

**EINFLUSS EINER ELEKTROCHEMISCH AKTIVEN UMGEBUNG SOWIE
THERMISCHER UND MECHANISCHER VORBEHANDLUNGEN AUF DIE
MATERIALEIGENSCHAFTEN EINER AMORPHEN ZIRKONIUM-
BASISLEGIERUNG**

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Daniel Grell

aus Bexbach

Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr.-Ing. J. C. Aurich
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. E. Kerscher
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. V. Schulze
Tag der mündlichen Prüfung:	18.01.2022

Kaiserslautern 2022

D386

Kurzfassung

Untersucht wurde das mechanische Verformungsverhalten des massiven metallischen Glases $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) an Luft und im wässrigen Umgebungsmedium 0,01 M Na_2SO_4 (+ 0,01 M NaCl). Die Belastung erfolgte im Dreipunktbiegeversuch unter quasistatischer sowie zyklischer Beanspruchung und mit Hilfe der instrumentierten Schlagprüfung. Neben dem Umgebungseinfluss wurde der Effekt von zyklisch-kryogenen Vorbehandlungen und Oberflächenbearbeitungen mittels Mikrostrahlen, -fräsen, -erodieren und -laserablation auf die Schädigungsentwicklung und die ertragbaren Spannungen analysiert. Während eine Modifikation der Oberfläche stets in einer Erhöhung der Plastizität infolge einer verstärkten Scherbandbildung resultierte, wiesen diese Proben i.d.R. deutlich niedrigere Dauerfestigkeiten unter zyklischer Wechselbeanspruchung auf. Die tiefkühlbehandelten Zustände zeigten in allen mechanischen Tests ein optimiertes Verformungsverhalten. Mit Hilfe der anodischen Polarisation wurde außerdem im chloridhaltigen Medium ein signifikanter Effekt auf die Lebensdauer der unbehandelten Ermüdungsproben verzeichnet. Die Detektion der scherbandgetriebenen Deformationsprozesse sowie der Rissinitiierung und -ausbreitung erfolgte sowohl mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie als auch unter Ausnutzung elektrochemischer Messsignale im wässrigen Medium bzw. resistometrischer Methoden an Luft. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse wurden abschließend Schädigungsmodelle für die jeweiligen Versuchsbedingungen aufgestellt und diskutiert.

Abstract

The deformation behavior of the bulk metallic glass $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vitreloy 105) was investigated in air and in aqueous solution 0.01 M Na_2SO_4 (+ 0.01 M NaCl). The load was applied in three-point bending at quasi static and cyclic conditions as well as instrumented impact testing. Besides the environmental effect, the influence of cyclic cryogenic pretreatments and surface modifications by micro peening, milling, eroding and laser ablation on the damage mechanisms and the bearable stresses was analyzed. As any surface modification resulted in an improved plasticity caused by reinforced shear banding, these samples generally revealed significantly lower fatigue strength at cyclic bending. The cryogenically treated material states offered an improved deformation behavior for any testing conditions. Using anodic polarization in chloride containing solution there was also a significant effect on the fatigue life of the untreated samples. The shear band driven deformation processes as well as the crack initiation and propagation were detected by light and scanning electron microscopy, exploiting the electrochemical signals in aqueous solution, respectively, the electric resistance in air. Based on the experimental results, damage models for the various testing conditions were finally postulated and discussed.

Vorwort des Verfassers

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung der Technischen Universität Kaiserslautern. Mein herzlichster Dank gilt allen Beteiligten, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Eberhard Kercher bedanken, dass er mir nach Beendigung meines Maschinenbaustudiums die Möglichkeit bot, dieses Projekt zu bearbeiten und die vorliegende Dissertation erstellen zu können. Ich danke ihm für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen, die angenehme Zeit, das allzeit freundliche und kollegiale Arbeitsklima sowie die fachliche Unterstützung, die allesamt einen wesentlichen Teil zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Schulze vom Karlsruher Institut für Technologie danke ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr.-Ing. Jan C. Aurich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Besonders danken möchte ich an dieser Stelle auch meinen Projektmitstreitern, allen voran Dr. Petre Flaviu Gostin, Dr. Annett Gebert und Dr. Simon Pauly vom Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden für die langjährige Zusammenarbeit, die vielen anregenden Diskussionen sowie die Bereitstellung des Probenmaterials und die fachliche Unterstützung bei der Umsetzung des Versuchsprogramms. Mein weiterer Dank gilt den Kollegen des Karlsruher Instituts für Technologie, Dr.-Ing. Jens Gibmeier, Dr.-Ing. Stefan Dietrich und Dipl.-Ing. Boris Matuschka, für die Oberflächenbearbeitung der Proben und die Durchführung der Eigenspannungsanalysen.

Einen zusätzlichen Dank richte ich an Herrn Thomas Löber vom Nano Structuring Center Kaiserslautern für seine Unterstützung bei der Probenvorbereitung.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung für die schöne gemeinsame Zeit, die interessanten fachlichen Diskussionen und die sehr unterhaltsamen Unternehmungen in unserer Freizeit bedanken. Besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Patrick Grad, der mich schon früh als wissenschaftliche Hilfskraft in die Arbeitsgruppe integriert und mein Interesse für die Forschungsarbeit geweckt hat. Ein ebenso großes Dankeschön sende ich an meinen sehr lieb gewonnenen Bürokollegen Dr.-Ing. Daniel Priestersbach für die tolle Zusammenarbeit und unsere Freundschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Studien-, Diplom- und MasterarbeiterInnen sowie den studentischen Hilfskräften für ihre Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Versuche bedanken, welche den wesentlichen Teil der vorliegenden Arbeit bilden.

Mein größter Dank gebührt allerdings meiner Frau Anette, unserer kleinen gemeinsamen Tochter Viola sowie meinen lieben Eltern, die mir zu jeder Zeit ihre volle Unterstützung haben zukommen lassen und mir stets verständnisvoll den Rücken freigehalten haben. Nur dank euch war es mir möglich in der zuletzt teils schwierigen Zeit das Projekt „Promotion“ zu einem erfolgreichen Abschluss führen zu können.

Bexbach, Januar 2022

Daniel Grell

Summary

Driven by the need for increasingly resilient materials fulfilling the complex requirements of today's technical applications, bulk metallic glasses have gained more and more attention by material scientists in the last decades. Their outstanding mechanical properties are characterized by a combination of high strength and high elastic limits, as well as an improved corrosion and wear resistance. But the technical applicability of BMG is still limited by their lack of plastic deformation and low fatigue strength. Therefore, the present work focusses on various approaches to improve the mechanical behavior and positively influence the damage mechanisms under quasi-static and cyclic three-point bending loading conditions. These methods comprised thermal cycling at cryogenic temperatures, different surface modifications and various electrochemical conditions in both electrochemically active and inert media. The experimental approaches were amended by impact tests in a modified Charpy setup and a comprehensive SEM analysis of the fractured samples from any testing method.

The Zr-based BMG Vitreloy 105 ($Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) was selected as testing material since it is one of the most common amorphous alloys, with a wide data base to compare the current results. The suction casted plates were analyzed by DSC and XRD to confirm their alloy composition and fully amorphousness. Subsequently, bar-shaped samples were removed and by several grinding and polishing steps prepared to a smooth, flawless surface finish. One batch of these samples was used for mechanical testing to characterize the as-cast (AC) material state. Further three cryogenically pretreated states (Cryo_A, Cryo_B and Cryo_C) were produced by additional thermal cycling in liquid nitrogen with different cooling/heating rates and varying duration of the thermal treatment. Moreover, eight surface modified sample states were generated at each two different parameter sets, representing one gentle and one rude alternative of the respective machining procedure. It has to be remarked, that only one sample surface was mechanically modified. This side will be chosen to be tension loaded in bending and impact testing since fracture will occur at the point of maximum tensile stress. The resulting states from micro peening were named KG_1 and KG_2, respectively MF_1 and MF_2 from micro milling, ME_1 and ME_2 from micro eroding and finally ML_1 and ML_2 from micro laser ablation. Additionally, both micro peened states were tested on their residual stress distribution by incremental hole drilling at the KIT.

Prior to the mechanical testing, the surface roughness, the micro hardness and the hardness depth distribution below the modified sample surface were determined. The surface roughness varies from $R_a = 0.004 \mu\text{m}$ for the AC state to a maximum of $2.65 \mu\text{m}$ for the ML_2 samples. As their surface remains unaffected by the thermal treatment, the cryo states reveal significant softening near the sample surface in the recorded hardness mappings. Similar results are detected for the KG_1 samples, but in combination with an increased hardness of the inner material, which might result from a local material densification due to the peening process. The residual stress analysis of both micro peened

states reveals compressive stresses, reaching slightly deeper into the KG_2 sample before turning into tensile stresses. Furthermore, there is a biaxial stress distribution of the KG_2 state indicating a localized and oriented formation of shear band clusters as a result from the plastic surface deformation and also favoring additional shear banding in subsequent bending tests.

Prior to the quasi static bending test series, a potential influence of the strain rate and the aqueous and electrochemically inert medium 0.01 M Na₂SO₄ at open circuit conditions on the mechanical behavior of Vitreloy 105 was investigated. Since the results in stress-strain curves at $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and 10^{-5} s^{-1} revealed only negligible aberration, the strain rate for the complete test series was set to $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Furthermore, no effect of the above-mentioned electrolyte could be detected, that ensures the comparability of the testing results in air and aqueous solution. In comparison to the reference tests of the AC material state, the three cryogenically pretreated states show both improved bending strength and plastic failure strain. The effect scales with the intensity and duration of the thermal cycling process. Thus, for the Cryo_C samples the bending strength was increased by 12% and the plastic strain at fracture by factor five. With the surface modified samples the micro peened states show an outstanding deformation behavior. There is a maximum plastic failure strain of 2.63% for the KG_1 samples, respectively 2.50% for KG_2. Only these both surface states reveal a significant serrated flow phenomenon in the elastic-plastic area of the deformation curve indicating massive shear banding enforced by a high number of shear band clusters that were introduced during micro peening. The KG_2 samples additionally reveal a maximum bending strength that is improved by 23.5% and that is higher than for any other tested sample state. In SEM they also reveal the highest shear band density since the peened surface offers a wide area of local stress concentrators. The multiple shear banding events result in a more homogenous distribution of the plastic strains and, therefore, in a delayed sample failure. The detected shear band clusters indicate that there is an improved shear capability within the major shear bands, which might have already been created in the micro peening process. The resulting shear displacements at the tension loaded sample surface scale with the recorded plastic strain at failure. Further information about shear banding under quasi static bending conditions could be gained by in situ open circuit potential measurements on AC specimens in 0.01 M Na₂SO₄ solution. Exploiting the highly sensitive electrochemical response at the first breakthrough of the passive film at the sample surface, the initiation of the earliest shear bands can be exactly detected. Alternatively, an anodic potential of 700 mV vs. SCE (Saturated Calomel Electrode) can be applied to the sample. The transition from pure elastic to elastic-plastic deformation is then recorded by the current density response. Both methods allow an improved prediction of the point of failure and might reduce the danger of sudden catastrophic damage.

The influence of the above mentioned treatments and applied electrochemical conditions was also investigated at cyclic three-point bending. Among the surface modified

states, the maximum fatigue strength in Woehler tests was achieved for the micro peened KG_1 sample batch with a total increase of 37% compared to the AC state. Only thermal cycling at Cryo_C conditions is even more favorable. These samples show a fatigue endurable stress amplitude of 525 MPa, 67% higher than the AC samples. Furthermore, the corrosion fatigue behavior of Vitreloy 105 was investigated. Non-modified specimens of the AC state were tested in the electrochemical active electrolyte 0.01 M Na₂SO₄ + 0.01 M NaCl. Whereas, testing under open circuit conditions presents no indication for corrosion processes, the in situ recording of the OCP signal delivers beneficial information about the point of crack initiation and the crack propagation rate during further sample failure. The cracking behavior of the fatigue samples was also investigated in air, on the one hand by exploiting the alteration of the electric resistance in the course of a decreasing sample cross section during crack propagation and on the other hand by optical analysis. These methods will be compared in detail and used to develop crack propagation curves and determine ΔK_{th} as well as ΔK_C in the final section of this work. In contrast to the open circuit testing, the application of various anodic potentials has a significant effect on fatigue life and the maximum stresses of the bending samples. At a constant potential of +50 mV vs. SCE and a stress amplitude of 400 MPa there is a slight reduction of 2.1% in fatigue life compared to the reference experiments in air. At -50 mV vs. SCE, and therefore closer to the repassivation potential $E_R = -99 \pm 28$ mV vs. SCE, mechanical testing at the same stress level solely leads to runout samples indicating a promotive effect of the applied potential on the passive film of the Vitreloy 105 samples. Setting the testing conditions to a constant stress amplitude of 600 MPa at an anodic potential of +50 mV vs. SCE results in massive degradation of the passive layer and early failure of the fatigue samples. A subsequent SEM analysis of these samples revealed distinct pitting corrosion on the tensile loaded surface and the fracture surface. The final comparison of the generated data from cyclic testing offers much information to establish various fracture mechanisms for the investigated material and surface states of Vitreloy 105. According to that, the cryogenic pre-treatment of the bulk metallic glass causes a "cryogenic rejuvenation" of the atomic arrangement due to local variations of the thermal expansion coefficient in the multi component alloy. This effect results in the creation and redistribution of free volume that mainly affects shear band initiation and propagation processes and thus, the plastic deformation capability and cyclic cracking behavior of the BMG. A mechanical modification of the sample surface results also in an enhanced plastic deformation in quasi static testing due to promoted shear banding at the rough surface offering numerous local stress concentrators. But under cyclic bending conditions almost any surface modified state reveals a declined fatigue behavior as a result of the notch effect or thermal influences, especially during micro eroding and laser ablation. Only micro peening seems to have a promotive effect in this context, since the pre-introduced shear bands from plastic deformation of the surface and local densification of the inner material may lead to multiple crack initiation and a delayed crack growth. At certain corrosion fatigue conditions there is stress induced pitting resulting

in premature crack initiation and faster crack propagation. A shift to anodic potentials near E_R might also favor a stabilization of the passive layer and the cyclic crack growth seems to be delayed by alternating blunting and resharping of the crack tip.

I. INHALTSVERZEICHNIS

II. Formelzeichen und Abkürzungen	IV
1. Einleitung und Motivation	1
2. Stand der Technik.....	4
2.1. Erzeugung der glasartigen Struktur metallischer Gläser.....	4
2.1.1. Thermodynamische Grundlagen.....	4
2.1.2. Glasbildungsfähigkeit	6
2.1.3. Charakterisierung der amorphen Grundstruktur	8
2.1.4. Herstellungsverfahren	10
2.2. Mechanische Eigenschaften.....	15
2.2.1. Deformationsmechanismen.....	15
2.2.2. Scherbandbildung und -ausbreitung.....	17
2.2.3. Quasistatisches Werkstoffverhalten.....	21
2.2.4. Methoden zur Steigerung der Plastizität	26
2.2.5. Ermüdungsverhalten und zyklische Rissausbreitung	33
2.2.6. Einfluss von Umgebungsmedien	40
2.2.7. Methoden zur Erhöhung der Ermüdungsbeständigkeit	43
2.3. Anwendungsgebiete	44
3. Versuchsmaterial	46
3.1. Legierungsherstellung	46
3.2. Modifikation der Probenoberfläche.....	47
3.2.1. Mikrostrahlen	47
3.2.2. Mikrofräsen	47
3.2.3. Mikroerodieren.....	48
3.2.4. Mikrolaserablation	48
3.3. Probenpräparation.....	49
3.4. Zyklische Tieftemperaturbehandlung.....	50
3.5. Kerbeinbringung mittels fokussierten Ionenstrahls.....	52
4. Experimentelle Methoden.....	54
4.1. Probencharakterisierung.....	54
4.1.1. Röntgendiffraktometrie.....	54
4.1.2. Thermische Analyse	54
4.1.3. Rauheitsmessungen	54
4.1.4. Härtemessungen.....	55
4.1.5. Eigenspannungsanalyse	56
4.2. Mechanische Prüfung.....	57

4.2.1.	Instrumentierte Schlagprüfung	57
4.2.2.	Quasistatische Dreipunktbiegung.....	58
4.2.3.	Laststeigerungstests	60
4.2.4.	Wöhlerversuche.....	61
4.2.5.	Rissausbreitungsanalyse und Bestimmung von ΔK	62
4.3.	Elektrochemische Untersuchungen	66
4.3.1.	Aufbau der elektrochemischen Zelle	66
4.3.2.	Vorstellung der elektrochemischen Messmethoden.....	67
4.3.3.	Untersuchung des Korrosionsermüdungsverhaltens.....	68
4.4.	Licht- und Rasterelektronenmikroskopie	69
5.	Charakterisierung der Ausgangszustände	70
5.1.	Untersuchung des amorphen Gefüges mittels XRD.....	70
5.2.	Bestimmung von T_g und T_x mittels DSC.....	72
5.3.	Analyse der Oberflächenrauheit.....	73
5.4.	Härtemessungen.....	76
5.5.	Eigenstressanalyse	81
6.	Ergebnisse und Diskussion.....	83
6.1.	Quasistatisches Verformungsverhalten	83
6.1.1.	Verhalten an Luft und im elektrochemisch inerten Medium	83
6.1.2.	Einfluss der Tieftemperaturbehandlungen.....	84
6.1.3.	Einfluss der Oberflächenmodifikationen	86
6.1.4.	Analyse der Deformationsmechanismen mittels REM	89
6.1.5.	In situ Detektion der plastischen Verformung im chloridfreien Medium....	96
6.2.	Versagensverhalten unter schlagartiger Beanspruchung	100
6.2.1.	Vergleich der Schlagzähigkeiten aller Probenzustände.....	100
6.2.2.	Fraktographie	102
6.3.	Beanspruchbarkeit im Laststeigerungsversuch	103
6.4.	Ermüdungsverhalten.....	104
6.4.1.	Einfluss der Tieftemperaturbehandlungen.....	104
6.4.2.	Einfluss der Oberflächenmodifikationen	105
6.4.3.	Verhalten im elektrochemisch aktiven Medium	109
6.4.4.	Analyse der Schädigungsmechanismen im REM	113
6.5.	Rissausbreitung an einseitig gekerbten Biegeproben.....	123
6.5.1.	Unterbrochene Versuchsführung	124
6.5.2.	In situ Resistometriemessung.....	129
6.6.	Postulierte Schädigungsmechanismen	131
6.6.1.	Schädigungsentwicklung bei zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben ..	132

6.6.2. Schädigungsentwicklung bei oberflächenmodifizierten Proben.....	135
6.6.3. Schädigungsentwicklung unter anodischer Polarisation	142
7. Zusammenfassung und Ausblick	145
8. Literatur	152
9. Betreute studentische Arbeiten.....	162
10. Vorträge & Poster.....	163
11. Veröffentlichungen.....	165
12. Lebenslauf	166

II. Formelzeichen und Abkürzungen

<i>a</i>	μm	Risslänge
<i>a</i>	nm	Länge der Zonen III und IV im Modell von Shimizu
<i>a_c</i>	$\text{J} \cdot \text{cm}^2$	Schlagzähigkeit
<i>a_{vgl}</i>	m	Vergleichsrisslänge
<i>A</i>	m^2	Querschnittsfläche der Schlagproben
<i>A_{Ellipse}</i>	m^2	Flächeninhalt der viertelelliptischen Bruchfläche
<i>A_{Rechteck}</i>	m^2	Flächeninhalt der idealisierten Bruchfläche
$\sqrt{\text{area}}$	μm	Rissgröße nach Murakami
<i>b</i>	mm	Breite der Biegeprobe
<i>C_E</i>	–	Proportionalitätsfaktor im Rissfortschrittsgesetz (Erdogan)
<i>C_P</i>	–	Proportionalitätsfaktor im Rissfortschrittsgesetz (Paris)
<i>da/dN</i>	m/LS	Rissausbreitungsgeschwindigkeit
<i>E</i>	GPa	Elastizitätsmodul
<i>E'</i>	GPa	angepasster Elastizitätsmodul
<i>E_{AB}</i>	J	Energiebarriere von metastabilem zu stabilem Zustand
<i>E_{corr}</i>	V	freies Korrosionspotential
<i>E_R</i>	V	Repassivierungspotential
<i>E_P</i>	V	Lochfraßpotential
<i>E_{pol}</i>	V	Polarisationspotential
<i>f</i>	Hz	Frequenz
<i>f(a/h)</i>	–	Formfaktor
<i>F</i>	N	Kraft
<i>F_{max}</i>	mN	Prüfkraft bei instrumentierter Eindringprüfung
ΔF	N	Schwingbreite der Kraft
<i>g</i>	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	Gravitationskonstante
<i>G</i>	J	Gibbs-Energie (freie Enthalpie)
<i>G_{am}</i>	J	freie Enthalpie im amorphen Zustand
<i>G_x</i>	J	freie Enthalpie im kristallinen Zustand
<i>h</i>	mm	Dicke der Biegeprobe
<i>H</i>	J	Enthalpie eines Stoffsystems
<i>HV</i>	–	Härte nach Vickers
<i>HM</i>	–	Härte nach Martens
ΔH	J/g	freiwerdende Enthalpie
ΔH_{rel}	J/g	Relaxationsenthalpie
<i>I_{out}</i>	A	Ausgangssignal des elektrischen Stroms
<i>j</i>	$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Stromdichte
<i>K_C</i>	$\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$	Risszähigkeit
<i>K_{max}</i>	$\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$	Spannungsintensitätsfaktor bei maximaler Beanspruchung

