umwandlung der Energie in Photonen ist idealerweise linear, so dass die Intensität des Lichts innerhalb des LSC proportional zur anfänglichen Energie der β -Teilchen ist und so als Messsignal dienen kann.

Gemessen werden die entstehenden Photonen über zwei Photomultiplier-Röhren (engl. **PhotoMultiplier Tube; PMT**), zwischen denen das Probengefäß angeordnet ist. Diese Signale werden dann verstärkt an einen Analog-Digital-Konverter (ADC) weitergegeben, wo sie weiterverarbeitet und schließlich durch den Spektrum-Analysator entsprechend der Energie einzelnen Kanälen zugeordnet werden. Die Energieauflösung beträgt hierbei 0,5 keV in einem Bereich von 0 – 2000 keV.

Ein verbreitetes Problem bei der Messung mit dem LSC ist als Quenching bekannt, bei dem es zu einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Energien kommt. Die Ursache kann einerseits darin liegen, dass die Energie des β -Teilchens gar nicht oder nur unvollständig in Photonen umgewandelt wird. Andererseits kann es auch durch Verfärbung oder Eintrübung der LSC-Flüssigkeit dazu kommen, dass nur ein Teil der entstehenden Photonen gemessen

wird. Einflüsse des Quenching lassen sich durch den Einsatz interner Standards der Messapparatur oder durch Erstellen von externen Quenchreihen korrigieren [Bartsch (2003)]

Die bei der Schichtenteilung erzeugten Filmsegmente aus Mylarfolie und entsprechend das Schleifpapier wurden zur Aktivitätsbestimmung jeweils in einzelnen Probenbehältern (25 ml Polyethylen (PE) Vials, PerkinElmer Life and Analytical Sciences Inc.) unter Zugabe von 2,5 ml Soluene®350 (PerkinElmer Life and Analytical Sciences Inc.) aufgelöst. Nach einem Zeitraum von mindestens zwölf Stunden war gewährleistet, dass die Folien sich vollständig aufgelöst hatten, und es wurden jeweils 10 ml der Szintillationsflüssigkeit Ultima Gold™ (PerkinElmer Life and Analytical Sciences Inc.) zugegeben. Nach Einschleusen der so präparierten Proben in den LSC wurde die Messung entsprechend eines zuvor erstellten Messprotokolls durchgeführt.

In vorangegangenen Versuchen wurden die Linearität der Messungen, die Auswirkungen des Soluene®350 auf die bestimmte Aktivität sowie der Einfluss des ^{57}Co -Tracers auf die ^{32}P -Zahlrate untersucht. Es wurden keine Besonderheiten festgestellt. Für eine ausführliche Beschreibung sei hier auf [Bartsch (2003)] verwiesen.

Wie zuvor schon erwähnt, konnte allerdings auftretendes Quenching einen Einfluss auf die Messungen und somit die zu bestimmenden Diffusionskoeffizienten haben. Bei den durch Sputtern erstellten Schichten könnte dies vernachlässigt werden. Zum einen war hier der Anteil an möglicher Verunreinigung konstant, da die einzelnen Filmsegmente alle von annähernd gleicher Größe waren. Zum anderen wurden in Vorversuchen keine signifikanten Veränderungen der gemessenen Aktivität durch Zugaben von gelösten Filmsegmenten festgestellt. Dies traf sowohl auf die ^{32}P - als auch auf die ^{103}Pd -Proben zu.

Bei den durch das Schleifen erzeugten Proben hingegen war ein Quenching festzustellen. Das Schleifpapier bestand aus unterschiedlich eingefärbtem Polymer und färbte daher in Lösung den Szintillation-Cocktail ein. Zudem wurde die Szintillationsflüssigkeit noch durch die abgeschliffenen Metallspäne getrübt, was sich gerade bei Schliffen mit einem größeren Abtrag bemerkbar machte.



Abbildung 4-16: LSC-Gefäße (Vials) gefüllt mit dem Szintillation-Cocktail.

Zusehen sind unterschiedliche Verfärbungen und Eintrübungen. Gefäß 1 zeigt den Zustand ohne jegliche Verfärbung, Gefäß 2 weist eine Verfärbung durch das gelöste Schleifpapier auf, Gefäß 3 zeigt zudem eine Eintrübung durch das Schleifgut (v. l. n. r.).

Um die Auswirkungen des Quenching zu korrigieren wurden daher für den ^{32}P - und den ^{57}Co -Tracer Quenchreihen erstellt. Hierzu wurden zunächst zwanzig Vials mit möglichst der gleichen Menge des ^{32}P -Tracers (100 μl entsprechend einer Aktivität von ca. 1kBq) befüllt und nach Zugabe von 10 ml Ultima Gold™ im LSC gemessen. Leichte Schwankungen in der Abfüllung des Tracers konnten nicht vermieden werden, weshalb nach der Messung zehn Proben mit möglichst identischer Aktivität aus der Serie ausgewählt wurden. Die Abweichung lag hier bei nur ca. 1% und kann daher vernachlässigt werden. Neun Proben wurde nun eine ansteigende Menge gelösten Schleifpapiers und Schleifgutes zugegeben, so dass man eine Reihe von Proben mit zunehmender Verunreinigung erzeugte. Die zehnte Probe diente als Referenz. Alle Proben wurden danach in den LSC eingeschleust und unter Verwendung eines Messprotokolls zur Erstellung von Quenchreihen vermessen. Auf diese Weise konnte der Einfluss von Schleifpapier und Schleifgut auf die Messungen bestimmt werden und zur automatischen Korrektur der anderen Messungen als Quenchreihe in das eigentliche Messprotokoll aufgenommen werden. In gleicher Weise wurde mit dem ^{57}Co -Tracer verfahren.

Somit konnte eine simultane Messung der Phosphor- und Kobaltdiffusion etabliert werden, wodurch der relative Fehler zwischen den gemessenen Diffusionskoeffizienten verringert und die Interpretation der Ergebnisse deutlich verbessert wurde [Bartsch (2006)].

4.6 Auswertung der Messdaten

Nach der Bestimmung der Aktivität der Einzelschichten der Proben wurden diese Daten mit Origin® (OriginLab Corporation) verarbeitet und ausgewertet. Nach Importieren der Rohdaten wurden zunächst aus den Zählraten der einzelnen Schichten per Division der Schichtdicken die realen Aktivitäten der Schichten berechnet. Zudem wurde bei allen Daten eine Untergrund- und Halbwertszeitkorrektur durchgeführt. Diese so korrigierten Intensitäten wurden dann in logarithmischem Maßstab gegen die quadratischen Eindringtiefen aufgetragen, wie in beispielhaft Abbildung 4-17 dargestellt.

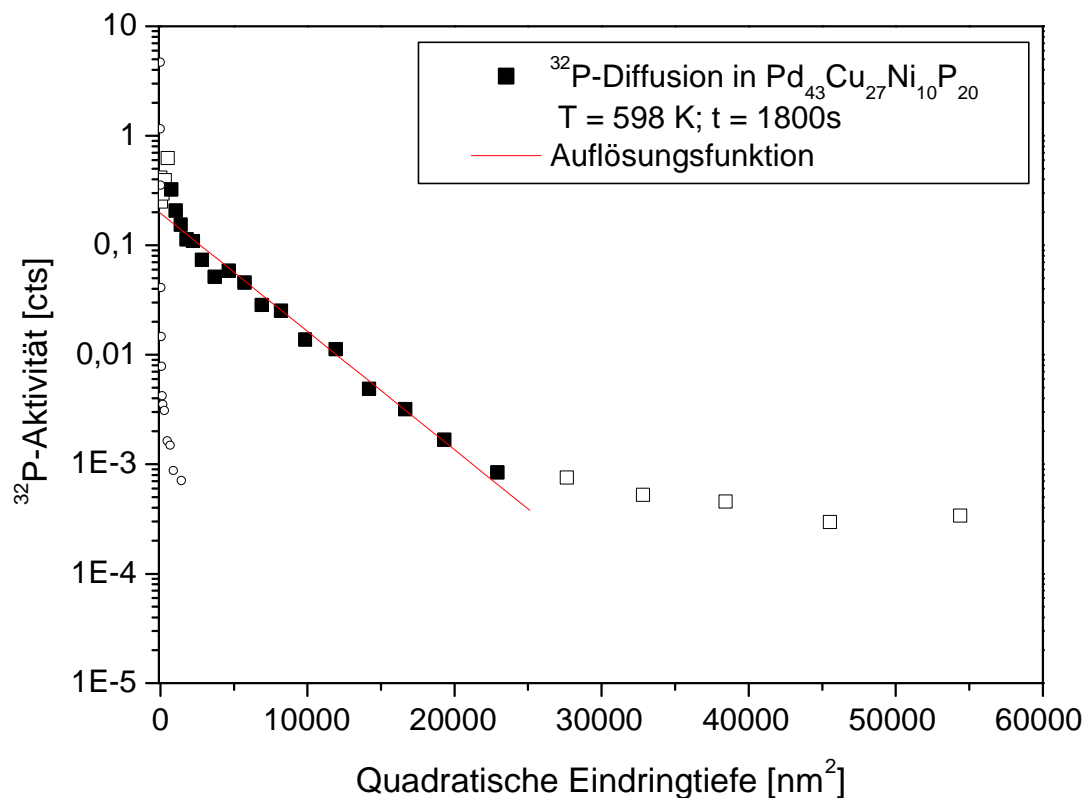


Abbildung 4-17: Typisches Eindringprofil einer Diffusionsmessung mittels der Radiotracer-technik.

Aus der Steigung eines solchen Eindringprofils wurde dann mittels der Dünnschichtlösung (siehe Gleichung 2-8) der jeweilige Diffusionskoeffizient berechnet. Hierzu wurden nur die ausgefüllten Datenpunkte (siehe Abbildung 4-17), die langreichweitiger Diffusion zuzuordnen sind, herangezogen. Die durch die offenen Datenpunkte dargestellten Bereiche werden als so genannte Randüberhöhung und als „Sputterschwanz“ bezeichnet, die von möglicher Oxidation und Artefakten bei der Schichtenteilung herrühren [Ehmler et al. (2001)] und nicht bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mit den zuvor genannten Tracern durchgeführten Diffusionsmessungen vorgestellt. Entsprechend der experimentellen Durchführung werden zunächst die Eindringprofile und Diffusionsdaten der Messungen des $^{32}\text{P}/^{57}\text{Co}$ -Tracergemisch sowie der ^{103}Pd - und ^{51}Cr -Messung in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ aufgeführt. Daran schließt sich die Darstellung der Ergebnisse der ^{95}Zr -Messungen in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ an.

5.1 Ergebnisse der ^{32}P - und ^{57}Co -Messungen in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

Mit dem $^{32}\text{P}/^{57}\text{Co}$ -Tracergemisch wurden Diffusionsmessungen im Temperaturbereich von 573 K bis 804 K durchgeführt. Dabei wurden die Proben über eine Zeit von 50 s bis 300 min gegläht. In den folgenden Abbildungen sind die Eindringprofile dieser Messungen sowie auch die Auflösungsfunktionen zu sehen. Bei der Darstellung der Profile wird zwischen Proben unterschieden, deren Schichtenteilung durch Sputtern oder durch Schleifen vorgenommen wurde. Die Eindringtiefen unterschieden sich so sehr, dass zur besseren Veranschaulichung die Profile auf mehrere Plots aufgeteilt wurden. Ebenfalls wurden zur klareren Darstellungen die einzelnen Profile eines Plots längs der Ordinate verschoben. Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, wurden die in den Abbildungen als gefüllte Symbole dargestellten Datenpunkte verwendet.

Im Folgenden werden zunächst die Eindringprofile der ^{32}P -Messungen mit der Schichtenteilung durch Sputtern und durch Schleifen gezeigt. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sowie die daraus resultierenden mittleren Eindringtiefen sind der daran anschließenden Tabelle zu entnehmen. Dann werden die Profile der ^{57}Co -Diffusionsuntersuchungen vorgestellt. Auch hier werden die Diffusivitäten und mittleren Eindringtiefen wieder tabellarisch aufgeführt.

Es gilt zu beachten, dass die Diffusionsmessungen für Phosphor und Kobalt bei einer Temperatur und Zeit mittels eines Tracergemisches immer simultan gemacht wurden. Dadurch konnte der relative Fehler eines solchen Datenpaares von ^{32}P - und ^{57}Co -Diffusionskoeffizienten auf 3 % minimiert werden. Der absolute Fehler der Diffusionsmessungen liegt bei 30 % [Zöllmer (2002)], [Bartsch et al. (2006)].

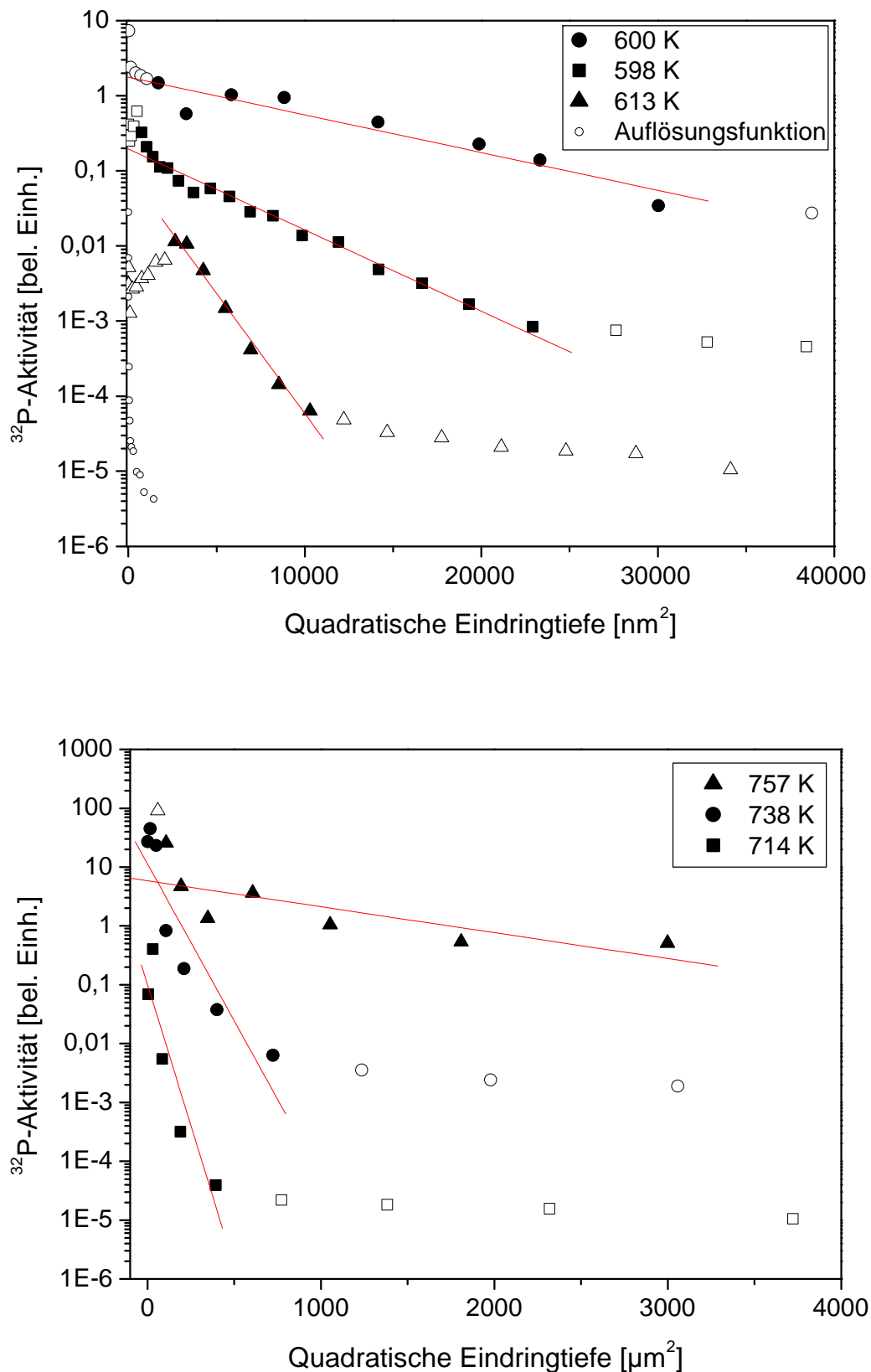


Abbildung 5-1: ^{32}P -Eindringprofile in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ im Temperaturbereich von 598 K bis 757 K.

Die Schichtenteilung wurde mittels Ionenzerstäubung (oben) und Schleifen (unten) durchgeführt. Die Profile wurden z. T. zur besseren Darstellung längs der Y-Achse verschoben.

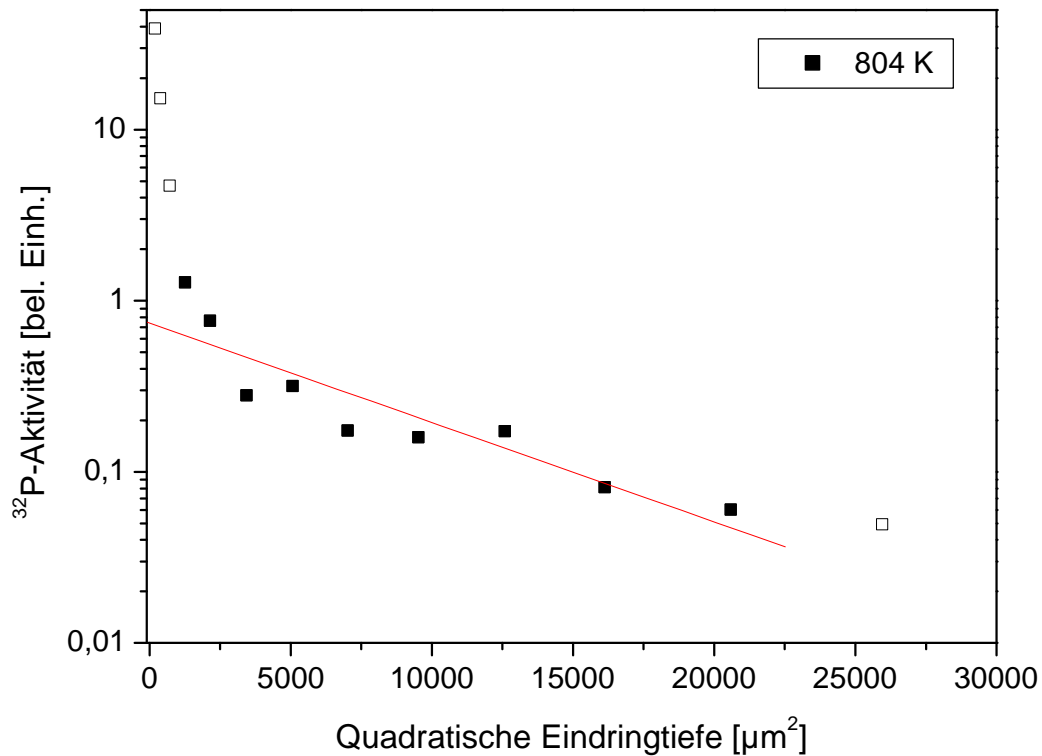


Abbildung 5-2: ^{32}P -Eindringprofil in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 804 \text{ K}$.

Die Schichtenteilung wurde mittels Präzisionsschleifen durchgeführt.

