

Structures and atomic mobilities in a
 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass

Isabelle Binkowski

-2017-

Experimentelle Physik

Structures and atomic mobilities in a
 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Isabelle Binkowski

aus
Dorsten

- 2017 -

Dekan:

Prof. Dr. M. Klasen

Erster Gutachter:

Prof. Dr. G. Wilde

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. J. Horbach

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Contents

1	Introduction	1
2	Fundamentals	5
2.1	Metallic Glasses	5
2.1.1	Temperature-Time-Transformation diagram	6
2.1.2	Thermodynamics	8
2.1.2.1	Volume-Temperature diagram	9
2.1.2.2	The concept of fictive temperature	10
2.1.2.3	Relaxation	11
2.1.3	The free volume theory	13
2.1.4	Mechanical behavior	17
2.1.4.1	Deformation mechanisms	18
2.1.5	Metallic glass modelling	20
2.2	Deformation theory	22
2.3	Atomic transport theory	24
2.3.1	Fick's laws	24
2.3.2	Grain boundary diffusion in metals	26
2.3.3	Grain boundary diffusion according to Fisher	27
2.3.4	Whipple's solution	29
2.3.5	Suzuoka's solution	30
2.3.6	Kinetic regimes	31
2.3.7	Diffusion in metallic glasses	32
2.4	Heat capacity at low temperatures	34

3	Experimental Methods	37
3.1	Fabrication of Bulk Metallic Glasses	37
3.2	Analysis of materials' properties	38
3.2.1	X-Ray Diffraction (XRD)	38
3.2.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	39
3.2.3	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)	41
3.2.4	Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)	41
3.2.5	Using AAS data as a reference for the determination of composition out of EDX data	41
3.2.6	Low temperature heat capacity C_P measurements	43
3.3	Deformation experiments	44
3.3.1	Creep	44
3.3.2	Three-point bending	45
3.3.3	Cold-rolling	46
3.4	Digital Image Correlation (DIC)	47
3.4.1	Nanodot patterning	47
3.4.2	Analysis/DIC program	48
3.5	Diffusion experiments	49
3.5.1	Mechanical sectioning method	49
3.5.2	Ion-beam sputtering	51
4	Thermal Stability of Pd-Ni-P	55
4.1	Influence of compositional changes on the thermal stability of PdNiP samples	56
4.1.1	Results	57
4.1.2	Analysis & Discussion	57
5	Stick slip motion of shear bands	63
5.1	Digital Image Correlation	63
5.1.1	Results	63
5.1.1.1	Cold-Rolling	64
5.1.1.2	Bending	68
5.1.2	Analysis & Discussion	73

6	Relaxation processes in Pd-Ni-P	79
6.1	Sample preparation	79
6.2	Results	81
6.2.1	Diffusion measurements	81
6.2.1.1	Shear band diffusion	81
6.2.1.2	Volume diffusion of a homogeneously deformed BMG . . .	87
6.2.2	Evolution of T_f with time of preannealing	90
6.2.3	Low temperature heat capacity	93
6.3	Analysis & Discussion	97
6.3.1	Shear band relaxation model	104
7	Atomic transport during shear banding	109
7.1	Experimental setup	109
7.2	Results	110
7.2.1	Ultra-fast diffusion during cold-rolling	110
7.2.2	Minor alloying-effect on atomic transport during shear banding . .	112
7.2.3	Atomic transport during deformation in coarse grained Nickel . . .	113
7.3	Analysis & Discussion	116
8	Tensile creep	129
8.1	Results	129
8.1.1	Tensile tests at room temperature	129
8.1.2	Tensile creep at temperatures $<T_g$	131
8.1.2.1	Activation energy for tensile creep	131
8.1.2.2	Size of shear transformation zones	135
8.1.3	Stress dependence of creep in Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	139
8.1.3.1	Fracture surfaces	141
8.1.3.2	Tensile creep of pre-deformed Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	143
8.2	Analysis & Discussion	146
9	Summary	157
10	Zusammenfassung	163

A Anhang	169
A.1 Additional results concering the DIC	169
A.1.1 Cold-Rolling	169
A.1.2 Bending	171
A.2 Additional results concering the fracture morphologies	172
Bibliography	195
Curriculum Vitae	211
Publikationen	213
Danksagung	215
Erklärung	217

Chapter 9

Summary

The formation of shear bands during the plastic deformation of bulk metallic glasses is not yet a resolved phenomenon. One, broadly accepted approach to describe these heterogeneities was provided by Spaepen and Argon [35, 199] by a concept of free-volume localization due to mechanical stresses. Shear banding does not only lead to a catastrophic failure during deformation of metallic glasses, but is often considered as structure modifier changing microscopic and macroscopic properties of glasses. For example, in comparison to undeformed material, the room temperature plasticity (e.g. in compression and tension) is known to be improved due to prior shear band initiation via cold-rolling [189, 204].