K_{min}	$MPa \cdot \sqrt{m}$	Spannungsintensitätsfaktor bei minimaler Beanspruchung
ΔK	$MPa \cdot \sqrt{m}$	zyklischer Spannungsintensitätsfaktors
ΔK_C	$MPa \cdot \sqrt{m}$	kritische Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors
ΔK_{kurz}	$MPa \cdot \sqrt{m}$	zyklischer Spannungsintensitätsfaktors für Kurzriss
ΔK_{lang}	$MPa \cdot \sqrt{m}$	zyklischer Spannungsintensitätsfaktors für Langriss
ΔK_{th}	$MPa \cdot \sqrt{m}$	Schwellenwert für ΔK
L	mm	Auflagerabstand im Dreipunktbiegeversuch
L_1	m	Risslänge auf der Seitenfläche der Probe
L_2	m	Risslänge auf der zugbeanspruchten Oberfläche der Probe
l_{glue}	nm	Länge der Zone III („glue zone“) im Modell von Shimizu
L_p	m	Pendellänge
M	g/mol	molare Masse
m_E	–	Exponent im Rissfortschrittsgesetz (Erdogan)
m_P	–	Exponent im Rissfortschrittsgesetz (Paris)
M_p	Nm	Pendelmoment
N	–	Lastspielzahl
N_B	–	Bruchlastspielzahl
N_G	–	Grenzlastspielzahl
r_m	m	Länge der plastischen Zone an der Rissspitze
R	–	Lastverhältnis
R_e	MPa	Streckgrenze
R_e^*	MPa	Streckgrenze (ermittelt aus OCP-Verlauf)
$R_{p0,01}$	MPa	0,01%-Dehngrenze (alternativ zur Streckgrenze R_e)
R_c	K/s	kritische Abkühlrate
R_z	μm	gemittelte Rautiefe
R_a	μm	arithmetischer Mittenrauwert
s	m	Durchbiegung während des Schlagversuches
s	μm	Eindringtiefe während Härteprüfung
s^*	m	Durchbiegung Ende des Probeneingriffs im Schlagversuch
Δs	μm	plastische Verformungsweglänge während Härteprüfung
S	J/K	Entropie eines Stoffsystems
T	K	absolute Temperatur
t	s	Zeit
t_o	s	Zeitpunkt beim Kontakt von Schlagprobe und Finne
t^*	s	Zeitpunkt Ende des Probeneingriffs im Schlagversuch
T_g	K	Glasübergangstemperatur
T_{rg}	K	reduzierte Glasübergangstemperatur
T_s	K	Schmelztemperatur
T_x	K	Kristallisationstemperatur
ΔT_x	K	Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze
U_{in}	V	Eingangssignal der Spannung

v_0	m/s	Aufprallgeschwindigkeit des Schlaghammers
v_p	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit des Scherbandes
v_s	mm/s	Abschergeschwindigkeit
v_z	m/s	Verfahrgeschwindigkeit des Hydraulikzylinders
w	nm	Scherbanddicke im Modell von Shimizu
w	mm	Durchbiegung im Dreipunktbiegeversuch
Y	—	Geometriefaktor des Spannungsintensitätsfaktors
β'	—	konstanter Skalierungsfaktor
δ	nm	maximale Atomverschiebung im Modell von Shimizu
ε_B	%	Randfaserdehnung im Dreipunktbiegeversuch
ε_d	%	Stauchung
ε_t	%	Totaldehnung (der Randfaser)
$\varepsilon_{t,b}$	%	Totaldehnung der Randfaser unter Dreipunktbiegung
$\varepsilon_{p,b}$	%	Bruchdehnung der Randfaser unter Dreipunktbiegung
$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$	s^{-1}	Dehnungs- bzw. Stauchungsrate
$\Delta\delta$	μm	Schwingstreifenbreite
2θ	°	Messbereich der röntgenographischen Analyse
ν	—	Querkontraktionszahl
τ	MPa	Schubspannung
τ_∞	MPa	äußere Schubspannung im Modell von Shimizu
τ_{glue}	MPa	Schubspannung in Zone III im Modell von Shimizu
σ	MPa	(Zug- bzw. Druck-)Spannung
σ_a	MPa	Spannungsamplitude
σ_b	MPa	Biegefestigkeit
σ_B	MPa	Randfaserspannung im Dreipunktbiegeversuch
σ_D	MPa	dauerfest ertragene Spannungsamplitude
σ_{max}	MPa	Oberspannung
σ_{min}	MPa	Unterspannung
σ_{UTS}	MPa	maximal erreichbare Zugfestigkeit
σ_y	MPa	Fließspannung bzw. Streckgrenze
$\Delta\sigma$	MPa	Schwingbreite der Beanspruchung

Abkürzungen

AC	As-Cast (vergossener, unbehandelter Zustand)
At.-%	Atomprozent
BMG	Bulk Metallic Glass (massives metallisches Glas)
CAD	Computer-Aided Design (rechnergestütztes Konstruieren)

Co-Kα	charakteristische Röntgenstrahlung aus Kobaltquelle
Cryo_A	zyklisch-kryogen vorbehandelter Materialzustand A
Cryo_B	zyklisch-kryogen vorbehandelter Materialzustand B
Cryo_C	zyklisch-kryogen vorbehandelter Materialzustand C
C(T)	Compact Tension
DMS	Dehnungsmessstreifen
DRPHS	Dense Random Packing of Hard Spheres
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
EDX	Energy Dispersive X-Ray (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EIGA	Electrode Induction melting Gas Atomization
ESB	embryonisches Scherband
FEM	Fluktuations-Elektronenmikroskopie
FIB	Focussed Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
GFA	Glass Forming Ability (Glasbildungsfähigkeit)
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IFW	Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung
kfz	kubisch-flächenzentriert
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KG_1	kugelgestrahlter Oberflächenzustand nach Parameterset 1
KG_2	kugelgestrahlter Oberflächenzustand nach Parameterset 2
LEBM	linear-elastische Bruchmechanik
LSV	Laststeigerungsversuch
LS	Lastspiel
LW	Lastwechsel
Ma.-%	Masseprozent
MAO	Micro-Arc Oxidation
ME_1	mikroerodierter Oberflächenzustand nach Parameterset 1
ME_2	mikroerodierter Oberflächenzustand nach Parameterset 2
MF_1	mikrogefräster Oberflächenzustand nach Parameterset 1
MF_2	mikrogefräster Oberflächenzustand nach Parameterset 2
ML_1	mikrogelaserter Oberflächenzustand nach Parameterset 1
ML_2	mikrogelaserter Oberflächenzustand nach Parameterset 2
NSC	Nano Structuring Center
OCP	Open Circuit Potential (freies Korrosionspotential)
PDF	Probability Density Function (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SCE	Saturated Calomel Electrode (Kalomelelektrode)
SEN(B)	Single Edge Notch Bend
SHC	Standard Hydrogen Electrode (Standardwasserstoffelektrode)

<i>SIF</i>	Spannungsintensitätsfaktor
<i>SLM</i>	Selective Laser Melting (selektives Laserschmelzen)
<i>SMAT</i>	Surface Mechanical Attrition Treatment
<i>STZ</i>	Shear Transformation Zone (Schertransformationszone)
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>XCCA</i>	X-Ray Cross Correlation Analysis
<i>XRD</i>	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktion)

1. Einleitung und Motivation

Das fortwährende Bestreben nach immer leistungsfähigeren Werkstoffen bildet seit jeher den Antrieb auf dem Gebiet der Materialwissenschaften. Durch die ständig wachsenden Anforderungen an Strukturwerkstoffe und Beschichtungen in den vielseitigen Bereichen der Industrie ist ein kontinuierlicher Fortschritt demnach unabdingbar. Neben den Herstellungskosten steht dabei, hinsichtlich einer anzustrebenden Leichtbauweise, insbesondere eine Gewichtersparnis bei gleichzeitig optimal eingestellten Materialeigenschaften im Fokus. Für die Auslegung von Bauteilen und die damit verbundene Auswahl des idealen Werkstoffes ist darüber hinaus eine Betrachtung der jeweiligen Einsatzbedingungen essentiell. Ebenso wie die Beanspruchungsart und Höhe der auftretenden Spannungen umfassen diese auch elektrochemisch aktive Umgebungsmedien, Temperatureinflüsse sowie tribologische Effekte auf der Werkstückoberfläche. In der Vergangenheit wurde dazu eine Vielzahl an Stahllegierungen entwickelt, die mittels geeigneter Wärmebehandlungsverfahren auf die entsprechenden Anforderungen eingestellt wurden und die sich folglich als Strukturwerkstoffe in einem breiten Anwendungsspektrum bewährt haben. Im Laufe der letzten Jahre konnte sich daneben jedoch eine weitere Werkstoffklasse etablieren, die bis dato ein Schattendasein gefristet hatte und nun in immer neuen Bereichen eingesetzt wird: massive metallische Gläser.

Obwohl die glasartige Erstarrung von Metallschmelzen bereits Ende der 1950er Jahre beobachtet und dokumentiert wurde [1, 2], sollte es noch fast weitere 40 Jahre bis zum wissenschaftlichen Durchbruch auf diesem Gebiet dauern. Metallische Gläser zeichnen sich auf mikrostruktureller Ebene durch das Fehlen einer atomaren Fernordnung aus, was demzufolge den wesentlichen Unterschied zu kristallinen Werkstoffen, wie z.B. Stahllegierungen, beschreibt. Zunächst waren amorphe Strukturen nur in Form von dünnen Folien und mittels aufwendiger Verfahren herstellbar, da sehr hohe Abkühlraten zur Unterdrückung einer Keimbildung und der daraus resultierenden Kristallisation notwendig waren [3]. Erst durch eine geschickte Wahl der Legierungskomponenten gelang es der Forschergruppe um den Japaner Akihisa Inoue metallische Glasproben mit Durchmessern von mehreren Millimetern im Sauggussverfahren zu erzeugen [4-6]. Diese massiven metallischen Gläser (*engl.*: bulk metallic glasses, BMG) bilden die Grundlage für den Einsatz dieser neuartigen Werkstoffklasse als Konstruktionswerkstoffe und bieten gleichzeitig die Möglichkeit einer umfangreicheren Untersuchung ihrer interessanten Materialeigenschaften in Form von vielfältigen mechanischen Tests. Schon frühe Studien zeigen demnach das enorme elastische Verformungspotential und die hohen Festigkeiten einiger BMG-Legierungen, welche vergleichbar sind mit denen hochfester Stähle oder diese sogar noch übersteigen [3, 7-9]. Demgegenüber stehen allerdings meist geringe plastische Dehnungen, die insbesondere unter der Wirkung von Zugspannungen ein unmittelbares, sprödes Versagen nach sich ziehen und eine konstruktive Verwendung der BMGs folglich erschweren. Da das Verformungsverhalten massiver me-

tallischer Gläser in erster Linie auf der Bildung und Ausbreitung von Scherbändern beruht [10], gilt es diese Prozesse positiv zu beeinflussen, um eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften zu erzielen und diese Materialklasse somit für ein breiteres Anwendungsfeld zugänglich zu machen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit einer Vielzahl verschiedener Ansätze, um die Plastizität massiver metallischer Gläser zu verbessern. Dabei werden neben elektrochemischen Effekten in wässrigen Umgebungsmedien auch der Einfluss einer zyklischen Tieftemperaturvorbehandlung sowie unterschiedlicher Oberflächenmodifikationen auf das quasistatische und zyklische Verformungsverhalten untersucht. Als Versuchswerkstoff wurde die Legierung Vitreloy 105 ausgewählt, welche den bisher am meisten untersuchten Zr-basierten metallischen Gläsern zuzuordnen ist und deshalb bereits interessante Vergleichsdaten für die hier durchgeführten Versuche in der Literatur zu finden sind [11-14]. Eine umfassende Darstellung des Standes der Technik erfolgt im nachfolgenden Kapitel 2 und gibt einen breiten Überblick über die Struktur, die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten massiver metallischer Gläser.

Das Ausgangsmaterial für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde im Sauggussverfahren am IFW Dresden hergestellt und auf vollständige Amorphizität untersucht. Das Gussverfahren sowie die Erzeugung der balkenförmigen Biegeproben in ihren unterschiedlichen Zuständen sind in Kapitel 3 ausführlich erklärt.

Die Vorstellung der experimentellen Methoden folgt in Kapitel 4 und umfasst neben den Verfahren zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials auch die Beschreibung der mechanischen Prüfverfahren an Luft sowie in der elektrochemischen Zelle und die analytischen Methoden zur Untersuchung des Schädigungsverhaltens mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Die mechanischen Tests erfolgen ausschließlich unter Dreipunktbiegung, da Biegebeanspruchungen in nahezu allen Anwendungsfällen eine entscheidende Rolle spielen und die Schädigungsentwicklung von Strukturbauteilen demnach stark beeinflussen. Dennoch beschränkt sich der Großteil der in der Literatur präsentierten Studien lediglich auf einachsige Beanspruchungszustände in quasistatischen und zyklischen Versuchen, wodurch die in der vorliegenden Arbeit dargelegten Erkenntnisse einen nützlichen Beitrag zur Erweiterung des aktuellen Kenntnisstandes leisten.

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten und den Einfluss der jeweiligen Testbedingungen bzw. Behandlungsverfahren auf die mechanischen Eigenschaften des Vitreloy 105 klar herausstellen zu können, ist eine umfangreiche Charakterisierung des Probenmaterials unerlässlich. In Kapitel 5 werden neben dem Nachweis der voll amorphen Struktur des Ausgangsmaterials anhand von XRD- und DSC-Messungen auch die Erkenntnisse aus Härte-Tiefenverlaufsanalysen, Rauheitsprüfungen und Eigenspannungstests dargestellt. Diese zeigen z.T. deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Zuständen und bilden die Grundlage zur späteren Diskussion der Versuchsergebnisse aus der mechanischen Prüfung.

Der Ergebnisteil in Kapitel 6 befasst sich zunächst mit der quasistatischen Dreipunktbiegung. Neben den Vergleichsversuchen an unmodifizierten, voll amorphen as-cast Proben an Luft wird das Verformungsverhalten der zyklisch-kryogen vorbehandelten sowie der oberflächenbearbeiteten Zustände erläutert. Die versagten Proben werden im Anschluss mittels REM bezüglich der Scherbandbildung auf den Seitenflächen und der resultierenden Bruchflächen analysiert. Ergänzt werden die Untersuchungen durch quasistatische Biegetests im elektrochemisch inerten Umgebungsmedium, die zur Vorstellung einer bis dato einzigartigen Methode zur in situ Detektion der ablaufenden Verformungsmechanismen, unter Ausnutzung des freien Oberflächenpotentials, dienen. Danach werden die Ergebnisse aus der instrumentierten Schlagprüfung und die resultierenden fraktographischen Beobachtungen gezeigt. Die im Anschluss vorgestellten Laststeigerungsversuche dienen als Voruntersuchung zur Ermüdungsprüfung und geben erste Hinweise auf die zyklische Belastbarkeit der getesteten Material- und Oberflächenzustände. Der Kern der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens, die Erstellung der Wöhlerkurven der tieftemperaturvorbehandelten sowie oberflächenmodifizierten Biegeproben und die Ermittlung der jeweils dauerhaft ertragenen Spannungsamplituden. Außerdem wird das Schädigungsverhalten unter zyklischer Dreipunktbiegung im elektrochemisch aktiven, d.h. chloridhaltigen, Medium analysiert und der Einfluss verschiedener anodischer Potentiale auf die Materialermüdung untersucht. Alle Ergebnisse aus der zyklischen Prüfung werden zudem in Korrelation mit den fraktographischen Aufnahmen betrachtet, um Rückschlüsse auf das jeweilige Schädigungsverhalten ziehen zu können. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch Rissfortschrittmessungen mittels optischer und elektroresistiver Verfahren zur Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors ΔK_c . Auf Basis der gesamten mechanischen Prüfung sowie der analytischen Methoden werden abschließend verschiedene Schädigungsmechanismen abgeleitet, welche unter den jeweils vorliegenden Versuchsbedingungen und infolge der jeweiligen Vorbehandlungs- bzw. Oberflächenbearbeitungsverfahren zum Tragen kommen.

Die Arbeit schließt mit einer kurzen Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse in Kapitel 7 und gibt zudem einen Ausblick auf weiterführende Untersuchungsmethoden, welche zur Klärung noch offener und neuer Fragestellungen durchgeführt werden sollten. Ziel ist die relevanten Schädigungsmechanismen in massiven metallischen Gläsern, wie z.B. Vitreloy 105, vollständig zu durchdringen und verstehen zu können. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Versuchsergebnisse und Prüfmethode bieten eine solide Basis für weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

2. Stand der Technik

2.1. Erzeugung der glasartigen Struktur metallischer Gläser

Bereits vor etwa 5000 Jahren konnten erste Erfolge bei der Glasherstellung erzielt werden, wobei davon ausgegangen wird, dass die Erzeugung der ersten glasartigen Struktur zufällig im Brennfeuer während der Herstellung von Tongefäßen stattgefunden haben soll. Neben dem bereits bekannten Naturglas Obsidian, welches hauptsächlich zum Bau von Waffen genutzt wurde, fanden die ersten künstlich hergestellten Gläser zunächst Verwendung als Schmuck und später, aufgrund der einfachen Verarbeitbarkeit, als Material für Behältnisse, Glasfenster und optische Linsen [15, 16]. Die nützlichen physikalischen Eigenschaften, kombiniert mit einer sehr guten Chemikalienresistenz, machten Oxidgläser in der Neuzeit zu einem unverzichtbaren Bestandteil der modernen Wissenschaft. Um die technisch attraktiven Eigenschaften dieser Materialklasse weiter optimieren und somit die Anwendbarkeit deutlich ausdehnen zu können, war es notwendig, die glasartige Grundstruktur sowie deren Bildungsmechanismen detailliert zu erforschen. Erst durch die Kenntnis der relevanten thermodynamischen Grundlagen und der Ausarbeitung unterschiedlicher Glasbildungskonzepte war es möglich, neue amorphe Legierungssysteme, z.B. auf Fluorid- oder Sulfidbasis, zu generieren [15]. Ein wesentlicher Meilenstein der Glasforschung stellte die Erzeugung der ersten amorphen Metalllegierungen durch Duwez und Klement im Jahr 1960 dar [17, 18]. Damit wurde eine vollkommen neue Materialklasse begründet, die sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften auszeichnet, welche aus der glasartigen Grundstruktur resultieren. Im Folgenden sollen daher zunächst die thermodynamischen Aspekte zur Glasbildung sowie die möglichen Verfahren zur gezielt amorphen Erstarrung kurz erläutert werden. Da die Erzeugung amorpher Strukturen jedoch kein wesentlicher Teil der später vorgestellten Arbeiten darstellt, sollen lediglich die Grundlagen behandelt werden, um insbesondere ein Grundverständnis für die ausführlicher diskutierten mechanischen Eigenschaften massiver metallischer Gläser zu schaffen.

2.1.1. Thermodynamische Grundlagen

Ein Stoffsystem strebt beim Erstarren aus dem schmelzflüssigen Zustand stets ein thermodynamisches Gleichgewicht an, welches durch ein Minimum der freien Enthalpie gekennzeichnet ist. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie G und der Enthalpie H , und kann nach einer Legendre-Transformation wie folgt dargestellt werden [19]:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 beschreibt T die absolute Temperatur und S die Entropie des Stoffsystems. Bei der Betrachtung der energetisch günstigsten Zustände muss zwischen absolu-

ten und lokalen Minima der freien Enthalpie unterschieden werden. Dieser Unterschied wird durch Abb. 2.1 verdeutlicht.

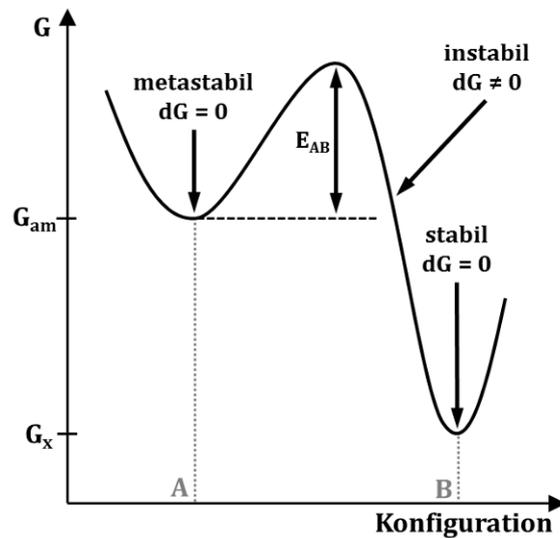


Abb. 2.1: Schemaskizze der Abhängigkeit der Freien Enthalpie G eines Stoffgemischs von der atomaren Konfiguration (reproduziert nach [20]).

Während an allen Minima $dG = 0$ gilt, beträgt die freie Enthalpie des Stoffgemischs im glasartigen (amorphen) Zustand G_{am} und ist somit höher als die freie Enthalpie des Systems G_x im kristallinen Zustand. Das lokale Minimum beschreibt demnach das metastabile amorphe Gefüge (A), wie es z.B. auch bei metallischen Glaslegierungen vorliegt, wohingegen das absolute Minimum die stabile kristalline Atomkonfiguration (B) kennzeichnet. Für den Übergang vom metastabilen in den stabilen Zustand muss eine Energiebarriere E_{AB} überwunden werden, die in der Praxis der Aktivierungsenergie des Keimbildungsprozesses entspricht. Die dazu notwendige Enthalpie entspricht der Differenz aus der aufzuwendenden Energie zur Bildung einer neuen Oberfläche und der frei werdenden Volumenenthalpie während der Keimentstehung. Unterhalb der Erstarrungstemperatur verfügt der feste Zustand somit stets über eine geringere Gibbs-Energie als der schmelzflüssige Zustand. Sobald der Volumenanteil der Enthalpie den Oberflächenanteil übersteigt, ist der Keim wachstumsfähig und der Kristallisationsprozess läuft kontinuierlich weiter. Bis zum Erreichen des vollständig erstarrten Kristallgitters, welches mit einer signifikanten Reduktion der freien Enthalpie einhergeht, liegt im Stoffgemisch eine instabile atomare Konfiguration vor. Da die genannten Keimbildungsprozesse gleichverteilt in der gesamten Schmelze auftreten, spricht man von homogener Keimbildung. Im Gegensatz dazu führen Verunreinigungen im Zuge des Gießprozesses, z.B. an der Innenwand der Kokille, zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie und eine lokal auftretende, heterogene Keimbildung ist die Folge [15, 16]. Daher ist auf eine hohe Sauberkeit der gießtechnischen Anlagen bei der Herstellung von Gläsern zu achten oder idealerweise auf Kontaktflächen zu verzichten. Letztgenannte Option ist beim Levitationsverfahren gegeben, welches in Kap. 2.1.4 noch näher erläutert werden soll.

2.1.2. Glasbildungsfähigkeit

Neben der Eliminierung heterogener Keimstellen ist eine hinreichend hohe Unterkühlung für einen amorphen Erstarrungsprozess von höchster Priorität. Dieses Phänomen wird in Abb. 2.2 anhand der Volumen-Temperatur-Abhängigkeit eines Stoffsystems schematisch dargestellt. Die gezeigte durchgezogene Linie beschreibt die thermodynamischen Gleichgewichtszustände, die das System während des Abkühlvorgangs durchläuft. Während im schmelzflüssigen Zustand die Atome regellos und in ständiger Bewegung vorliegen, beginnt bei der Unterschreitung der Schmelztemperatur T_s die Kristallisation, welche zur Ausbildung einer regelmäßigen Gitterstruktur führt. Durch das Einnehmen fester Plätze innerhalb des geordneten Kristallgitters erhöht sich die Atomdichte und das durch die Stoffmenge eingenommene Volumen nimmt kontinuierlich ab [15]. Um jedoch eine Unterkühlung zu erzielen, muss beim Abkühlvorgang bei Erreichen der Schmelztemperatur T_s die homogene Keimbildung durch eine hohe Abkühlrate unterdrückt und eine heterogene Keimbildung vollständig eliminiert werden [21]. Somit ist es möglich im Bereich $T < T_s$ einen metastabilen Zustand zu generieren, welcher ebenfalls ein thermodynamisches Gleichgewicht beschreibt (siehe gestrichelte Linie in Abb. 2.2). Bei fortschreitender Abnahme der Temperatur nimmt das Volumen kontinuierlich, und mit dem gleichen Gradienten wie im schmelzflüssigen Zustand, weiter ab, bis die Glasübergangstemperatur T_g erreicht ist. Ab diesem Punkt verhindert die stetig angestiegene Viskosität der unterkühlten Schmelze, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann und die Kurve in Abb. 2.2 verläuft nach einem Knick in etwa parallel zum kristallinen Zustand. Die Viskosität steigt bei fortwährender Abkühlung weiter an, bis der Erstarrungsprozess abgeschlossen ist und als Resultat ein glasartiger Festkörper vorliegt [15, 16].