Temperatur T [K]	Zeit t [s]	Diffusionskoeffizient D [m^2/s]	$\bar{x} = 2\sqrt{Dt}$ [nm]
573	7.200	$3,1 \cdot 10^{-19}$ (*)	94,18
573	18.000	$1,1 \cdot 10^{-19}$ (*)	90,20
598	1.800	$5,6 \cdot 10^{-19}$	63,50
600	3.600	$7,4 \cdot 10^{-19}$	103,23
613	192	$1,8 \cdot 10^{-18}$	37,18
623	72	$9,0 \cdot 10^{-18}$ (*)	53,78
640	72	$4,7 \cdot 10^{-17}$ (*)	61,19
714	60	$1,9 \cdot 10^{-13}$	6752,78
738	50	$4,2 \cdot 10^{-13}$	9165,12
746	50	($1,3 \cdot 10^{-13}$)	(5099,02)
757	100	$2,4 \cdot 10^{-12}$	30983,87
759	50	($3,6 \cdot 10^{-13}$)	(8485,28)
804	110	$1,2 \cdot 10^{-11}$	72663,61

Tabelle 5-1: ^{32}P -Diffusionsdaten in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. (*) [Bartsch et al. (2006)].

Die in Klammern gegebenen Werte werden nicht zur weiteren Auswertung herangezogen, da die zugehörigen Proben während des Experimentes kristallisierten.

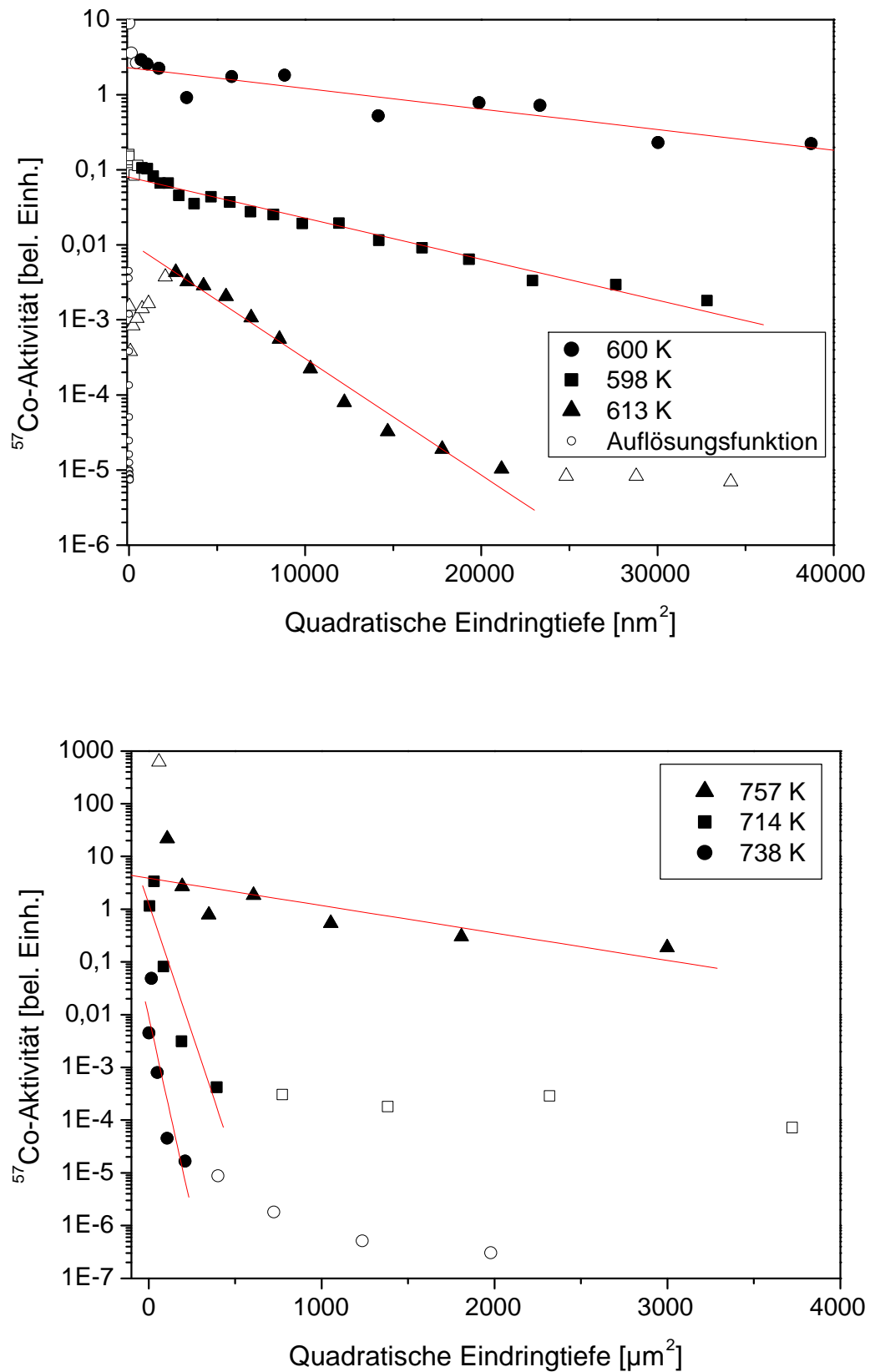


Abbildung 5-3: ^{57}Co -Eindringprofile in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ im Temperaturbereich von 598 K bis 757 K.

Die Schichtenteilung wurde mittels Ionenzerstäubung (oben) und Schleifen (unten) durchgeführt. Die Profile wurden z. T. zur besseren Darstellung längs der Y-Achse verschoben.

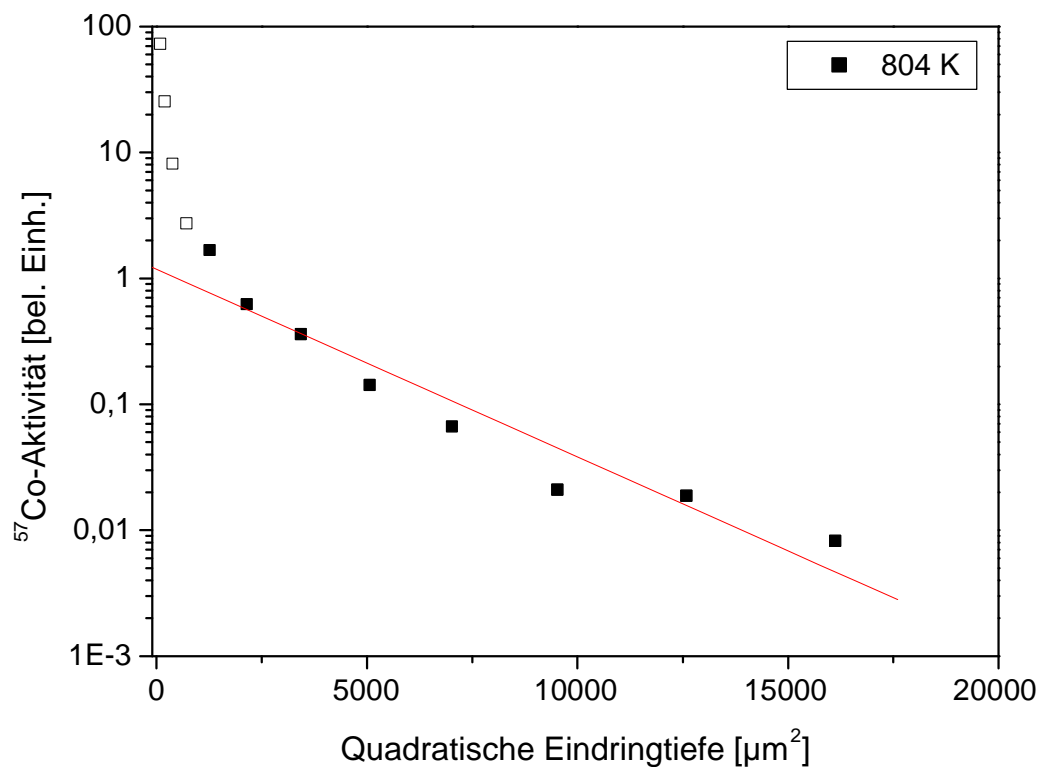


Abbildung 5-4: ^{57}Co -Eindringprofil in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 804 \text{ K}$.

Die Schichtenteilung wurde mittels Präzisionsschleifen durchgeführt.

Temperatur T [K]	Zeit t [s]	Diffusionskoeffizient D [m^2/s]	$\bar{x} = 2\sqrt{Dt}$ [nm]
573	7.200	$6,0 \cdot 10^{-19}$ (*)	131,45
573	18.000	$2,7 \cdot 10^{-19}$ (*)	138,91
598	1.800	$1,1 \cdot 10^{-18}$	88,99
600	3.600	$1,1 \cdot 10^{-18}$	125,86
613	192	$3,1 \cdot 10^{-18}$	48,79
623	72	$1,1 \cdot 10^{-17}$ (*)	59,87
640	72	$6,3 \cdot 10^{-17}$ (*)	140,06
714	60	$1,8 \cdot 10^{-13}$	6572,67
738	50	$4,5 \cdot 10^{-13}$	9486,83
746	50	$(2,2 \cdot 10^{-13})$	$(6633,25)$
757	100	$2,0 \cdot 10^{-12}$	28284,27
759	50	$(6,4 \cdot 10^{-13})$	$(11313,71)$
804	110	$6,7 \cdot 10^{-12}$	54295,49

Tabelle 5-2: ^{57}Co -Diffusionsdaten in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$. (*) [Bartsch et al. (2006)].

Die in Klammern gegebenen Werte werden nicht zur weiteren Auswertung herangezogen, da die zugehörigen Proben während des Experimentes kristallisierten.

5.2 Ergebnisse der ^{103}Pd - und ^{51}Cr -Messungen in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

Mit dem ^{103}Pd -/ ^{51}Cr -Tracer wurden Diffusionsmessungen in einem Temperaturbereich von 593 K bis 714 K gemacht. Dabei wurden Glühzeiten von 60 s bis 120 min eingehalten. Die Schichtenteilung der Proben wurde in Abhängigkeit von der erwarteten Eindringtiefe mittels Sputtern oder Schleifen gemacht. Gemessen wurde die Aktivität der einzelnen Probenschichten sowohl mit dem Ge40-Detektor als auch mit dem LSC.

Bei den Messungen mittels LSC konnten zweigeteilte Diffusionsprofile ermittelt werden, wie es exemplarisch in Abbildung 5-5 dargestellt ist.

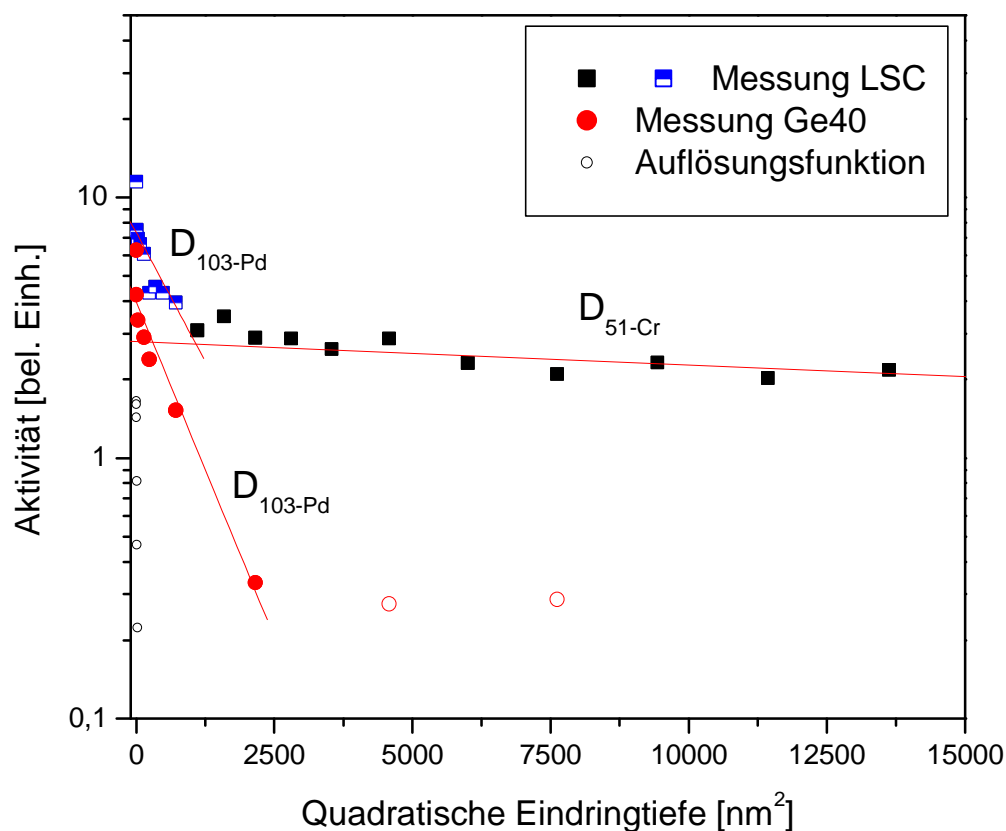


Abbildung 5-5: Vergleichende Darstellung von Messungen mit dem Ge40-Detektor und dem LSC.

Dargestellt sind die Eindringprofile einer bei 650 K für 60 s geglähten Probe. Die rechteckigen Symbole repräsentieren die Ergebnisse der LSC-Messung, die runden Symbole stellen die Messung mittels Germaniumdetektor dar.

Durch die zusätzlichen Messungen der gleichen Einzelschichten im Ge40-Detektor konnte ein weiteres, ebenfalls in Abbildung 5-5 aufgeführtes, Profil gemessen werden. Durch die hohe Energieauflösung des genutzten Germanium-Detektors konnte dieses Profil dann eindeutig dem ^{103}Pd -Tracer zugeordnet werden. Wie Abbildung 5-5 zu entnehmen ist, ist dieses ^{103}Pd -Profil im Rahmen des Fehlers identisch zu der vorderen, steilen Flanke des Profils, welches

mit dem LSC gemessen wurde. Auf diese Weise könnten die steileren Teilprofile aller LSC-Messungen dem Palladiumtracer zugeordnet werden.

Wie schon in Kapitel 4.1.2 erwähnt, enthielt der ^{103}Pd -Tracer auch kleine Mengen anderer radioaktiver Isotope. Bei den mit dem LSC gemessenen Eindringprofilen beruht der zweite flachere Teil auf diesen zusätzlichen Isotopen und konnte eindeutig als ^{51}Cr identifiziert werden. Hierzu wurden die Schichten einer Probe über einen längeren Zeitraum mehrere Male mit dem LSC gemessen. Die Messungen wurden dann mit der Halbwertszeit des ^{51}Cr -Isotops von 27,70 Tagen korrigiert (siehe dazu Abbildung 5-6). Im Rahmen des anzunehmenden Fehlers stimmen die Aktivitäten der Messungen überein.

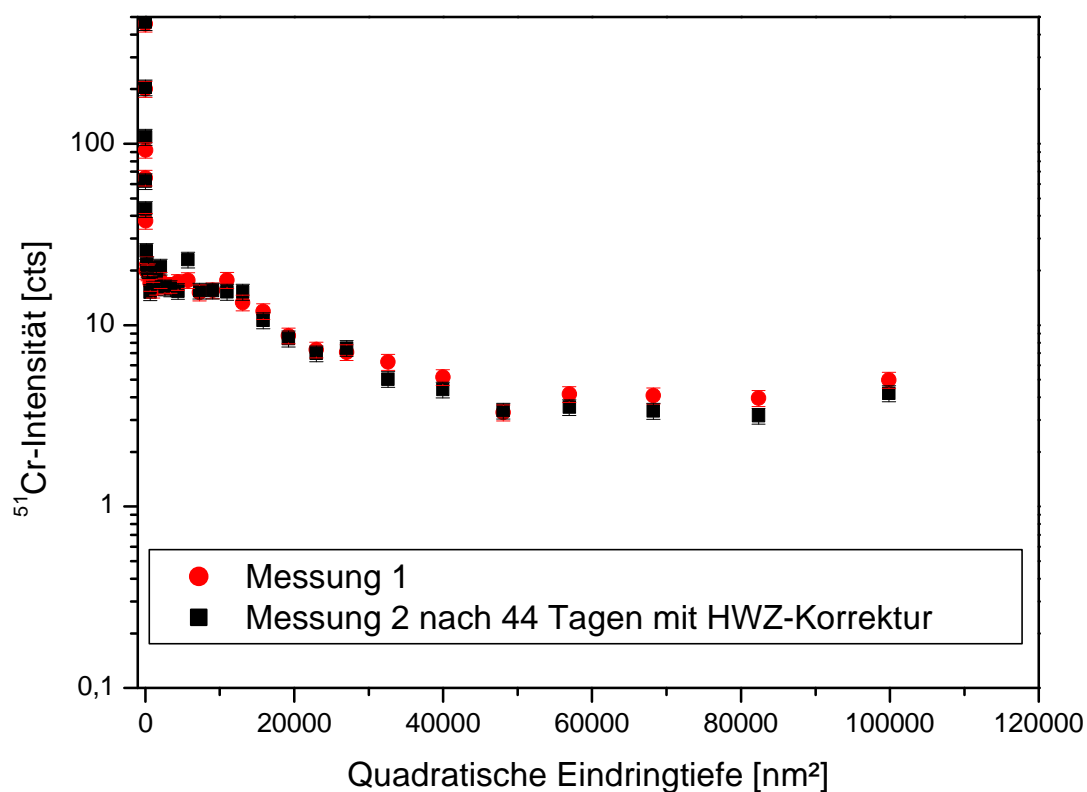


Abbildung 5-6: Vergleichende Darstellung zweier LSC-Messungen der gleichen Probe nach unterschiedlicher Lagerzeit.

Die roten Kreise repräsentieren die direkt nach der Schichtenteilung vorgenommene Messung. Die schwarzen Rechtecke stellen eine nach 44 Tagen gemachte Messung dar, die mit der Halbwertszeit von ^{51}Cr korrigiert wurde.

Es war auf diese Weise möglich, simultan die Diffusion von Palladium und Chrom während eines Diffusionsexperimentes zu messen.

In den folgenden Abbildungen sind entsprechend des Verfahrens der Schichtenteilung und angewandten Messmethode zur Quantifizierung der Aktivitäten die einzelnen Eindringprofile für die ^{103}Pd - und ^{51}Cr -Tracer dargestellt. Zunächst werden hier die mit dem Ge40-Detektor

gemessenen Eindringprofile gezeigt und sich daraus ergebenden Diffusionskoeffizienten und mittleren Eindringtiefen für ^{103}Pd tabellarisch aufgeführt.

