



Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Plastische Deformation und mechanische  
Eigenschaften von Palladium-basierten  
metallischen Gläsern**

Dissertation in Physik  
angefertigt im Institut für Materialphysik

von  
Niklas Nollmann  
Juli 2018

Dekan: Prof. Dr. Michael Klasen

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Wilde

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ralf Busch

Tag der Verteidigung:

Tag der Promotion:

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>		<b>1</b>
<b>1 Grundlagen</b>		<b>4</b>
1.1	Metallische Gläser . . . . .	4
1.2	Glasübergang . . . . .	7
1.3	Glasbildungsfähigkeit . . . . .	8
1.4	Theorie des freien Volumens . . . . .	11
1.5	Deformation metallischer Gläser . . . . .	15
1.5.1	Das Grundmodell von Argon . . . . .	16
1.5.2	Neuere Untersuchungen . . . . .	19
1.6	Fiktive Glastemperatur . . . . .	21
1.7	Relaxation metallischer Gläser . . . . .	23
1.8	Kritische fiktive Temperatur . . . . .	25
1.9	Mikro-Legieren . . . . .	28
1.10	Kryogene Verjüngung . . . . .	30
<b>2 Genutzte Messverfahren</b>		<b>33</b>
2.1	Dynamisches Differenzkalorimeter . . . . .	33
2.2	Ultraschallmessung . . . . .	35
2.3	Röntgendiffraktometrie . . . . .	35
2.4	3-Punkt-Biegeversuch . . . . .	37
2.5	Kompressionsversuch . . . . .	38
2.6	Kaltwalzen . . . . .	39
<b>3 Probenherstellung</b>		<b>40</b>
3.1	Einwägung . . . . .	40
3.2	Blockgussverfahren . . . . .	43
3.3	Probencharakterisierung bzw. Probenübersicht . . . . .	44
3.3.1	EDX und AAS . . . . .	44
3.3.2	Dynamisches Differenzkalorimeter . . . . .	49
3.3.3	Röntgendiffraktometrie . . . . .	55
3.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	59
<b>4 Voruntersuchungen und Messparameterdefinition</b>		<b>64</b>
4.1	Proben Relaxation . . . . .	64
4.2	DSC-Messungen . . . . .	65
4.3	Dichtemessungen . . . . .	70
4.4	Ultraschallmessungen . . . . .	71
4.5	Kompressionsversuche . . . . .	74
4.6	3-Punkt-Biegeversuche . . . . .	77

<b>5 Messungen und Auswertung</b>	<b>81</b>
5.1 Kompressionsversuche . . . . .	81
5.2 3-Punkte-Biegeversuche . . . . .	84
5.2.1 Schrittweise Biegeanalyse mit dem SEM . . . . .	91
5.3 Einfluss der Deformation auf die elastischen Konstanten . . . . .	93
5.4 Kalorimetrische Untersuchungen . . . . .	97
5.4.1 Glasbildungsfähigkeit . . . . .	97
5.4.2 Zusammensetzungsbedingte Abweichungen . . . . .	99
5.4.3 Ein zweiter Glasübergang . . . . .	101
5.5 Relaxationsverhalten . . . . .	103
5.6 Kryogene Verjüngung . . . . .	108
5.7 Kritische fiktive Temperatur . . . . .	112
<b>6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>Anhang</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>158</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>175</b>
<b>Abstract</b>	<b>177</b>
<b>Konferenzbeiträge und eingeladene Vorträge</b>	<b>179</b>
<b>Publikationen</b>	<b>181</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>182</b>
<b>Danksagung</b>	<b>183</b>

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die mechanischen und thermischen Eigenschaften von Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> basierten metallischen Gläsern analysiert. Neben der Grundlegierung wurden auch PdNiPCo und PdNiPFe im Hinblick auf den Einfluss von Mikro-Legieren untersucht. Für diese drei Legierungen konnte festgestellt werden, dass die thermodynamischen Eigenschaften nicht durch Mikro-Legieren beeinflusst werden. Auch das freie Volumen aller Massivgläser liegt im selben Bereich. Darüber hinaus zeigten Ultraschallmessungen, dass das Elastizitätsmodul  $E$ , das Schermodul  $G$  und die Poissonzahl  $\nu$  unverändert bleiben. Dies war sehr erstaunlich, da sich die mechanischen Eigenschaften durch das Zulegieren stark ändern. Durch die Zugabe von 0,5% Eisen verliert die PdNiP-Probe einen Großteil ihrer Plastizität. Die Zugabe von 1% Cobalt stabilisiert das System hingegen. Für den plastischen Bereich  $\varepsilon_{bp}$  der 3-Punkt-Biegeversuche ergeben sich folgende Mittelwerte: PdNiP:  $\varepsilon_{bp} = 21\%$ , PdNiPCo:  $\varepsilon_{bp} = 27\%$  und PdNiPFe:  $\varepsilon_{bp} = 10\%$ . Daraus kann geschlossen werden, dass nicht nur das gesamte freie Volumen, sondern vielmehr die Verteilung dieses die Plastizität im "as-cast"-Zustand im Hinblick auf das Mikro-Legieren beeinflusst. Die Relaxation der unterschiedlichen PdNiP basierten Massivgläser hat gezeigt, dass sich die Plastizität nur im "as-cast" Zustand unterscheidet. Der Abschreckungsprozess aus der Schmelze ist also entscheidend und ist ursächlich für die unterschiedlichen Plastizitäten.