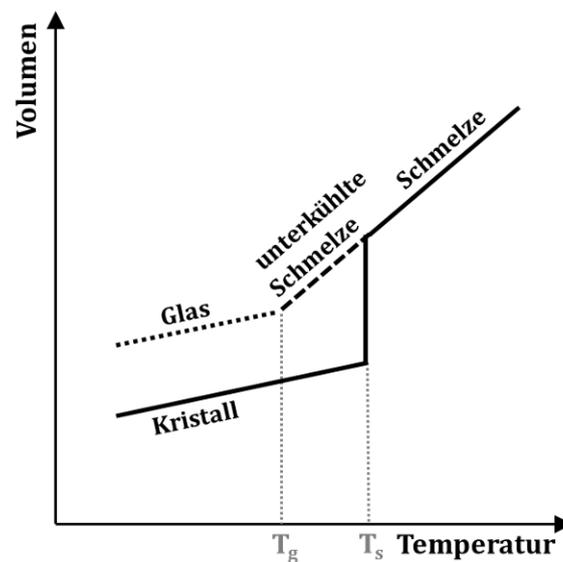


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens (reproduziert nach [15]).

Der Temperaturbereich, in welchem eine unterkühlte Schmelze vorliegt, wird in der Literatur mit $\Delta T_x = T_x - T_g$ beschrieben, wobei T_x die Kristallisationstemperatur repräsentiert, die beim Abkühlprozess gemäß Abb. 2.2 mit der Schmelztemperatur gleichgesetzt werden kann. Die Breite von ΔT_x stellt einen wichtigen Parameter bei der Beurteilung der Glasbildungsfähigkeit (GFA) von metallischen Gläsern dar [4, 22]. Der Glasübergang ist somit kein Phänomen, das nur bei einer bestimmten Temperatur, sondern kontinuierlich über einen teils weiten Bereich, stattfindet. Insbesondere massive amorphe Metalllegierungen weisen hohe Werte für ΔT_x auf, welche zu einer erhöhten Resistenz gegen eintretende Kristallisation und damit zur Ausbildung sehr stabiler Glasphasen beitragen. Spätere Untersuchungen zeigten allerdings, dass bei einigen Legierungssystemen die GFA nicht, wie erläutert, mit der Ausprägung des Bereichs der unterkühlten Schmelze, sondern vielmehr mit einem weiteren wichtigen Parameter zur Glasbildung, der kritischen Abkühlrate R_c , korreliert [23]. Diese hängt hauptsächlich von der Legierungszusammensetzung ab und variiert zwischen 10^6 K s^{-1} für Gold-Basislegierungen, 10^4 K s^{-1} für eisen-, nickel- und kobaltbasierte Systeme sowie 10^2 K s^{-1} für Palladium- und Platinlegierungen. Die kritische Abkühlrate R_c und ΔT_x zeigen laut Inoue et al. für eine Vielzahl an Legierungssystemen eine umgekehrte Proportionalität, womit bereits niedrige Werte für R_c bei einer entsprechenden Auswahl der Legierungselemente in einer guten Glasbildungsfähigkeit resultieren [4].

Als weiteres zuverlässiges Kriterium zur Beurteilung der GFA hat sich die Betrachtung der reduzierten Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_s$ erwiesen, welche ebenfalls sehr gut mit den Annahmen zur kritischen Abkühlrate korreliert [23]. Cohen und Turnbull fanden heraus, dass die Erzeugung einer thermisch stabilen Glasphase für hohe T_{rg} begünstigt wird [24]. Dies ist insbesondere bei Legierungssystemen mit tiefeutektischen Phasenanteilen gewährleistet, je näher das Eutektikum erreicht wird [25]. Durch die Verwendung von Mehrkomponentensystemen und die Variation der Legierungszusammensetzung kann R_c noch weiter reduziert und die GFA signifikant erhöht werden. Neben dem in diesem Kontext zu nennenden „confusion principle“, das von Greer im Jahre 1993 postuliert wurde [26], stellte Inoue drei empirische Regeln auf, die bei der Herstellung massiver amorpher Metalllegierungen zu beachten sind [22, 25]:

1. Die Verwendung von mindestens drei Legierungselementen wird empfohlen, um eine Vielzahl an willkürlich dicht gepackten Atomkonfigurationen zu ermöglichen und eine strukturelle Nahordnung zu erreichen.
2. Die Atomdurchmesser der Hauptlegierungselemente sollen sich um etwa 12 % voneinander unterscheiden, um während des Erstarrungsprozesses eine regelmäßige Anordnung der Atome zu behindern und die Ausbildung von elementaren Clustern zu forcieren.
3. Unter den eingesetzten Legierungselementen sollen vorwiegend negative Mischungsenthalpien vorherrschen, um eine möglichst homogene Glasphase zu erzielen.

Heutzutage werden für die Herstellung metallischer Gläser in der Regel fünf unterschiedliche Legierungselemente eingesetzt, wobei eines als Basiselement über einen deutlich höheren Anteil bei der Zusammensetzung verfügt. Am weitesten verbreitet sind demnach metallische Gläser auf Zirkonium-, Nickel-, Aluminium- oder Eisenbasis, die sich meist sehr gut zur Herstellung massiver metallischer Glasproben von mehreren Millimetern Durchmesser eignen [25, 27]. Als weitere Legierungselemente kommen dabei Übergangsmetalle wie z.B. Kupfer, Niob oder Titan zum Einsatz, die sich in ihren Ordnungszahlen und somit in der räumlichen Dimension ihrer Atome stark unterscheiden. Die Wahl der geeigneten Komponenten hat folglich einen starken Einfluss auf die Glasbildungsfähigkeit eines Stoffsystems. Durch das Zulegieren bestimmter Elemente, wie Silizium oder Phosphor, wird die Bildung stabiler amorpher Phasen zusätzlich vereinfacht [25]. Untersuchungen von Wang et al. [28] zeigten auch, dass im Zweikomponentensystem $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ die Herstellung voll amorpher Rundstäbe nur bis zu einem Durchmesser von 2 mm möglich ist. Da die kritische Abkühlrate in den randnahen Bereichen der Proben leichter erreicht wird als im Probeninneren, traten bei größeren Durchmessern vereinzelt kristalline Phasen auf, welche allerdings durch den gezielten Zusatz von Aluminium destabilisiert wurden und folglich im Legierungssystem Cu-Zr-Al deutlich größere voll amorphe Strukturen produziert werden konnten.

2.1.3. Charakterisierung der amorphen Grundstruktur

Wie bereits erwähnt liegt der Schlüssel für eine amorphe Erstarrung von Metallschmelzen in einer geeigneten Legierungszusammensetzung sowie einer hinreichend hohen Abkühlrate und Unterkühlung [29]. Gelingt es, die Keimbildung zu unterdrücken und somit die Kristallisation der Schmelze zu umgehen, stellt sich unterhalb von T_g ein glasartiger Zustand ein, bei welchem eine regellose Anordnung der beteiligten Atome erwartet wird. Bei genauerer Betrachtung erweist sich diese Vermutung allerdings als falsch, da zwar keine atomare Fernordnung, wie im Kristallgitter, wohl aber eine lokale Nahordnung, in Form von verschiedenen wiederholt auftretenden Atomclustern, detektierbar ist [21, 30, 31]. Zur exakten Charakterisierung der glasartigen Grundstruktur metallischer Gläser gibt es unterschiedliche Verfahren, mit welchen die Atomabstände und die genauen Zusammensetzungen innerhalb der Atomcluster bestimmt werden können. Eine zuverlässige Methode bieten Röntgenmessungen (XRD), wobei die gewonnenen Daten zur Erstellung von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF) genutzt werden, die eine Aussage über die Atomverteilung und -dichte in Multikomponentenlegierungen ermöglichen [30]. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens bietet die „X-ray cross correlation analysis“ (XCCA), welche detaillierte Informationen über die dreidimensionale Struktur von flüssigen und glasartigen Materialzuständen liefert [32]. Auch mit Hilfe der Fluktuations-Elektronenmikroskopie (FEM) ist eine strukturelle Charakterisierung von metallischen Gläsern möglich, indem mit einem feinen Röntgenstrahl die Probe abgerastert wird und dabei geringste Schwankungen der Streuintensität Aufschluss über die vorliegende Atomordnung geben können [33]. Darüber hinaus ist es möglich mittels

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), insbesondere mit der hochauflösenden Methode des HRTEM [34], sowie über molekulardynamische Simulationen [35, 36] weitere Erkenntnisse zur Struktur von amorphen Materialien zu gewinnen.

Die Forschungen von Bernal [37] an einatomigen Flüssigkeiten zeigten erstmals, dass bereits unterkühlte Metallschmelzen mit ihren erhöhten Viskositäten eine vergleichsweise hohe atomare Packungsdichte aufweisen, die aus der lokalen Bildung verschiedener Atomcluster resultieren. Die fünf unterschiedlichen Konfigurationen, die dabei auftreten können, sind in Form von Kugelmodellen in Abb. 2.3 dargestellt. Durch die Anordnung in multiatomaren Clustern erreichen die Atome energetisch günstige Zustände. Die dichteste Kugelpackung und somit die höchste Raumerfüllung besitzt der Tetraeder (Abb. 2.3a). Die polyedrischen Strukturen (c) bis (e) zeigen deutlich größere Freiräume, dargestellt durch die pinkfarbene Kugel im Zentrum jeder schematischen Darstellung in Abb. 2.3.

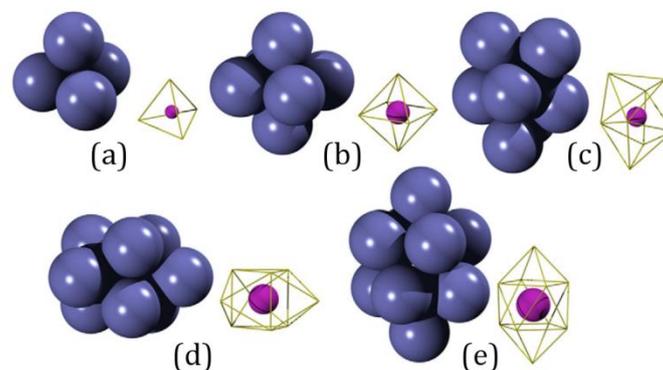


Abb. 2.3: Atomkonfigurationen gemäß Bernal's DRPHS-Modell: (a) Tetraeder, (b) Oktaeder, (c) tetragonales Dodekaeder, (d) trigonales Prisma mit drei aufgesetzten Halboktaedern, (e) Archimedisches Antiprisma mit zwei aufgesetzten Halboktaedern. Links sind jeweils die Kugelpackungsmodelle dargestellt, während die rechten Abbildungen den freien Raum im Zentrum des Atomclusters zeigen (der Radius der pinkfarbenen Kugel repräsentiert dabei das Volumen des eingeschlossenen freien Raumes) [30].

Bilden laut Bernal's DRPHS-Modell zwölf Atome ein Archimedisches Antiprisma mit zwei aufgesetzten Halboktaedern wie in Abb. 2.3e, so ist im Zentrum des Clusters zwar eine große Lücke vorhanden, ein weiteres Atom kann jedoch nicht eingelagert werden, ohne dass es zu einer Aufweitung der äußeren Atombindungen kommt [38]. In der Regel springt ein das Zentrum umgebendes Atom in den freien Raum und in die äußere Hülle wird ein zusätzliches Atom eingelagert. Die daraus resultierende Atomkonfiguration, auch als Ikosaeder bezeichnet, besteht aus insgesamt 13 Atomen und setzt sich aus 20 leicht verformten Tetraedern zusammen. Die ikosaederförmige Anordnung weist 42 direkte Paarbindungen auf und die Energie einer solchen Atomkonfiguration ist um etwa 8,4 % niedriger als die von dicht gepackten kubisch-flächenzentrierten (kfz) Strukturen [21]. Diese stabilen Atomcluster konnten in der unterkühlten Schmelze metallischer Gläser nachgewiesen werden und charakterisieren die dort vorliegende strukturelle

Nahordnung. Da dem Zwanzigflächner eine langreichweitige Translationssymmetrie, wie es bei Kristallen der Fall ist, fehlt, ist eine vollständige Erstarrung in Form von regelmäßig angeordneten Ikosaedern nicht möglich. Eine Kristallisation setzt neben einer Verzerrung der Ikosaeder-Strukturen das Aufbrechen von lokalen Atombindungen und die Umordnung der Atome voraus. Die dafür benötigte Energie macht die Unterkühlbarkeit von Metallschmelzen aus und die Bildung von metallischen Glasstrukturen wird somit überhaupt erst möglich [21]. Die Überführbarkeit eines Ikosaeders in eine kfz-Gitterzelle ist zum besseren Verständnis noch einmal in Abb. 2.4 dargestellt.

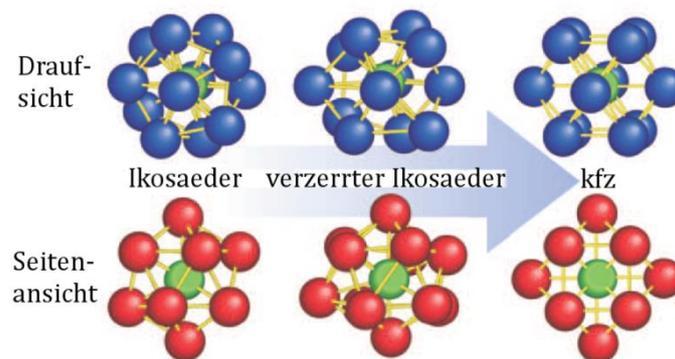


Abb. 2.4: Mikrostruktureller Zusammenhang zwischen idealem Ikosaeder, verzerrem Ikosaeder und kubisch-flächenzentrierter (kfz) Kugelpackung [31].

Die für metallische Gläser typische Nahordnung, in Form von ikosaederförmigen Clustern mit ihren zahlreichen starken Atombindungen, bildet darüber hinaus die Grundlage für ihre herausragenden mechanischen Eigenschaften [4, 8, 39, 40]. Das Fehlen einer regelmäßigen Gitterstruktur geht zusätzlich mit nicht vorhandenen Gitterstörungen, wie Versetzungen, Korngrenzen oder Stapelfehler einher, welche bei kristallinen Werkstoffen eine wichtige Rolle beim Deformationsverhalten spielen. Die speziellen Verformungsmechanismen metallischer Gläser werden an späterer Stelle detailliert erläutert und die röntgenografische Analyse der glasartigen Struktur anhand der in dieser Arbeit verwendeten amorphen Metalllegierung dargestellt.

2.1.4. Herstellungsverfahren

Die Historie der glasartigen Metalle reicht bis in die frühen 1950er Jahre zurück. Zu Beginn der Forschungsarbeiten an metallischen Gläsern konnte ein amorphes Gefüge lediglich durch enorm hohe Abkühlgeschwindigkeiten erreicht werden, die im Bereich von 10^6 K s^{-1} lagen, um die Bildung von Kristallisationskeimen zu verhindern [41, 42]. Demnach waren ausschließlich dünne Bänder aus meist einfachen Zweikomponentensystemen voll amorph produzierbar. Durch eine fortwährende Optimierung und Variation der Herstellungsmethoden sowie ein ausgeklügeltes Legierungsdesign gemäß der bereits vorgestellten Regeln nach Inoue konnten in den vergangenen Jahrzehnten große Fortschritte gemacht werden. So reichen bei aktuellen Herstellungsverfahren bereits kritische Abkühlraten R_c von 1 K s^{-1} bis 100 K s^{-1} aus, um Probenabmessungen von meh-

renen Millimetern Dicke voll amorph gießen zu können [25, 43]. Diese Gruppe glasartiger Metalle wird daher als massive metallische Gläser (bulk metallic glasses, BMG) bezeichnet. Außerdem wurden in jüngster Vergangenheit auch völlig neue Methoden zur Erzeugung metallischer Gläser entwickelt. Im nachfolgenden Teil werden nun die wichtigsten Herstellungsverfahren von früher bis heute kurz erläutert.

Abschrecken aus der Schmelze

Die „Hammer-und-Amboss-Methode“ zur Herstellung amorpher Metalle stellt ein schmelzmetallurgisches Verfahren dar, welches in den späten 1950er Jahren Anwendung fand. Dabei wird ein Tropfen der Metallschmelze rasch zwischen zwei schnell rotierenden Kupferwalzen zusammengepresst. Durch die sehr gute Wärmeleitfähigkeit der Walzen, die zusätzlich noch durch einen kontinuierlichen Wasserdurchfluss gekühlt werden, können Abkühlraten von bis zu 10^9 K s^{-1} erreicht werden [44]. Ein sehr ähnliches Verfahren wurde von Duwez et al. zur Erzeugung glasartiger Zustände ihrer Gold-Silizium-Legierung genutzt [18, 45]. Bei der sogenannten „gun technique“ wird eine geringe Menge Metallschmelze mit Hilfe einer Stoßwelle unter hoher Geschwindigkeit auf ein wärmeleitfähiges Kupfersubstrat geschossen, wobei eine Erstarrung mit einer Abkühlrate von etwa 10^6 K s^{-1} auftritt. Das Endprodukt liegt in beiden Fällen als dünne Filmschicht mit einer Dicke von bis zu $50 \mu\text{m}$ und geringen flächigen Abmessungen vor, wodurch die Untersuchungsmöglichkeiten in mechanischen Tests sowie die praktische Anwendung stark begrenzt sind. Aus diesem Grund beschränkten sich die frühen Untersuchungen an metallischen Gläsern in erster Linie auf deren Struktur und das Verständnis des Glasbildungsprozesses [46].

Schmelzspinnen

Durch neu gewonnene Erfahrungen in den Forschungsgebieten der Glasbildung und der amorphen Erstarrung konnten weitere Verfahren zur Herstellung von metallischen Gläsern entwickelt werden. Die Schmelzspinnmethode wurde in den 1970er Jahren erstmals zur Anwendung gebracht. Der schematische Aufbau einer solchen Anlage ist in Abb. 2.5 dargestellt. Bei dem genannten Verfahren wird zunächst ein feines Granulat mit der gewünschten Legierungszusammensetzung mittels einer Induktionsspule aufgeschmolzen. Dies geschieht in reiner Argon-Atmosphäre, um eine Verunreinigung der Schmelze mit Oxiden sowie eine spontane Kristallisation zu vermeiden. Der durch das eingeleitete Argongas erzeugte Überdruck von 5 kPa bis 70 kPa wird dazu genutzt, die flüssige Schmelze mit der entsprechenden Auftragungsrate durch eine Quatzdüse auf eine schnell rotierende Kupferwalze zu applizieren. Die hohe Wärmeleitfähigkeit in Kombination mit einer Durchflusskühlung ermöglichen Abkühlraten von 10^5 K s^{-1} bis 10^6 K s^{-1} und damit die Herstellung von langen Bändern bzw. dünnen Drähten aus voll amorphen Metalllegierungen. Die Materialdicke der erzeugten Strukturen ist vergleichbar mit denen aus den beiden zuvor vorgestellten Verfahren und beträgt etwa $20 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$, während eine nahezu konstante Bandbreite von bis zu 5 mm erreicht wird. [25]

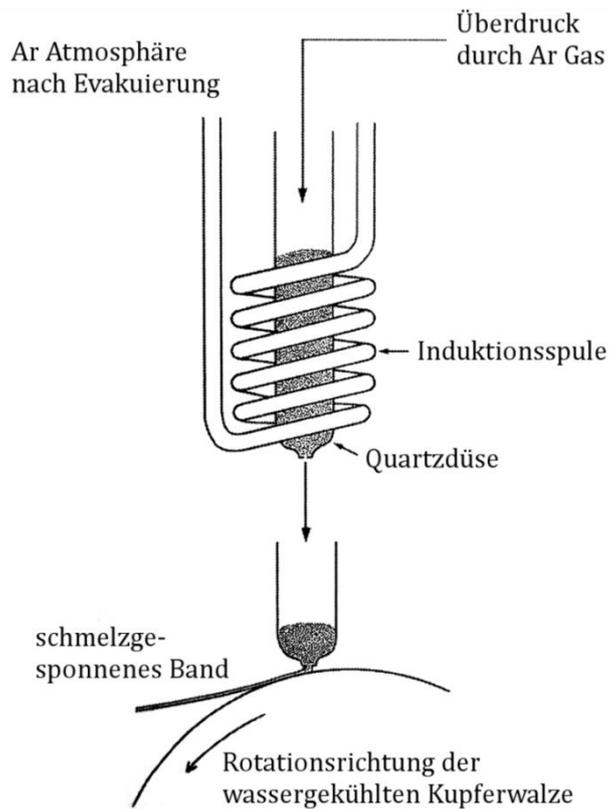


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Schmelzspinnverfahrens in reiner Argon-Atmosphäre zur Erzeugung dünner amorpher Bänder [25].

Levitation

Wie bereits erläutert, ist eine hinreichend hohe Unterkühlung und die damit verbundene Unterdrückung der Kristallisationsvorgänge für die Erzeugung glasartiger Strukturen essentiell. Dazu muss sowohl die homogene Keimbildung umgangen als auch mögliche Stellen für eine heterogene Keimbildung ausgeschlossen werden. Da im letzteren Fall kristalline Phasen bevorzugt an Defekten oder Verunreinigungen innerhalb der Gießanlagen oder beim Kontakt mit den jeweiligen Substraten entstehen, wurde das kontaktlose Verfahren der Levitation entwickelt [47]. Hierbei wird ein Tropfen einer glasbildenden Metalllegierung in einem Schwebезustand gehalten, welcher durch die Kompensation der wirkenden Schwerkraft realisiert wird. Dies kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bei der elektrostatischen Levitation trägt ein elektrisches Feld die Metalllegierung, welche mit Hilfe einer umliegenden Induktionsspule aufgeschmolzen wird. In [48] gelang es Hays et al. eine titanbasierte Legierung bei einer Unterkühlung von $\Delta T_x = 226,3$ K in einen glasartigen Zustand zu überführen. Die Schwierigkeit liegt bei dieser Methode im elektrostatischen Feld, welches keine stabilen Gleichgewichtspositionen ermöglicht, und der aus Metallschmelze bestehende Tropfen aus diesem Grund nicht in einer festen Lage gehalten werden kann. Eine deutlich bessere Handhabung bietet diesbezüglich die aerodynamische Levitation, bei welcher die Schmelze mittels Luft- bzw. Inertgasstrom in einem stabilen Schwebезustand gehalten wird [49]. Zusätzlich wird durch die Umströmung die erreichte Abkühlrate gesteigert und somit eine amorphe Er-

starrung begünstigt. Allerdings resultieren aus dem Verfahren wesentliche Beschränkungen hinsichtlich der herstellbaren Probenvolumina sowie der Probengeometrie, wodurch die Endprodukte i.d.R. lediglich für strukturelle oder kalorimetrische Untersuchungen zur Charakterisierung der massiven metallischen Glaslegierungen relevant sind.