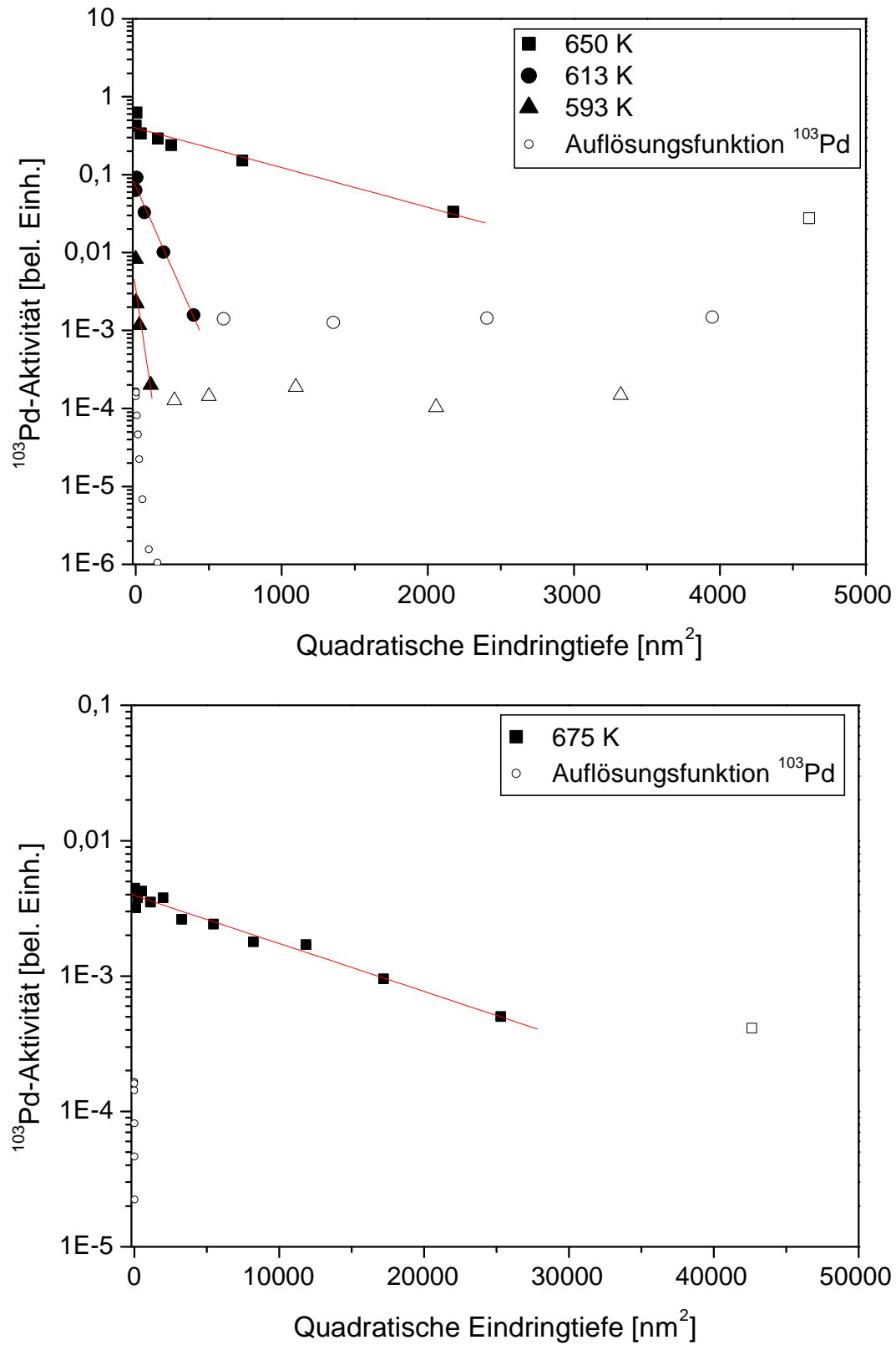


Abbildung 5-7: ^{103}Pd -Eindringprofile in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ im Temperaturbereich von 593 K bis 675 K.

Die Schichtenteilung wurde mittels Ionenzerstäubung durchgeführt. Die Bestimmung der Aktivität erfolgte mit dem Ge-Detektor. Die Profile wurden z. T. zur besseren Darstellung längs der Y-Achse verschoben.

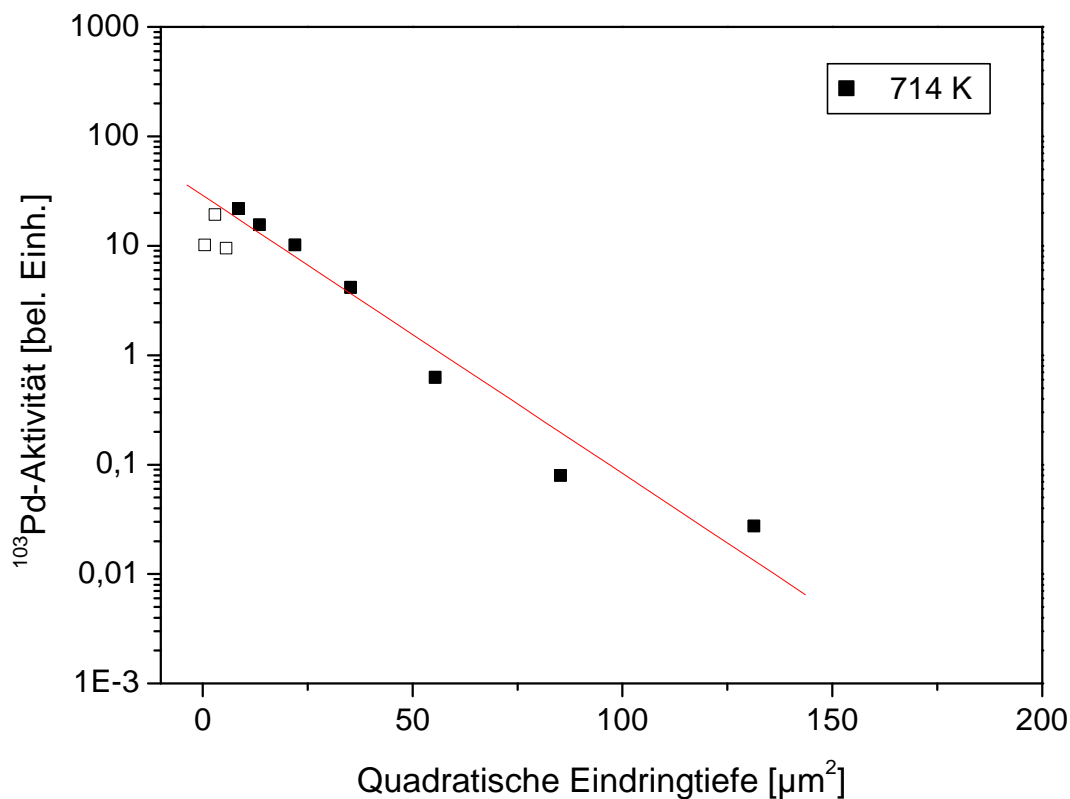


Abbildung 5-8: ^{103}Pd -Eindringprofil in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 714 \text{ K}$.

Die Schichtenteilung wurde mittels Präzisionsschleifen durchgeführt. Die Bestimmung der Aktivität erfolgte mit dem Ge-Detektor.

Unter zur Hilfenahme der Dünnschichtlösung entsprechend Gleichung 2-8 wurden aus den mit dem Ge-Detektor gemessenen Eindringprofilen die Diffusionskoeffizienten für ^{103}Pd bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind diese Diffusivitäten aufgeführt. Bei den mit (*) markierten Proben konnte aus experimentellen Gründen nicht auf Messungen des Ge-Detektors zurückgegriffen werden, und die Eindringprofile wurden ausschließlich mit dem LSC gemessen. Daher sind die entsprechenden Diffusivitäten anhand der LSC- Eindringprofilen (siehe Abbildung 5-10 und Abbildung 5-12) berechnet worden.

Temperatur T [K]	Zeit t [s]	Diffusionskoeffizient D [m ² /s]	$\bar{x} = 2\sqrt{Dt}$ [nm]
593	7.200	$1,21 \cdot 10^{-21}$	5,90
598	3.600	$3,62 \cdot 10^{-21}$ (*)	6,91
613	180	$1,43 \cdot 10^{-19}$	10,15
623	60	$2,42 \cdot 10^{-19}$ (*)	7,92
650	60	$3,55 \cdot 10^{-18}$	29,19
675	60	$6,38 \cdot 10^{-17}$	123,74
714	70	$6,09 \cdot 10^{-14}$	4129,41

Tabelle 5-3: ¹⁰³Pd-Diffusionsdaten in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀. Die mit (*) markierten Werte würden über LSC-Messungen bestimmt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Flüssigszintillationszähler gemessenen Eindringprofile, wobei zur besseren Darstellung nur jeweils ein Profil pro Plot aufgeführt und durch eine Ausschnittsvergrößerung ergänzt wird. Anhand dieser Profile konnte simultan zur Pd-Diffusion auch die Cr-Diffusion in der jeweiligen Probe bestimmt werden.

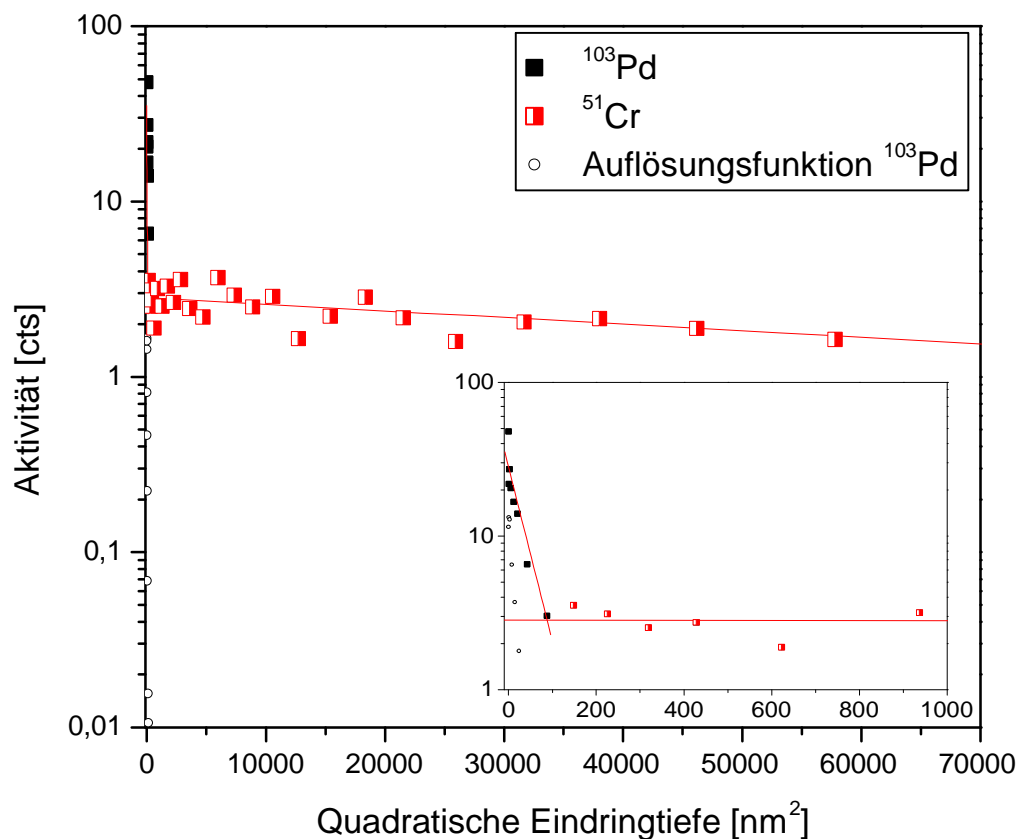
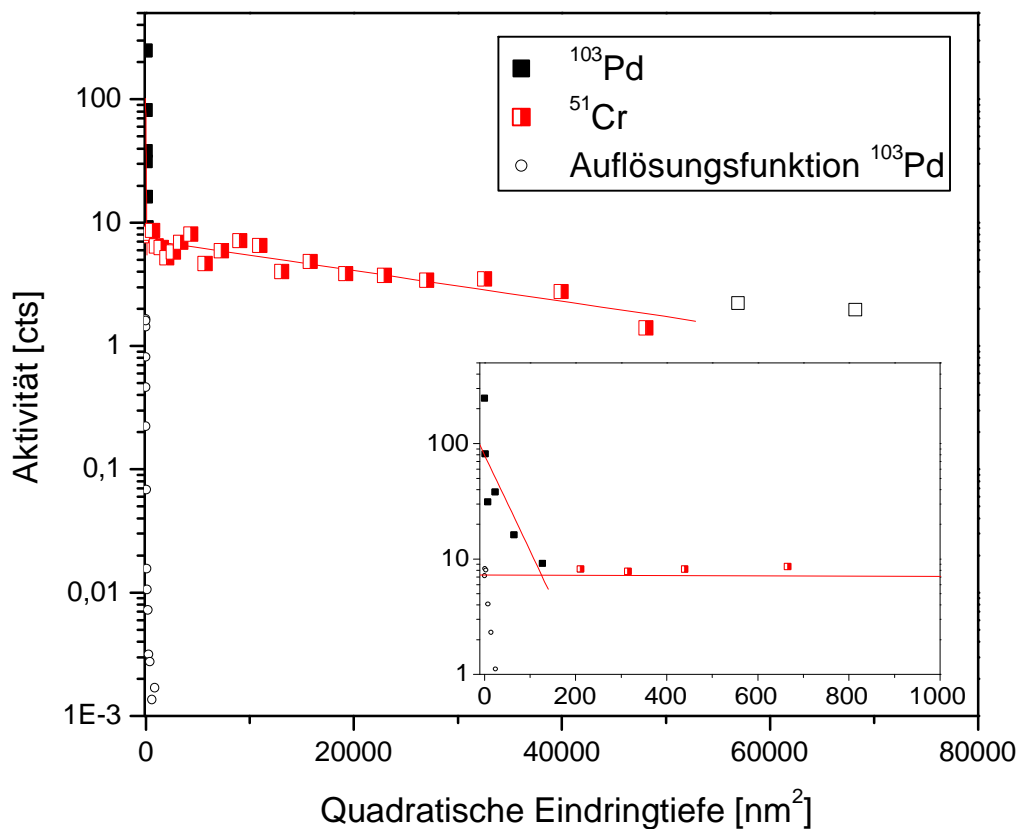
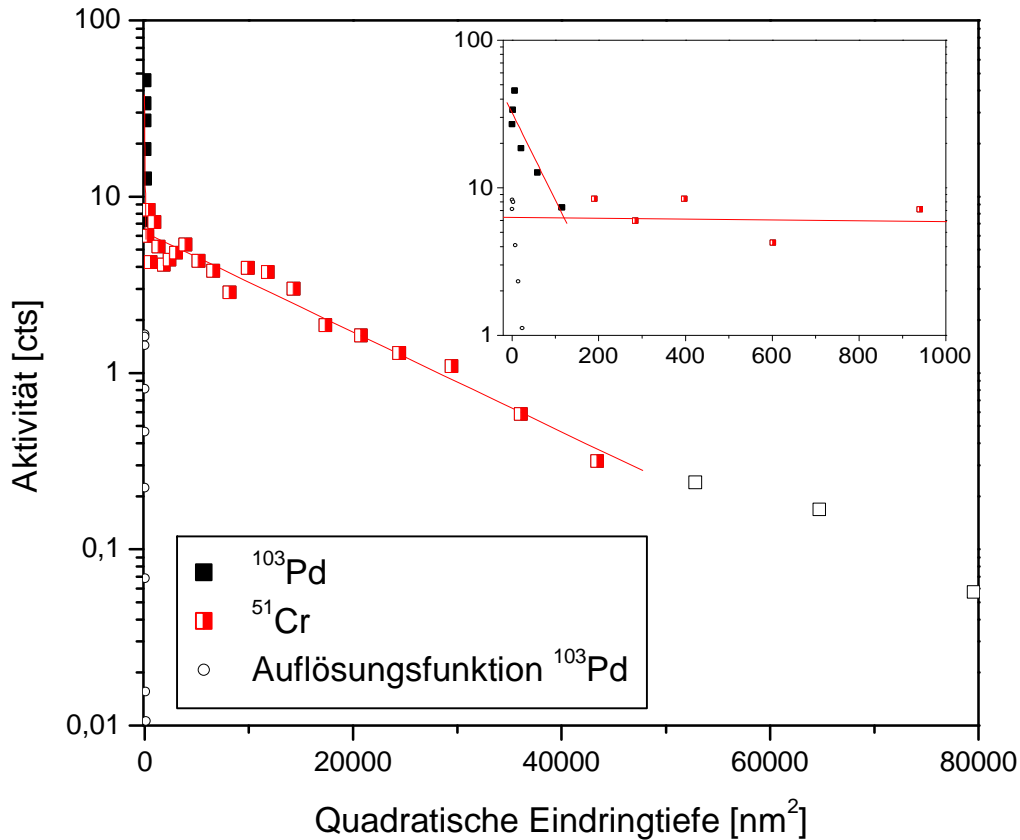
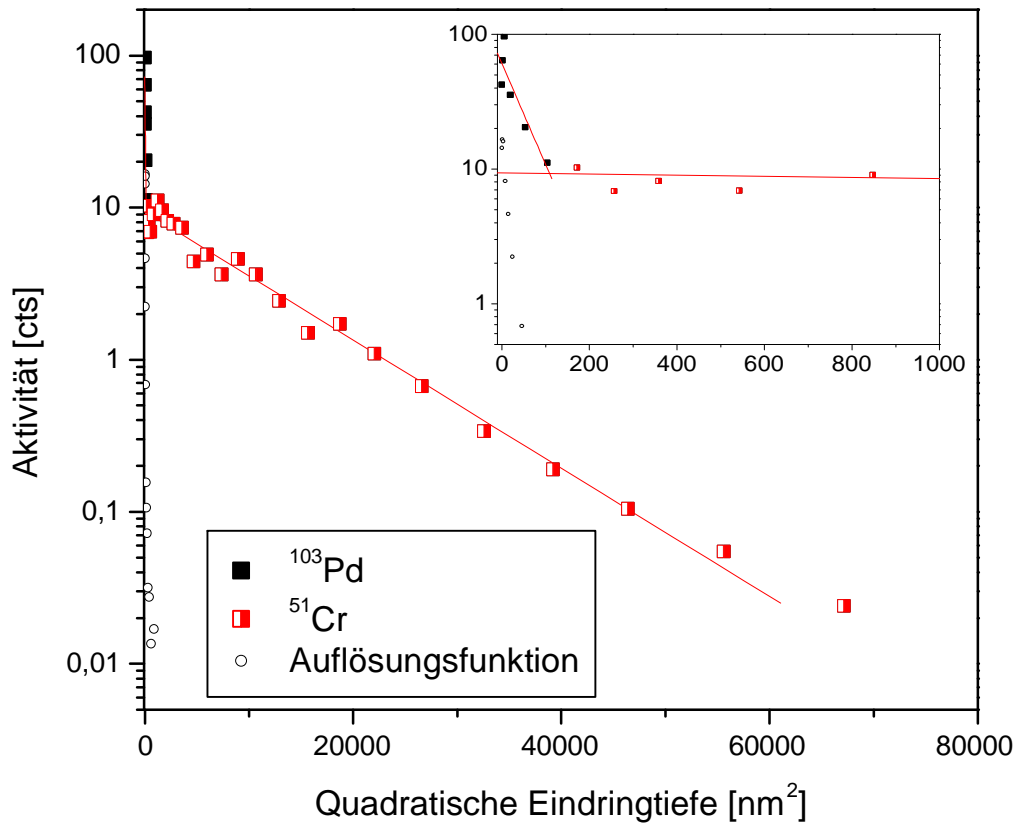
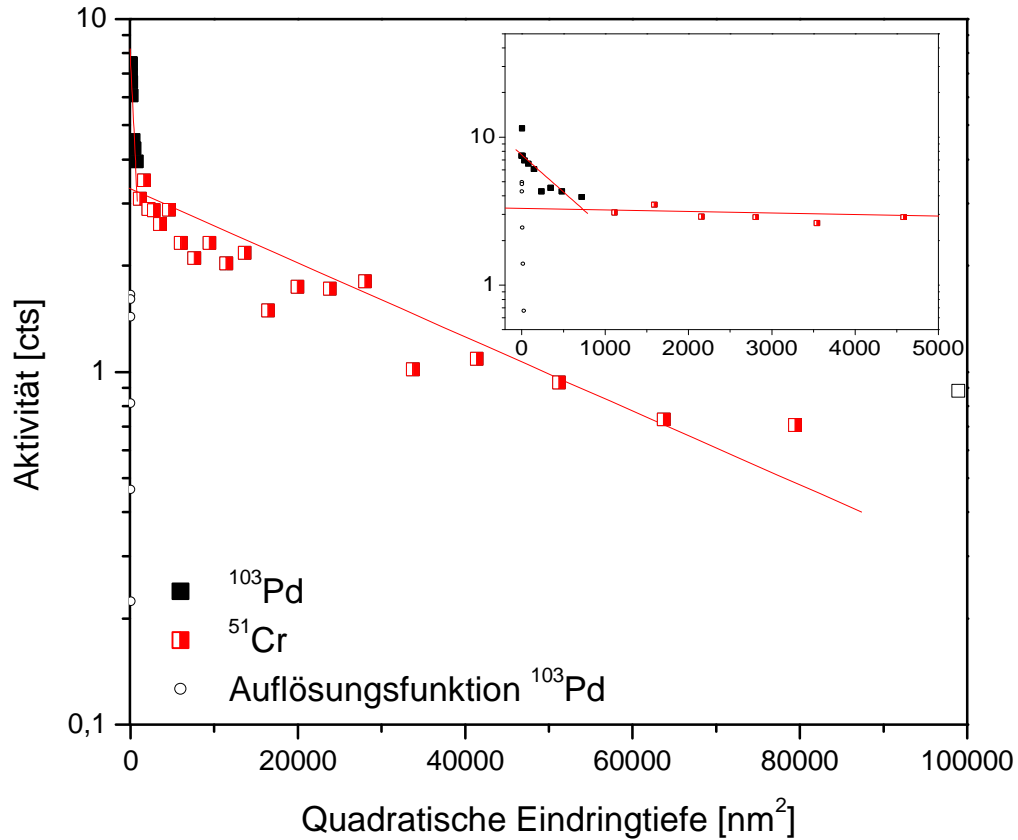


Abbildung 5-9: ⁵¹Cr- und ¹⁰³Pd-Eindringprofile Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀ für T = 593 K.