An atomistic structure of post mortem shear bands in BMGs is a tremendously comprehensive issue for direct observations and obvious problems with a visualization (and even with a definition) of defects in disordered structures. Pampillo and Chen found that shear bands produced by compressive deformation were susceptible for preferential etching adverting to a change in the local chemical potential of the inhomogeneous sites [206]. Transmission electron microscopy (TEM) and especially HAADF (High angle annular dark-field) TEM measurements revealed recently the existence of dense and dilute branches alternating along shear bands and likely related to local alternations of the shear band propagation direction [95, 96]. X-ray diffraction measurements revealed structural changes induced by deformation hinting towards a more widespread effect of the deformation than a localization in shear bands [149]. Soft zones outstretched even micrometers away from the shear bands were found during nano-indentation measurements [106, 107].

While many investigations hint towards the impact of deformation on the structure and physical properties of BMGs, neither experiments nor theoretical approaches are known to

give an all-embracing picture of the characteristics of deformation-modified regions inside the metallic glasses lacking to describe the impact of deformation on the matrix and the relaxation behaviour within shear bands and their interaction with the matrix.

The data and interpretations presented in this work give new ideas about the distribution and connectivity of microscopic free volume distributions and re-organizations in metallic glasses. Emphasis was laid on the effects of deformation and thermal treatment on the mechanical and relaxational behavior of physical properties. The following results can be gained from the experimental analysis:

- (1) The thermal stability of Pd-Ni-P was shown to significantly change with deviations from the ideal $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ composition. The dependence of variations of the containing alloying elements was discussed with respect to the packing fraction and glass forming ability of the metallic glass former.
- (2) The application of an analysis method based on digital image correlation, for which a nanodot pattern of Au on the samples' surfaces was deposited by the use a porous ultra-thin aluminium membrane (UTAM), was utilized to calculate strain fields of deformed $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass. Local strain analysis demonstrated a localization of shear strain to primary shear bands and an occurrence of a stick-slip propagation mode with strain irregularities on a scale of several hundred of nanometers. It was experimentally verified that the kind of deformation (cold-rolling or three-point bending) does not affect this behavior. Differences could be observed with regard to a minor alloyed sample (1% Cobalt). It can be confirmed experimentally that a correlation between strain irregularity length is connected to the state of the material (relaxed [78] or with a higher amount of free volume).
- (3) Radiotracer diffusion is a unique and sensitive, although sample-averaging, method to probe the changes of local structures in materials related to appearance of diffusion short circuits [207]. The diffusional and thermal properties of different glassy states have been investigated in dependence on the low-temperature (below T_g) annealing times. The effective activation enthalpy of shear band diffusion in the $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ glass was measured and, for the first time, a non-monotonous cross-over relaxation behavior of shear band diffusion in as-quenched material was documented. Cross-over phenomena are critically examined by combining different experimental methods encompassing macroscopic, mesoscopic, as well as, microscopic features. A model

similar to the effect of non-linear segregation in crystal was proposed which accounts for the observed non-monotonous annealing time evolution of shear band diffusion, calorimetric features and low-temperature heat capacity measurements. This considerations comprise an extension of deformation induced structural changes exceeding the confined shear band volumes.

- (4) The amount of excess free volume in as-quenched glasses appears to enable easy and homogenous nucleation of shear bands and continuous multiplication during deformation whereas the energy barrier for the creation of shear bands in relaxed glasses is increased. This is also reflected in the evolution of shear band diffusion, calorimetric features and low-temperature heat capacity.