Saugguss

Zur Herstellung massiver metallischer Glasproben hat sich in den letzten beiden Jahrzehnten das Sauggussverfahren bewährt. Mit dieser Methode ist das Gießen voll amorpher Platten und Rundstäbe bis zu einem Durchmesser von 6 mm möglich [25]. In Abb. 2.6. wird der schematische Aufbau einer Sauggussanlage gezeigt, wie sie auch später zur Herstellung des in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterials genutzt wurde.

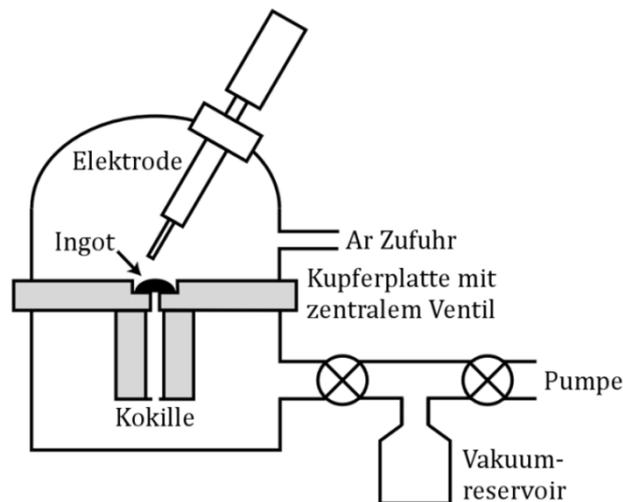


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Sauggussprozesses zur Erzeugung massiver metallischer Glasproben [50].

Die Vorgehensweise beim Sauggussprozess wurde in der Literatur mehrfach sehr gut beschrieben [5, 50]. Die zunächst durch präzise Einwaage bestimmten Legierungskomponenten werden mit Hilfe eines Lichtbogens in reiner Argon-Atmosphäre aufgeschmolzen, wodurch Verschmutzungen in Form von Oxiden vermieden werden. Der entstehende Ingot befindet sich dabei in einer Vertiefung innerhalb einer dicken Kupferplatte, die gleichzeitig als Anode für den Lichtbogen fungiert. Die Stabelektrode ist meist beweglich gelagert, damit der Lichtbogen gleichmäßig über die aufzuschmelzenden Partikel geführt werden kann, um eine Überführung aller Komponenten in den schmelzflüssigen Zustand zu gewährleisten. Zur Erhöhung der Homogenität der Schmelze ist es zusätzlich möglich den Ingot nach dem erstmaligen Aufschmelzen zu drehen und den Vorgang mehrmals zu wiederholen. Sobald der gewünschte Schmelzzustand erreicht ist, wird das zentrale Ventil unterhalb des aufgeschmolzenen Ingots geöffnet und die flüssige Metalllegierung durch einen in der unteren Kammer erzeugten Unterdruck in die wassergekühlte Kupferkokille gesaugt. Durch den herrschenden Unterdruck kann die Schmelze

die Kokillenform sehr gut ausfüllen, und die resultierenden Oberflächen weisen i.d.R. kaum Lunker oder andere Gießdefekte auf.

Selektives Laserschmelzen (SLM)

Eines der jüngsten Herstellungsverfahren metallischer Gläser stellt das selektive Laserschmelzen dar. Erste Versuche wurden von Pauly et al. [51] unternommen, in welchen die Möglichkeit zur Erzeugung voll amorpher Strukturen einer Eisenbasislegierung aufgezeigt wurde. Bei diesem Verfahren wird ein Legierungssystem mit sehr guter Glasbildungsfähigkeit gewählt und das entsprechende Material mit Hilfe konventioneller Gießmethoden voll amorph hergestellt. Die anschließende Zerstäubung erfolgt mit der EIGA (Electrode Induction melting Gas Atomization)-Methode und das resultierende Pulver wird mittels Siebtechnik auf Partikelgrößen kleiner als 50 μm selektiert, um im späteren SLM-Prozess eine ausreichende Rieselfähigkeit zu gewährleisten. Das Metallpulver wird auf einer Substratplatte, meist auf Eisen-, Titan-, Nickel- oder Aluminiumbasis, gleichmäßig in einer dünnen Schicht verteilt und mit einem fokussierten Hochleistungslaser lokal, gemäß der herzustellenden Geometrie, aufgeschmolzen. Durch die hohe Wärmeabsorption über das Substrat werden Abkühlraten zwischen 10^3 K s^{-1} und 10^4 K s^{-1} realisiert und eine unmittelbare Wiedererstarrung tritt ein. Anschließend wird eine weitere Schicht des Metallpulvers aufgetragen und die Vorgänge bis zur Fertigstellung des Probenkörpers wiederholt. Zur Vermeidung von Verunreinigungen im Endprodukt findet der gesamte SLM-Prozess in einer inerten Gasatmosphäre, z.B. Argon, Helium oder Stickstoff, statt. Die erzielten Proben zeigen jedoch in röntgenographischen Untersuchungen kristalline Phasenanteile, die zudem bereits in den zerstäubten Metallpartikeln detektierbar waren, was sich auf geringe Abweichungen in der Legierungszusammensetzung und demzufolge auf eine erhöhte kritische Abkühlrate zurückführen lässt. Außerdem verfügen die generierten Probenkörper über ein hohes Optimierungspotential bezüglich ihrer Porosität, der Oberflächenbeschaffenheit sowie auftretenden Feinrissen in den randnahen Bereichen.

Um die Qualität der SLM-gefertigten Strukturen zu verbessern können in erster Linie die Einstellparameter des Hochleistungslasers angepasst werden. Eine Parameterstudie von Jung et al. [52] stellt die wichtigsten Erkenntnisse auf diesem Gebiet zusammen. Hierbei zeigt sich eine optimale Kombination aus einer Laserleistung von mindestens 300 W und einer Scangeschwindigkeit von 2500 mm s^{-1} zur Herstellung voll amorpher SLM-Proben einer Eisenbasislegierung mit einer relativen Dichte von 99 %. Allerdings konnte die Bildung von Mikroporen und -rissen in den gefertigten BMG-Zylindern nicht vollständig verhindert werden.

Jüngste Untersuchungen an einem der am besten erforschten glasbildenden Legierungssystemen, dem Vitreloy 105 ($\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$), zeigen die erfolgreiche Herstellung komplexerer Strukturen mittels SLM, die neben einer sehr hohen relativen Dichte auch erstmals keine Mikrorisse aufweisen [53, 54]. Die mechanischen Eigenschaften dieser Proben sind vergleichbar mit denen vergossener Platten derselben Legierung.

Darüber hinaus bestehen die wesentlichen Vorteile des selektiven Laserschmelzens in der guten Verarbeitbarkeit vergleichsweise schwacher Glasbildner sowie der kaum eingeschränkten Bauteilgrößen und -geometrien, die voll amorph herstellbar sind.

2.2. Mechanische Eigenschaften

Aus ihrer amorphen Grundstruktur resultieren die sehr guten mechanischen Eigenschaften der massiven metallischen Gläser. Die dichte Anordnung der Atome sowie die damit verbundenen starken Bindungskräfte bilden die Grundlage für eine hohe Festigkeit, die vergleichbar mit der konventioneller, hochfester Stähle ist [55, 56]. Da sie im Gegensatz zu kristallinen Werkstoffen keinen regelmäßigen Gitteraufbau und demnach auch keine Gitterstörungen wie z.B. Versetzungen besitzen, erreichen metallische Gläser sehr hohe elastische Dehngrenzen. Allerdings ist bei Raumtemperatur der plastische Verformungsbereich meist sehr schwach ausgeprägt, was gleichzeitig den größten Nachteil dieser Werkstoffklasse darstellt, denn beim Erreichen einer kritischen Belastung tritt meist ein unmittelbares Versagen auf. Die relevanten Verformungsmechanismen unterscheiden sich demnach von den bekannten Prozessen, wie sie bei kristallinen Metallen längst studiert und verstanden sind. Im nachfolgenden Teil werden daher die wichtigsten Theorien und Erkenntnisse zum Deformationsverhalten metallischer Gläser vorgestellt und die resultierenden mechanischen Eigenschaften ausgiebig diskutiert. Außerdem soll aufgezeigt werden, inwiefern die plastischen Dehnungen im mechanischen Versuch erhöht werden können und welche Rolle das vorherrschende Umgebungsmedium insbesondere in Hinblick auf die zyklischen Materialeigenschaften und die Schädigungsmechanismen in amorphen Metalllegierungen spielt.

2.2.1. Deformationsmechanismen

Das mechanische Verformungsverhalten metallischer Gläser weist eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf und lässt sich daher in zwei unterschiedlich Mechanismen unterteilen. Bei niedrigen Temperaturen, unterhalb von $0,5 \cdot T_g$, findet eine inhomogene Verformung in wenigen dünnen Scherbändern statt, während bei Temperaturen oberhalb von $0,5 \cdot T_g$ eine Homogenisierung des Deformationsverhaltens, hin zu Newton'schen Fließprozessen, im gesamten Bauteil zu verzeichnen ist [57]. Die inhomogene Deformation ist demnach charakteristisch für das Werkstoffverhalten amorpher Metalllegierungen bei Raumtemperatur und hohen Verformungsgeschwindigkeiten. Sie ist zudem die Ursache für deren instabiles mechanisches Verhalten sowie die kaum makroskopisch detektierbare Plastizität bei hohen Beanspruchungen. Dahingegen tritt bei der homogenen Verformung eine Plastifizierung des gesamten Probenmaterials auf, wobei jedes Volumenelement zur Gesamtverformung beiträgt [25]. Beide Mechanismen werden zunächst kurz erläutert.

Die inhomogene Deformation beschreibt die Verformung metallischer Gläser aufgrund sich lokal ausbildender Scherbandstrukturen, in welchen plastische Fließprozesse konzentriert ablaufen. Verschiedene entfestigungsbasierte Verformungsmechanismen, als

Voraussetzung für die Bildung der Scherbänder, werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Die zwei geläufigsten Ansätze sind durch die Modelle von Argon [58] und Spaepen [59] gegeben, welche in Abb. 2.7 dargestellt sind. Im Gegensatz zu konventionellen kristallinen Werkstoffen, die im einachsigen Zugversuch meist eine ausgeprägte Verfestigung zeigen, wird bei massiven metallischen Glasproben unter entsprechenden Beanspruchungen eine mechanische Entfestigung detektiert. Dadurch kann sich das Material leichter bei geringeren Spannungen und mit einer höheren Geschwindigkeit verformen. Die Ursache für die Entfestigung liegt in einer lokalen Abnahme der Viskosität, bedingt durch lokale Atombewegungen. Argon verweist in seiner Theorie (vgl. Abb. 2.7a) auf Cluster von bis zu etwa 100 Atomen, welche unter der Einwirkung einer inelastischen Scherbeanspruchung und durch Überwinden einer Energiebarriere von einer niedrig energetischen Konfiguration in eine andere übergehen [58]. In Abhängigkeit von der jeweiligen Legierungszusammensetzung können die Ausprägung, Struktur und Aktivierungsenergie der „shear transformation zones“ (STZs) variieren, was durch zwei- und dreidimensionale Simulationen bestätigt wurde. Diese zeigen auch, dass STZs keine strukturellen Defekte innerhalb der Glasmatrix darstellen, im Gegensatz zu Versetzungen im Kristallgitter, sondern vielmehr als kurzzeitiger Zustand in einem festgelegten Volumen verstanden werden [57]. Die Entfestigung wird dabei durch leicht vergrößerte Atomabstände erreicht, wodurch sich freie Volumenanteile bilden, welche plastische Verformungsprozesse, in Form von atomaren Abschervorgängen, lokal erleichtern [10]. Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der auftretenden Entfestigung gibt das diffusionsbasierte Modell von Spaepen [59, 60], welches in Abb. 2.7b gezeigt ist. Dieser Prozess basiert auf der Theorie vom freien Volumen, welche von Turnbull und Cohen entwickelt [61] und von Spaepen auf die Deformationsmechanismen von BMGs übertragen wurde.

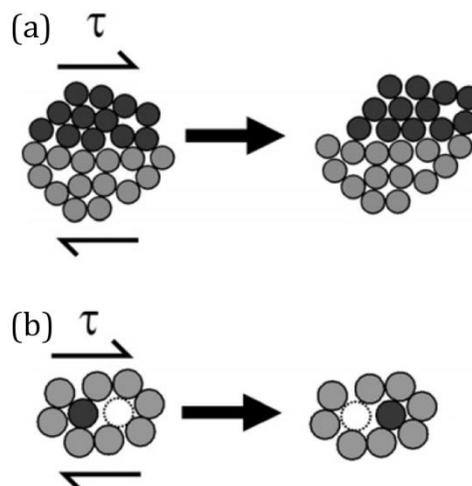


Abb. 2.7: Zweidimensionale Schemadarstellung zu den atomaren Verformungsmechanismen in metallischen Gläsern: (a) Modell der „Shear Transformation Zones“ (STZ) nach Argon [58], (b) Modell der lokalen Atomsprünge nach Spaepen [59].

Dabei wird eine Reihe diffusionsgesteuerter Atomsprünge in benachbarte Freiräume unter einer angelegten Schubspannung als wesentlicher Verformungsprozess angesehen. Die Aktivierungsenergie für die Diffusionsvorgänge liegt in etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den zuvor erläuterten STZ-Prozessen. Des Weiteren gehen die beteiligten Forschergruppen davon aus, dass durch die Umorientierung der Atome zusätzliche freie Volumenanteile generiert werden [57]. Da im Gegenzug auch Atomsprünge möglich sind, die zu einer Reduktion des freien Volumens führen können, wird von einem kompetitiven Effekt ausgegangen, wobei bei hohen Schubspannungen die Bildung freier Volumina überwiegt, was auch durch die Untersuchungen von Steif et al. [60] belegt wurde. Letztendlich zeigen sowohl der Ansatz der STZs als auch die Theorie der diffusionsbasierten Atomsprünge deutliche Übereinstimmungen hinsichtlich ihrer Phänomenologie. Beide Prozesse sind thermisch bzw. mechanisch aktiviert, unter Aufwendung einer ähnlich hohen Energiemenge, und beide haben eine Erhöhung der freien Volumenanteile und demnach eine signifikante lokale Entfestigung zur Folge. Durch eine Akkumulation mehrerer solcher entfestigter Bereiche tritt folglich eine Lokalisierung der plastischen Fließprozesse auf und es bilden sich Scherbänder aus, die sich unter einer anliegenden Schubspannung weiter durch das Material ausbreiten können. Die Bildung und Ausbreitung der Scherbänder als Träger der plastischen Verformung in metallischen Gläsern wird im nachfolgenden Kapitel 2.2.2 noch näher erläutert.

Die Mechanismen der homogenen Deformation bei hohen Temperaturen ($T > 0,5 \cdot T_g$) sind im Wesentlichen dieselben wie bei der inhomogenen Verformung. Da durch die zugeführte Wärme die Aktivierungsenergie der STZs sowie für diffusionsgetriebene Atomsprünge herabgesetzt wird, finden diese Phänomene nun stochastisch verteilt im gesamten Probenvolumen statt. Somit reichen bereits geringe äußere Schubspannungen aus, um Newton'sche Fließprozesse zu initiieren, welche sich durch eine proportionale Abhängigkeit zwischen der Dehnrates und der aufgebrachten Spannung kennzeichnen. Daraus resultiert eine hohe makroskopisch detektierbare Plastizität der BMG, welche eine Schädigungsentwicklung im Hochtemperaturbereich erheblich absehbarer und die Anwendung von statistischen Versagensmodellen zuverlässiger machen [25, 57]. Im Zugversuch sind damit sogar Einschnürungen detektierbar [62], während bei Raumtemperatur, infolge der inhomogenen Deformation, meist ein unmittelbares und katastrophales Versagen bei Erreichen der elastischen Dehngrenze zu verzeichnen ist.

Der Übergang vom inhomogenen zum homogenen Fließen kann für BMG mittels Deformationskarten verdeutlicht werden [57, 59]. Diese zeigen die auftretenden Verformungsmechanismen als Funktion der Höhe der Beanspruchung, der Temperatur und der Struktur. Mit Hilfe der Deformationskarten lässt sich außerdem das Materialverhalten von amorphen und kristallinen Werkstoffen vergleichen.

2.2.2. Scherbandbildung und -ausbreitung

Die Bildung und Ausbreitung von Scherbändern stellen die Grundlage für die plastische Verformung metallischer Gläser dar. Sie können demnach auch als das Äquivalent zu

Versetzungen betrachtet werden, welche die Plastizität kristalliner Werkstoffe im Wesentlichen bestimmen. Die Bildung eines Scherbandes verläuft auf atomarer Ebene und wird durch lokale Scherdehnungen, infolge von inhomogenen Deformationsprozessen, beeinflusst [10]. Die detaillierten Mechanismen, die zur Entstehung der Scherbänder innerhalb einer amorphen Matrix führen, werden in der Literatur auf vielfältige Weise diskutiert und die wichtigsten Theorien sollen im nachfolgenden Abschnitt dargestellt werden.

Das erste Szenario basiert auf dem Zusammenschluss mehrerer aktivierter und homogen verteilter STZs zu einem gemeinsamen Cluster. Dies geschieht, sobald die angelegte Spannung und damit auch die Anzahl an aktivierten STZs einen kritischen Wert erreicht. Die Anordnung der lokal entfestigten Atomcluster erfolgt dabei entlang der Ebene der maximalen Schubspannung, die in einem Winkel von 45° zur Hauptbeanspruchungsrichtung verläuft. Die zusammengeschlossenen STZs bilden innerhalb dieser Ebene ein entfestigtes Band, in welchem eine Akkumulation an Scherdehnungen konzentriert vorliegt und plastische Fließprozesse begünstigt ablaufen können. Das daraus resultierende Scherband ist unter einer stetigen Erhöhung der äußeren Last wachstumsfähig und kann sich durch die Glasmatrix weiter ausbreiten. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass dieser Bildungsmechanismus für ein Scherband nicht an heterogen verteilten Defekten der amorphen Struktur, wie z.B. Mikroporen, stattfindet, sondern die Entstehung über homogen verteilte Atombewegungen innerhalb des Probenvolumens und dem daraus resultierenden Zusammenschluss mehrerer aktivierter STZs erfolgt. Der Vorgang ist demnach intrinsisch motiviert und das zugrunde liegende Modell konnte durch molekulardynamische Simulationen bestätigt werden. [10]

Eine alternative Herangehensweise zur Beschreibung der Scherbandinitiierung und -ausbreitung stellt der Ansatz von Shimizu und Ogata dar [63]. Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Theorie geht dieses Modell von vorhandenen Defekten in randnahen Bereichen von BMG-Proben aus. Dies können Mikroporen oder feine Riefen sein, welche aus dem Herstellungsprozess resultieren und als lokale Spannungskonzentratoren wirken. An diesen Stellen kann demnach eine bevorzugte Aktivierung einiger lokaler STZs erfolgen, die daraufhin eine Vorstufe des späteren Scherbands, ein sogenanntes „embryonisches Scherband (ESB)“, bilden. Der Übergang von einem ESB in ein ausgeprägtes Scherband erfolgt anschließend unter der kontinuierlichen Einwirkung einer äußeren Schubspannung τ_∞ . Dabei spielt neben dem bereits erläuterten Entfestigungsmechanismus der freien Volumenbildung, durch den Zusammenschluss von STZs oder diffusionsbedingte Atombewegungen, die thermische Entfestigung eine wichtige Rolle. Gemäß der Vorstellung von Shimizu et al. treten aufgrund innerer Reibungseffekte beim Abscheren zweier Atomebenen stark erhöhte Temperaturen auf, welche eine Unterteilung des sich ausbreitenden Scherbandes in vier verschiedene Zonen entsprechend Abb. 2.8 ermöglichen. Hinweise auf eine solche adiabatische Erwärmung konnten bereits in verschiedenen Simulationen und Untersuchungen gefunden werden [64-66], wobei diese Theorie von anderen Forschergruppen auch kritisch betrachtet wird [67].

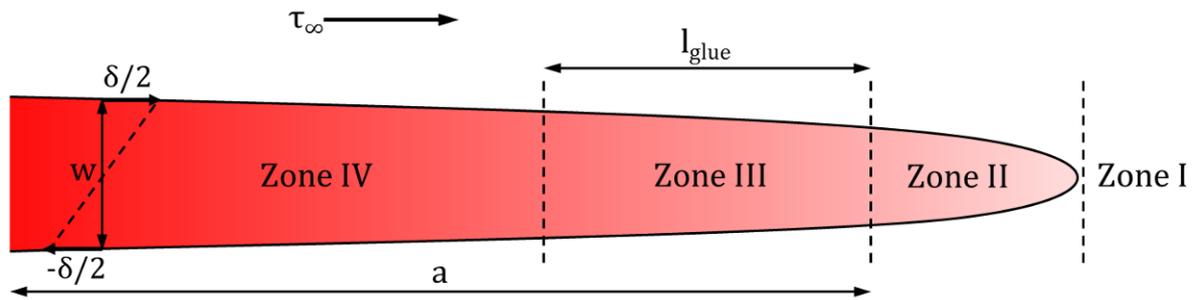


Abb. 2.8: Modell der sich ausbreitenden Front eines Scherbandes nach Shimizu (reproduziert nach [63]).