Abbildung 5-10: ^{51}Cr - und ^{103}Pd -Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 598\text{ K}$.Abbildung 5-11: ^{51}Cr - und ^{103}Pd -Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 613\text{ K}$.

Abbildung 5-12: ^{51}Cr - und ^{103}Pd -Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 623\text{ K}$.Abbildung 5-13: ^{51}Cr - und ^{103}Pd -Eindringprofile $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ für $T = 650\text{ K}$.

Anhand der oben dargestellten Eindringprofile ließen sich die entsprechenden Diffusionskoeffizienten für ^{51}Cr berechnen. Die folgende Tabelle weißt die so bestimmten Diffusivitäten und die dazugehörigen mittleren Eindringtiefen auf.

Temperatur T [K]	Zeit t [s]	Diffusionskoeffizient D [m ² /s]	$\bar{x} = 2\sqrt{Dt}$ [nm]
593	7.200	$3,42 \cdot 10^{-18}$	313,84
598	3.600	$2,28 \cdot 10^{-18}$	181,20
613	180	$2,13 \cdot 10^{-17}$	123,84
623	60	$4,29 \cdot 10^{-17}$	101,47
650	60	$2,02 \cdot 10^{-16}$	220,18

Tabelle 5-4: ^{51}Cr -Diffusionsdaten in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$.

5.3 Ergebnisse der ^{95}Zr -Messungen in $\text{Zr}_{46,25}\text{Ti}_{8,25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,5}\text{Be}_{27,5}$

In $\text{Zr}_{46,25}\text{Ti}_{8,25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,5}\text{Be}_{27,5}$ wurden mit dem ^{95}Zr -Tracer Diffusionsmessungen in einem Temperaturbereich von 1065 K bis 1098 K vorgenommen. Die einzelnen Proben wurden hierzu für ca. 60 s bis 850 s ausgelagert. Die Schichtenteilung bei allen Proben erfolgte durch Präzisionsschleifen, und die Aktivität der einzelnen Schichten wurde mittels eines NaJ-Detektors bestimmt.

Im Folgenden sind die einzelnen Eindringprofile aufgeführt, anhand derer wie in Kapitel 4.6 die einzelnen Diffusionskoeffizienten bestimmt wurden.

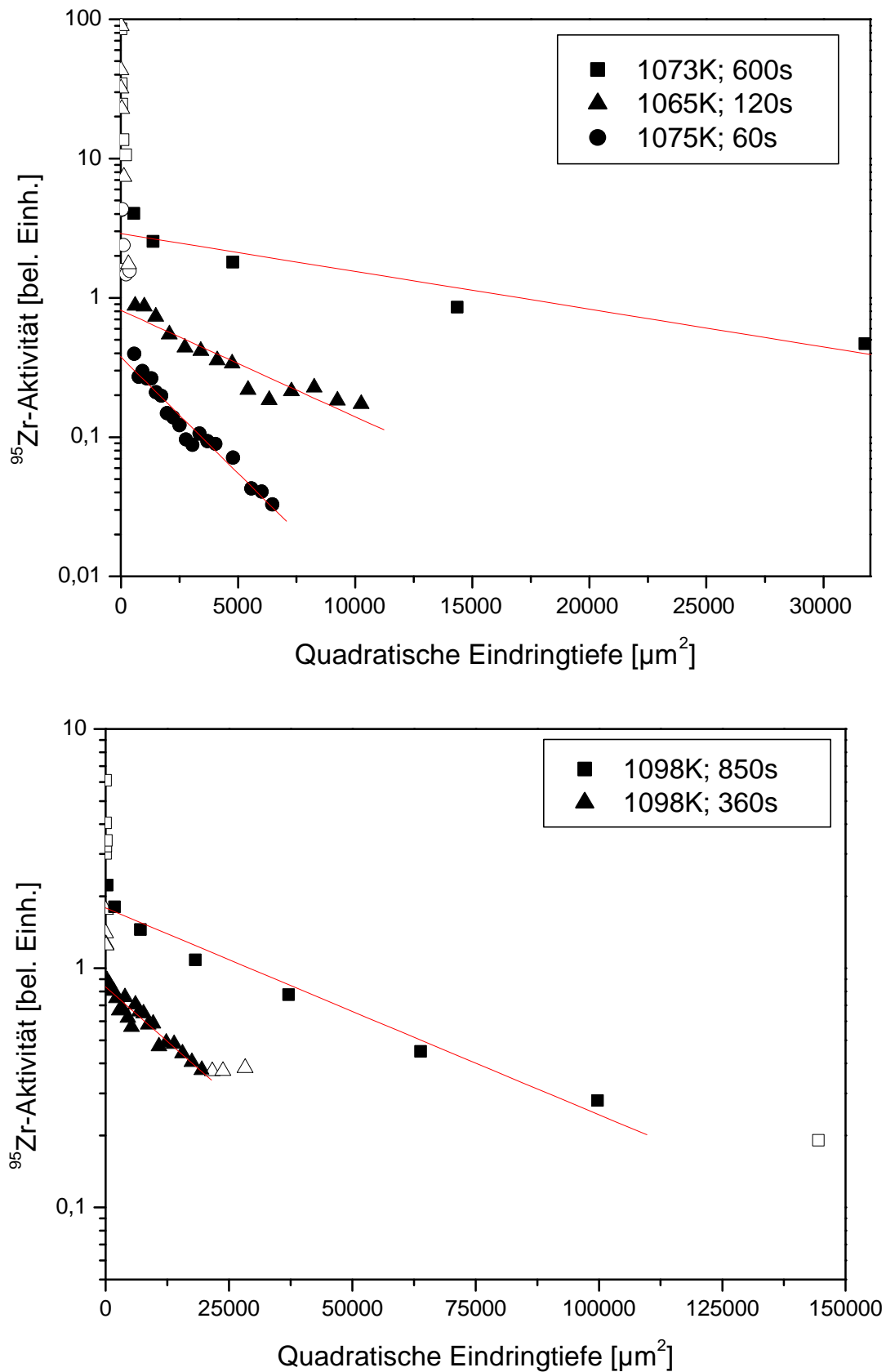


Abbildung 5-14: ^{95}Zr -Eindringprofile in $\text{Zr}_{46,25}\text{Ti}_{8,25}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7,5}\text{Be}_{27,5}$ im Temperaturbereich von 1065 K - 1098 K. Die Schichtenteilung wurde mittels Präzisionsschleifen durchgeführt. Die Bestimmung der Aktivität erfolgte mit dem NaJ-Detektor. Die Profile wurden z. T. zur besseren Darstellung längs der Y-Achse verschoben.

Anhand dieser Eindringprofile konnten die in der folgenden Tabelle aufgeführten Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Temperatur T [K]	Zeit t [s]	Diffusionskoeffizient D [m ² /s]	$\bar{x} = 2\sqrt{Dt}$ [μm]
1065	120	$8.36 \cdot 10^{-12}$	63,35
1073	600	$8.85 \cdot 10^{-12}$	145,74
1075	60	$1.08 \cdot 10^{-11}$	50,91
1098	360	$1.66 \cdot 10^{-11}$	154,61
1098	850	$1.79 \cdot 10^{-11}$	246,70

Tabelle 5-5: ⁹⁵Zr-Diffusionsdaten in Zr_{46,25}Ti_{8,25}Ni₁₀Cu_{7,5}Be_{27,5}.

6 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Diffusionsmessungen diskutiert werden. Dabei wird getrennt auf die glasbildenden Metalllegierungen $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und dann auf $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ eingegangen.

Für die Palladium-Legierung können erstmals die Diffusivitäten aller Legierungselemente über den gesamten Bereich der unterkühlten Schmelze bis in die Gleichgewichtsschmelze betrachtet werden. Diese Daten werden in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Diffusion diskutiert, mit den vorliegenden Literaturwerten verglichen und in Zusammenhang mit der Modenkopplungstheorie betrachtet. Zudem wird ein Vergleich der Diffusion mit der Viskosität in Bezug auf die Stokes-Einstein-Beziehung angestellt.

In der Zirkonium-Legierung liegen ^{95}Zr -Diffusionsdaten für den Bereich der Schmelze vor, die mit Messungen aus QNS-Experimenten und Viskositätsdaten verglichen und ebenfalls in Bezug auf die Modenkopplungstheorie und Stokes-Einstein-Beziehung diskutiert werden.

Es zeigten sich deutliche Unterschiede in beiden untersuchten Systemen. So konnte in der Zr-Legierung eine Entkopplung verschiedener Diffusivitäten auch oberhalb der Schmelztemperatur beobachtet werden, wohingegen in der Pd-Legierung alle Diffusivitäten gleich waren. Die Erkenntnisse aus den Messungen in beiden Legierungen sollen abschließend in diesem Kapitel zusammengeführt und ihre allgemeine Bedeutung für die Diffusion und Viskosität in glasbildenden Metalllegierungen betrachtet werden.

6.1 Untersuchungen in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

6.1.1 Diffusion in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$

Die mittels der Dünnschichtlösung (Gleichung 2-8) aus den Eindringprofilen berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 6-1 in einem Arrheniusauftrag dargestellt. Darüber hinaus sind auch weitere in dieser Arbeitsgruppe gemessenen Diffusivitäten von ^{32}P und ^{57}Co [Bartsch et al. (2006)], [Zöllmer et al. (2003)] aufgeführt. Für die dargestellten Daten wird entsprechend der Überlegungen in Kapitel 5 und [Bartsch et al. (2006)] ein absoluter Fehler von 30% abgeschätzt. Der relative Fehler bei zwei simultan gemessenen $^{32}\text{P}/^{57}\text{Co}$ -Diffusionskoeffizienten beträgt dahingegen nur 3%. Diese Fehlerbetrachtung gilt ebenfalls für die in dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsmessungen mit dem Pd/Cr-Tracer.

Durch die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten ist es erstmals möglich, die Diffusion aller Legierungselemente des untersuchten metallischen Massivglases über einen weiten Temperaturbereich von der tief unterkühlten Schmelze bis in die Gleichgewichtsschmelze zu betrachten.

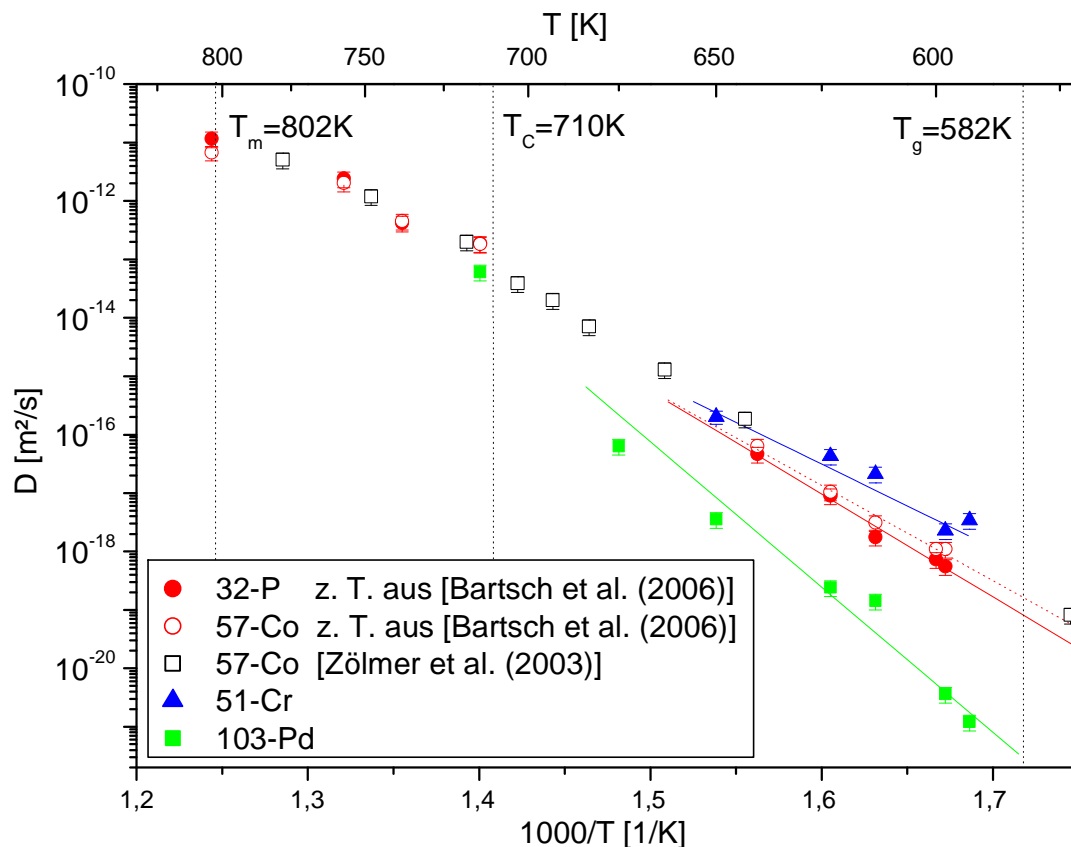


Abbildung 6-1: Diffusivitäten von ^{32}P , ^{57}Co , ^{51}Cr und ^{103}Pd in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ im Arrheniusauftrag.

Der angegebene absolute Fehler liegt bei 30%. Der relative Fehler von 3% ist kleiner als die Symbolgröße. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , die kritische Temperatur T_c (nach MCT) und die kalorische Glastemperatur T_g (20 K/min Heizrate) angegeben. Die ^{32}P - und ^{57}Co -Messungen (rote Symbole) für $T < 650$ K sind [Bartsch et al. (2006)] entnommen. Die mit den offenen Rechtecken dargestellten ^{57}Co -Daten stammen aus [Zöllmer et al. (2003)].

Ein direkter Vergleich zwischen den in dieser Arbeit gemessenen Daten für die Co-Diffusion und den in [Zöllmer et al. (2003)] gezeigten Diffusionskoeffizienten zeigt im Bereich der unterkühlten Schmelze eine Abweichungen um den Faktor zwei. Diese Differenz zwischen den Diffusivitäten lässt sich, wie schon in [Bartsch et al. (2006)] dargestellt, auf kleine Unterschiede in der Zusammensetzung der hier verwandten Probenchargen zurückführen, die besonders nah der eutektischen Zusammensetzung großen Einfluss haben kann. Diese Abweichung zwischen den Co-Diffusionskoeffizienten hat allerdings keinen Einfluss auf die Aussagekraft der Ergebnisse der Diffusionsmessungen, da die hier beobachteten Effekte mehrere

Größenordnungen ausmachen. Die in dieser Arbeit und die in [Bartsch et al. (2006)] veröffentlichten Daten sind alle direkt miteinander vergleichbar, da hier ausschließlich die gleiche Probencharge genutzt wurde.

Die gemessenen Diffusivitäten für ^{32}P sind in der unterkühlten Schmelze um ca. 15% kleiner als die simultan gemessenen Diffusionskoeffizienten von ^{57}Co . Ein direkter Vergleich ist hier möglich, da hier nur der relative Fehler von 3% zu beachten ist. Die Phosphor-Diffusion ist in der unterkühlten Schmelze somit langsamer als die Diffusion von Kobalt. Die Diffusionskoeffizienten für ^{51}Cr liegen, mit abnehmender Temperatur, um den Faktor zwei bis sechs über denen von Kobalt, so dass sich die Diffusion von Chrom langsamer vollzieht als die von Kobalt. Die Diffusion aller genannten Legierungselemente bewegt sich aber, bei jeweils gleicher Temperatur, etwa in einer Größenordnung.

Deutlicher fällt hingegen die Differenz der Pd-Diffusionskoeffizienten zu den Co-Daten aus. Hier beträgt der Unterschied bei ca. 600 K etwa zweieinhalb Größenordnungen und nimmt mit steigender Temperatur ab, hat aber bei 650 K noch immer einen Wert von anderthalb Größenordnungen. Die Palladium-Diffusion vollzieht sich also deutlich langsamer als alle anderen beteiligten Legierungselemente. Erst im Bereich der kritischen Temperatur T_C nähern sich die Diffusivitäten der verschiedenen Legierungselemente an. Auf diese Entkopplung der Diffusivitäten der einzelnen Legierungselemente wird im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit der Viskosität weiter eingegangen.

In Abbildung 6-2 werden die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten weiteren Daten anderer Messverfahren (wie quasielastischen Neutronenstreuexperimenten (QNS) und der Kapillartechnik) und Legierungen in leicht anderer Zusammensetzung gegenübergestellt ($\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Pd}_{42}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$).

Im Bereich der Gleichgewichtsschmelze zeigt sich eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeitsgruppe mittels der Radiotracer-technik gemessenen Diffusivitäten und denen, die durch quasielastische Neutronenstreuung und die Kapillartechnik bestimmt wurden. Dies macht zwei Dinge deutlich. Zum einen zeigt die gute Übereinstimmung der Co-Diffusionsdaten zu den Ni- und Cu-Streudaten [Meyer (2002)], dass Kobalt als Ersatztracer zur Messung der Ni- und Cu-Diffusion in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ geeignet ist (siehe dazu auch [Knorr (1999)], [Ehmler (1999)]). Zum anderen weisen die in [Griesche et al. (2007)] veröffentlichten Daten und mittels der Kapillartechnik in einem Foton M2 Satelliten [Suzuki et al. (2005)] unter Niedriggravitation gemessen darauf hin, dass die in der Schmelze mit der Radiotracer-technik gemessene

nen Diffusionskoeffizienten nicht durch Konvektion beeinflusst sind.