Thermal treatment, namely relaxation, does have a dramatic effect on the matrix which becomes more stable and presumably more shear bands containing more excess free volume are formed during cold-rolling. Strain-induced atomic rearrangements during subsequent heat treatments are minor and potential relaxation is very sluggish, at least at the time scales in this investigation. The shear bands created in the more stable "relaxed" state differ in structure compared to those in as-cast material. Since the excess volume being responsible for enhanced diffusion was argued to appear most probably as thin layers between the shear band and matrix ("interfaces"), these fast diffusion paths seem to be even more pronounced in the relaxed state manifested in a shear band diffusion coefficient of to about 1-2 orders of magnitude higher than in the deformed as-cast state.

- (5) Generally it can be concluded out of the variety of results gained from this large variation of experimental techniques, that each glassy state can, when thermally or mechanically activated, undergo, in the picture of energy landscapes [24], transitions between local minima which are well separated by energy barriers. Each local minimum corresponds to a different atomic structure. The resulting energy-minimum configurations serve as markers of the configuration space explored by the system at any given temperature. The observed time evolution of thermal and shear band diffusion properties implies that quenching and deformation leaves the glassy structure in a local minimum within one metabasin with such low energy barriers that a change to a even lower energetical metabasin is simple by providing small amounts of thermal activation energy which is also supported by calorimetric and low-temperature heat

capacity measurements. Thermal annealing below the glass transition temperature (relaxation) prior to deformation, on the contrary, is, less effective in modifying the energy landscape of the material since the atomic short and medium range order is already quite high.

- (6) For the first time ever, atomic transport during shear banding was measured carefully, also in dependence on minor alloying effects of the sample material. The extraordinary high diffusivities were compared to diffusivities of equal experiments on crystalline Nickel. From the results, it was concluded that the shear banding mechanism can be attributed to be the cause for such remarkable diffusion enhancement. An analysis concerning the influences of four different possible mechanism was introduced namely atomic jumps at an embryonic shear front, strain-induced jump processes, tribological effects and thermal driven diffusion during the final shear-off process. On the basis of the here presented analysis, the maximum contribution to the diffusion profile can be attributed to a frictional flash temperature rise exceeding 1000 K during the shear-off process, as well as to a dynamic viscosity decreases.
- (7) Isothermal creep measurement were used to examine the mechanical response of $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ during elevated temperature deformation. At an intermediate stress (900 MPa), an activation energy of tensile creep at temperatures in the range of 413 K up to 458 K could be estimated which was further applied for the calculation of the sizes of activated sites (STZs). For metallic glasses under isothermal creep, the concept of shear transformation zones was found to work reasonably well. The size of shear transformation zones during tensile creep measurements could be successfully estimated to 109 and 152 Å (depending on the used model) which is in agreement with literature data for various amorphous alloys.

For the first time, an anormal stress-strain rate behavior, namely a decrease of strain rate with inceasing stress, at low stresses (600 – 750 MPa) was found. In this context, a concept of sluggish directional mechanical answer similar to an anisotropic behavior, which was generally believed to be absent in metallic glasses, was proposed. The idea goes in line with internal friction measurements which have shown anormal elastic modulus response [137]. Although the exact mechansim ist not understood at present, it provides an outlook for further investigations.

Furthermore, at high stresses a huge strain rate sensitivity factor was found, which could be attributed to possible instabilities at such high stresses.

- (8) To investigate the complete deformation mechanism spanning the entire experiment, the morphology of fractures surface was examined in the SEM. The fracture surfaces were analysed with respect to the final fracture mechanism and reflected the competition between deformation induced free volume creation and thermally induced structural relaxation processes.
- (9) Investigation of pre-deformed samples unveiled that, in contrast to deformation at room temperature, during homogeneous deformation at elevated temperatures and intermediate stresses, the mechanical pre-history does not influence the plastic behavior.

Although the properties of metallic glasses and their connection to microscopic structure is still far from being resolved, it is believed that the concepts submitted in this work add a contribution to the understanding of various of the properties of metallic glasses on a microscopic scale.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die Entstehung von Scherbändern während der plastischen Deformation von metallischen Massivgläsern ist ein noch ungelöstes Phänomen. Eine weithin akzeptierte Annäherung um diese Heterogenitäten zu beschreiben wurde von Spaepen und Argon mit dem Konzept der Lokalisation von freiem Volumen, welches aufgrund mechanischer Spannungen bereit gestellt wird, vorgeschlagen. Die Bildung von Scherbändern bedingt nicht nur katastrophales Versagen während der Verformung von metallischen Gläsern, sondern wird zudem häufig mit Strukturmodifikationen, d.h. der Änderung von mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften des Glases, in Verbindung gebracht. Beispielsweise kann die Plastizität bei Raumtemperatur (z.B. in Kompression und Zug) verbessert werden, wenn im Vorfeld Scherbänder durch Kaltwalzen in das Material eingebracht werden [189, 204].