Zone I beschreibt die reinelastisch verformte Glasmatrix vor der Scherbandfront und bei Umgebungstemperatur. In Zone II treten unter lokal erhöhten Schubspannungen erste Umorientierungen in der Atomanordnung auf, die eine gesteigerte Unordnung sowie einen leichten Temperaturanstieg zur Folge haben. Zone III wird in der Literatur als „glue zone“ bezeichnet, deren entfremdeter Glaszustand durch eine signifikante Entfestigung charakterisiert ist. Die vorherrschenden Temperaturen liegen knapp unterhalb von T_g und lokale Schubspannungen mit hohen Deformationsgeschwindigkeiten führen zu einer weiteren Erhöhung der strukturellen Unordnung. Dabei stellt die innere Reibung, als lokale Schubspannung über der Länge l_{glue} , den Hauptanteil des Widerstandes gegen eine rasche Scherbandausbreitung dar. Gleichzeitig werden durch die atomare Umstrukturierung freie Volumina generiert, die zu der Entfestigung innerhalb des Scherbandes beitragen und plastische Verformungsprozesse werden auf diese Weise forciert. In Zone IV wird die Glasübergangstemperatur überschritten und eine dünne schmelzflüssige Schicht bildet sich aus, die eine schnelle Ausbreitung des Scherbandes ermöglicht. Die maximale Atomverschiebung während der ablaufenden Scherprozesse ist in Abb. 2.8 mit δ gekennzeichnet und die erreichbaren Scherbanddicken w variieren zwischen 10 nm und 100 nm. Shimizu et al. betrachten bei ihrer Theorie die Atomverschiebung sowie die Temperaturerhöhung als mechanische bzw. thermische Nebeneffekte, welche aus den lokalen Abschervorgängen resultieren. Des Weiteren wird aus ihrer Sicht der Übergang vom reinelastischen zum elastisch-plastischen Verformungsbereich, und somit die Streckgrenze, nicht durch die Initiierung sondern durch den Übergang eines ESB in ein stabil ausbreitungsfähiges Scherband bestimmt, sobald die Schubspannung τ_{glue} in Zone III einen kritischen Wert erreicht. [63]

Ein mögliches drittes Szenario der Scherbandentwicklung wird von Greer et al. [10] anhand eines zweistufigen Prozesses am Beispiel einer druckbeanspruchten Probe dargestellt (vgl. Abb. 2.9). Im ersten Schritt bildet sich aufgrund einer multiplen Aktivierung von STZs ein entfestigtes Band entlang der Ebene der Hauptschubspannung aus. Durch die lokalen Schervorgänge innerhalb der STZs tritt eine Vergrößerung der Atomabstände bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Atommobilität und der strukturellen Unordnung auf. Ähnlich wie im zuvor beschriebenen Modell dient eine lokale Spannungsüberhöhung in Form eines Gieß- oder Präparationsdefekts auf der Probenoberfläche als Initi-

ierungsort für das Scherband, welches sich anschließend mit der Geschwindigkeit v_p durch die Probe ausbreitet. Laut Greer et al. tritt hierbei jedoch keine wesentliche Temperaturerhöhung auf und die Scherdehnungen bleiben vergleichsweise gering. Dies wird mit der wellenförmigen Ausbreitung der Scherbandfront bei etwa Schallgeschwindigkeit und der Gesamtdauer dieses Teilprozesses von nur wenigen μs begründet. Unmittelbar nachdem das Scherband die gesamte Probe durchlaufen hat, tritt eine synchrone Abgleitung mit der Geschwindigkeit v_s innerhalb der entfestigten Ebene auf, welche zur Ausbildung signifikanter Scherstufen auf beiden Seiten der Druckprobe führt. Die Geschwindigkeit des Gleitvorgangs ist deutlich kleiner (Größenordnung $\sim \text{mm s}^{-1}$) als die der Scherbandausbreitung, allerdings sind die resultierenden Atomverschiebungen und Scherdehnungen in dieser zweiten Phase des vorgestellten Mechanismus um ein Vielfaches höher, weshalb hierbei auch von einer erheblichen Temperaturerhöhung ausgegangen wird. [10]

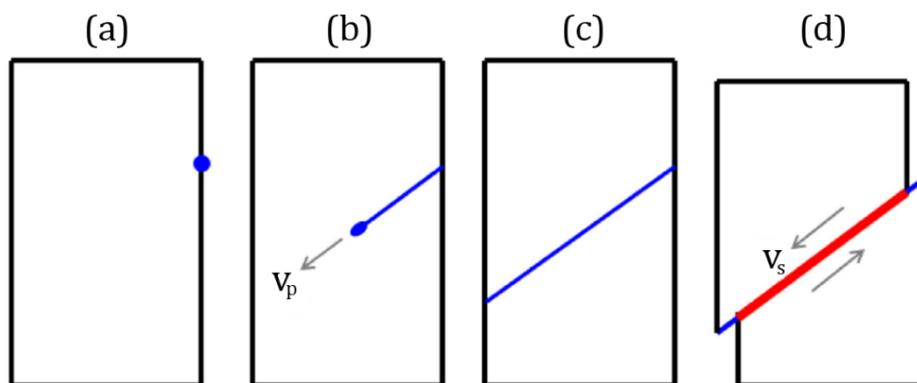


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Scherbandinitiierung und -ausbreitung unter einachsiger Druckbeanspruchung. (a) Lokale Spannungsüberhöhung an einem Oberflächendefekt (z.B. Pore oder Riefe); (b) strukturelle Unordnung breitet sich entlang der Hauptschubspannung mit der Geschwindigkeit v_p aus; (c) Band mit erhöhter struktureller Unordnung durchläuft die Probe komplett; (d) über die Ebene gleichverteilte Scherprozesse mit der Geschwindigkeit v_s führen zur Ausbildung distinkter Scherstufen auf der Probenoberfläche [10].

Dieser präsentierte Ansatz wird durch die Untersuchungen von Klaumünzer et al. [68] gestützt und konnte zudem durch molekulardynamische Simulationen bestätigt werden [69]. Des Weiteren bieten die Ergebnisse verschiedener fraktographischer Untersuchungen an mechanisch geprüften Proben Hinweise darauf, dass die im letzten Szenario beschriebenen Mechanismen der Scherbandinitiierung und -ausbreitung tatsächlich so ablaufen könnten. Im nachfolgenden Kapitel soll nun das quasistatische Verformungsverhalten massiver metallischer Gläser unter unterschiedlichen Prüfbedingungen dargestellt und gleichzeitig die Ausbildung der entsprechenden Scherbandstrukturen sowie deren Einfluss auf mechanische Eigenschaften, wie z.B. Festigkeit oder Bruchdehnung, näher erläutert werden.

2.2.3. Quasistatisches Werkstoffverhalten

Ein Großteil der massiven metallischen Gläser verfügt über hervorragende mechanische Eigenschaften, die sie für einen breiten Anwendungsbereich interessant machen. Dazu zählen ein hohes elastisches Verformungspotential, welches sich unter quasistatischer Beanspruchung durch maximale Dehnungen von bis zu $\sim 2,0\%$ auszeichnet [9]. Das mechanische Werkstoffverhalten von BMG hängt jedoch sehr stark von der untersuchten Legierungszusammensetzung ab und die maximal erreichbaren Festigkeiten können für die verschiedenen Basissysteme dementsprechend variieren. Die Bruchfestigkeiten von Al- oder Mg-basierten Systemen liegen beispielsweise bei 800 MPa bis 1500 MPa und die Elastizitätsmoduln zeigen vergleichsweise niedrige Werte von etwa 40 GPa bis 80 GPa [8]. Darüber hinaus existieren hochfeste amorphe Legierungssysteme, welche über vergleichbare oder sogar deutlich höhere Festigkeiten als konventionelle Stähle verfügen. Dazu zählen insbesondere die Fe-Co-basierten BMG mit Festigkeiten von ~ 4000 MPa und einer Steifigkeit von 190 GPa bis 210 GPa [39]. Um an dieser Stelle eine geeignete Grundlage für den praktischen Teil der vorliegenden Arbeit zu bieten, welcher sich mit der Untersuchung des Schädigungsverhaltens von $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ befassen wird, soll nachfolgend der Fokus auf die mechanischen Eigenschaften Zr-basierter Legierungssysteme gelegt werden. Diese gehören zu den am besten untersuchten metallischen Gläsern und zeichnen sich durch vergleichsweise mittelhohe Festigkeiten (~ 2000 MPa) und Elastizitätsmoduln (80 GPa bis 105 GPa) aus [8, 70]. Wie bei fast allen BMG stellt jedoch das Fehlen von makroskopischen plastischen Verformungsanteilen, als Schädigungsindikator vor dem katastrophalen Versagen, insbesondere unter Zugbeanspruchung einen kritischen Aspekt dar, welcher den industriellen Einsatz dieser Materialklasse derzeit noch stark beschränkt. Das quasistatische Verformungsverhalten unterschiedlicher Zr-basierter Glaslegierungen wird nun in Abhängigkeit der auftretenden Beanspruchungsarten und unter Berücksichtigung der generierten Scherbandstrukturen erläutert.

In einer Studie von Zhang et al. [71] wurde das Materialverhalten eines massiven metallischen Glases auf Zirkoniumbasis unter quasistatischen Druck- und Zugbelastungen untersucht. Abb. 2.10 zeigt die resultierenden Spannungs-Stauchungs- bzw. Spannungs-Dehnungsdiagramme bei Variation der Stauchungs- bzw. Dehnrate $\dot{\epsilon}$. Im einachsigen Druckversuch (vgl. Abb. 2.10a) wiesen die zylinderförmigen Proben ein reinelastisches Verformungsverhalten bis zu einer Stauchung von $\sim 1,5\%$ bei einem Elastizitätsmodul E von $91,1 \pm 1,8$ GPa auf. Beide Proben zeigten eine leichte Verfestigung mit plastischen Dehnungen von $0,52\%$ bis $0,60\%$ und erreichten eine Druckfestigkeit von $\sim 1,7$ GPa. Durch die Variation der Stauchungsrate konnten dabei keine nennenswerten Unterschiede beim Verformungsverhalten unter einer Druckbeanspruchung detektiert werden. Dieses Erkenntnis gilt auch für die einachsigen Zugversuche (vgl. Abb. 2.10b), welche mit vier unterschiedlichen Dehnraten durchgeführt wurden. Die Proben verhielten sich reinelastisch bis zum Versagen bei einer Totaldehnung von $\sim 1,70\%$ und die er-

reiche Zugfestigkeit lag mit $\sim 1,6$ GPa etwas niedriger als im Druckversuch. Eine makroskopische Plastizität konnte für die Zugproben nicht festgestellt werden.

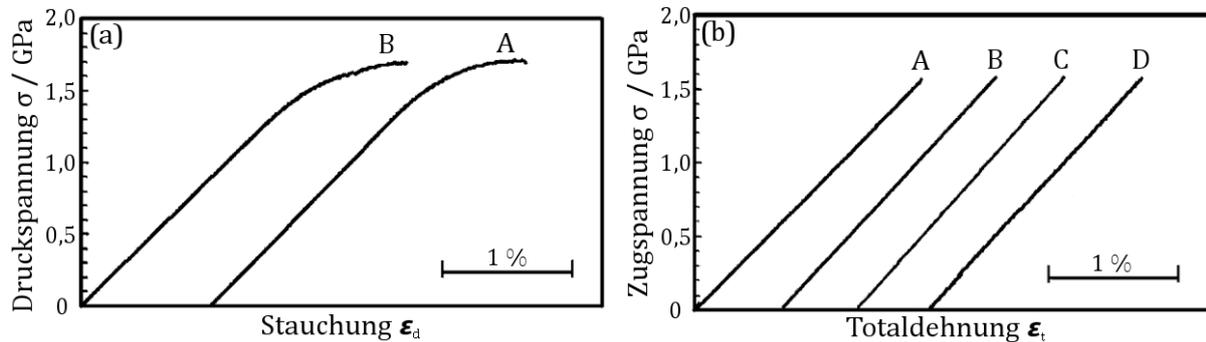


Abb. 2.10: Vergleich des quasistatischen Verformungsverhaltens von $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_3$ bei unterschiedlichen Dehnraten unter Druck- und Zugbeanspruchung. (a) Druckspannungs-Stauchungskurven (A: $\dot{\epsilon} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, B: $\dot{\epsilon} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$); (b) Zugspannungs-Totaldehnungskurven (A: $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, B: $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, C: $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, D: $\dot{\epsilon} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) [71].

Im Gegensatz zur Versuchsführung bei RT kann in einer Tieftemperaturumgebung eine Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Stauchungsrate detektiert werden. Die in [72] durchgeführten Druckversuche bei ~ 123 K an einer weiteren amorphen Zr-Basislegierung zeigten in diesem Kontext eine deutliche Abnahme der erreichbaren Festigkeiten mit wachsender Beanspruchungsgeschwindigkeit, was mit der zusätzlichen Entfestigung aufgrund der verstärkt frei werdenden Wärme bei einer schnellen Versuchsführung begründet wurde.

Das Verformungsverhalten metallischer Gläser weist jedoch noch weitere Unterschiede in Abhängigkeit von der Beanspruchungsart auf. Die bereits zuvor dargestellten plastischen Deformationsanteile unter einachsiger Druckbeanspruchung resultieren aus Fließprozessen innerhalb der im Zuge der inhomogenen Verformung gebildeten Scherbänder. Eine Analyse des plastischen Verformungsbereiches eines Spannungs-Stauchungsdiagramms lässt einen gezackten Kurvenverlauf erkennen, welcher auf das Phänomen des „serrated flow“ (übersetzt: gezacktes Fließen) zurückzuführen ist (siehe Abb. 2.11). Wie in den Studien von Wright et al. [73] gezeigt, tritt dieses charakteristische Fließverhalten nur unter Druckbeanspruchungen bei vergleichsweise niedrigen Stauchungsraten auf, da auf diese Weise eine lokale Ansammlung der Dehnungen innerhalb eines Hauptscherbandes begünstigt wird. Die plötzliche Ausbreitung des Scherbands führt dann zu einem distinkten Lastabfall, wobei sich das umliegende Material unmittelbar elastisch an die atomare Strukturänderung anpasst und somit eine weitere Ausbreitung des Scherbands unterbunden wird. Da dieser Vorgang ungehindert wiederholt ablaufen kann, tritt gezacktes Fließen auf. Eine detaillierte Analyse der Kraftsprünge über der Zeit, wie in Abb. 2.11b dargestellt, bietet zusätzliche Informationen zur Inkubationszeit des Scherbandwachstums und der durch interatomare Reibungseffekte generierten Wärmemenge [73-75]. Bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten entfällt

für das Material die Möglichkeit der Dehnungsakkumulation und anstatt eines Scherbandes bilden sich komplexe Strukturen multipler Scherbänder aus, auf welche sich die plastischen Fließvorgänge verteilen. Die experimentellen Erkenntnisse zu diesem Thema konnten außerdem durch numerische Simulationen bestätigt werden [76].

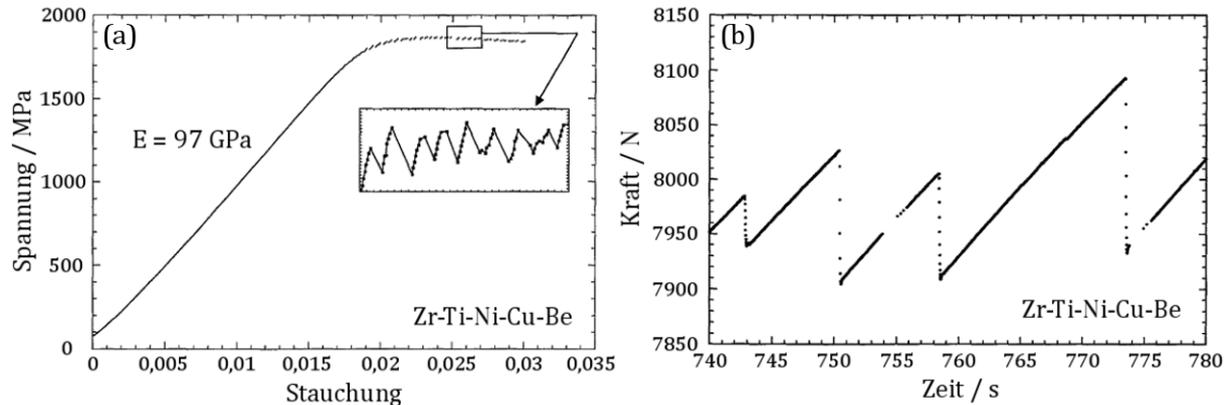


Abb. 2.11: Quasistatischer Druckversuch am massiven metallischen Glas $\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{14}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12}\text{Be}_{24}$ bei einer Stauchungsrate von $1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. (a) Druckspannungs-Stauchungskurve; (b) gezacktes Fließen („serrated flow“) im plastischen Verformungsbereich [73].

Weitere Informationen über die plastischen Verformungsmechanismen in amorphen Metalllegierungen liefern fraktographische Untersuchungen [71, 77]. Die Bruchflächen druckbeanspruchter Proben unterscheiden sich deutlich von solchen, die im einachsigen Zugversuch versagt sind. In Abb. 2.12 sind die typischen Charakteristika für beide Probentypen anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt. Unter einer reinen Druckbeanspruchung bildet sich eine gleichmäßig über die Bruchfläche verteilte Venenstruktur aus, welche auf einen schubspannungsgetriebenen Versagensmechanismus hindeutet. Diese entsteht durch den schlagartigen Abfall der Viskosität innerhalb des sich ausbreitenden Scherbandes, was entweder mit der frei werdenden Wärme durch innere Reibungseffekte oder durch die fortschreitende Bildung freier Volumina erklärt werden kann [25]. Die Venenstruktur auf der resultierenden Bruchfläche erscheint deutlich gerichtet und lässt somit erkennen, in welche Richtung die Abscherung entlang der entfestigten Ebene erfolgt sein muss. Unter einer reinen Zugbeanspruchung zeigen die Bruchflächen ebenfalls eine feine Venenstruktur, die jedoch radial um einen glatten Bereich angeordnet ist und nach außen hin verläuft. Das Vorliegen dieser beiden Merkmale lässt auf einen kombinierten Versagensmechanismus schließen und stellt somit einen wesentlichen Unterschied zu den druckbeanspruchten Proben dar. Zhang et al. postulieren eine normalspannungsinduzierte Schädigungsentwicklung in den glatten Kernbereichen, die anschließend in eine schubspannungsgetriebene wechselt und während der schlagartigen Ausbreitung des Scherbandes zur Bildung der feinen Venenstruktur führt. Des Weiteren sind auf der Bruchfläche kleine Tropfen zu erkennen, die darauf schließen lassen, dass während der Abscherung die Schmelztemperatur der

BMG-Legierung kurzzeitig überschritten wird und die Scherrate daher höher sein sollte als im einachsigen Druckversuch [71].

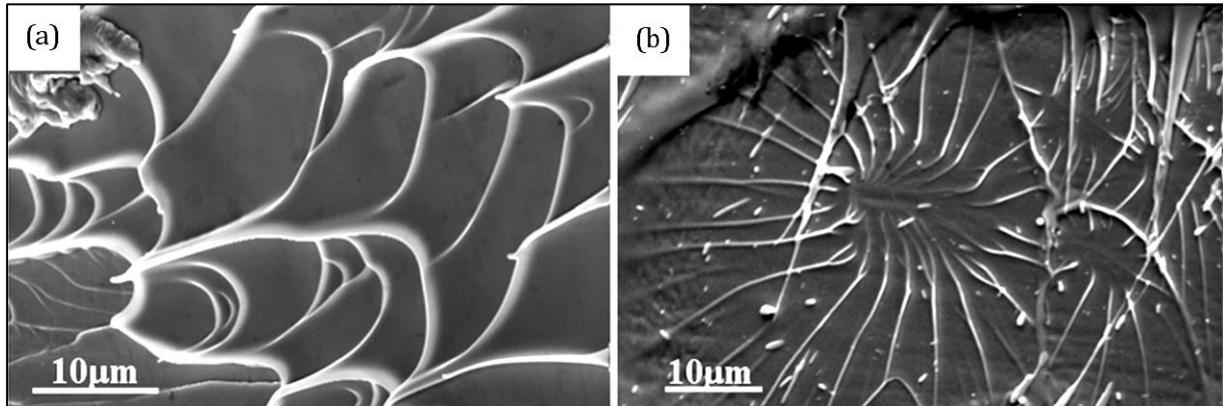


Abb. 2.12: REM-Analyse der Bruchflächenmorphologie anhand von $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{10}Ni_{12,5}Be_{22,5}$ Proben, die (a) unter einer quasistatischen Druckbeanspruchung und (b) unter einer quasistatischen Zugbeanspruchung geprüft wurden [77].

Bei der Betrachtung der Seitenfläche der quasistatisch geprüften Proben ist zudem ein Unterschied bei der erzeugten Scherbandverteilung zu erkennen. Während eine einachsige Zugbeanspruchung in der Regel zur Bildung und Ausbreitung eines einzelnen Hauptscherbandes führt, treten bei den druckbeanspruchten Proben meist multiple Scherbänder nahe der Bruchfläche auf [71]. Diese tragen zu einer signifikanten Steigerung der Plastizität im Druckversuch bei. Des Weiteren ist zu vermerken, dass die Bruchflächen sowohl nach einer Druck- als auch einer Zugbelastung nicht exakt entlang der Hauptschubspannungsebene (45° zur Lastachse) verlaufen. Nach dem Versagen im Druckversuch schließt die Bruchfläche einen Winkel von etwa 43° mit der Lastachse ein, während bei Zugproben Winkel von etwa 54° detektiert werden [71, 77]. Diese Abweichungen sind durch das gemeinsame Wirken von Normal- und Schubspannungen innerhalb der entfestigten Ebene unter der äußeren Last bedingt und beeinflussen unmittelbar die Initiierung und das Wachstum der Scherbänder. Die asymmetrische Bruchflächenausbildung zeigt auch, dass der Von-Mises-Ansatz als Fließkriterium, im Gegensatz zu konventionellen kristallinen Werkstoffen, für massive metallische Gläser nicht gilt. Eine Erklärung für die abweichenden Versagenswinkel und den Übergang zum plastischen Fließen liefert für diese Materialklasse vielmehr das Mohr-Coulomb-Kriterium, welches in [78-80] ausführlich beschrieben ist.

Neben der Analyse des Schädigungsverhaltens metallischer Gläser unter Druck- und Zugbeanspruchungen existieren auch einige Studien, welche sich mit der Durchführung und der Simulation von quasistatischen Biegeversuchen an BMG beschäftigen. Conner et al. [81, 82] untersuchten den Einfluss der Probendicke auf die Duktilität sowie die entstehenden Scherbandstrukturen am Beispiel einer Zr-basierten Legierung (Vitrelloy 106) unter Dreipunktbiegung. Wie in Abb. 2.13a bildeten sich sowohl im zugbeanspruchten

als auch im druckbeanspruchten Probenvolumen multiple Scherbänder aus, die sich jedoch deutlich unterscheiden lassen.

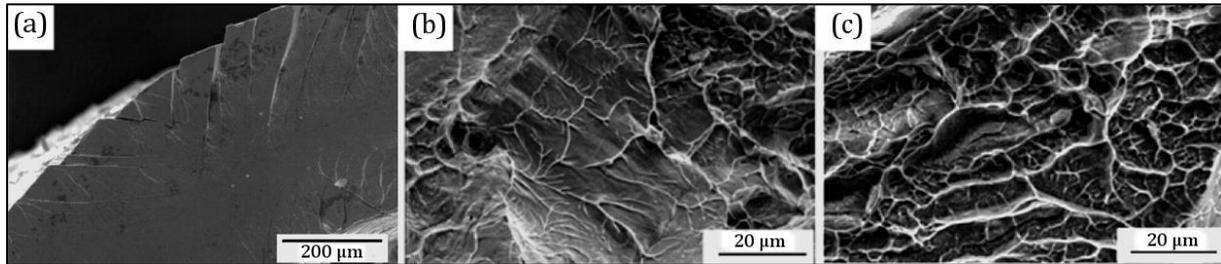


Abb. 2.13: REM-Analyse an Dreipunktbiegeproben. (a) Seitenansicht der ausgebildeten Scherbandstrukturen in einem 0,58 mm dicken schmelzgesponnen Band der amorphen Legierung $Zr_{57}Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}Nb_5$ (Vitrelloy 106) [81]; (b) Ausschnitt der Bruchfläche einer $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ Probe mit einer feinen Venenstruktur [83]; Ausschnitt der Bruchfläche einer $Zr_{41,25}Ti_{13,75}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ Probe mit einer ausgeprägten Wabenstruktur [83].