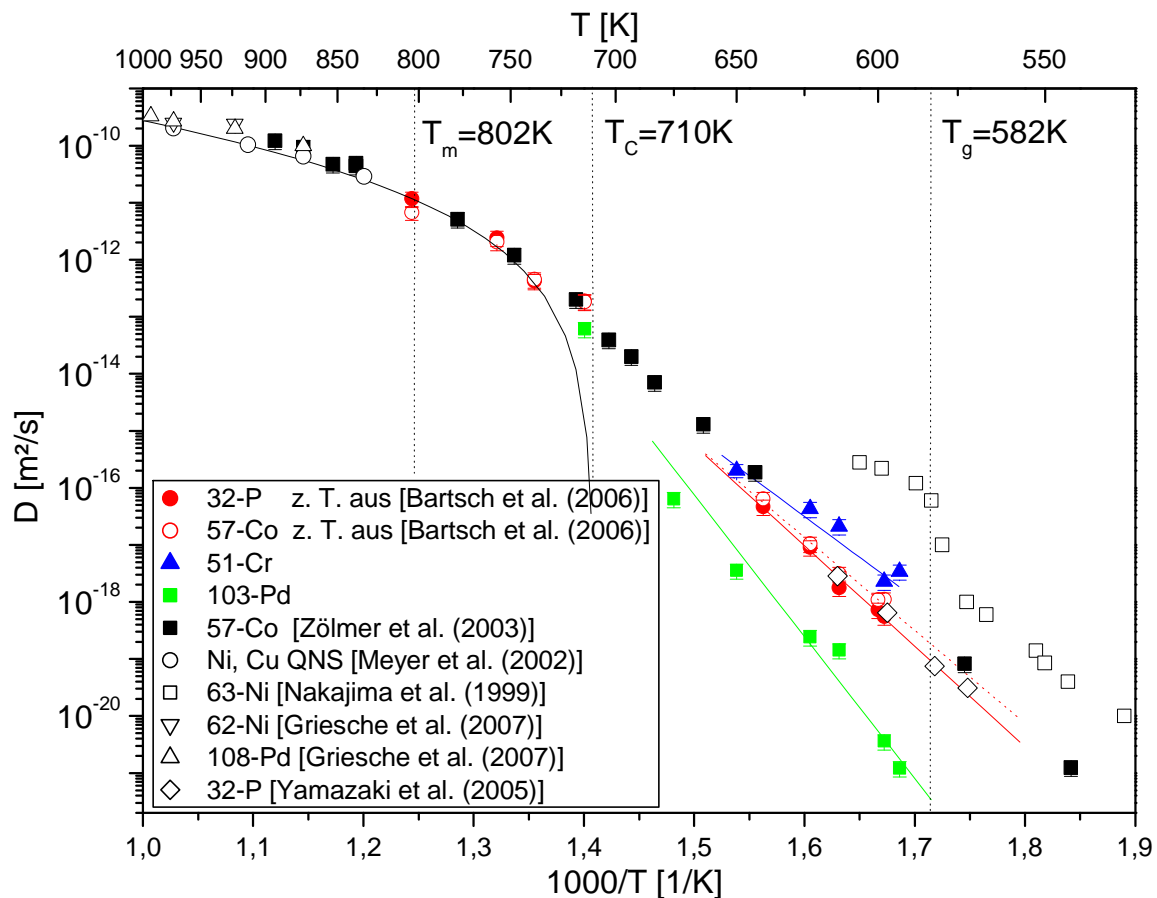


Abbildung 6-2: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten verschiedener Legierungselemente mit den Literaturwerten.

Die in dieser Arbeitsgruppe gemessenen Daten sind als ausgefüllte, farbige Symbole dargestellt. Der angegebene absolute Fehler liegt bei 30%. Der relative Fehler von 3% ist kleiner als die Symbolgröße. Alle offenen Symbole geben Diffusivitäten anderer Arbeitsgruppen wieder. Hierbei zeigen die offenen Kreise die mittels QNS gemessenen Daten für Ni und Cu, anhand derer auch nach Gleichung 2-14 eine Anpassung zur MCT vorgenommen wurde (schwarze Linie) [Meyer (2002)]. Die offenen Dreiecke geben die Ni- und Pd-Diffusion gemessen mit der Kapillartechnik wieder [Griesche et al. (2007)]. Die offenen Rauten stellen die P-Diffusion, übertragen aus [Yamazaki et al. (2005)], und die offenen Rechtecke entsprechend die Ni-Diffusion [Nakajima (1999)] dar. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , die kritische Temperatur T_c (nach MCT) und die kalorische Glastemperatur T_g (20 K/min Heizrate) gegeben.

In der tief unterkühlten Schmelze wurden von [Yamazaki et al. (2005)] ebenfalls Messungen der Phosphordiffusion gemacht. Diese stimmen gut mit den hier vorgestellten Diffusivitäten überein und weisen die gleiche Temperaturabhängigkeit der Diffusion auf wie die übrigen Legierungselemente. Die in [Nakajima et al. (1999)] veröffentlichten Diffusionskoeffizienten für Nickel weichen hingegen deutlich von allen übrigen in diesem Temperaturbereich gemachten Messungen ab. Neben dieser Abweichung der Diffusivitäten von ein bis anderthalb

Größenordnungen weisen diese zudem eine untypische Temperaturabhängigkeit auf, die nicht im Einklang mit dem erwarteten arrheniusartigem Verlauf steht. Analog zu [Zöllmer (2002)], [Bartsch et al. (2006)] oder [Griesche et al. (2007)] kann die Richtigkeit dieser Daten durchaus in Frage gestellt werden, zumal weder die Zeitabhängigkeit der Diffusionsprofile noch die Diffusionsprofile selbst von den Autoren angegeben wurde, so dass es schwierig ist, die Ergebnisse nachzuvollziehen.

Für alle gemessenen Tracer ist eine deutliche Abnahme der Diffusivitäten mit sinkender Temperatur und ein arrheniusartiger Verlauf im Bereich der unterkühlten Schmelze zu erkennen. Dieser lineare Verlauf der Diffusion lässt sich mit Gleichung 2-10 anpassen, und somit kann die effektive Aktivierungsenthalpie Q_{eff} der einzelnen Diffusoren in der unterkühlten Schmelze bestimmt werden. Die so bestimmten Aktivierungsenthalpien sind in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Element	Effektive Aktivierungsenthalpie Q_{eff} [eV]
P	3,5 ($\pm 0,3$)
Cr	2,8 ($\pm 0,3$)
Co	3,2 ($\pm 0,2$)
Pd	4,4 ($\pm 0,4$)
Co (*)	3,3 ($\pm 0,1$)

Tabelle 6-1: Effektive Aktivierungsenthalpien der angegebenen Diffusoren in $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$.

Der angegebene Fehler resultiert aus der Unsicherheit in der Gradenanpassung nach Gleichung 2-10. Der mit (*) markierte Wert stammt aus [Zöllmer (2002)].

Hier zeigt sich, dass die in dieser Arbeit gemessene effektive Aktivierungsenthalpie für Kobalt im Rahmen des Fehlers gleich zu dem Literaturwert ist. Auch die anderen Aktivierungsenthalpien liegen in der gleichen Größenordnung, wobei für die Diffusion von Palladium im Mittel eine um etwa 1,3-fach höhere Energie aufgebracht werden muss, als für die anderen Diffusoren. Dies geht einher mit der Beobachtung der deutlich größeren Temperaturabhängigkeit der Pd-Diffusion in der untersuchten Legierung.

Neben der Angleichung des arrheniusartigen Diffusionsverhaltens in der unterkühlten Schmelze wurde an die Daten der Phosphor-Diffusion im Bereich oberhalb T_C eine Anpassung analog zur Modenkopplungstheorie nach Gleichung 2-14 vorgenommen. Dies ist in Abbildung 6-3 dargestellt.

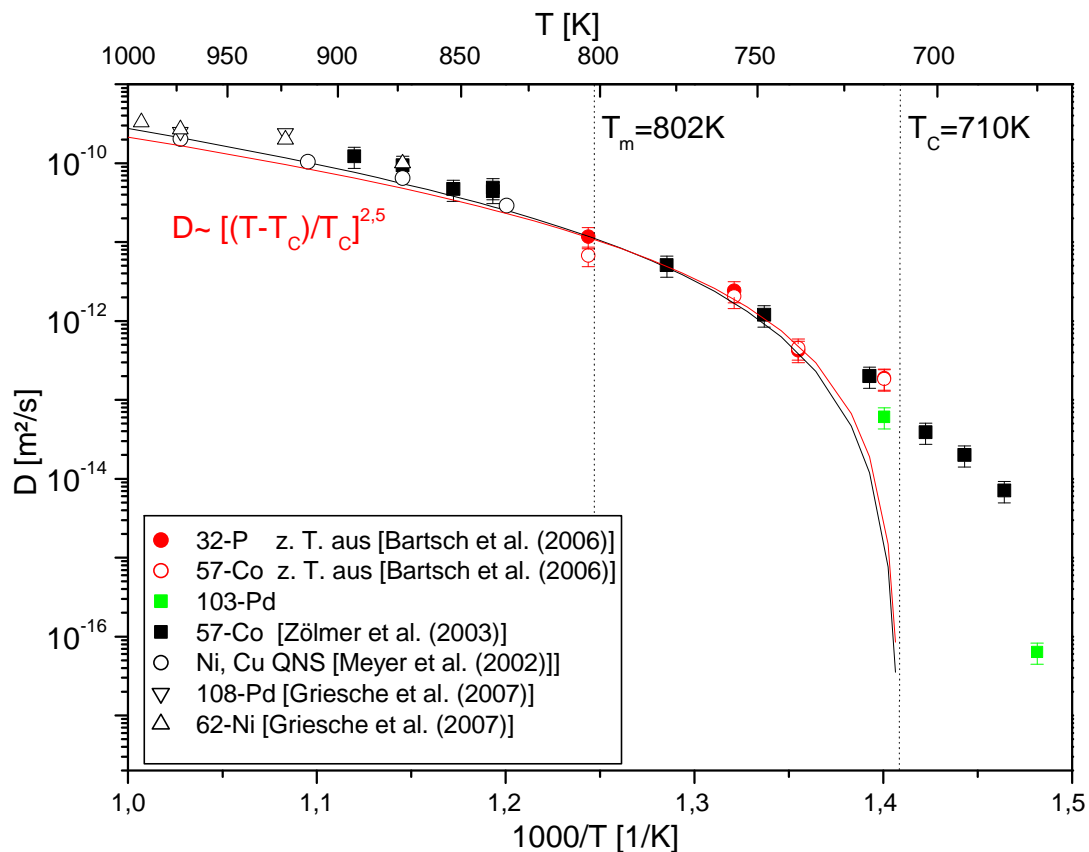


Abbildung 6-3: Anpassung der MCT an die ^{32}P -Diffusion in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ nach Gleichung 2-14.

Als Parameter für die Anpassung (rote Linie) wurden hier $T_C = 710 (\pm 10)$ K und $\gamma = 2,5 (\pm 0,2)$ ermittelt. Zusätzlich ist die Anpassung nach [Meyer (2002)] gegeben (schwarze Linie). Der angegebene absolute Fehler der Diffusivitäten liegt bei 30%. Der relative Fehler von 3% ist kleiner als die Symbolgröße. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m und die kritische Temperatur T_C (nach MCT) gegeben.

Die in [Meyer (2002)] angegebenen Parameter für die Ni- und Cu-Daten der quasielastischen Neutronenstreuexperimente ($T_C = 710$ K; $\gamma = 2,7$) ließen sich für die Diffusion des ^{32}P -Tracers bestätigen. Die hier durch Anpassung mittels der MCT erhaltenen Werte liegen bei $T_C = 710 (\pm 10)$ K und $\gamma = 2,5 (\pm 0,2)$ und sind damit im Rahmen des Fehlers identisch zu den Literaturwerten. Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, dass sich die Diffusion aller Legierungselemente im Bereich der Gleichgewichtsschmelze mit gleicher Geschwindigkeit vollzieht.

6.1.2 Zusammenhänge zwischen Diffusion und Viskosität

Wie schon in Kapitel 2.3.2 beschrieben, können Diffusionsdaten mittels der Stokes-Einstein-Relation in entsprechende Viskositäten umgerechnet werden. Dies wurde für die in dieser Arbeit in der $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung gemessenen Diffusivitäten vorgenommen, um diese

berechneten Viskositäten weiteren, gemessenen Viskositätsdaten [Lu et al. (2002)], [Haumeser et al. (2002)] gegenüberzustellen. Der Einfachheit halber, und um Verwechslungen vorzubeugen, wird im Folgenden für aus Diffusionsdaten berechnete Viskositäten der Begriff Diffu-Viskosität und für gemessene Viskositätsdaten weiterhin der Begriff Viskosität gebraucht. Zur Umrechnung wurden jeweils die Atomradien der einzelnen Elemente benutzt, wie sie in Tabelle 6-2 angegeben sind [Brandes und Brook (1992)].

Element	Kovalenter Atomradius [pm]
P	106
Co	126
Cr	127
Pd	131

Tabelle 6-2: Kovalente Atomradien nach [Brandes und Brook (1992)] zur Bestimmung der Diffu-Viskosität mittels der Stokes-Einstein-Relation.

In Abbildung 6-4 sind die so erhaltenen Diffu-Viskositäten im Vergleich zu gemessenen Viskositätsdaten der $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ - und $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung aufgetragen. Die Viskositäten beider Legierungen unterscheiden sich im Rahmen der Fehlergrenzen kaum [Zöllmer (2002)] und können daher beide zur Diskussion herangezogen werden.

Im Bereich der Gleichgewichtsschmelze liegt eine gute Übereinstimmung der Diffu-Viskositäten aller Diffusoren mit der Viskosität vor. Mit abnehmender Temperatur unterhalb von T_m , im Bereich um die kritische Temperatur T_C , kommt es zu einer Entkopplung der Diffu-Viskositäten und der Viskositätsdaten. Der Unterschied zwischen Diffu-Viskosität und Viskosität liegt somit im Temperaturbereich von ca. 650 K bis 550 K bei etwa einer bis zu drei Größenordnungen.

Es zeigt sich, dass einzig die berechneten Diffu-Viskositäten von Palladium im Rahmen des Fehlers weiterhin zu den gemessenen Viskositätsdaten äquivalent sind. Dies stimmt mit der Annahme überein, dass sich die Diffusion der einzelnen Legierungselemente tendenziell abhängig vom Atomradius verhält, wobei mit zunehmendem Atomradius die Diffusionsgeschwindigkeit abnimmt. Die scheinbare Abweichung des Phosphors von dieser Tendenz kann damit erklärt werden, dass der Radius des Nichtmetalls Phosphor in der Legierung nicht eindeutig bestimmbar ist. Die Diffusion des größten und damit langsamsten Diffusors Palladium bestimmt allerdings eindeutig die Viskosität.

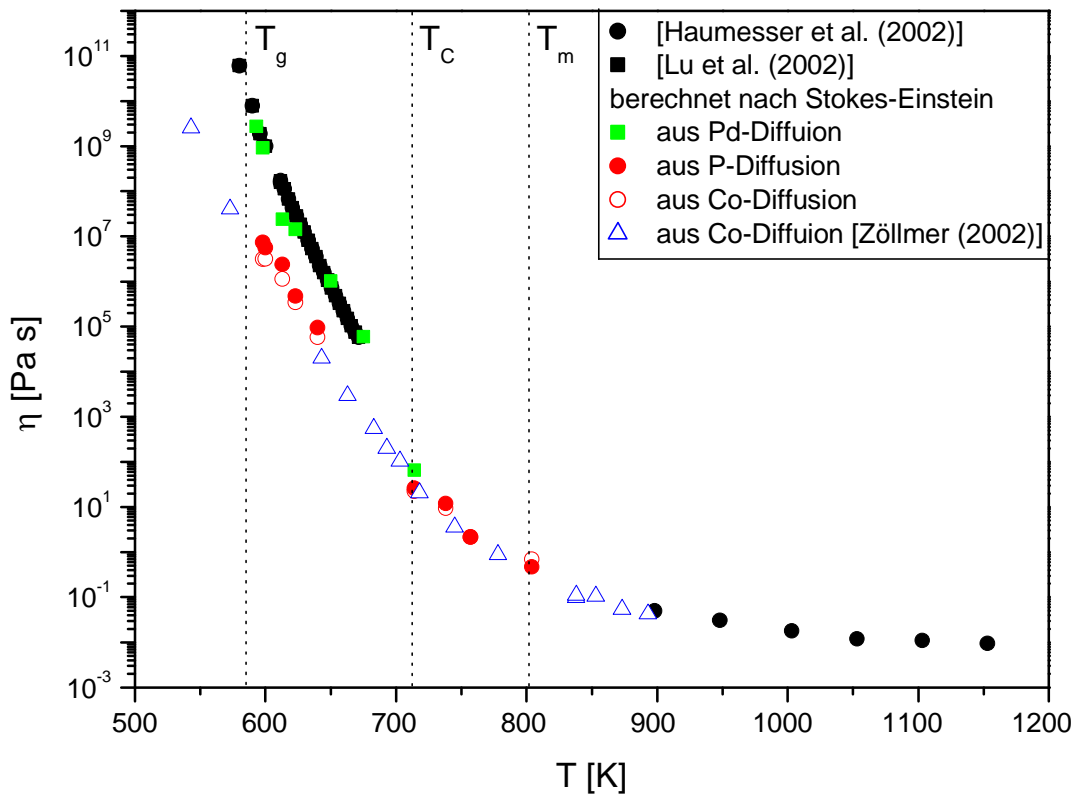


Abbildung 6-4: Vergleich der Diffu-Viskosität und Viskosität in Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀.

Mit den ausgefüllten, schwarzen Symbolen sind die gemessenen Viskosität [Hausmesser et al. (2002)], [Lu et al. (2002)] gegeben. Alle weiteren Symbole stellen Diffu-Viskositäten dar, die mittels der Stokes-Einstein-Gleichung aus Diffusivitäten berechnet wurden. Zur besseren Einordnung der Daten sind des Weiteren mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , die kritische Temperatur T_c (nach MCT) und die kalorische Glas-temperatur T_g (20 K/min Heizrate) gegeben.

Die Entkopplung von Viskosität und Diffusion findet auch in anderen glasbildenden Metalllegierungen (wie z. B. für $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$; siehe Kapitel 6.2) statt und scheint eine allgemeine Eigenschaft solcher Legierungen zu sein [Ediger (2000)]. Hier wird davon ausgegangen, dass in der unterkühlten Schmelze Bereiche von unterschiedlicher Dynamik parallel existieren können und kleinere Diffusoren diese besser nutzen können, was zu entsprechend höheren Diffusionskoeffizienten führt.

Der Grad der Entkopplung lässt sich für die einzelnen Diffusoren entsprechend der so genannten fraktionalen Viskosität

$$D(T) \propto \frac{const}{\eta(T)^\xi}$$

Gleichung 6-1

bestimmen [Heuberger et al. (1996)], [Bagchi et al. (2001)] (siehe Kapitel 2.3.2). Hierbei wird

der Exponent ξ als Kopplungsfaktor (engl. „coupling parameter“) bezeichnet [Rössler (1990)] und gibt den Grad der Entkopplung zwischen der Diffusivität der einzelnen Diffusoren und der Viskosität des Systems an. Der Entkopplungsfaktor ξ wurde für die in dieser Arbeit gemessenen Diffusivitäten der einzelnen Legierungselemente bestimmt, wie in Abbildung 6-5 dargestellt.