Die atomare Struktur von post-mortem Scherbändern in metallischen Massivgläsern ist ein unglaublich umfassendes Thema und eine Herausforderung im Bezug auf die direkte Visualisierung (und selbst einer ausreichenden Definition) von Defekten in ungeordneten Strukturen. Pampillo und Chen haben herausgefunden, dass Scherbänder, welche durch Kompression eingebracht wurden, anfällig für preferentielles Ätzen waren, was einen Hinweis darauf gab, dass an diesen inhomogenen Stellen eine Änderung im lokalen chemischen Potential vorliegt [206]. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und insbesondere Hochwinkel-Dunkelfeld TEM Messungen konnten kürzlich die Existenz von dichten und weniger dichten Segmenten, welche entlang des Scherbandes alternieren und im Zusammenhang mit lokalen Änderungen der Scherband-Propagationsrichtung stehen, nachweisen [95, 96]. Röntgenbeugungs-Messungen zeigten zudem deformationsinduzierte strukturelle Änderungen und gaben einen Hinweis darauf, dass der Einfluss der Deformation

sich weitreichender auf das Material auswirkt, als nur lokal auf die Scherbänder [149]. So wurden weiche Zonen, welche sich über mehrere Mikrometer über das Scherband hinaus erstrecken, mit Hilfe von Nanoindentationsmessungen gefunden [106, 107].

Obwohl viele Untersuchungen den Einfluss von Deformation auf die Struktur und die physikalischen Eigenschaften von metallischen Massivgläsern untersuchen, gibt es weder Experimente noch theoretische Annäherungen, welche ein all-umfassendes Bild der Charakteristiken der deformations-modifizieren Regionen geben. Grund dafür liegt insbesondere in dem Unvermögen die Wirkung der Deformation auf die Matrix und das Relaxationsverhalten in Scherbändern und deren Interaktion mit der Matrix zu beschreiben.

Die Daten und Interpretationen, welche in dieser Arbeit präsentiert werden, geben Anstoß für neue Ideen über die Verteilung und Verbindungen von der mikroskopischen Verteilung des freien Volumens und der Re-Organisation in metallischen Gläsern. Schwerpunkt wurde hierbei auf den Einfluss der Deformation und der thermischen Behandlung auf das mechanische und Relaxations-Verhalten der physikalischen Eigenschaften gelegt. Die folgenden Resultate können aus der experimentellen Analyse gewonnen werden:

- (1) Es wurde gezeigt, dass die thermische Stabilität sich signifikant mit Abweichungen von der idealen $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Komposition ändert. Die Abhängigkeit der unterschiedlichen Legierungselemente wurde in Hinblick auf die Packungsdichte und die Glasbildungseigenschaft von metallischen Glasbildnern diskutiert.
- (2) Die auf einer digitalen Bildkorrelation basierende Methode, für welche ein Nanopunktcluster mit Hilfe einer nanoporösen ultra dünnen Aluminium-Membran auf die Probenoberfläche aufgebracht wurde, konnte benutzt werden um die Spannungsfelder von deformiertem $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Massivglas zu visualisieren. Die lokale Spannungsfeldanalyse zeigte eine Lokalisation der Scherdehnung auf die primären Scherbänder und ein Auftreten einer Stick-Slip-Propagationsweise mit Spannungsirregularitäten auf der Skala von ein paar hundert Nanometern. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die Art der Deformation (Kaltwalzen oder Dreipunktbiegung) dieses Verhalten nicht beeinflusst. Unterschiede konnten im Hinblick auf geringfügig zulegierte Proben (1% Kobalt) beobachtet werden. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Länge der Spannungsirregularitäten und dem Zustand des Materials (relaxiert [78] oder mit einem größeren Anteil an freiem Volumen) besteht.