Zugbelastungen wirken begünstigend auf die Ausbildung und das Wachstum von Scherbändern, was bereits durch die vorangegangenen Erläuterungen in diesem Kapitel gezeigt wurde. Daher zeigen die Biegeproben auf der entsprechenden Probenseite ausgeprägte Primärscherbänder, die weitestgehend linear und unter einem Winkel von $\sim 50^\circ$ zur Hauptnormalspannungsrichtung in das Material hineinwachsen [82]. Dies korreliert mit den gemessenen Bruchflächenwinkeln im einachsigen Zugversuch an ähnlichen amorphen Legierungssystemen [71, 77]. Betrachtet man hingegen die druckbeanspruchte Seite der Biegeprobe, können weit verzweigte Scherbandstrukturen mit Sekundär- und Tertiärbändern detektiert werden, die auf eine verlangsamte Ausbreitungsgeschwindigkeit zurückschließen lassen. Die Scherbänder auf der zugbeanspruchten Seite der Biegeproben reichen jedoch deutlich weiter in das Material hinein und bilden signifikante Scherstufen auf der Probenoberfläche, welche auf starke Abgleitvorgänge zurückzuführen sind. Auffällig ist auch die Verteilung der Scherbänder, da sie stets in einigen μm Abstand auftreten, welcher wiederum eine proportionale Abhängigkeit zur Dicke der balkenförmigen Biegeprobe aufweist. Conner et al. erklärten diese Beobachtung mit einer lokalen Entlastung des Materials in naher Umgebung zum sich ausbreitenden Scherband, welche die Bildung weiterer Scherbänder in diesem Bereich blockiert [81]. Ihre Untersuchungen zeigten auch, dass mit wachsender Probendicke die Länge der Scherbänder sowie die Höhe der generierten Scherstufen zunehmen. Erreicht die Abscherung innerhalb eines ausgeprägten Scherbandes einen kritischen Wert, kann ein Riss initiieren und sich entlang des Scherbandes ausbreiten, bis eine kritische Risslänge vorliegt, die den Übergang zum instabilen Risswachstum mit anschließendem Versagen kennzeichnet. Das damit beschriebene Versagenskriterium für massive metallische Gläser konnte mit dem Schädigungsmodell von Ravichandran et al. [84] bestätigt werden und verdeutlicht, dass die Rissbildung und das Versagen von BMG im Biegeversuch stets von der zugbeanspruchten Oberfläche ausgeht. Die detaillierten Vorgänge, die in diesem

Kontext ablaufen, lassen sich mit Hilfe von fraktographischen Analysen im REM verdeutlichen. Allerdings liegen kaum veröffentlichte Ergebnisse für Biegeproben massiver metallischer Gläser vor [83]. Die Untersuchungen an einer Zr-Basislegierung zeigen eine Variation der Bruchflächenmorphologie von glatten, venenartigen Bereichen (Abb. 2.13b) sowie Gewaltbruchanteilen, die durch eine Wabenstruktur gekennzeichnet sind (Abb. 2.13c). Obwohl in der genannten Veröffentlichung keine Hinweise auf die exakte Lage dieser beiden Bereiche innerhalb der Bruchfläche enthalten sind, ist davon auszugehen, dass sich die Venenstruktur infolge einer Abscherung innerhalb eines Hauptscherbandes ausgebildet hat. Die Struktur weist eine hohe Ähnlichkeit zu den Bruchflächen von zugbeanspruchten Proben auf und lässt somit auf einen vergleichbaren Schädigungsmechanismus schließen.

2.2.4. Methoden zur Steigerung der Plastizität

Das quasistatische Werkstoffverhalten massiver metallischer Gläser ist, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, durch geringe plastische Dehnungen, welche vor allem unter einachsiger Zugbeanspruchung zu detektieren sind, und das plötzliche Versagen entlang von Hauptscherbändern charakterisiert. Um das plastische Verformungsvermögen zu verbessern konnte bereits eine Vielzahl an Methoden entwickelt werden, die zum Teil sehr unterschiedliche Ansätze verfolgen [85]. Das nachfolgende Kapitel soll eine grundlegende Übersicht der gängigsten Verfahren bieten und im Detail klären, welche mikrostrukturellen Prozesse zu einer gesteigerten Plastizität beitragen.

Mechanische Oberflächenbearbeitung

Durch mechanisch generierte Modifikationen der Probenoberfläche ist es möglich, die Scherbandbildung und -ausbreitung in metallischen Gläsern entscheidend zu beeinflussen und eine makroskopisch detektierbare Plastizität bei der Materialverformung zu erreichen. Scudino et al. entwickelten hierzu eine Prägetechnik, mit welcher eine Profilierung der Probenoberfläche realisiert werden kann [86, 87]. Durch das Relief des Prägestempels wurden nahe der behandelten Oberfläche von Zugflachproben der Legierung $Zr_{52,5}Cu_{18}Ni_{14,5}Al_{10}Ti_5$ abwechselnd harte und weiche Materialbereiche induziert, die sich mittels instrumentierter Härtemessung an Querschnitten detektieren lassen (siehe Abb. 2.14a). Die Prägung erfolgte gleichzeitig auf beiden Seiten der Proben und die resultierende gleichmäßige Linienstruktur auf der Oberfläche verlief parallel zur späteren Belastungsrichtung. Die Härteverteilungen zeigten eine deutliche Entfestigung unterhalb der Eindrücke, welche mit einer Zunahme der freien Volumenanteile im Zuge der plastischen Deformation erklärt wurde, wie aus Nanoindentationsuntersuchungen bereits bekannt ist [88]. Zwischen den linienförmigen Eindrücken konnten hingegen höhere Härtewerte als im unbehandelten Referenzzustand festgestellt werden, was mit dem Vorliegen von eingebrachten Druckeigenstressungen begründet wurde [89]. Im einachsigen Zugversuch, dessen Ergebnisse in Abb. 2.14b dargestellt sind, weist der unbehandelte Zustand das typisch spröde Verformungsverhalten Zr-basierter BMGs auf, wäh-

rend sowohl bei den geprägten als auch den geprägten und anschließend polierten Proben eine signifikante Erhöhung der plastischen Verformungsanteile auf $\sim 0,9\%$ detektiert werden konnte. Mit Hilfe von REM-Analysen der Probenoberflächen konnten multiple Scherbandstrukturen erfasst werden, welche nahe der verfestigten Materialbereiche zu einer starken Verzweigung neigten und derart nicht beim unbehandelten Referenzzustand beobachtet wurden.

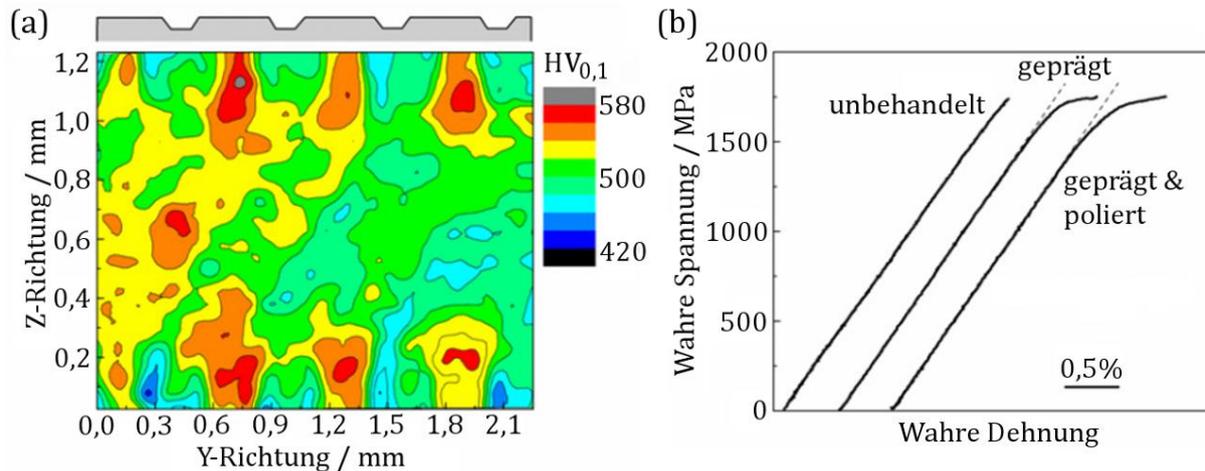


Abb. 2.14: (a) Härteverteilung über dem Querschnitt einer geprägten Probe der massiven amorphen Metalllegierung $Zr_{52,5}Cu_{18}Ni_{14,5}Al_{10}Ti_5$; (b) Spannungs-Dehnungsdiagramme aus quasistatischen Zugversuchen an unbehandelten, geprägten sowie geprägten und anschließend polierten Proben (reproduziert nach [86]).

Gemäß der Theorie der STZ (vgl. Kapitel 2.2.1) kann in den entfestigten Bereichen eine begünstigte Scherbandinitiierung stattfinden, deren Ausbreitung an der Grenze zum verfestigten Material blockiert und die Bildung multipler Scherbänder an der Ausbreitungsfront forciert wird. Die plastischen Dehnungen können sich somit, im Vergleich zum unbehandelten Zustand, über weitere Probenbereiche verteilen und dies resultiert in einer Erhöhung der makroskopischen Plastizität. [86]

Ähnliche Resultate werden durch Mikrostrahlbehandlungen der Probenoberflächen erreicht. Eine Studie von Zhang et al. [90] untersuchte hierzu die quasistatischen Dreipunktbiegeeigenschaften an verschiedenen Oberflächenzuständen einer Zr-basierten BMG-Legierung. Neben einem unbehandelten Referenzzustand wurden ein Teil der Proben auf eine Oberflächenrauigkeit von $\sim 0,8\ \mu\text{m}$ angeschliffen. Mit Hilfe eines Mikrostrahlprozesses wurde ein dritter Oberflächenzustand erzeugt, welcher einen Rauheitswert von $\sim 1,3\ \mu\text{m}$ aufwies. Zusätzlich wurden die Proben vor der mechanischen Prüfung hinsichtlich des vorliegenden Härtetiefenverlaufs unterhalb der bearbeiteten Oberfläche untersucht. Die Probenquerschnitte zeigten eine Reduktion der Härte im randnahen Bereich und mittels Lichtmikroskopie konnten im angeätzten Zustand signifikante Scherbandstrukturen nachgewiesen werden, welche durch die plastische Verformung der Oberfläche während der Strahlbehandlung eingebracht wurden. Außerdem wurden in den randnahen Bereichen die induzierten Druckeigenstressungen ermittelt, welche un-

ter den gegebenen Strahlparametern bis zu einer Tiefe von $\sim 80 \mu\text{m}$ im Material nachgewiesen werden konnten. Im Dreipunktbiegeversuch unterschieden sich die erzeugten Zustände deutlich in ihrem plastischen Verformungspotential (siehe Abb. 2.15). Neben einem verfrühten Versagen der geschliffenen Probe konnte für den mikrogestrahlten Zustand eine Steigerung der plastischen Randfaserdehnung von 0,15 % des Ausgangszustands auf bis zu 0,35 % beobachtet werden. Eine vergleichbare Erhöhung der plastischen Verformungsanteile wurde auch unter einachsiger Druckbeanspruchung festgestellt. In beiden Fällen mechanischer Beanspruchung führen die im Strahlprozess erzeugten Druckeigenstressungen im oberflächennahen Probenvolumen in Kombination mit den voreingebrachten multiplen Scherbandstrukturen zu einer Aufteilung der Scherprozesse auf weite Probenbereiche und folglich zu einer Homogenisierung der plastischen Verformung. Im Gegensatz dazu bilden sich im unbehandelten Referenzzustand nur wenige, sporadisch verteilte Scherbänder aus, welche sich schnell ausbreiten und zu einem verfrühten Versagen führen können.

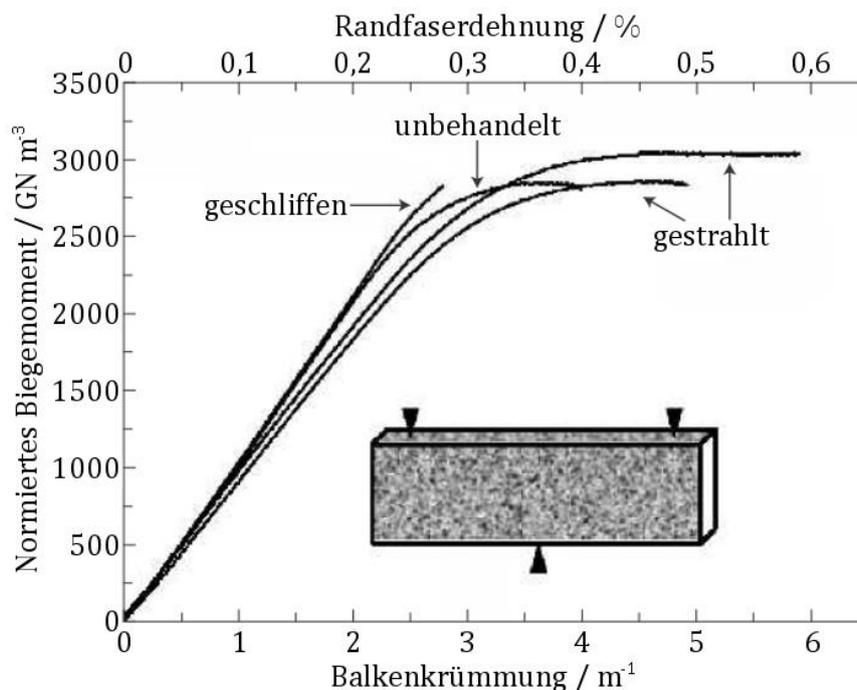


Abb. 2.15: Einfluss von Oberflächenbehandlungen auf die Plastizität unter Dreipunktbiegebeanspruchung an $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ (Vitrelloy 1) (reproduziert nach [90]).

Das sogenannte SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment)-Verfahren [91] stellt eine Abwandlung des konventionellen Kugelstrahlverfahrens dar. Hierbei werden Hartmetallkugeln mit wenigen Millimetern Durchmesser mit Hilfe eines Ultraschallgebers in einer Reflexionskammer in Bewegung versetzt und die Oberfläche einer eingebrachten BMG-Probe durch die vielfachen Einschläge während des mehrminütigen Prozesses massiv plastisch verformt. Die dadurch erzeugten Scherbänder und Druckeigenstressungen bewirkten eine Steigerung der plastischen Dehnungen einer Zr-basierten Legierung im einachsigen Druckversuch von 1 % auf 15 %. Durch die enorme irreversible

le Verformung der randnahen Probenvolumina wurden zudem nanokristalline Phasen generiert, die zu einer verzögerten Schädigungsentwicklung beitragen, indem sie die katastrophale Ausbreitung einzelner Scherbänder blockieren und die Aufzweigung in multiple Scherbandstrukturen forcieren.

Eine alternative Methode der mechanischen Oberflächenbehandlung stellt das Festwalzen massiver metallischer Glaslegierungen dar. Wie in den Untersuchungen von Yokoyama et al. [92, 93] gezeigt, können durch plastische Umformprozesse in randnahen Bereichen komplexe Scherbandstrukturen erzeugt werden, welche mit einer deutlichen Härtereduktion einhergehen. Unter einer externen Belastung breiten sich diese Scherbänder aus und blockieren sich dabei gegenseitig, wodurch ein verzögertes Versagen erzielt wird. Im quasistatischen Biegeversuch an einer amorphen Zr-Basislegierung konnte somit eine gleichmäßige Verteilung sowie eine Zunahme der plastischen Dehnungen mit steigendem Umformgrad durch den Walzprozess detektiert werden [92]. Hierbei spielt auch die Bildung nanokristalliner Phasen eine entscheidende Rolle, die sowohl als bevorzugter Initiierungsort für zusätzliche Scherbänder als auch als Hindernis bei der Scherbandausbreitung dienen und auf diese Weise ebenfalls zu einer Erhöhung der Plastizität, sogar unter ansonsten höchst versagenskritischen einachsigen Zugbeanspruchungen, beitragen [93].

Laser shock peening

Neben mechanischen Oberflächenmodifikationen zur Erhöhung der Plastizität metallischer Gläser finden Bearbeitungsverfahren unter Einsatz von Hochleistungslasern verstärkte Anwendung [94]. Eine dieser Methoden beschreibt das „laser shock peening“, bei welchem auf der Probenoberfläche mit getakteten Laserimpulsen eine Plasmaschicht generiert wird. Die durch die schlagartige Expansion des Plasmas erzeugten Stoßwellen breiten sich von der Oberfläche bis ins Materialinnere aus und führen zu Druckeigenstressungen, die das Versagensverhalten im mechanischen Versuch stark beeinflussen. Härtemessungen wie in [95] zeigten des Weiteren eine erhebliche Entfestigung in den oberflächennahen Bereichen, welche auf die Bildung freier Volumina während der Laserbearbeitung zurückgeführt wurde, und die begünstigend auf die Initiierung von plastischen Verformungsprozessen, ergo die Bildung und Ausbreitung von Scherbändern, wirkt. Im quasistatischen Dreipunktbiegeversuch wiesen die auch nach der Behandlung, voll amorphen Proben eine Steigerung der Bruchdehnungen von ~3,8 % für den unbehandelten auf ~6,9 % für den gelaserten Zustand auf. Eine entsprechende Verbesserung der Biegeeigenschaften [96] sowie des plastischen Dehnungsverhaltens unter einachsiger Druckbeanspruchung [97] konnten ebenfalls durch umfangreiche Untersuchungen von Fu et al. nachgewiesen und mit Hilfe von numerischen Simulationen [98, 99] bestätigt werden.

Ionenbestrahlung

Studien zur Ionenbestrahlung von BMG zur Erhöhung der plastischen Verformbarkeit existieren bisher nur wenige, insbesondere für Zr-basierte Legierungssysteme, deren mechanische Eigenschaften bei der vorliegenden Arbeit im Fokus stehen. Neue Forschungen von Bian et al. [100] befassen sich mit dem Einfluss der Strahlungs-dosis eines Xenon-Ionenstrahls auf die glasartige Mikrostruktur. Dabei konnte eine Erhöhung der freien Volumenanteile in sehr oberflächennahen Bereichen festgestellt werden, die aufgrund der resultierenden lokalen Entfestigung die Aktivierung von STZs bereits bei niedrigerer Spannung ermöglichen und zu einer verstärkten Scherbandbildung beitragen. Allerdings blieb die voll amorphe Struktur der metallischen Glasproben lediglich bis zu einer bestimmten Strahlungs-dosis erhalten, während bei einer Überschreitung die zusätzliche Bildung nanokristalliner Phasen begünstigt wurde, deren Größe wiederum mit der Strahlungs-dosis korrelierte. Sobald die Nanokristallite einen kritischen Durchmesser von etwa 10 nm erreichten, was der Größenordnung der Scherbandbreite entspricht, konnte ein Einfluss auf das mechanische Verformungsverhalten detektiert werden. Die lokalen Spannungskonzentrationen an der Grenzfläche zwischen den kristallinen Phasen und der glasartigen Matrix wirkten sich hierbei begünstigend auf die Scherbandinitiation aus und die Streckgrenze des Materials sank im Vergleich zum unbehandelten Zustand. Im Druckversuch an Mikroproben erreichten die Proben mit niedrigster Strahlungsintensität Bruchdehnungen von bis zu ~11 %, was einem deutlichen Anstieg von 4 % verglichen mit dem Referenzzustand entsprach.

Oberflächenbeschichtung

Additive Verfahren zur Erhöhung der Plastizität metallischer Gläser bieten unterschiedliche Oberflächenbeschichtungen [101]. Untersuchungen von Chen et al. [102, 103] an amorphem $Zr_{57}Al_{10}Ni_8Cu_{20}Ti_5$ zeigten den positiven Effekt von galvanisch abgeschiedenen Cu- bzw. Cu/Ni-Schichten auf das quasistatische Verformungsverhalten im einachsigen Druckversuch. Bei der einfachen Beschichtung der kompletten Probe wurde eine maximale Steigerung der Bruchdehnung von 2 % auf 20 % beobachtet, was auf eine Blockade der Scherbandausbreitung an der Grenzfläche zwischen weicher Cu-Schicht und dem glasartigen Grundmaterial zurückzuführen ist. Des Weiteren verringert die Um-mantelung der Probe die Reibungseffekte zwischen deren Stirnseiten und der Druck-platten der Versuchseinrichtung, wodurch ebenfalls die Bildung multipler Scherbänder begünstigt wird [104]. Die Doppelschicht aus Cu und Ni zeigte im direkten Vergleich mit den jeweiligen einelementigen Beschichtungen eine zusätzliche Verbesserung der plas-tischen Deformationseigenschaften. Durch die festere Außenhülle aus Ni konnte die Ma-terialverformung verzögert werden, während die weiche Cu-Schicht als Dämpfer unter Aufnahme der elastischen Deformationsenergie fungierte und eine schnelle Ausbreitung einzelner Scherbänder an der Grenzschicht verhindert werden konnte [102].

Eine spezielle Variante der Oberflächenbeschichtung stellt die MAO (Micro-Arc Oxidation)-Technik [105] dar, bei welcher amorphe Metallproben in einer salzhaltigen Elektro-

lytlösung und unter hohen angelegten Spannungen mit einer porösen Oxidschicht versehen werden. Die Ursache der im quasistatischen Druckversuch zu detektierenden Plastizitätssteigerung ist dabei auf eine begünstigte Scherbandinitiierung an den Poren, welche als Spannungskonzentratoren wirken, zurückzuführen. Die entstehenden multiplen Scherbänder führen zu einer homogeneren Verteilung der plastischen Dehnungen und eine schlagartige Ausbreitung einzelner Scherbänder wird ebenfalls an der Grenzschicht zwischen dem Oxidbelag und der Glasmatrix gestoppt.