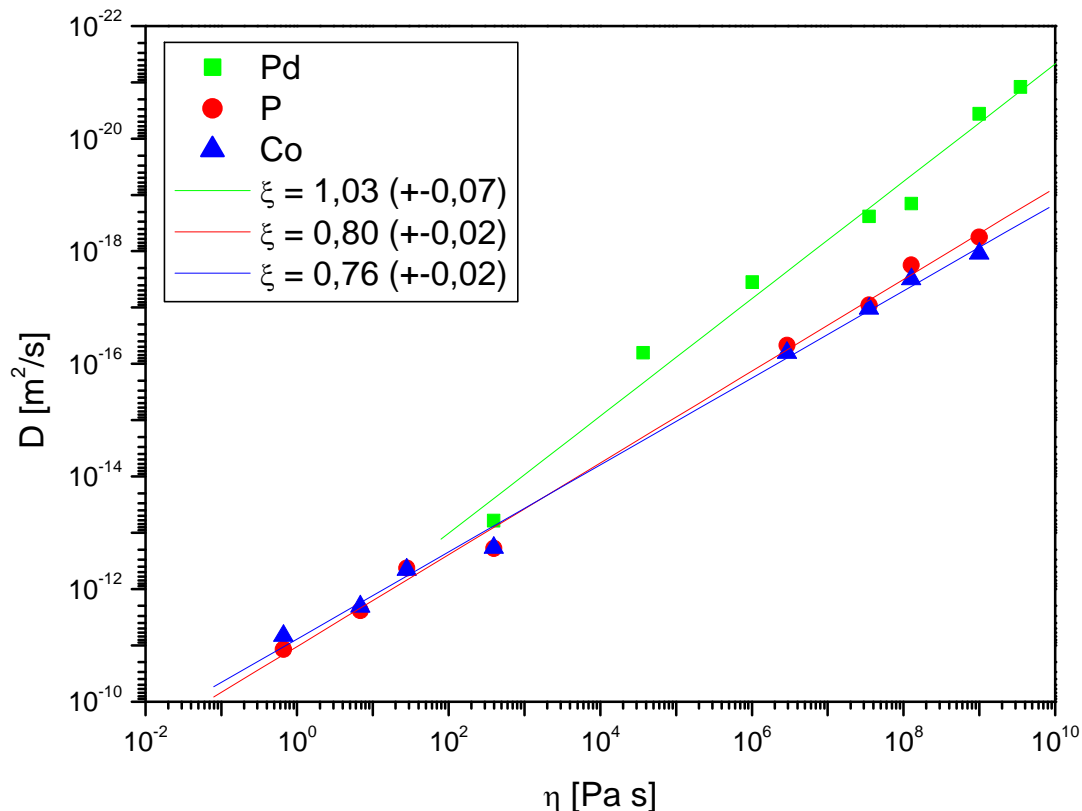


Abbildung 6-5: Doppeltlogarithmischer Auftrag der Diffusivitäten der einzelnen Legierungselemente gegen die Viskosität des Systems.

Hier bestätigt sich die schon in Abbildung 6-4 dargestellt Kopplung bzw. Entkopplung der einzelnen Diffusoren zur Gesamtviskosität. Für Phosphor und Kobalt wurden für den Entkopplungsfaktor ξ Werte von 0,80 ($\pm 0,02$) und entsprechend 0,76 ($\pm 0,02$) berechnet. Beide Legierungselemente weisen eine Entkopplung auf, wobei die Co-Diffusion geringfügig stärker entkoppelt ist als P-Diffusion. Für Palladium ist der Entkopplungsfaktor $\xi = 1,03$ ($\pm 0,07$). Für Gleichung 6-1 ergibt sich daher $D(T) \propto \text{const}/\eta(T)$ und damit eine inverse Proportionalität entsprechend der Stokes-Einstein-Relation, was wiederum den Schluss zulässt, dass die Pd-Diffusion die Viskosität des Systems im Bereich der unterkühlten Schmelze bestimmt.

6.1.3 Schlussfolgerungen

Zusammenfassend betrachtet zeigen die in dieser Arbeit gemessenen Diffusivitäten in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ eine deutliche Änderung in der Temperaturabhängigkeit um die kritische Temperatur T_C und geben so Hinweis auf einen Wechsel des Diffusionsmechanismus. Dies bestätigt das durch die Modenkopplungstheorie aufgestellte Szenario.

In der Gleichgewichtsschmelze vollzieht sich die Diffusion aller Legierungselemente gleich schnell und wird durch viskose Fließprozesse dominiert, die die ebenfalls existierenden thermisch aktivierten Sprungprozesse überlagern. Aufgrund der um etwa drei Größenordnungen geringen Viskosität in glasbildenden Metallschmelzen im Vergleich zu klassischen Metallschmelzen [Haumesser et al. (2002)] sind diese Fließprozesse allerdings nicht durch freie binäre Stöße, sondern durch eine eher kooperative Umlagerung geprägt.

Mit abnehmender Temperatur frieren die Fließprozesse langsam ein, und im Bereich der kritischen Temperatur T_C kommt es zu einem Wechsel des Diffusionsmechanismus, so dass sie in der unterkühlten Schmelze von thermisch aktivierten, kollektiven Sprungprozessen abgelöst werden. Dies zeigt sich in Abbildung 6-2 deutlich durch ein Abknicken der Diffusivitäten.

Sowohl im Bereich der unterkühlten Schmelze als auch im Glaszustand weist die Temperaturabhängigkeit der Diffusion ein klares Arrheniusartiges Verhalten auf, wobei sich allerdings die Aktivierungsenthalpien im Glaszustand und der unterkühlten Schmelze unterscheiden. An die gemessenen Diffusivitäten konnte ein Arrheniusverlauf angepasst und in Abhängigkeit vom steigenden Atomradius Aktivierungsenthalpien von 2,8 eV – 4,4 eV bestimmt werden. Hier findet die Diffusion über thermisch aktivierte, kollektive Sprungprozesse statt, bei denen mehrere Atome (in der Größenordnung von zehn bis zwanzig Atomen) kettenartig ihre Position ändern, wobei sich der Radius der einzelnen beteiligten Atome als ausschlaggebend für die Diffusionsgeschwindigkeit erweist. Eine Abhängigkeit von der Masse der Diffusoren konnte schon in [Zöllmer (2002)] durch Messungen des Isotopieeffektes ausgeschlossen werden.

Die Radienabhängigkeit der Diffusion wird auch deutlich, wenn man die Diffusion in Vergleich mit der Viskosität betrachtet. Wie zuvor dargestellt kommt es zu einer Entkopplung der Diffusion einzelner Legierungselemente zu der Viskosität des Systems im Bereich von T_C , was schon hier auf einen Wechsel der Dynamik des Systems hinweist. In der unterkühlten Schmelze ist die Diffusion von Kobalt als auch Phosphor vollständig von der Viskosität entkoppelt. Einzig die Diffusivität von Palladium ist mit der Viskosität vergleichbar und weist einen Entkopplungsfaktor von eins auf. Die Pd-Diffusion kann daher über die Stokes-

Einstein-Beziehung mit der Viskosität in Relation gesetzt werden und bestimmt als größter und langsamster Diffusor die Viskosität des Systems.

6.2 Untersuchungen in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$

6.2.1 Diffusion in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$

Die in dieser Arbeit mittels der Radiotracer-Technik in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ gemessenen Diffusionskoeffizienten für ^{95}Zr sind in Abbildung 6-6 in einem Arrheniusauftrag zusammengefasst und werden dort anderen in dieser Legierung gemessenen Diffusivitäten und Viskositäten gegenübergestellt.

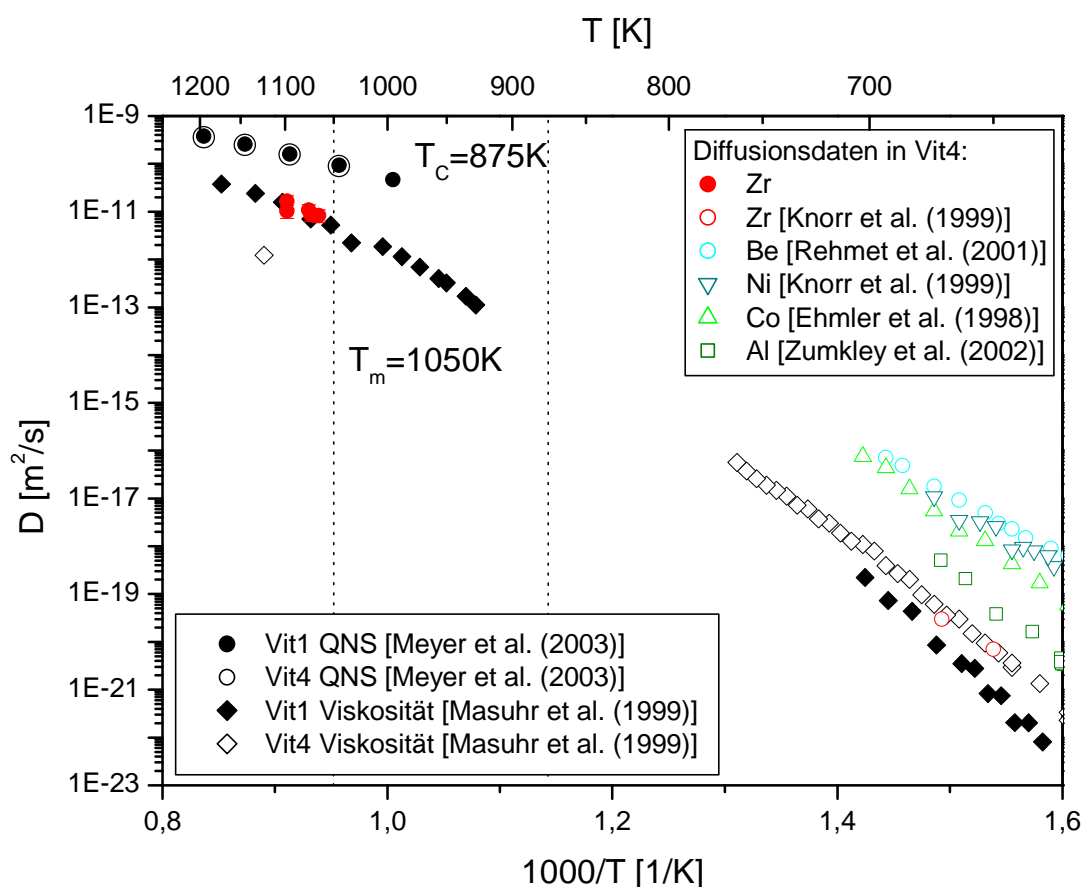


Abbildung 6-6: Vergleich Diffusions-Daten in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zr-Diffusivitäten sind mit roten Kreisen gegeben. Der angegebene Fehler liegt bei 30%. Alle offen, farbigen Symbole zeigen Tracer-Diffusionsdaten anderer Arbeitsgruppen [Rehmet et al. (2001)], [Knorr et al. (1999)], [Ehmler et al. (1998)], [Zumkley et al. (2002)]. QNS-Daten in Vit1/ Vit4 werden als schwarze Kreise gezeigt [Meyer et al. (2003)]. Die schwarzen Rauten stellen Viskositätsdaten in Vit1/ Vit4 dar [Masuhr et al. (1999)], die mittels der Stokes-Einstein-Relation in Diffusivitäten umgerechnet wurden. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , und die kritische Temperatur T_c (nach MCT) gegeben.

Mit diesen Zirkonium Diffusionskoeffizienten wurden erstmals Diffusivitäten in der Gleichgewichtsschmelze in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ gemessen, so dass es nun möglich ist, Tracerdiffusion mit QNS- und Viskositätsdaten in der Gleichgewichtsschmelze zu vergleichen. Der Fehler bei der Bestimmung der Diffusivitäten wurde analog zu den Untersuchungen in der Pd-Legierung [Zöllmer (2002)], [Bartsch et al. (2006)] auf 30% abgeschätzt. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten weisen auch unter Berücksichtigung des Fehlers im untersuchten Temperaturbereich von $T = 1100K$ bis $T = 1065K$ eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. So werden die Diffusivitäten im untersuchten Temperaturbereich mit sinkender Temperatur um den Faktor zwei kleiner.

Neben den im Rahmen dieser Arbeit mittels der Tracertechnik gemessenen Zr-Diffusivitäten wurden im untersuchten Temperaturbereich auch Ni-Diffusionskoeffizienten durch quasielastische Neutronenstreuung bestimmt [Meyer et al. (2003)]. Diese sind um etwa eine Größenordnung größer als die Zirkoniumdaten, wobei die Differenz mit zunehmender Temperatur leicht abnimmt.

Wie in Abbildung 6-7 dargestellt, wurde die Zr-Diffusion unter Einbeziehen von Viskositätsdaten [Masuhr et al. (1999)] sowohl über einen Arrheniusverlauf als auch durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung angepasst und mit nach der Modenkopplungstheorie extrapolierten QNS-Daten [Meyer et al. (2003)] verglichen. Die Diffusivitäten laufen, wenn man diese Extrapolationen zu Hilfe nimmt, in einem Temperaturbereich von 1380 K (untere Abschätzung durch Arrhenius-Anpassung) bis 1650 K (obere Abschätzung durch Vogel-Fulcher-Anpassung) zusammen. Es zeigt sich also, dass die Zirkoniumdiffusion in der Schmelze im Bereich von $T_m + 300$ K deutlich langsamer verläuft als die Diffusion von Nickel und vermutlich erst bei höheren Temperaturen beide Legierungselemente mit der gleichen Geschwindigkeit diffundieren.

An ähnlichen, auch auf Zirkonium basierenden, glasbildenden Metallegierungen ($Zr_{65}Ni_{35}$ ($T_m = 1400$ K) und $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ ($T_m = 1200$ K)) wurden Molekulardynamiksimulationen (MDS) durchgeführt [Guerdane (2000)], [Teichler (1997)]. In beiden Systemen konnten auf diese Weise sowohl Diffusivitäten als auch, davon unabhängig, Viskositäten in einem Temperaturbereich von ca. 2000 K bis 800 K bestimmt werden. In beiden Systemen im Temperaturbereich knapp oberhalb der Schmelztemperatur T_m sind die Zr-Diffusionskoeffizienten um etwa eine Größenordnung kleiner als die Diffusivitäten von Nickel. Sie nähern sich dann mit steigender Temperatur an, unterscheiden sich aber auch bei $T = 2000$ K noch ca. um den Faktor zwei.

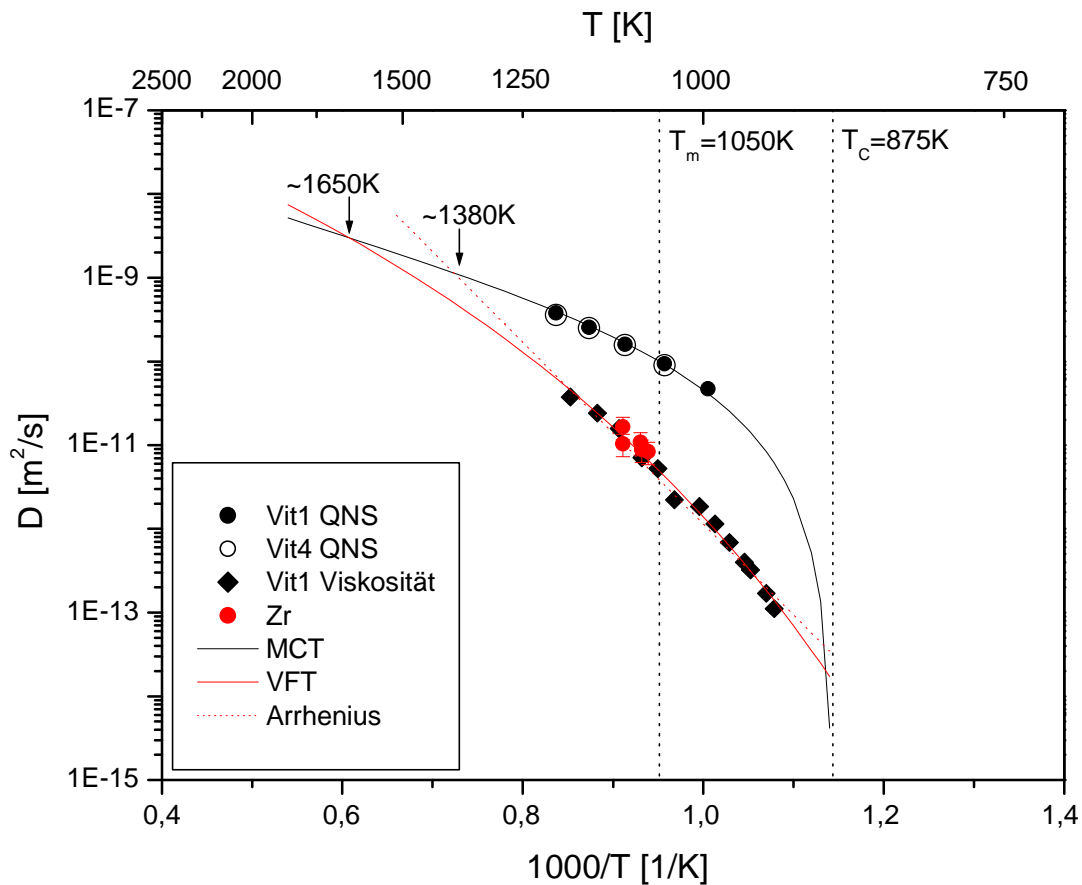


Abbildung 6-7: Anpassung der Diffusion- und Viskositätsdaten durch einen Arrhenius- und VFT-Verlauf sowie analog der Modenkopplungstheorie.

Die QNS-Daten (schwarze, offene und gefüllte Kreise) sowie die Parameter für die Anpassung nach der MCT sind [Meyer et al. (2003)] entnommen. Die Rauten stellen die Diffusivitäten dar, die analog zur Stokes-Einstein-Relation aus Viskositäten [Masuhr et al. (1999)] berechnet wurden. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zr-Diffusivitäten werden durch die roten Kreise gezeigt. Der angegebene Fehler liegt bei 30%. Zur besseren Einordnung der Daten sind mit gestrichelten Linien die Schmelztemperatur T_m , und die kritische Temperatur T_c (nach MCT) gegeben.

Diese Ergebnisse der MDS spiegeln im Trend den Verlauf und das Verhältnis der in dieser Arbeit gemessenen Zirkonium Diffusivitäten und der Nickel QNS-Daten wieder und stützen die Beobachtung von unterschiedlich schnell ablaufenden Diffusionsprozessen der Legierungselemente in der Schmelze des untersuchten Systems.

6.2.2 Zusammenhang zwischen Diffusion und Viskosität

Neben der Diffusion verschiedener Legierungselemente ist auch die Viskosität von Vit1 und Vit4 bekannt [Masuhr et al. (1999)]. Die entsprechenden Viskositäten wurden mittels der Stokes-Einstein-Beziehung in Diffusivitäten umgerechnet und sind ebenfalls in Abbildung 6-6 dargestellt.

Im hier relevanten Temperaturbereich liegt für $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ aber nur ein Viskositätsdatenpunkt vor. Dieser liegt um etwa eine Größenordnung unterhalb vergleichbarer Diffusionsdaten für Zirkonium. Allerdings kann die Verlässlichkeit dieses einzelnen Messpunktes durchaus in Frage gestellt werden.

Beim Vergleich der Viskositätsdaten für $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (Vit4) mit denen von $\text{Zr}_{41,25}\text{Ti}_{13,75}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ (Vit1) fallen wissenschaftliche Inkonsistenzen auf. Im Bereich der unterkühlten Schmelze weichen die Viskositäten von Vit1 und Vit4 nur um etwa eine halbe Größenordnung voneinander ab, wobei die Viskositätsdaten von Vit1 größer sind als die Vit4-Viskositäten. In der Schmelze hingegen liegt dann aber der einzelne Viskositätsdatenpunkt für Vit4 um anderthalb Größenordnungen oberhalb der Vit1-Viskosität. Dies scheint fragwürdig, besonders wenn man die Viskositätsmessungen von $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ in diese Betrachtung einbezieht (siehe Abbildung 6-8).