Im Zug der Relaxation der metallischen Gläser gelang es, die Prozesse der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Relaxation zu trennen. Hierfür wurden die Massivgläser bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Glasübergangs ausgelagert. So war es auch möglich, durch 3-Punkt-Biegeversuche die Plastizität direkt mit der  $\beta$ -Relaxation zu verknüpfen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Strukturänderung eines metallischen Glases in Bereichen kleiner als ein Atomabstand wichtiger für die Plastizität ist als globale Umordnungen.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Deformation auf die elastischen Konstanten untersucht. Das Kaltwalzen von Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> Proben ergab, dass sich das Elastische-Modul  $E$ , das Scher-Modul  $G$  und die Poissonzahl  $\nu$  im Verlauf der Deformation bis 50% nicht messbar ändern. Die unerwartete Beobachtung konnte auch mit Hilfe von Simulationsmessungen der Arbeitsgruppe von Professor Horbach untermauert werden. Die Verformung eines metallischen Glases hat somit keinen messbaren Einfluss auf die makroskopischen und mikroskopischen elastischen Konstanten. Hierzu passen die Messungen der unterschiedlichen PdNiP, PdNiPCo und PdNiPFe, die eine vergleichbare Poissonzahl  $\nu \simeq 0,402$  im "as-cast" Zustand haben und dies trotz ihrer stark unterschiedlichen Plastizitäten. Eine Poissonzahl größer als 0,4 ist also kein eindeutiges Kriterium für ein plastisches metallisches Massivglas.

Neben dem Mikro-Legieren wurde auch versucht, die Plastizität von Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> durch kryogenes Verjüngen zu vergrößern, jedoch hat diese Prozedur keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Glasbildners. Die 3-Punkt-Biegeversuche und die DSC-Messungen zeigten keine Verbesserungen im Vergleich zur Referenz. Zur Vergrößerung des Effekts der kryogenen Verjüngung wurden sogar teilrelaxierte Proben vermessen. Die kryogene

Verjüngung lässt sich zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften somit wohl nicht auf alle metallischen Gläser anwenden.

Abschließend wurde erstmals die kritische fiktive Temperatur für PdNiP, PdNiP-Co und PdNiPFe bestimmt. Dabei weisen alle PdNiP-basierten Massivgläser eine sehr niedrige kritische fiktive Temperatur auf und lassen sich dem Typ II zuordnen. Dies war sehr unerwartet, da die unterschiedlichen Legierungen verschiedene Plastizitäten aufweisen. Das Konzept der kritischen fiktiven Temperatur ist somit unpraktikabel, nur der absolute Wert der kritischen fiktiven Temperatur hat keine Aussagekraft über eine Legierung und dient nicht zum direkten Vergleich mit anderen metallischen Gläsern.

## Abstract

For this thesis the mechanical and thermal properties of Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> based bulk metallic glasses (BMG) were investigated. In addition to the basic alloys, PdNiPCo and PdNiPFe were also measured with respect to the effect of micro-alloying. It was found for these three alloys that the thermodynamic properties are not affected by micro-alloying. Even the free volume of all metallic glasses is in the same range. In addition, ultrasound measurements showed that the elastic modulus  $E$ , the shear modulus  $G$  and the Poisson's ratio  $\nu$  remain unchanged within the uncertainties. This was surprising, because the mechanical properties change drastically with the alloying. Adding 0.5% iron the PdNiP sample results in a huge loss of plasticity. Adding 1% of cobalt in contrast stabilizes the system. For the plastic range  $\varepsilon_{bp}$  of the 3-point bending tests the mean values are: PdNiP:  $\varepsilon_{bp} = 21\%$ , PdNiPCo:  $\varepsilon_{bp} = 27\%$  und PdNiPFe:  $\varepsilon_{bp} = 10\%$ . Thus it can be concluded that not only the total amount of free volume, but rather its distribution affects the plasticity in the "as-cast" state with respect to the micro alloying.

By annealing the metallic glasses it was possible to separate the processes of  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxation. For this purpose the BMGs were annealed at low temperatures below the glass transition. Additionally it was possible to connect the plasticity directly with the  $\beta$ -relaxation in 3-point-bending tests. This suggests that the structural changes of metallic glasses in the range smaller than one atomic distance are more important for the plasticity than global rearrangements.

In addition, the effect of deformation on the elastic constants was investigated. Cold rolling of Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> samples revealed that the elastic modulus  $E$ , the shear modulus  $G$  and the Poisson's ratio  $\nu$ , do not change during deformations up to 50 %. This unexpected observation was confirmed by simulations from the group of Professor Horbach. Thus, the deformation of a metallic glass has no measurable effect on the macroscopic and microscopic elastic constants. This fits well to the measurements of the Poisson's ratio of the different PdNiP, PdNiPCo and PdNiPFe alloys. Despite their very different plasticity they have a comparable Poisson's ratio of  $\nu \simeq 0.402$  in the "as-cast" state. A Poisson's ratio higher than 0.4 is therefore no clear indicator for a plastically deformable BMG.

In addition to micro-alloying, another approach was to increase the plasticity of Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> by cryogenic rejuvenation. But this procedure does not affect the properties of the metallic glass at all. To increase the effect of cryogenic rejuvenation even partially relaxed samples were investigated. 3-point bending tests and DSC measurements showed no improvement compared to the reference samples. This shows that the cryogenic rejuvenation is not applicable for every metallic glass.

Finally, the critical fictive temperatures of PdNiP, PdNiPCo and PdNiPFe were determined for the first time in this thesis. All PdNiP-based BMGs have a very low critical fictive temperature and they can be assigned to type II. This was unexpected, because the different alloys have opposing plasticity. Thus, the concept of critical fictive

*ABSTRACT*

---

temperature is not applicable. The absolute value of the critical fictive temperature itself has no significant meaning for the direct comparison with other metallic glasses.