Verbundlegierungen

Die Herstellung von teilkristallinen metallischen Glaslegierungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist bereits weit erforscht und die Anwendbarkeit dieser vergleichsweise neuen Materialklasse als Strukturwerkstoffe konnte dadurch deutlich erhöht werden. Die Erzeugung dieser mehrphasigen Zustände kann dabei auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Zum einen durch eine unmittelbare Hinzugabe kleiner Partikel der gewünschten Sekundärphase zum eigentlichen BMG-Material und anschließendem Aufschmelzen (ex-situ), zum anderen durch eine Anpassung der Legierungszusammensetzung und der Abkühlparameter, unter Beeinflussung der Glasbildungsfähigkeit, zur gezielten Einbringung dispers verteilter Nanokristallite während des Erstarrungsprozesses (in-situ) [106]. In beiden Fällen werden sowohl die Scherbandinitiierung als auch deren Ausbreitung unter mechanischer Beanspruchung entscheidend von den Sekundärphasen beeinflusst. Da sich die vorliegende Arbeit jedoch ausschließlich mit voll amorphen Zuständen von $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ (Vitrelloy 105) befasst, soll an dieser Stelle nicht weiter auf diese Thematik eingegangen werden. Zur ergänzenden Lektüre dienen eine Vielzahl an Studien, welche meist einen positiven Effekt von kristallinen Phasen auf das quasistatische Verformungsverhalten von BMG auf Zr-Basis beschreiben [107-110], während in einigen Fällen auch ein versprödetes Verhalten festgestellt werden konnte [111].

Tieftemperaturbehandlung

Im Gegensatz zu den meisten der zuvor vorgestellten Verfahren ermöglicht eine Tiefkühlbehandlung eine Einflussnahme auf das gesamte Probenvolumen und nicht nur auf die Oberfläche oder randnahe Materialbereiche. Ein weiterer Vorteil besteht in der nicht formverändernden Wirkung, wodurch eine nachträgliche Tiefkühlung an bereits fertig produzierten Komponenten durchgeführt werden kann. An konventionellen Stählen wurden diesbezüglich schon umfangreiche Studien absolviert, die sowohl das quasistatische als auch das zyklische Verformungsverhalten in den Fokus stellten [112-119]. Den Einfluss einer zyklischen kryogenen Behandlung auf die mechanischen Eigenschaften metallischer Gläser untersuchten hingegen erstmals Ketov et al. [120]. Dazu wurden Proben einer Zr-Basislegierung unterschiedlichen thermischen Vorbehandlungen unterzogen. Die Proben wurden abwechselnd für jeweils eine Minute in flüssigen Stickstoff ($T \approx 77$ K) getaucht und anschließend für eine weitere Minute mit einem leichten Warm-

luftstrom auf Raumtemperatur ($T \approx 293 \text{ K}$) gebracht. Diese Zyklen wurden 5, 10, 30 bzw. 60 mal wiederholt, um vier verschiedene Materialzustände zu erhalten, mit welchen im anschließenden Druckversuch der Einfluss der Tiefkühlbehandlungsdauer auf das Versagensverhalten der BMG-Legierung analysiert wurde. Dabei konnte eine Erhöhung der plastischen Dehnungen von 4,9 % für einen unbehandelten Referenzzustand auf 7,6 % für den mit 60 Temperaturzyklen vorbehandelten Zustand detektiert werden. Wie in Abb. 2.16a zu sehen, wiesen die plastischen Verformungsanteile einen kontinuierlichen Anstieg mit wachsender Behandlungsdauer auf. Des Weiteren wurde in Mikrohärtemesungen eine deutliche Reduktion der Härte infolge einer länger andauernden zyklischen Tieftemperaturbehandlung festgestellt.

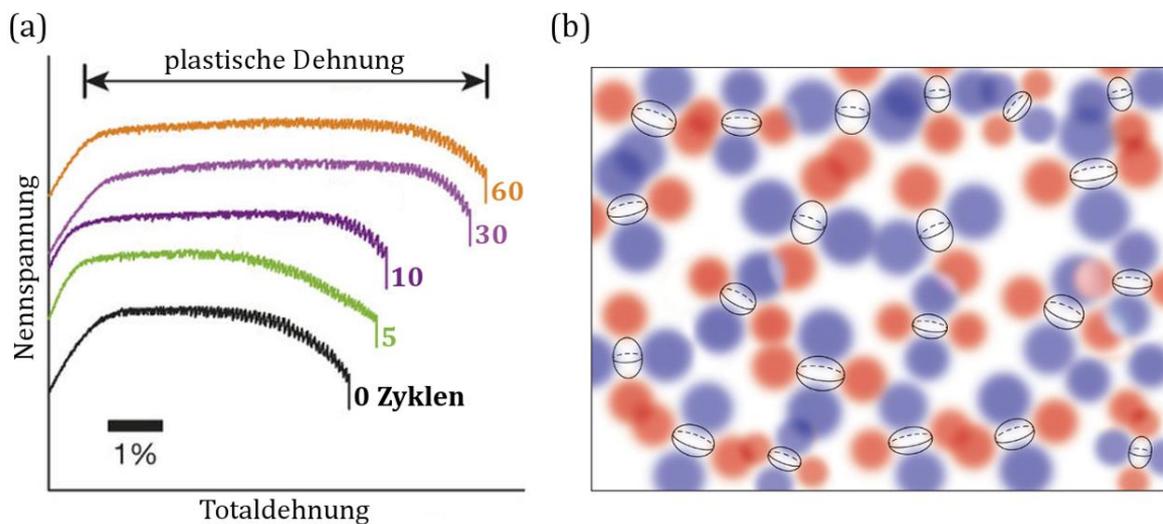


Abb. 2.16: (a) Mechanisches Verhalten der amorphen Metallegierung $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5\text{Al}_9$ unter quasistatischer Druckbeanspruchung in Abhängigkeit von der Anzahl an Tieftemperaturbehandlungszyklen (reproduziert nach [120]); (b) schematische Darstellung des heterogenen Wärmeausdehnungskoeffizienten in mehrelementigen metallischen Gläsern und der resultierenden inneren Zug- und Druckspannungen (gekennzeichnet als blaue und rote Bereiche) [121].

Die Ursache für dieses Werkstoffverhalten wird in lokalen Umordnungen der Atomstruktur aufgrund des heterogenen Wärmeausdehnungskoeffizienten innerhalb des mehrelementigen Legierungssystems vermutet („cryogenic rejuvenation“) [121]. Während der Abkühl- und Aufwärmzyklen wird somit eine strukturelle Inhomogenisierung unter Ausbildung lokaler Zug- und Druckspannungen gemäß Abb. 2.16b angestrebt. Zusätzlich deuten die niedrigeren Härtewerte nach der Tiefkühlbehandlung auf eine Entfestigung durch die Erzeugung freier Volumina hin, was dem gegenteiligen Effekt zu einer versprödenden Wirkung von Hochtemperaturverfahren entspricht [122]. Sowohl die eingebrachten internen Spannungen als auch die lokalen Bereiche mit erhöhten Atomabständen, und folglich reduzierten Bindungsenergien, können die Bildung sowie die Ausbreitung von Scherbändern entscheidend beeinflussen. Ketov et al. gehen davon aus, dass in erster Linie der Beginn des plastischen Fließens durch eine begünstigte

Dehnungslokalisation in den entfestigten Regionen verfrüht stattfindet und sich daher bereits erste Scherbänder ausbilden können. Eine Untersuchung der auf der Probenoberfläche generierten Scherbandstrukturen zeigte im Anschluss an die Druckversuche eine erhebliche Zunahme der Scherbanddichte und bestätigte somit die Beobachtung der verbesserten Plastizität. Die mikrostrukturellen Prozesse, welche mit einer Erhöhung der atomaren Unordnung einhergehen und zu einer verringerten Materialdichte führen, konnten auch in molekular dynamischen Simulationen abgebildet werden [123].

2.2.5. Ermüdungsverhalten und zyklische Rissausbreitung

Die Untersuchung des Schädigungsverhaltens massiver metallischer Gläser unter zyklischen Lasten stellt einen wesentlichen Punkt bei der Verbesserung ihrer Anwendbarkeit dar, da Wechselbeanspruchungen beim praktischen Einsatz eine noch wichtigere Rolle spielen als die zuvor vorgestellten quasistatischen Lasten. Da BMG-Legierungen zum Teil hervorragende Bruchfestigkeiten aufweisen, die vergleichbar mit denen konventioneller hochfester Stähle sind [8, 39, 56], liegt die Vermutung nahe, dass sie sich ebenfalls durch gute Ermüdungseigenschaften auszeichnen. Dass dies, gerade unter zyklischen Biegebeanspruchungen, in den meisten Fällen nicht zutrifft und die erreichbaren Dauerfestigkeiten eher gering ausfallen, konnte bereits durch einige Studien bestätigt werden [124-127]. Dagegen zeigten eine Reihe von Untersuchungen von Wang et al. [27, 128-134], dass insbesondere Zr-Basislegierungen mit einem erhöhten Zirkoniumanteil Dauerfestigkeiten aufweisen können, die durchaus mit denen konventioneller hochfester Stähle vergleichbar sind. Die Ergebnisse dieser Studien tragen maßgeblich zu einem verbesserten Verständnis der ablaufenden Schädigungsmechanismen bei, welche sich aufgrund der bei BMG vorliegenden amorphen Grundstruktur von denen kristalliner Werkstoffe deutlich unterscheiden. Hierbei kommt insbesondere den möglichen Rissinitiierungsorten eine wichtige Bedeutung zu. Da in glasartigen Metalllegierungen eine regelmäßige, weitreichende Atomordnung mit fest definierten Gleitsystemen sowie mikrostrukturelle Defekte wie Korngrenzen oder Versetzungen fehlen, sind die Prozesse während der Schädigungsentstehung schwierig zu detektieren und oftmals tritt ein unvermitteltes, katastrophales Versagen auf. Fraktographische Untersuchungen an versagten Ermüdungsproben liefern hierbei wichtige Erkenntnisse, die zu einer Klärung der relevanten Schädigungsmechanismen genutzt werden. Im folgenden Kapitel sollen die bedeutendsten Ergebnisse zum Ermüdungsverhalten und der zyklischen Rissausbreitung an Zr-basierten BMGs vorgestellt werden.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den späteren Ergebnissen im praktischen Teil der vorliegenden Arbeit zu gewährleisten, soll der Fokus auf die zyklische Materialprüfung an voll amorphem Vitreloy 105 unter Biegebeanspruchungen gelegt werden. Eine entsprechende Studie von Naleway et al. [135] befasst sich mit dieser Legierung und stellt deren Ermüdungseigenschaften im Vergleich zu einem weiteren Zr-basierten BMG, dem Vitreloy 1, dar. Die in Abb. 2.17 dargestellten Wöhlerkurven greifen dazu auf die Daten verschiedener Arbeiten [12, 13, 124] zurück und wurden ausschließlich in zyklischen

Vierpunktbiegeversuchen ermittelt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte mittels normierter Spannungsamplitude σ_a/σ_{UTS} über der Bruchlastspielzahl N_B , wobei σ_{UTS} die maximal erreichbare Zugfestigkeit des Werkstoffes beschreibt und gemäß [12] für Vitreloy 105 als 1700 MPa angenommen wird. Für die Proben dieser Legierung wurde demnach ein Dauerfestigkeitsverhältnis von $\sigma_a/\sigma_{UTS} = 0,24$ bestimmt. Dies entspricht einer dauerfest ertragenen Spannungsamplitude von 408 MPa, welche vergleichbar groß wie die konventioneller polykristalliner Metalllegierungen ist.

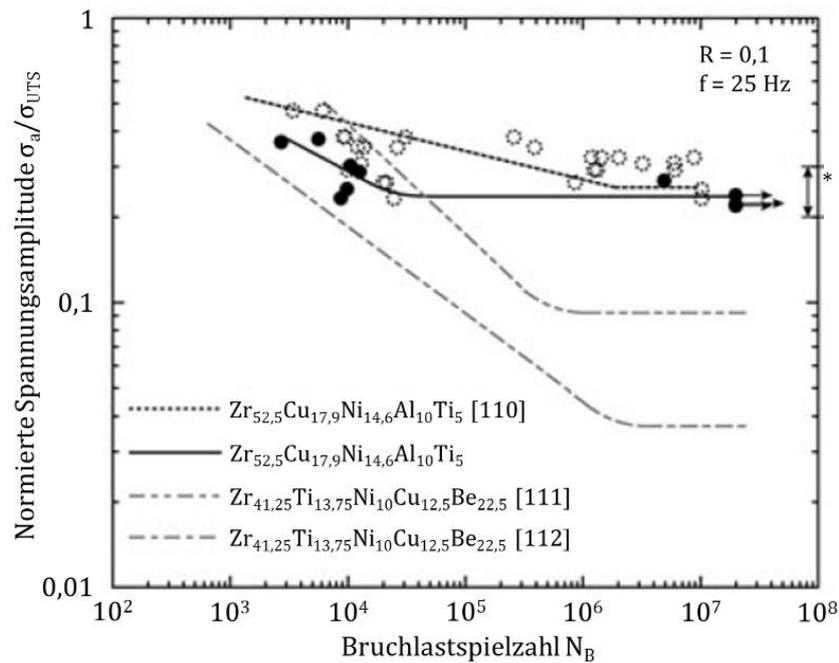


Abb. 2.17: Vergleich des Ermüdungsverhaltens zweier amorpher Zr-Basislegierungen unter Vierpunktbiegebeanspruchung an Luft. Der mit dem schwarzen Stern gekennzeichnete Doppelpfeil gibt zum Vergleich den Dauerfestigkeitsbereich von typischen polykristallinen Metalllegierungen an (reproduziert nach [135]).

Bei einem Vergleich der erreichbaren Dauerfestigkeiten unter Vierpunktbiege- und uniaxialer Beanspruchung (in beiden Fällen $R = 0,1$ und $f = 10$ Hz) zeigt sich ein um $\sim 7\%$ erhöhter Wert für den einachsigen Fall [12]. Diese Abhängigkeit der zyklischen Beanspruchbarkeit von der gewählten Prüfmethode wird über den proportionalen Zusammenhang zwischen dem maximal beanspruchten Probenvolumen und der Versagenswahrscheinlichkeit an stochastisch vorliegenden Materialdefekten, wie z.B. Mikroporen, die als Spannungskonzentratoren wirken, erklärt. Die maximalen Spannungen im Vierpunktbiegeversuch liegen homogen in einem weiten Materialbereich zwischen den beiden inneren Auflagern vor. Im Vergleich zum sehr kleinen höchstbeanspruchten Probenvolumen der gekerbten Probe im uniaxialen Versuch, ist die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines versagenskritischen Defekts im zugbeanspruchten Bereich unter Vierpunktbiegung wesentlich höher. Hierbei ist zu beachten, dass die maximalen Spannungen im Kerbgrund in erster Linie von der Kerbgeometrie abhängen. Beim Vergleich

der Wöhlerkurven aus Drei- und Vierpunktbiegeversuchen tritt der zuvor erläuterte Effekt ebenfalls auf [136]. Aufgrund des vorliegenden Spannungsgradienten unter Dreipunktbiegung ist der Bereich der maximalen Beanspruchung auf das oberflächennahe Probenvolumen unterhalb des mittleren Belastungsstempels beschränkt und somit ist die Wahrscheinlichkeit für in diesem Bereich vorliegende kritische Defekte vergleichsweise gering. Daher können im Dreipunktbiegeversuch höhere Dauerfestigkeiten detektiert werden als unter Vierpunktbiegebeanspruchung. Eine umfangreiche Übersicht der dauerhaft ertragenen Beanspruchungen verschiedener Legierungssysteme bei unterschiedlichen Belastungsarten bietet [25]. Die erreichbaren Werte für das Dauerfestigkeitsverhältnis σ_a/σ_{UTS} variieren für Zr-basierte BMGs zwischen 0,04 und 0,33 unter zyklischen Biegelasten ($R = 0,1$), sowie zwischen 0,33 und 0,53 unter einachsiger Zug-Zug-Wechselbeanspruchung ($R = 0,1$).

Die Schädigungsmechanismen bei der Ermüdungsprüfung massiver metallischer Gläser lassen sich anhand fraktographischer Analysen im REM eruieren [12, 131, 137]. Die Bruchflächen von zyklisch beanspruchten Proben Zr-basierter BMG weisen stets die drei charakteristischen Bereiche auf, die in Abb. 2.18 dargestellt sind. Die von Nakai et al. [138] durchgeführten Untersuchungen zeigten nahe des Rissinitiierungsortes eine terrassenartige, ebene Morphologie ohne erkennbare Defekte (Abb. 2.18a). Zusätzlich konnte durch Beobachtungen auf der Probenoberfläche die Schädigungsentwicklung detailliert verfolgt werden. Dabei wurde unmittelbar vor der Rissinitiierung die Bildung erster Scherbänder detektiert, welche unter einer Abscherung Scherstufen auf der Probenoberfläche ausbilden. Innerhalb dieser Scherbänder liegt eine verringerte Viskosität vor, da während ihrer Ausbreitung unter der zyklischen Last kontinuierlich freie Volumina entstehen und sich zusammenschließen. Alternierende Zugbeanspruchungen auf der Probenoberfläche bewirken folglich eine Materialtrennung in diesen lokal entfestigten Bereichen und ein Mikroriss bildet sich an der Scherstufe aus [132]. Hierbei wird vermutet, dass die Wechselbeanspruchungen begünstigend auf die zur Erzeugung der freien Volumina notwendigen Atombewegungen wirken und die Scherbandentstehung somit bereits bei deutlich geringeren Spannungen abläuft als unter monotonen Belastungen, bei welchen die Streckgrenze den Übergang zum elastisch-plastischen Verformungsbereich markiert [130].

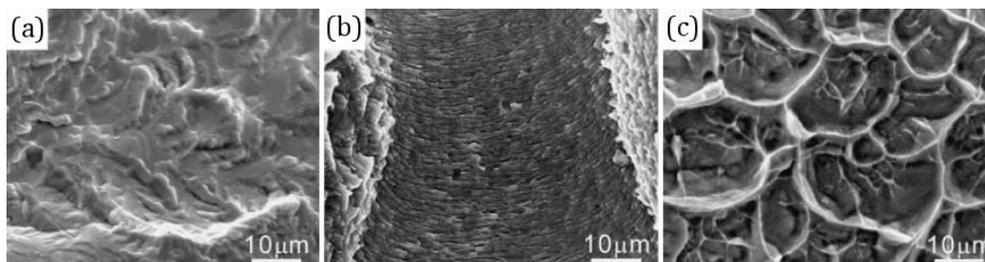


Abb. 2.18: Vergleich der Bruchflächenanteile einer Ermüdungsprobe auf Zr-Basis: (a) Rissinitiierungsort; (b) stabile Rissausbildung; (c) Restgewaltbruch. Die Probe wurde mit einer konstanten Spannungsamplitude $\sigma_a = 500$ MPa bei einem Lastverhältnis $R = -1$ zyklisch biegebeansprucht [138].

Im Gegensatz zu den massiven metallischen Gläsern wird die Rissinitiierung bei der Ermüdung polykristalliner Werkstoffe im Wesentlichen durch die fest definierten Gleitsysteme bestimmt [139]. Durch Versetzungsbewegungen innerhalb dieser Gleitsysteme und der damit verbundenen Deformationslokalisierung entstehen persistente Gleitbänder. Auf der Probenoberfläche resultiert aus deren Ausbreitung eine stufenartige Morphologie, bestehend aus Intrusionen und Extrusionen, die aufgrund lokaler Spannungsspitzen die Initiierung von Ermüdungsrissen begünstigt. Das Risswachstumsverhalten massiver metallischer Gläser kann anhand von Rissfortschrittskurven dargestellt werden. Abb. 2.19a zeigt eine solche für Vitreloy 105 unter zyklischer Vierpunktbiegebeanspruchung, wobei die schwarzen Datenpunkte die Schädigungsentwicklung bei Laborbedingungen (20 % bis 40 % relative Luftfeuchtigkeit) abbilden [135]. Die Bewertung der jeweiligen Risslängenänderung pro Lastzyklus erfolgt hierbei in Abhängigkeit der an der Risspitze vorliegenden Beanspruchung, ausgedrückt durch den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor ΔK . Dieser berechnet sich grundsätzlich gemäß der folgenden Formel:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = (\sigma_{max} - \sigma_{min}) \cdot \sqrt{\pi a} \cdot Y \quad (2.2)$$

Damit ein Mikroriss an einem zuvor gebildeten Scherband initiieren kann, muss das vorliegende Spannungsfeld zunächst einen Grenzwert überschreiten. Dieser Schwellenwert wird mit ΔK_{th} bezeichnet und kann in Abb. 2.19a am Schnittpunkt der Rissausbreitungskurve mit der Abszisse abgelesen werden. Er beträgt für den dargestellten Fall der Versuchsführung unter Laborbedingungen $\sim 2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. In der Literatur ist eine Vielzahl vergleichbarer Untersuchungen an Zr-basierten metallischen Gläsern zu finden, die zu ähnlichen Werten von ΔK_{th} im Bereich von $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bis $5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ führten [25, 57]. Diese zeigten auch, dass vorliegende Oberflächendefekte zusätzlich als Spannungskonzentratoren wirken und dementsprechend eine begünstigte Scherband- respektive Rissbildung zur Folge haben. Nach erfolgter Rissinitiierung kann das frühe Ermüdungsrisswachstum infolge fehlender mikrostruktureller Barrieren, wie z.B. Korn- oder Zwillingsgrenzen, ungehindert und unter einem Winkel von $\sim 49^\circ$ zur Hauptnormalspannungsrichtung entlang des entfestigten Scherbandes ablaufen [126]. Die in Bereich I des Rissfortschrittsdiagramms sehr niedrige Ausbreitungsgeschwindigkeit und die geringe Variation der Ausbreitungsrichtung resultieren in der vergleichsweise glatten Bruchfläche (Abb. 2.18a).

Erreicht der Ermüdungsriss eine kritische Länge von etwa $40 \mu\text{m}$ bis $70 \mu\text{m}$, ändert er seine Richtung und breitet sich fortan als Mode-I-Riss senkrecht zur Hauptnormalspannung aus [25, 137]. Im dargestellten Fall in Abb. 2.19a findet dieser Übergang etwa bei $\Delta K = 2,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ statt und beschreibt den Startpunkt des Paris-Bereichs. Demnach wird die zyklische Lebensdauer von BMGs in erster Linie durch die Phase der stabilen Rissausbreitung bestimmt, während bei kristallinen Werkstoffen die Zeit bis zur Rissinitiierung bereits etwa 80 % der Gesamtlebensdauer ausmacht [139]. Im Bereich der stabilen

Rissausbreitung zeigt die Rissausbreitungsrate bei einer doppellogarithmischen Auftragung, wie in Abb. 2.19a dargestellt, eine lineare Abhängigkeit vom zyklischen Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze.