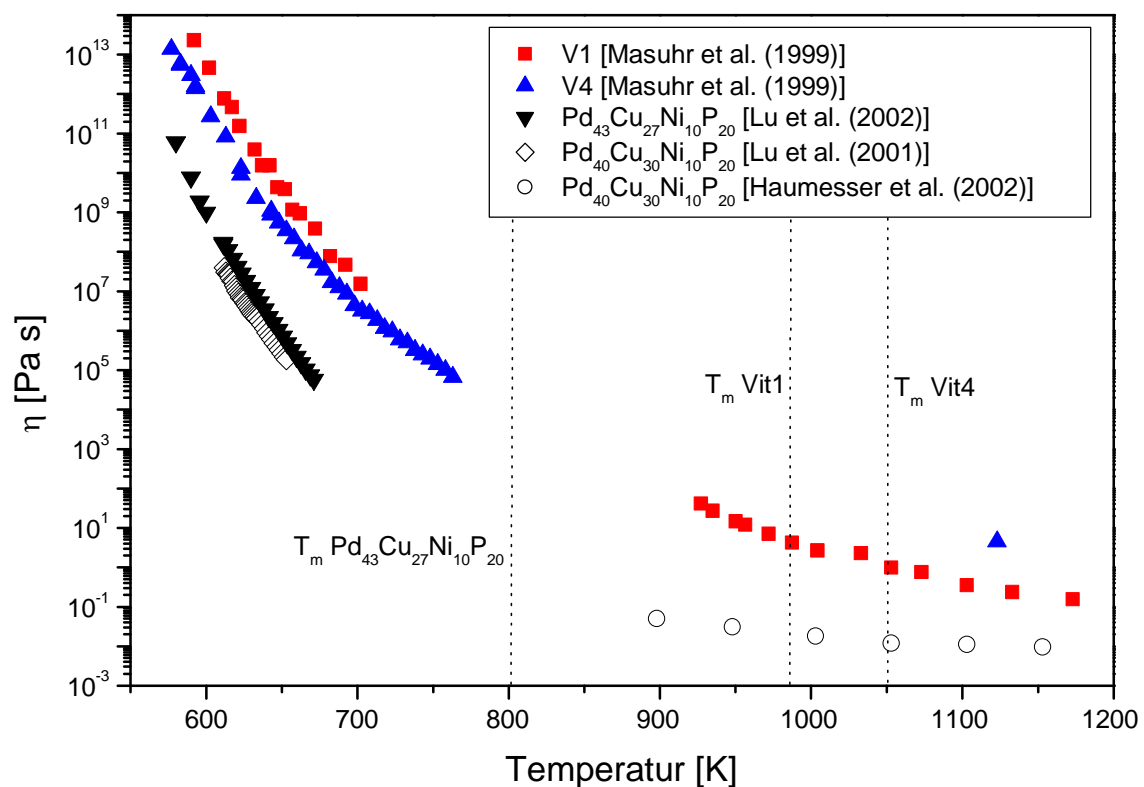


Abbildung 6-8: Vergleich der Viskositätsmessungen verschiedener glasbildender Metalllegierungen.

Dargestellt sind Viskositäten von Vit1 und Vit4 [Masuhr et al. (1999)], sowie von $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [Lu et al. (2001)], Haumesser et al. (2002)] und $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [Lu et al. (2002)]. Mit gestrichelten Linien die Schmelztemperaturen T_m der jeweiligen Legierungen gegeben.

Hier zeigt sich, dass die Viskositäten der einzelnen Legierungen mit ähnlicher Zusammensetzung sowohl eine gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen als auch in der Größenordnung ver-

gleichbar sind, was den einzelnen Viskositätsdatenpunkt für Vit4 in der Schmelze fragwürdig erscheinen lässt. Dies wird auch durch MDS-Untersuchungen an glasbildenden $Zr_{65}Ni_{35}$ - und $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ -Legierungen gestützt [Guerdane (2000)]. Die dort gemessenen Viskositäten unterscheiden sich in der unterkühlten Schmelze zunächst um etwa eine halbe Größenordnung, laufen mit steigender Temperatur aber zusammen, so dass sie sich im Bereich der Schmelze nur um ca. einen Faktor zwei unterscheiden.

Diese Abweichung des einzelnen in der Schmelze gemessenen Datenpunktes kann in der Art der Messung begründet sein. Bei dem hier verwandten Messverfahren (Rotationsviskosimeter; „rotating cup“) wird die Legierung in einem Graphittiegel aufgeschmolzen und ein Zylinder in der Schmelze rotiert. Aus der aufgebrachten Kraft, dem gemessenen Drehmoment und der Geometrie von Tiegel und Zylinder lässt sich dann die Viskosität berechnen. In der Schmelze kann die hochreaktive Zr-Legierung schnell mit der Tiegelwand oder mit dem Rotationszylinder reagieren, so dass sich das Radienverhältnis von Tiegel zu Zylinder ändert, auf dem die Berechnung der Viskosität beruht.

Im Folgenden werden daher die Viskositätsdaten von $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, mittels der Stokes-Einstein-Relation in Diffusivitäten umgerechnet (siehe Abbildung 6-6), zur Diskussion der Zr-Diffusionsdaten herangezogen. Vergleicht man nun die Zr-Diffusionskoeffizienten mit diesen berechneten Diffusivitätsdaten, stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Es kann daher unter Einbeziehung der zuvor gemachten Betrachtung davon ausgegangen werden, dass die Stokes-Einstein-Beziehung im Bereich der Schmelze für Zirkonium ihre Gültigkeit hat und die Zr-Diffusion die Viskosität von Vit1 und Vit4 in der Schmelze bestimmt.

Auch in der unterkühlten Schmelze ist es möglich, Zr-Diffusion mit Viskositätsdaten zu vergleichen. Die in [Knorr et al. (1999)] vorgestellten Diffusionskoeffizienten (siehe Abbildung 6-6; offene, rote Kreise) stimmen ebenfalls sehr gut mit den mittels der Stokes-Einstein-Relation nach Viskositätsdaten berechneten Diffusivitäten überein. Allerdings ist hier anzumerken, dass die Autoren [Knorr et al. (1999)] die angegebenen Diffusivitäten nur als obere Grenze für die Zirkonium Diffusion angeben, da aus experimentellen Gründen keine genaue Bestimmung der Diffusionskoeffizienten möglich war.

Ein Vergleich der Zr-Diffusionsdaten und Viskositäten in der $Zr_{65}Ni_{35}$ -Legierung, die mit MDS-Untersuchungen [Guerdane (2000)] gemacht wurden, zeigt eine Übereinstimmung in Bezug auf die Stokes-Einstein-Relation in der Schmelze bis zu einer Temperatur von etwa 1480 K. Danach entkoppeln Viskosität und Zr-Diffusivität.

6.2.3 Schlussfolgerung

Aus der Messung der Zirkonium Diffusion im Bereich der Gleichgewichtsschmelze von $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen.

Zum einen wird deutlich, dass die Zr-Diffusionskoeffizienten von den QNS-Messungen der Nickeldiffusion [Meyer et al. (2003)] abweichen. Im Bereich der Gleichgewichtsschmelze sind also für verschiedene Legierungselemente unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten zu finden. Dies kann damit begründet werden, dass auch oberhalb der Schmelztemperatur sich aus energetischen Gründen Zirkoniumatome mit anderen Zirkoniumatomen umlagern und Assoziat bilden. Bei einer durch kollektive Fließprozesse bestimmten Diffusion müsste eine entsprechend höhere Energie für die Bewegung dieser Assoziat aufgebracht werden, und die Diffusion von Zirkonium wäre im Vergleich zu den übrigen Legierungselementen verlangsamt.

Zum anderen zeigten die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zr-Diffusivitäten eine gute Übereinstimmung zu den aus Viskositätsdaten [Masuhr et al. (1999)] unter Einbeziehen der Stokes-Einstein-Relation berechneten Diffusivitäten. Man kann daher davon ausgehen, dass die Viskosität in der Gleichgewichtsschmelze durch die Zr-Diffusion (dem langsamsten beteiligten Legierungselement) bestimmt wird. Weitere Messungen der Zr-Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze [Knorr et al. (1999)a] lassen die Vermutung zu, dass auch hier die Viskosität durch die Diffusion von Zirkonium bestimmt wird. Allerdings zeigen MDS-Untersuchungen in $Zr_{65}Ni_{35}$ und $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ [Guerdane (2000)] eine Entkopplung der Viskosität und Diffusivität in diesem Bereich. Um diese Frage der Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung in der Vit4-Legierung also endgültig zu klären, müssten weitere Diffusionsmessungen in der unterkühlten Schmelze vorgenommen werden.

Generell lässt sich aber sagen, dass in $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ schon in der Gleichgewichtsschmelze eine Entkopplung zwischen Viskosität und Diffusion der einzelnen Legierungselemente stattfindet, und ausschließlich die Zirkonium Diffusivitäten noch in Einklang mit der Viskosität zu bringen sind. Es kann spekuliert werden, dass oberhalb der Schmelztemperatur eine zweite kritische Temperatur T_C der Modenkopplungstheorie existiert, bei der dann alle Diffusivitäten sowie auch die Viskosität zusammenlaufen und gekoppelt sind.

6.3 Diffusion und Viskosität in glasbildenden metallischen Legierungen

Abschließend sollen hier die Ergebnisse der Untersuchungen an den beiden metallischen Mas-

sivgläsern $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ sowie $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ zusammenfasst und gegenübergestellt werden.

Die Messung der Diffusivitäten an beiden Legierungen und der Vergleich mit Nickeldiffusionsdaten aus quasielastischen Neutronenstreuexperimenten [Meyer et al. (2002)], [Meyer et al. (2003)] und Zr-/ Ni-Daten aus Molekular-dynamik Simulationen in $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{15}$ [Guerdane (2000)] sowie Viskositätsdaten von $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [Lu et al. (2001)], Haumesser et al. (2002)], $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [Lu et al. (2001)], $\text{Zr}_{41,25}\text{Ti}_{13,75}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ [Masuhr et al. (1999)] zeigen folgende Besonderheiten auf.

Es zeigt sich, dass in beiden Legierungen im Bereich der Gleichgewichtsschmelze Diffusionsdaten und Viskositätsdaten mittels der Stokes-Einstein-Beziehung miteinander in Verbindung gebracht werden können. In der Palladiumlegierung konnte so für *alle* gemessenen Diffusivitäten ein Zusammenhang zur Viskosität hergestellt werden. Die über viskose Fließprozesse ablaufende Diffusion weist hier für alle Legierungselemente die gleiche Dynamik und Geschwindigkeit auf. Die Viskosität ist entsprechend der Stokes-Einstein-Beziehung proportional zur Diffusion.

In Vit4 konnte dieser Zusammenhang über die Stokes-Einstein-Relation in der Gleichgewichtsschmelze allerdings *nur* für die Zr-Diffusivitäten hergestellt werden, wohingegen die Diffusion der übrigen Legierungselemente von der Viskosität schon in der Gleichgewichtsschmelze entkoppelt ist. Eine Erklärung hierfür wäre, dass auch im Bereich oberhalb der Schmelztemperatur aus bindungsenergetischen Gründen lockere Zr-Assoziate existieren. Deren Diffusion ist im Vergleich zu den übrigen Legierungselementen verlangsamt, da die diffusionssteuernden kollektive Fließ- und Umlagerungsprozesse ein größeres freies Volumen brauchen. Es kann spekuliert werden, dass oberhalb der Schmelztemperatur eine zweite kritische Temperatur T_C der Modenkopplungstheorie existiert, bei der auch diese Assoziate vollständig zerstört werden und dann alle Diffusivitäten sowie auch die Viskosität gekoppelt sind.

In der $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ -Legierung entkoppeln dann mit sinkender Temperatur im Bereich der kritischen Temperatur T_C auch die Diffusivitäten von der Viskosität, und nur die Pd-Diffusion folgt weiter der Stokes-Einstein-Relation, so dass davon ausgegangen werden kann, dass in der unterkühlten Schmelze der Pd-Legierung die Viskosität durch die Diffusion von Palladium, dem größten und langsamsten Diffusor, bestimmt wird.

Inwieweit in Vit4 die Viskosität in der unterkühlten Schmelze durch Diffusion eines einzelnen

Legierungselementes kontrolliert wird, ist nicht eindeutig. Zu beobachten ist, dass die Diffusion der untersuchten Elemente [Rehmet et al. (2001)], [Knorr et al. (1999)], Co [Ehmler et al. (1998)], [Zumkley et al. (2002)] mit steigendem Atomradius langsamer verläuft und die effektive Aktivierungsenthalpie Q_{eff} zunimmt. Daten von [Knorr et al. (1999)] weisen eine Übereinstimmung mit der Viskosität in der unterkühlten Schmelze auf, werden von den Autoren aber als obere Grenze der Zr-Diffusion angegeben. MDS-Untersuchungen an ähnlichen Zr-Legierungen [Guerdane (2002)] zeigen eine Entkopplung der Zr-Diffusion zur Viskosität.

Bezieht man aber die gekoppelte Palladiumdiffusion und Viskosität in der unterkühlten Schmelze der $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ -Legierung mit in die Betrachtung ein, kann spekuliert werden, dass auch in Vit4 eine Kopplung von Zirkoniumdiffusion zur Viskosität des Systems vorliegt. In beiden Legierungen hat das jeweilige Element den größten Legierungsanteil sowie Atomradius.

In [Ediger (2000)] wird davon ausgegangen, dass in der unterkühlten Schmelze dynamische Heterogenitäten auftreten. Somit können Bereiche von unterschiedlich hoher und niedriger Dynamik parallel existieren, wobei sich die Dynamik zwischen langsamen und schnellen Bereichen um mehrere Größenordnungen unterscheiden kann. Diese Bereiche haben Abmessungen von einigen Nanometern und hängen von lokalen Dichte- und Strukturschwankungen in der unterkühlten Schmelze ab. Es wird davon ausgegangen, dass kleinere Diffusoren die Bereiche höherer Dynamik besser nutzen können, was zu entsprechend höheren Diffusionskoeffizienten führt. Diffusoren mit im Vergleich größerem Atomradius, wie Zirkonium und Palladium in den untersuchten Legierungen, diffundieren dahingegen deutlich langsamer und können möglicherweise, wie an der Pd-Diffusion in $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ gezeigt wurde, die Viskosität bestimmen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Temperaturabhängigkeit der Diffusion und ihr Zusammenhang zur Viskosität in glasbildenden Metalllegierungen im Bereich der Gleichgewichtsschmelze und der unterkühlten Schmelze untersucht. Diese Beziehung zwischen der Viskosität und Diffusivität ist in der Gleichgewichtsschmelze durch die Stokes-Einstein-Relation gegeben, und es galt deren Gültigkeit auch für den Bereich der unterkühlten Schmelze zu prüfen.

Die Diffusion und die mit ihr verbundene Viskosität sind in metallischen Glasbildnern von großer Bedeutung, da sie einen entscheidenden Einfluss auf sowohl die Glasbildung und Glasbeeigenschaften selbst als auch die Verarbeitung und Formgebung metallischer Massivgläser für mögliche Anwendungen haben.

In vorangegangenen Messungen [Zöllmer (2002)], [Bartsch et al. (2006)] wurde in $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ bereits eine Entkopplung der Diffusion von Phosphor und Kobalt zur Viskosität des Systems [Lu et al. (2001)], [Haumesser et al. (2002)] im Bereich der unterkühlten Schmelze unterhalb von T_C beobachtet. In $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ fand diese Entkopplung zwischen Diffusion (Nickel und Titan; [Meyer et al. (2003)]) und Viskosität [Masuhr et al. (1999)] sogar schon in der Gleichgewichtsschmelze statt.

Genutzt wurden hierzu die Legierungen $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ und $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ (auch als Vitreloy 4 oder Vit4 bekannt), die sich durch ihre besonders hohe Stabilität gegen Kristallisation auszeichnen. Als Messverfahren wurde die an dieser Arbeitsgruppe wohl etablierte Radiotracer-technik verwandt, bei der ein radioaktives Isotop als Tracer für die Diffusionsmessung auf die Oberfläche aufgebracht und nach der Diffusion über die Aktivität der einzelnen Schichten der Probe die Diffusionsgeschwindigkeit des Tracers bestimmt wird. Als Tracer standen hier ^{32}P , ^{51}Cr , ^{57}Co und ^{103}Pd für die Palladiumlegierung und ^{95}Zr für die Zirkoniumlegierung zur Verfügung.

Anhand der in dieser Arbeit vorgenommenen Diffusionsmessungen an $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ liegt in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Diffusion zum ersten Mal ein vollständig untersuchtes metallisches Massivglas vor, bei dem vom Glaszustand über die unterkühlte Schmelze bis in die Gleichgewichtsschmelze die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Legierungselemente bekannt sind. Diese Messungen bestätigen in ihrem Gesamtbild das Modell der Diffusion in metallischen Gläsern in der Gleichgewichtsschmelze und unterkühlten Schmelze, wie

es z. B. in [Faupel et al. (2003)] oder [Mehrer (2007)] und durch die Modenkopplungstheorie beschrieben wird.

Erstmals konnte die Diffusivität aller Legierungselemente mit der Viskosität des Systems verglichen und in Bezug auf die Stokes-Einstein-Relation überprüft werden. Dabei zeigte sich wie auch schon zuvor in der unterkühlten Schmelze eine Entkopplung der Co- und P-Diffusion zur Viskosität. Die Diffusivität von Palladium hingegen ist in guter Übereinstimmung zur Viskosität entsprechend der Stokes-Einstein-Relation, und alle Diffusivitäten und die Viskosität laufen bei der kritischen Temperatur T_C zusammen. Es wird davon ausgegangen, dass in der unterkühlten Schmelze die Viskosität durch die Diffusion von Palladium (dem größten und langsamsten Diffusor) bestimmt wird. Dies ist analog zu der in [Ediger [2000]] aufgestellten Theorie dynamischer Heterogenitäten, die in der unterkühlten Schmelze auftreten und von Diffusoren unterschiedlicher Größe unterschiedlich gut genutzt werden können.

In Vit4 konnte in dieser Arbeit erstmal die Diffusion von Zirkonium in der Gleichgewichtsschmelze untersucht und mit Viskositätsmessungen verglichen werden. Es zeigte sich, dass die Zr-Diffusivität über die Stokes-Einstein-Beziehung mit der Viskosität in Einklang gebracht werden kann und *nicht* wie die Ni- und Ti-Diffusivitäten schon in der Gleichgewichtsschmelze entkoppeln. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Viskosität im untersuchten Bereich der Schmelze durch die Zirkoniumdiffusion bestimmt wird. Erklärt wird dies mit dem Vorhandensein von Zirkoniumassoziaten, die sich auch oberhalb der Schmelztemperatur aus energetischen Gründen zwischen den Zr-Atomen bilden und erst bei höheren Temperaturen vollständig aufbrechen. Über eine zweite kritische Temperatur T_C , die oberhalb der Schmelztemperatur liegt und bei der die Diffusivitäten aller Legierungselemente sowie die Viskosität zusammenlaufen, kann spekuliert werden.