- (3) Radiotracer Diffusion ist eine, zwar über die gesamte Probe mittelnde, allerdings auch einzigartig sensitive Methode um die lokalen Strukturen in Materialien mit Hinblick auf das Auftreten von Kurzschlussdiffusionspfaden [207] nachzuweisen. Die Diffusions-, sowie thermischen Eigenschaften unterschiedlicher Glas-Zustände wurden in Abhängigkeit von Tieftemperatur-(unterhalb von T_g) Glühzeiten untersucht. Die effektive Aktivierungsenergie für Scherband-Diffusion im $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ Glas konnte gemessen werden und, zum ersten Mal ein nicht-monotones cross-over Verhalten der Scherband-Diffusion in unbehandeltem Material dokumentiert werden. Cross-over Phänomene wurden durch Kombination verschiedener experimenteller Methoden, welche makroskopische, mesoskopische genauso wie mikroskopische Eigenschaften umfassen, kritisch untersucht. Es wurde ein Model vergleichbar dem Model der Nichtlinearen-Segregation in Kristallen vorgeschlagen, welches das beobachtete nicht-monotone cross-over Relaxations-Verhalten der Scherband-Diffusion, kalorimetrische Besonderheiten und Tieftemperatur-Wärmekapazitätsmessungen erklärt. Die Überlegungen enthalten, dass sich die in dem Material durch Deformation induzierten Strukturänderungen über das begrenzte Scherbandvolumen hinaus erstrecken.
- (4) Der Anteil an freiem Exzess-Volumen in unbehandelten Gläsern setzt die Resistenz gegen die Scherbandbildung herab, ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung von Scherbänder im gesamten Volumen ebenso wie eine kontinuierliche Vervielfältigung während der Deformation. Dahingegen ist die Energiebarriere für die Generierung von Scherbändern in relaxierten Gläsern erhöht. Dies wird ebenso in der Entwicklung der Scherband-Diffusion, der kalorimetrischen Eigenschaften und Tieftemperatur-Wärmekapazität reflektiert.

Thermische Behandlung (Relaxation) hat einen dramatischen Einfluss auf die Matrix, welche in einen stabilen Zustand übergeht. Die dann während des Kaltwalzens gebildeten Scherbänder haben einen höherem Anteil an freiem Exzess-Volumen. Spannungs-induzierte atomare Umordnungen bei anschließender Wärmehandlung sind sehr gering und die potenzielle Relaxation ist träge, zumindest auf den Zeitskalen dieser Untersuchung. Da das Exzess-Volumen, verantwortlich für die erhöhte Diffusion, als eine dünne Schicht zwischen Scherband und Matrix ("Grenzfläche") betrachtet wurde, scheinen diese Diffusionspfade in dem relaxierten Zustand noch stärker ausgeprägt zu sein. Dies manifestiert sich in dem Scherband-Diffusionskoeffizienten,

welcher 1-2 Größenordnungen höher ist als im deformiertem Zustand.