In der Gesamtheit konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ eine glasbildende Metalllegierung vollständig untersucht werden. Unter Einbeziehen der Diffusionsmessungen in $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ konnte somit das Verständnis von Diffusion und Viskosität in glasbildenden Metalllegierungen entscheidend erweitert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [Adv. Eng. Mat. (2008)] Adv. Eng. Mat., Vol. 10, Nov. 2008, Nr. 11
- [Angell (1995)] C.A. Angell, Science **267** (1995) 1924
- [Bagchi et al. (2001)] B. Bagchi und S. Bhattacharyya, Advances in Chemical Physics, volume **116** (2002) 67-221
- [Bartsch (2003)] A. Bartsch, Diplomarbeit „Tracerdiffusion in unterkühlten PdCuNiP-Schmelzen“ (2003)
- [Bartsch et al. (2006)] A. Bartsch, K. Rätzke, F. Faupel, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 121917
- [Bernal (1960)] J. D. Bernal, Nature **185** (1960) 68
- [Brandes und Brook (1992)] E. A. Brandes und G. B. Brook, Smithells Metals Reference Book, Butterworth-Heinemann, Oxford (1992)
- [Bukalis (2007)] G. Bukalis, HMI Berlin, persönliche Mitteilungen
- [Busch et al. (1995)] R. Busch, Y. L. Kim und W. L. Johnson, J. Appl. Phys. **77**, 4039 (1995)
- [Busch et al. (1997)] R. Busch, A. Masuhr, E. Bakke und W. L. Johnson, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **455** (1997) 369
- [Busch et al. (1998)] R. Busch und W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **72** (21), 2695 (1998)
- [Busch et al. (2007)] R. Busch, J. Schroers und W. H. Wang, MRS Bull. **32** (2007) 620
- [Chang et al. (1994)] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel und H. Sillescu, J. Non-Cryst. Solids **172/174** (1994) 248-255
- [Crank (1975)] C. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, London (1975)

- [Debenedetti (1996)] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton (1996)
- [Drehmann et al. (1982)] A. L. Drehmann, A. L. Greer und D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 716
- [Ediger (2000)] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** (2001) 99
- [EG&G ORTEC (1995)] EG&G Ortec, *Maestro A65-BI Software User's Manual*, Oak Ridge (1995)
- [Ehlich (1990)] D. Ehlich und H. Sillescu, *Macromol.* **23** (1990) 1660
- [Ehmler (1999)] H. Ehmler, *Dissertation*, Universität Kiel (1999)
- [Ehmler et al. (1998)] H. Ehmler, A. Heesemann, K. Rätzke und F. Faupel, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4919
- [Ehmler et al. (2001)] H. Ehmler, A. Rehmet, K. Rätzke und F. Faupel, *Def. Diff. Forum* (2001)
- [Einstein (1956)] A. Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Motion*, Dover, New York, 1956
- [Fan et al. (2004)] G. J. Fan, J. F. Löffler, R. K. Wunderlich und H.-J. Fecht, *Act. Mat.* **52** (2004) 667-674
- [Faupel (1992)] F. Faupel, *Phys. Stat. Sol. A* **134** (1992) 9
- [Faupel et al. (2003)] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma und H. Teichler, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 1
- [Fecht et al. (2004)] H.-J. Fecht, W. L. Johnson, *MSE A* 375-377 (2004) 2-8
- [Fielitz et al. (1999)] P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf und G. Froberg, *J. Non-Cryst. Solids* **674** (1999) 250-252
- [Flegler et al. (1995)] Flegler, Heckmann, *Klompapenz; Elektronenmikroskopie; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg* 1995
- [Frank et al. (1994)] W. Frank, A. Hörner, P. Scharwaechter und H. Kronmüller, *Mat. Sci. Eng. A* **36** (1994) 179-180

- [Geyer et al. (1996)] U. Geyer, W. L. Johnson, S. Schnieder, Y. Qiu, T. A. Tombrello und M.-P. Macht, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2492
- [Götze und Sjölander (1992)] W. Götze und A. Sjölander, Rep. Progr. Phys. **55** (1992) 241
- [Götze und Sjögren (1995)] W. Götze und L. Sjögren, Transp. Theory Statist. Phys. **24** (1995) 801
- [Goldstein et al. (2000)] P. Goldstein, L. S. García-Colín und L. F. del Castillo, Phys A **275** (2000) 325
- [Greer et al. (2007)] A. L. Greer, E. Ma, MRS Bull. **32** (2007) 611
- [Griesche et al. (2004)] A. Griesche, M.-P. Macht, J.-P. Garandet und G. Froberg, J. Non-Cryst. Solids **336** (2004) 173
- [Griesche et al. (2007)] A. Griesche, M.-P. Macht, S. Suzuki, K.-H. Kraatz und G. Froberg, Script. Mat. **57** (2007) 477
- [Griesche (2008)] A. Griesche, DLR Köln, persönliche Mitteilungen
- [Guerdane (2000)] M. Guerdane, Dissertation, Universität Göttingen (2000)
- [Haumesser et al. (2002)] H. Hausmesser, J. Bancillon, M. Daniel, J. P. Garandet., J. C. Barbé und N. Kernevez, Int. J. Thermophysics (2002)
- [Heesemann (1997)] A. Heesemann, Dissertation, Universität Kiel (1997)
- [Heesemann et al. (2000)] A. Heesemann, V. Zöllmer, K. Rätzke und F. Faupel, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 1467
- [Herzer (2001)] G. Herzer, Phys. Blätter **57** (2001) 43
- [Heuberger et al. (1996)] G. Heuberger und H. Sillescu, J. Phys. Chem. **100** (1996) 15255
- [Heumann (1992)] T. Heumann, Diffusion in Metallen, Springer Verlag, Berlin (1992)
- [Holland-Moritz et al. (2009)] D. Holland-Moritz, S. Stübe, H. Hartmann, T. Unruh, T. Hansen und A. Meyer, Phys. Rev. B **79** (2009) 064204
- [Inoue (1995)] A. Inoue, Mat. Sci. Forum **179-181** (1995) 691
- [Inoue (1997)] A. Inoue, Mater. Sci. Ing. **A226-228** (1997) 357

- [Inoue et al. (1998)] A. Inoue, T. Neggishi, H. M. Kimura, T. Zhang und A. R. Yavari, *Mater. Trans. JIM*, **39** (2) (1998) 318
- [Inoue (2000)] A. Inoue, *Acta Mater.* **48** (2000) 279
- [Inoue et al. (2005)] A. Inoue, *Proc. Jpn. Acad.* **81** (B), (2005) 172
- [Inoue et al. (2007)] A. Inoue, N. Nishiyama, *MRS Bulletin* **32** (2007) 651
- [Ishida et al. (2004)] M. Ishida, H. Takeda, D. Watanabe, K. Amiya, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Saotome, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **45**, (2004) 1239
- [Johnson (1996)] W. L. Johnson, *Mat. Sci. Forum* **225-227** (1996) 35
- [Johnson (1999)] W. L. Johnson, *MRS Bulletin* **24** (1999) 42
- [Kavesh (1978)] S. Kavesh in: J. J. Gillmann und H. L. Leamy (Eds.), *Metallic Glasses*, ASM International, Kapitel 2 (1978)
- [Kessler (1989)] M. J. Kessler, *Liquid Scintillation Analysis*, Packard Instrument Co. (1989)
- [Klement et al. (1960)] W. Klement, R. H. Willens und P. Duwez, *Nature* **187** (1960) 869
- [Kluge und Schober (2000)] M. Kluge und H. R. Schober, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 597
- [Klugkist (1998)] P. Klugkist, *Dissertation*, Universität Kiel (1999)
- [Knorr (1999)] K. Knorr, *Dissertation*, Universität Münster (1999)
- [Knorr et al. (1999)] K. Knorr, M.-P. Macht und H. Mehrer, *MRS Symp. Proc.* **554** (1999) 269
- [Knorr et al. (1999)a] K. Knorr, M.-P. Macht, H. Freitag und H. Mehrer, *J. Non-Cryst. Solids* **250–252** (1999) 669
- [Kui et al. (1984)] W. H. Kui, A. L. Greer und D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 615
- [L'Annunziata (2003)] M. F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis – 2nd Edition*, Academic Press (2003)
- [Li et al. (2007)] Y. Li, S. J. Poon, G. J. Shiflet, J. Xu, D. H. Kim und J. F. Löf-

- fler, MRS Bull. **32** (2007) 624
- [Liebermann (1983)] H. H. Liebermann, Kapitel 2 in F. E. Luborski, Amorphous Metallic Alloys, Butterworth & Co, Ltd. (1983)
- [Löffler et al. (2000)] J. F. Löffler, J. Schroers und W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **77** (5) (2000) 681
- [Lu et al. (1999)] I.-R. Lu, G. Wilde, G. P. Görlner und R. Willnecker, J. Non.Cryst. Solids **250-252** (1999) 577
- [Lu et al. (2002)] I.-R. Lu, G. Wilde, G. P. Görlner und R. Willnecker, J. Non.Cryst. Solids (2002)
- [Makino et al. (2000)] A. Makino, A. Inoue und T. Mizushima, Mater. Trans. JIM **41** (2000) 1471
- [Masuhr et al. (1999)] A. Masuhr, T. A. Waniuk, R. Busch und W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2290
- [Mat. Today (2009)] Materials Today, Vol. 12, Jan.-Feb. 2009, Nr. 1-2
- [Mehrer (2007)] H. Mehrer, Diffusion in Solids, Springer Verlag (2007)
- [Meyer et al. (1998)] A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, O. G. Randl und H. Schober, Phys Rev Lett **80** (20) (1998) 4454
- [Meyer et al. (1999)] A. Meyer, R. Busch und H. Schober, Phys. Rev. Lett. **83** (24) (1999) 5027
- [Meyer (2002)] A. Meyer, Phys. Rev. B **66** (2002) 134205
- [Meyer et al. (2003)] A. Meyer, W. Petry, M. Koza und M.-P. Macht Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3894
- [Miracle et al.(2007)] D. B. Miracle, T. Egami, K. M. Flores und K. F. Kelton, MRS Bulletin **32** (2007) 629
- [MRS Bulletin (2007)] MRS Bulletin, Vol. 32, Aug. 2007, Nr. 8
- [Mundy et al. (1975)] J. N. Mundy, C. W. Tse und W. D. McFall, Phys. Rev. B **13** (6) (1975) 2349
- [Nakajima et al. (1999)] H. Nakajima, T. Kojima, T. Zumkley, N. Nishijama und A.

- Inoue, Proceedings of the International Conference on Solid–Solid Phase Transformation JIMIC-3, 12 (1999) 441
- [Peker und Johnson (1993)] A. Pecker und W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. **63** (17) (1993) 2342
- [Rätzke und Faupel (1991)] K. Rätzke und F. Faupel, Phys. Rev. B **45** (1992) 7459
- [Rätzke et al. (1992)] K. Rätzke, P. W. Hüppe und F. Faupel, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2347
- [Rehmet (2001)] A. Rehmet, Dissertation, Universität Kiel (2001)
- [Rehmet et al. (2001)] A. Rehmet, K. Rätzke, F. Faupel, P. D. Eversheim, K. Freitag, U. Geyer und S. Schneider, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2892
- [Rhim et al. (1993)] W. K. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt und A. Rulison, Rev. Sci. Inst. **64** (1993) 2961
- [Rössler (1990)] E. Rössler, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1565
- [Sahm et al. (1999)] P. R. Sahm, I. Egry und T. Volmann (Hrsg.), Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen, Vieweg, Braunschweig (1999)
- [Schober (1993)] H. R. Schober, Physica A 201 (1993) 14
- [Schober et al. (1993)] H. R. Schober, C. Oligschleger und B.B. Laird, J. Non-Cryst. Solids 156-158 (1993) 965
- [Schober et al. (1997)] H. R. Schober, C. Gaukel und C. Oligschleger, Prog. Theor. Phys. Suppl.. **126** (1997) 67
- [Schroers et al. (2000)] J. Schroers, W. L. Johnson und R. Busch, Appl. Phys. Lett. **77** (8) (2000) 1158
- [Schuhmann (1991)] Schuhmann; Metallographie 13. Auflg.; DVG Stuttgart 1991
- [Soejima et al.(2005)] H. Soejima, N. Nishiyama, H. Takehisa, M. Shimanuki, A. Inoue, J. Metastable Nanocryst. Mater. **24–25** (2005) 531
- [Steeb (1990)] S. Steeb, Glasartige Metalle, Expert Verlag, Ehningen
- [Steyer et al. (1987)] M. Steyer, H. U. Krebs und H. C. Freyhardt, Z. Phys. B **66**

- (1987) 317
- [Suzuki et al. (2005)] S. Suzuki, K.-H. Kraatz, A. Griesche und G. Frohberger, *Microrgravity Sci. Technol.* XVI (2005) 127
- [Talat Ali (2006)]. S. Talat Ali, Master Thesis, Universität Kiel (2006)
- [Tammann (1903)] G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Barth, Leipzig, 1903; *Der Glaszustand*, Voss, Leipzig, 1933
- [Tanaka (2003)] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 55701
- [Teichler (1996)] H. Teichler, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 62
- [Teichler (1997)] H. Teichler, *Def. Diff. Forum* **143-147** (1997) 717
- [Wang et al. (2004)] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek, *MSE R* **44** (2004) 45-89
- [Wunderlich et al. (2008)] R. K. Wunderlich, M. L. Vaillant, A. Caron und H. J. Fecht, *Adv. Eng. Mater.* **10** (2008) 1020
- [www.liquidmetalls.com] www.liquidmetalls.com
- [Yamazaki et al. (2005)] Y. Yamazaki, T. Nihei, J. Koike und T. Ohtsuki, *Proceedings of the 1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids DSL-2005*, Aveiro (2005) 831
- [Yavari et al. (2007)] A. R. Yavari, J. J. Lewandowski und J. Eckert, *MRS Bulletin* **32** (2007) 635
- [Zhang et al. (2000)] T. Zhang, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **41** (2000) 1463
- [Zöllmer (2002)] V. Zöllmer, Dissertation, Universität Kiel (2002)
- [Zöllmer et al. (2000)] V. Zöllmer, H. Ehmler, K. Rätzke, P. Troche und F. Faupel, *Europhys. Lett* **51** (2000) 75
- [Zöllmer et al. (2002)] V. Zöllmer, K. Rätzke, F. Faupel, A. Rehmert und U. Geyer, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 220201
- [Zöllmer et al. (2003)] V. Zöllmer, K. Rätzke, F. Faupel und A. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 19, 195502/1
- [Zolotuchin (1992)] I. V. Zolotuchin, *Physikalische Eigenschaften amorpher metallischer Werkstoffe*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,

-
- Leipzig (1992)
- [Zumkley et al. (2000)] T. Zumkley, V. Naundorf und M.-P. Macht, Z. Metallkd. **91** (2000) 901
- [Zumkley et al. (2001)] T. Zumkley, V. Naundorf, M.-P. Macht und G. Frohberg, Script. Mat. **45** (2001) 471
- [Zumkley et al. (2002)] T. Zumkley, V. Naundorf, M.-P. Macht, P. Fielitz, und G. Frohberg, Mater. Trans., JIM 43 (2002) 1921

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus Rätzke für die Vergabe dieses interessanten Themas und das Angebot bei Ihm diese Promotion durchzuführen. Seine hervorragende Betreuung und ständige Diskussionsbereitschaft trugen maßgeblich dazu bei, diese Arbeit zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen.

Auch Herrn Prof. Dr. Franz Faupel bin ich besonders dankbar, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in diesem Themengebiet am Lehrstuhl für Materialverbunde zu arbeiten. Er hat mich durch seine Fachkenntnis unterstützt und war immer bereit, mir in der Arbeit weiterzuhelfen. Ihm ist sicher auch die sehr freundschaftliche und angenehme Atmosphäre innerhalb des Lehrstuhls zu verdanken.

Den Kollegen im Isotopenlabors, Herrn Dr. Michael Scharnberg, Herrn Dr.-Ing. Jan Kruse, Dipl.-Phys. Stephan Harms, M.Sc. Muhammad Qasim Shaikh und Dipl.-Ing. Dennis Ehlers, danke ich für die Hilfsbereitschaft und die sehr gute Zusammenarbeit. Besonders möchte ich auch Isabell Jonas für die Unterstützung bei der Probenpräparation danken

Herrn Prof. Dr. Andreas Meyer und Dr.-Ing. Axel Griesche vom Institut für Materialphysik im Weltraum des DLR Köln danke ich für die Herstellung der in dieser Arbeit verwandten metallischen Massivgläser, die wissenschaftliche Zusammenarbeit und die interessanten Gespräche und Diskussionen.

Herrn Gregor Bukalis aus der Abteilung Spurenelemente des Hahn-Meitner-Instituts Berlin danke ich für die Herstellung der in Arbeit genutzten ^{103}Pd - und ^{95}Zr -Tracer.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Stefan Rehders möchte ich mich besonders für die Unterstützung bei der Weiterentwicklung und Reparaturen der für diese Arbeit notwendigen Anlagen und die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Für die ständige Hilfsbereitschaft in allen Fragen der Hardware- und Softwareprobleme und die Unterstützung beim Ausbau der Schichtenteilungsanlage danke ich Herrn Dipl.-Ing. Rainer Kloth.

Bei der gesamten Besetzung des Sekretariats möchte ich mich für die schnelle und unkomplizierte Hilfe in allen Belangen der universitären Bürokratie, die mitunter jedem ein Rätsel aufgibt, bedanken.

Für die sehr gute Zusammenarbeit sowie Freundschaft, die zum Teil über das Universitätsleben hinausging, möchte ich mich ganz besonders bei Dr.-Ing. Henry Greve, Dipl.-Ing. Christian Hanisch, Dipl.-Phys. Tomislav Hrkac, Dr. Jörn Kanzow, Dipl.-Ing. Sören Kaps, Dipl.-Chem. Christina Pakula, Dr. Ulrich Schürmann, Dipl.-Ing. Sebastian Wille bedanken.

Natürlich gilt mein Dank auch allen anderen Mitgliedern des Lehrstuhls für Materialverbunde und der Arbeitsgruppe für funktionale Nanomaterialien, deren Namen ich hier nicht alle aufgezählt habe.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Meinen Eltern möchte ich für Ihr Interesse an meiner Arbeit danken.

Für Ihre Unterstützung und Aufmunterung, die mich durch den einen oder anderen Tiefpunkt während meiner Arbeit gebracht haben, möchte ich mich besonders bei meiner Freundin Alexandra Weiss bedanken.

Curriculum Vitae

Name: Alexander Bartsch
Geburtsdatum: 24.08.1974 Geburtsort: Wesel
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Eltern: Karlheinz Bartsch
Ingrid Bartsch, geborene Schulte-Drevenack

Promotion

Dez. 2003 –
Mai 2009 **Doktorand am Lehrstuhl für Materialverbunde,
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**
Thema der Arbeit: Diffusion und Viskosität in der Gleichgewichtsschmelze und im unterkühlten Zustand glasbildender Metalllegierungen

Studium

Okt. 1995 –
Nov. 2003 **Technische Fakultät, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**
Fachbereich: Materialwissenschaft
Thema der Diplomarbeit: Tracerdiffusion in unterkühlten PdNi-CuP-Schmelzen

Wehrdienstzeit

Jul. 1994 –
Jun. 1995 **Fernmelder am Marinefliegergeschwader 5, Kiel**

Schulische Ausbildung

Aug. 1985 –
Jun. 1994 **Gymnasium Petrinum Dorsten**
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Aug. 1981 –
Jun. 1985 **Gemeinschaftsgrundschule Schermbeck**