- (5) Generell kann aus der Vielfalt und Resultaten, welche von der großen Variation an experimentellen Techniken gewonnen werden konnten, zusammengefasst werden, dass im Bild der Energielandschaften [24] jeder Glaszustand, wenn er thermisch oder mechanisch aktiviert wird, Übergänge zwischen lokalen Minima, welche durch Energiebarrieren getrennt sind, durchlaufen kann. Jedes lokale Minimum entspricht hierbei einer anderen atomaren Struktur. Die resultierenden Konfigurationen mit enthaltenden Energie-Minima dienen hierbei als Markierung für den Konfigurationsraum, welcher vom System bei jeder vorgegebender Temperatur durchlaufen wird. Die beobachtete Zeit-Entwicklung der thermischen und Scherband-Diffusionseigenschaften impliziert, dass Abschreckung und Deformation die glasartige Struktur in einem lokalen Metabasin, welches von niedrigen Energiebarrieren umgeben ist, überführt, sodass eine Änderung in ein noch nieder-energetischeres Metabasin leicht durch Bereitstellung kleiner Beiträge thermischer Aktivierungsenergie vollzogen werden kann. Dies wird gestützt von den kalorimetrischen und Tieftemperatur-Wärmekapazitätsmessungen. Im Gegensatz dazu ist thermisches Anlassen unterhalb der Glasübergangstemperatur (Relaxation) vor der Deformation weniger effektiv um die Energielandschaft des Materials zu ändern, da hier die atomare Nahordnung schon sehr hoch ist.
- (6) Zum allerersten Mal wurde der atomare Transport während der Scherbandbildung, auch in Abhängigkeit von geringen Legierungseinflüssen auf das Material, sorgfältig gemessen. Die außergewöhnlich hohen Diffusivitäten wurden mit Diffusivitäten aus einem vergleichbaren Experiment an kristallinem Nickel verglichen. Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass der Grund für die außergewöhnliche Diffusionserhöhung dem Scherband-Mechanismus zugeschrieben werden kann. Es wurde eine Analyse bezüglich vier verschiedener möglicher Mechanismen, als da wären atomare Sprungprozesse an der entstehenden Scherfront, spannungs-induzierte Sprungprozesse, tribologische Effekte und thermisch getriebene Diffusion während des Scherprozesses, vorgestellt. Auf Basis der Analyse konnte der maximale Beitrag zum Diffusionsprofil der reibungsinduzierten spontanen Temperaturerhöhung, mit Werten größer als 1000 K, während des Scherprozesses und der durch die Dynamik induzierten Abnahme der Viskosität zugeschrieben werden.
- (7) Isotherme Kriechmessungen wurden verwendet um die mechanische Antwort von

$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ während der Deformation bei erhöhten Temperaturen zu untersuchen. Bei mittleren Spannungswerten (900 MPa) konnte im Temperaturbereich von 413 K bis 458 K eine Aktivierungsenergie für Kriechen unter Zugbelastung bestimmt werden, welche desweiteren zur Berechnung von Größe von Aktivierungszonen benutzt wurden. Das Konzept der Schertransformationszonen konnte für metallische Massivgläser unter isothermem Kriechen angewendet werden. Die Größe der Schertransformationszonen während des Kriechens unter Zugbelastung konnte erfolgreich zu Werten von 109 und 152 Å (abhängig vom verwendeten Model) bestimmt werden, welche sich in Übereinstimmung mit berechneten Literaturdaten für verschiedene amorphe Legierungen befinden.

Erstmalig wurde ein anomaler Spannungs-Dehnraten-Verlauf im Bereich niedriger Spannungen (600 – 750 MPa), insbesondere eine Abnahme der Dehnrates mit ansteigender Spannung, gefunden. Innerhalb dieses Kontextes wurde das Konzept der trägen richtungs-abhängigen mechanischen Antwort ähnlich einem anisotropen Verhalten, welches bisher in metallischen Gläsern nicht beobachtet wurde, vorgeschlagen. Diese Idee stimmt mit Messungen der inneren Reibung, welche ein anomales Verhalten des Elastischen Moduls zeigen konnten [137], überein. Obwohl der eindeutige Mechanismus im Augenblick noch nicht verstanden werden kann, liefert er eine Perspektive für weitere Untersuchungen.

Desweiteren konnte ein hoher Dehnratenabhängigkeitsfaktor im Bereich hoher Spannungen gefunden werden, welcher möglichen Instabilitäten bei diesen hohen Spannungen zugeschrieben werden konnte.

- (8) Um den kompletten Deformationsmechanismus, welcher das gesamte Kriechexperiment einschließt, zu untersuchen, wurden die Morphologien der Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Bruchflächen wurden mit Blick auf den finalen Bruchmechanismus untersucht und sie reflektierten die Konkurrenz zwischen deformations-induzierte Entstehung von freiem Volumen und thermisch induzierten Mechanismen der strukturellen Relaxation.
- (9) Untersuchungen von vor-deformierten Proben zeigten auf, dass während der homogenen Verformung bei erhöhten Temperaturen und mittleren Spannungen, im Wi-

derspruch zu Verformung bei Raumtemperatur, die mechanische Vorgeschichte das plastische Verhalten nicht merklich beeinflusst.

Obwohl die Eigenschaften metallischer Gläser und deren Verbindungen zur mikroskopischen Struktur immer noch weit davon entfernt sind gelöst zu werden, können die Konzepte, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, einen Beitrag zu neuen Ideen für das Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften metallischer Gläser auf mikroskopischer Skala leisten.