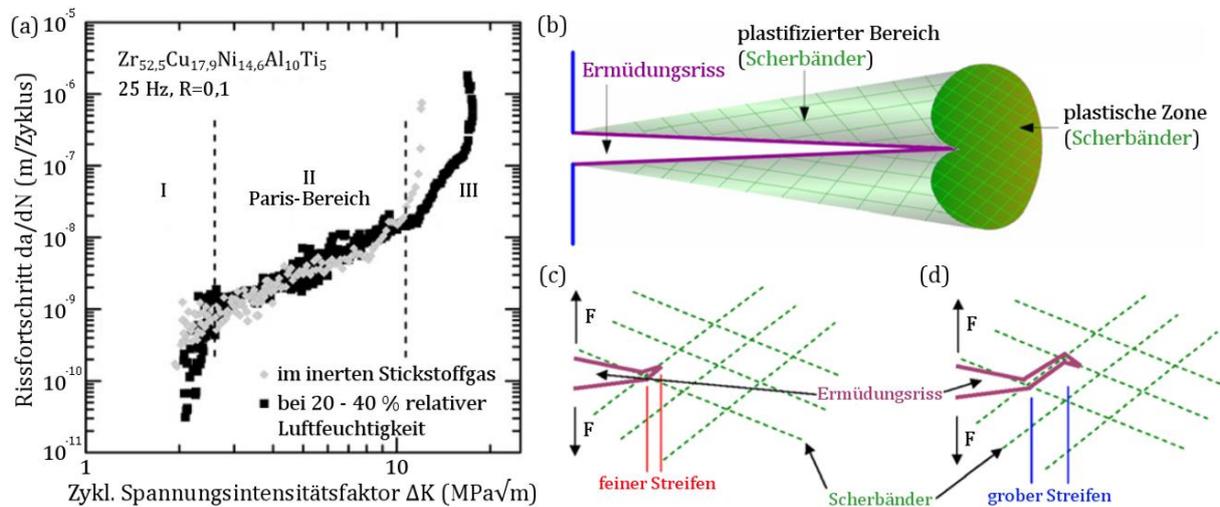


Abb. 2.19: (a) Rissfortschrittskurve für Vitreloy 105 unter Vierpunktbiegebeanspruchung in inertem Stickstoffgas (helle Punkte) und unter Laborbedingungen (relative Luftfeuchtigkeit von 20 - 40 %, dargestellt mit schwarzen Punkten) [135]; (b) - (d) Modell zur stabilen Rissausbreitung im Paris-Bereich (reproduziert nach [129]).

Die Punkte in Abschnitt II der Rissausbreitungskurve liegen somit auf einer Geraden, der sogenannten Paris-Geraden, welche durch Gleichung 2.3 beschrieben wird [135, 140].

$$\frac{da}{dN} = C_P \cdot \Delta K^{m_P} \quad (2.3)$$

Der konstante Faktor C_P stellt hierbei eine von ΔK unabhängige Größe dar und m_P gibt die Steigung der Paris-Geraden an. Für das massive metallische Glas Vitreloy 105 wurden in [135] ein Wert von $\sim 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ MPa}^{-2} \text{ Zyklus}^{-1}$ für C_P sowie ein Wert von $\sim 2,0$ für m_P festgestellt. Untersuchungen an weiteren amorphen Zr-Basislegierungen zeigten ähnliche Resultate [141, 142].

Eine rechnerische Abschätzung der Lebensdauer von Bauteilen bedarf jedoch einer Erfassung der gesamten Rissausbreitungskurve, inklusive der schwellenwertnahen Bereiche bei ΔK_{th} und ΔK_C . Die Literatur bietet dazu eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle, die das Risswachstum bei zyklischen Beanspruchungen unter gleichbleibender bzw. zeitlich wechselnder Lastamplitude beschreiben [143]. Als Beispiel soll an dieser Stelle der Ansatz von Erdogan-Ratwani (Gl. 2.4) vorgestellt werden, welcher für eine konstante Belastungsamplitude ausgelegt ist und dadurch für eine mathematische Beschreibung der späteren Versuchsergebnisse in der vorliegenden Arbeit genutzt werden kann. Die beiden Größen C_E und m_E beschreiben auch hier werkstoffabhängige Parameter.

$$\frac{da}{dN} = \frac{C_E \cdot (\Delta K - \Delta K_{th})^{m_E}}{(1 - R) \cdot \Delta K_C - \Delta K} \quad (2.4)$$

Sowohl bei kristallinen Metalllegierungen als auch bei BMG weisen die Bruchflächen im Bereich des stabilen Ermüdungsrisses eine streifenartige Beschaffenheit (vgl. Abb. 2.18b) auf, die Unterschiede liegen jedoch im Detail. Während bei polykristallinen Werkstoffen der Rissfortschritt pro Lastzyklus der resultierenden Schwingstreifenbreite auf der Bruchfläche entspricht, konnte dies bei glasartigen Legierungen in früheren Untersuchungen nicht beobachtet werden [137, 142]. Neuere Studien zum Versagensverhalten von BMG unter zyklischen Lasten befassen sich detailliert mit den Vorgängen der stabilen Rissausbreitung und dementsprechend wurden die Bildungsmechanismen der streifenartigen Bruchflächenstruktur in einem Modellansatz von Wang et al. beschrieben [129] und später von Song et al. weiter ausgeführt [144]. Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass sich an der Rissspitze unter Wirkung einer zyklischen Beanspruchung eine plastische Zone ausbildet, in welcher multiple Scherbandcluster vorliegen (vgl. Abb. 2.19b). Die Größe dieser plastischen Zone lässt sich für den ebenen Spannungszustand unter reiner Mode-I-Beanspruchung und unter Berücksichtigung der Streckgrenze σ_y mit Hilfe der linear-elastischen Bruchmechanik wie folgt beschreiben [129, 145]:

$$r_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{K_{max}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.5)$$

Dies entspricht gleichzeitig dem Ansatz von Irwin, welcher zur Beschreibung der plastischen Zone in konventionellen Stählen breite Anwendung findet [139]. Die Ausprägung dieser Zone ist demnach unter einer gleichbleibenden Belastung direkt proportional zur Risslänge a (vgl. Formel 2.2). Mit fortschreitendem Risswachstum ist folglich eine Aufweitung des plastischen Bereichs zu detektieren, welche in Abb. 2.19b schematisch dargestellt ist und anhand charakteristischer Scherbandstrukturen entlang des Risspfades mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Ermüdungsproben bereits vielfach beobachtet werden konnte [129, 145]. Obwohl die Formel 2.5 ursprünglich zur Beschreibung der plastischen Zone unter monotonen Lasten verwendet wurde, weist sie für den zyklischen Fall, unter Verwendung der maximalen Spannungsintensität K_{max} , eine sehr gute Korrelation mit der Breite des plastifizierten Bereichs auf. Das Ermüdungsrisswachstum findet hierbei innerhalb der plastischen Zone entlang der Scherbänder statt, welche sich gemäß der Mohr-Coulomb'schen Fließbedingung längs der Ebene der höchsten Spannungen ausbilden. Die Scherbänder wirken begünstigend auf das Risswachstum, da diese über eine verringerte Viskosität und Dichte, aufgrund vermehrter freier Volumina, verfügen und somit eine Materialtrennung erleichtert wird.

Dabei kann der Riss über mehrere Lastzyklen hinweg entlang desselben Scherbandes wachsen und dies führt, wie in Abb. 2.19c gezeigt, zur Bildung einer feinen Streifenstruktur, die lediglich unter sehr hohen Vergrößerungen auf der Ermüdungsbruchfläche detektierbar ist [129]. Die kontinuierliche Entstehung neuer multipler Scherbänder führt im weiteren Verlauf zu einer Abstumpfung der Risspitze und demnach zu einer kurzzeitig verlangsamten Rissausbreitung, bevor der Riss seine Orientierung ändert und seinen Pfad entlang eines neuen Scherbandes wählt (vgl. Abb. 2.19d). Dieser Wechsel der Ausbreitungsrichtung kann bei einer späteren fraktographischen Untersuchung anhand der breiteren Schwingstreifen nachverfolgt werden [144, 145]. Die Hauptausbreitungsrichtung bleibt dabei immer orthogonal zur Hauptnormalspannung. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ermüdungsrisses sowie die Breite der Schwingstreifen konnte darüber hinaus der folgende Zusammenhang auf Basis der Kontinuumsmechanik gefunden werden [128, 140]:

$$\frac{da}{dN} \propto \Delta\delta = \beta' \cdot \frac{\Delta K^2}{\sigma_y \cdot E'} \quad (2.6)$$

wobei σ_y der Streckgrenze und $\Delta\delta$ der Schwingstreifenbreite entsprechen sowie $E' = E$ für den ebenen Spannungszustand respektive $E' = E/(1-\nu^2)$ für den ebenen Verformungszustand gelten. Der konstante Skalierungsfaktor β' ist abhängig von den elastisch-plastischen Materialeigenschaften und dient der Beschreibung der feinen und groben Streifenstrukturen. Er variiert dementsprechend zwischen 0,01 und 0,1 für die Mode-I-Rissausbreitung (wobei $\beta' = 0,1$ eine gute Korrelation mit der feinen Struktur aufwies). Mit der wachsenden Ermüdungsrisslänge steigt gemäß Gleichung 2.2 der zyklische Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze bis zu einem kritischen Wert ΔK_C bevor infolge der einsetzenden instabilen Rissausbreitung ein schlagartiges Versagen auftritt. An diesem Punkt ist die Risszähigkeit des Werkstoffes $K_{\max} = K_C$ erreicht. Typische Werte für K_C variieren bei BMG zwischen $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für eisenbasierte, $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für kupferbasierte und $22 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für titanbasierte Legierungssysteme [40]. Im Vergleich zu diesen geringen Risszähigkeiten zeichnen sich amorphe Metallegierungen auf Zr-Basis durch wesentlich höhere Werte aus, die aus dem gesteigerten plastischen Verformungspotential dieser BMG-Klasse resultiert. Für den in dieser Arbeit untersuchten Vitreloy 105 konnten in [146] Werte von bis zu $69 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ festgestellt werden, während $K_C \approx 55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für Vitreloy 1 [140] sowie $K_C = 35,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bis $76,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ [147] detektiert wurden. Es ist zu beachten, dass die teils starken Schwankungen bei den angeführten Werten durch unterschiedliche Probengeometrien, Beanspruchungsarten und Messungenauigkeiten zustande kommen. Auf der Bruchfläche lässt sich der Bereich der instabilen Rissausbreitung deutlich von der Ermüdungsbruchfläche abgrenzen. Wie in Abb. 2.18c dargestellt, zeichnet sich die Restbruchfläche durch eine grobe Venenstruktur aus. Diese lässt Rückschlüsse auf eine hohe freiwerdende Verformungsenergie und eine erhöhte Viskosität während des Versagensprozesses zu [131, 137].

2.2.6. Einfluss von Umgebungsmedien

Bevor der Einfluss von unterschiedlichen wässrigen Umgebungsmedien auf die zyklische Rissausbreitung von massiven metallischen Gläsern dargestellt werden kann, sollen zunächst einige wesentliche Aspekte bezüglich der elektrochemischen Aktivität dieser Materialklasse erläutert werden.

Zr-basierte BMGs weisen ein stark ausgeprägtes Passivierungsverhalten sowohl unter anodischen als auch freien Bedingungen auf [148]. Dies wird durch die gute Passivierungsfähigkeit der Hauptkomponente Zirkonium erreicht, welche zur Ausbildung einer wenige Nanometer dicken Schicht auf der Probenoberfläche führt. Diese Passivschicht besteht hauptsächlich aus Zirkoniumoxid sowie geringen Anteilen an Aluminiumoxiden und bildet eine Barriere zwischen dem blanken Metall und dem umgebenden Elektrolyten, die sich durch eine sehr geringe ionische und elektrische Leitfähigkeit auszeichnet [149, 150]. Durch die selektive Oxidbildung während des Passivierungsprozesses kann zudem eine Anreicherung an z.B. Kupfer und Nickel in den oberflächennahen Bereichen der untersuchten Legierung beobachtet werden [149]. Die Ausbildung einer gleichmäßigen Passivschicht macht die Zr-basierten BMGs deutlich weniger anfällig gegenüber flächenmäßigen Korrosionsangriffen in elektrochemisch aktiven, d.h. mit Halogenidionen versetzten, Umgebungen. Kleinste Beschädigungen des Passivfilms können jedoch eine lokale Korrosion, in Form von Lochfraß, begünstigen und zu einer beschleunigten Schädigungsentwicklung führen [151]. Untersuchungen von Gostin et al. [150] zeigten unter anodischer Polarisation in 0,01 M Na_2SO_4 + 0,1 M NaCl eine starke Abhängigkeit des Lochfraß- und des Repassivierungspotentials vom Cu-Gehalt der amorphen Legierung. Dabei konnte eine selektive anodische Auflösung des Probenmaterials unter Bildung einer dünnen Filmschicht beobachtet werden. Röntgenspektroskopische Analysen zeigten an den Innenwänden der Korrosionslöcher eine deutliche Anreicherung an Kupfer, Sauerstoff und Chlor, die auf chemische Reaktionen des Cu-Anteils mit den elektrochemisch aktiven Cl-Ionen und eine anschließende Hydrolyse zu Kupferoxid rückschließen lassen. Die detektierte Verarmung an Zirkonium und Aluminium im Bereich der Korrosionslöcher lässt auf eine verstärkte anodische Auflösung dieser beiden Elemente schließen, was zusätzlich durch Untersuchungen von Kawashima et al. [152] bestätigt wurde. Durch die Substitution einiger Cu-Anteile mit Titan oder Niob konnten allerdings der Materialwiderstand gegen lokale Korrosion und das Repassivierungsvermögen signifikant erhöht werden, wobei die beiden Legierungssysteme Vitreloy 105 und Vitreloy 106 diesbezüglich die besten Eigenschaften aufwiesen. Sie verfügen demnach über ein breites Potentialfenster (E_{corr} , E_P und E_R) zur systematischen Analyse von Spannungs- und Schwingungsrisskorrosionsphänomenen in elektrochemisch aktiven Medien. E_{corr} beschreibt hierbei das freie Korrosionspotential, welches sich ohne Einwirkung äußerer Polarisationsströme einstellt, E_P das Lochfraßpotential, ab welchem eine anodische Materialdegradation stattfindet, und E_R das Repassivierungspotential, bei dessen Unterschreitung der Lochfraß gestoppt und eine Ausheilung der Passivschicht forciert wird.

Der Einfluss von Umgebungsmedien auf die zyklische Rissausbreitung wurde in mehreren Studien an Zr-basierten BMGs untersucht. Wang et al. [153] und Peter et al. [154] befassten sich dem einachsigen Ermüdungsverhalten ($R = 0,1$) an Luft und im Vakuum. Dabei konnte für keines der untersuchten Legierungssysteme, unter anderem Vitreloy 105, ein Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die zyklischen Materialeigenschaften detektiert werden. Die Ursache liegt in der natürlichen Passivschicht, die sich sofort nach der Probenpräparation auf der Oberfläche bildet und das metallische Glas vor einem Angriff des in der Umgebungsluft enthaltenen Wassers schützt. Findet die zyklische Prüfung der BMG-Proben hingegen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen statt, muss mit einem korrosiven Angriff gerechnet werden.

Schroeder et al. [155] führten hierzu Rissausbreitungsuntersuchungen an C(T)-Proben des massiven metallischen Glases Vitreloy 1 durch, wobei der erste Teil der Versuche unter freien Korrosionsbedingungen und der zweite unter Aufbringung eines externen elektrischen Potentials stattfand. Für beide Versuchsführungen wurde zunächst an Luft ein definierter Anriss erzeugt. Dies wurde durch eine schrittweise Reduzierung von ΔK realisiert, bis sich ein etwa 2 mm langer Riss, ausgehend von der scharfen Kerbe, mit einem finalen $\Delta K = 2,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ausgebildet hatte. Die anschließende Analyse des Rissfortschritts unter freien Korrosionsbedingungen zeigte zum einen ein dreimal schnelleres Risswachstum in wässriger 0,5 M NaCl-Lösung als an Luft bzw. in entionisiertem Wasser, zum anderen konnte eine direkt proportionale Abhängigkeit der Rissausbreitungsrate da/dN vom NaCl-Gehalt des Elektrolyten, welcher von 0,005 M bis 0,5 M variiert wurde, festgestellt werden. Des Weiteren sank der Schwellenwert für die Rissinitiierung ΔK_{th} von $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ an Luft auf $0,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ im korrosiven Medium mit der maximalen Chloridkonzentration. Zusätzlich konnte die Rissausbreitung unter Wirkung eines kathodischen Potentials von -900 mV (SCE) gestoppt werden, während im Bereich zwischen -200 und +900 mV (SCE) kein signifikanter Einfluss auf die Rissgeschwindigkeit festgestellt wurde. Gemäß der gewonnenen Erkenntnisse postulierten Schroeder et al. einen spannungsrissskorrosionsinduzierten Versagensmechanismus, welcher unter gleichzeitiger Einwirkung der zyklischen mechanischen Beanspruchung sowie dem korrosiven Angriff zu einer anodischen Auflösung an der Risspitze führt. [155]

Die nachfolgende Studie von Nakai et al. [156] bestätigte im Wesentlichen die zuvor ausgeführten Beobachtungen für eine weitere amorphe Zr-Basislegierung. Der beschleunigende Einfluss einer chloridhaltigen, wässrigen Lösung auf die zyklische Rissausbreitung wurde dabei mit Hilfe fraktographischer Analysen detailliert untersucht. Die detektierten Ermüdungsbruchflächen wiesen für die im korrosiven Medium getesteten Proben glatte Bereiche auf, die mit einer feinen, venenartigen Struktur durchzogen waren. Die Ausprägung dieser venenartigen Struktur verstärkte sich dabei mit steigendem NaCl-Gehalt des elektrolytischen Mediums. Die Ursache für die Bildung der glatten Bruchflächenanteile konnte in dieser Studie nicht eindeutig geklärt werden. Nakai et al. halten sowohl die spannungsgetriebene anodische Auflösung als auch wasserstoffunterstützte Materialversprödung für plausibel. Zweiteres wird durch kathodische Reaktio-

nen an der Risspitze unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff ermöglicht. Allerdings spricht diese Hypothese gegen die Beobachtungen von Suh und Dauskardt [158], die eine verzögerte Rissausbreitung infolge einer Wasserstoffbeladung verzeichnen konnten.

Eine weitere umfangreiche Untersuchung zur Korrosionsermüdung wurde von Kawashima et. al [157] an Proben des BMGs $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ unter zyklischer Dreipunktbiegung durchgeführt. Die resultierenden Rissausbreitungskurven sind in Abb. 2.20a dargestellt und zeigen den Einfluss einer wässrigen 0,5 M NaCl-Lösung auf die Risswachstumsrate über dem an der Risspitze vorliegenden zyklischen Spannungsintensitätsfaktor.

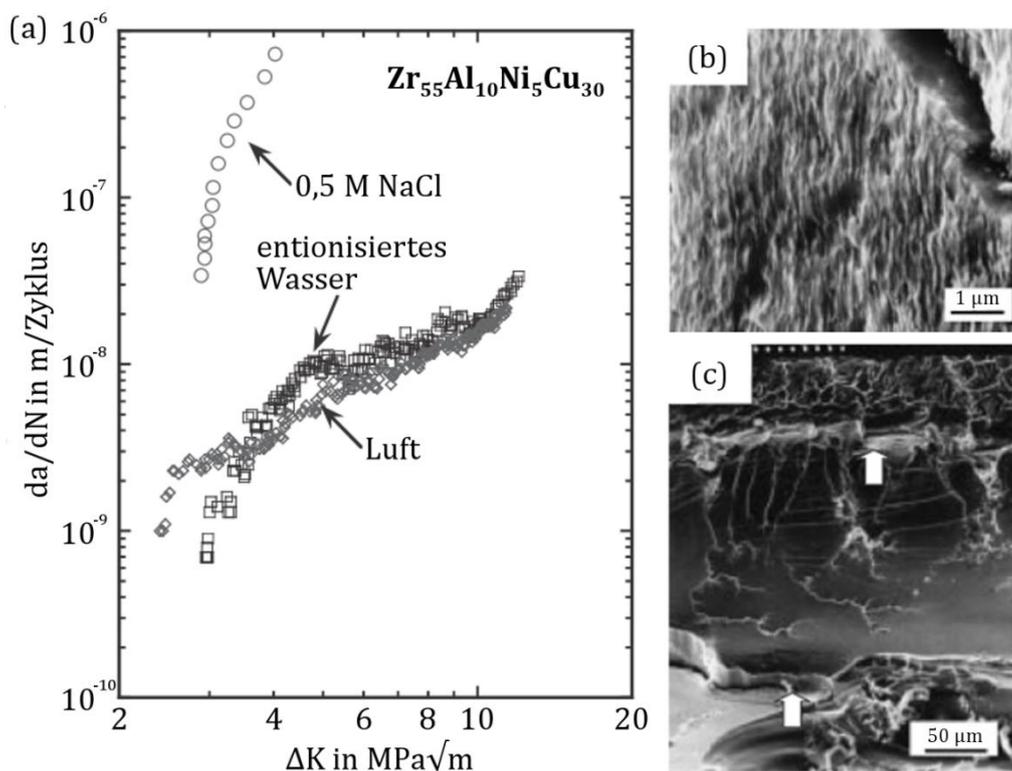


Abb. 2.20: Zyklische Rissausbreitung am massiven metallischen Glas $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ unter Dreipunktbiegung: (a) Rissfortschrittsskurve für drei unterschiedliche Umgebungsmedien (Luft, entionisiertes Wasser und wässrige 0,5 M NaCl-Lösung) bei Raumtemperatur; (b) Ermüdungsbruchfläche bei Versuchsführung an Luft; (c) Ermüdungsbruchfläche bei Versuchsführung in 0,5 M NaCl-Lösung (weiße Pfeile markieren Stufen auf der Bruchfläche) (reproduziert nach [157]).

Die Rissausbreitung lief demnach im chloridhaltigen Medium um ein bis zwei Größenordnungen schneller ab als an Luft und in entionisiertem Wasser. Der Vergleich der resultierenden Ermüdungsbruchflächen zeigt die charakteristische Streifenstruktur für eine stabile Rissausbreitung an Luft, wohingegen die Proben aus den Korrosionsermüdungsexperimenten weite, glatte Bereiche aufweisen, die von feinen Venenstrukturen durchzogen und durch deutliche Stufen innerhalb der Bruchfläche voneinander getrennt werden. Die Ursache für dieses scheinbar spröde Versagensverhalten kann nur vermutet

werden. Kawashima et al. halten die Bildung einer spröden Filmschicht, bestehend aus Zirkoniumchlorid oder -hydrid, infolge von anodischen Reaktionen für möglich, welche den fortschreitenden Riss maßgeblich beeinflusst. [157]

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass die Prozesse der Korrosionsermüdung für metallische Gläser noch nicht vollends verstanden sind und dementsprechend weitere systematische Untersuchungen zu diesem Thema angestellt werden müssen.

2.2.7. Methoden zur Erhöhung der Ermüdungsbeständigkeit

Im Gegensatz zur Verbesserung der plastischen Verformungseigenschaften von BMG unter quasistatischen Testbedingungen existieren zur Optimierung des Ermüdungsverhaltens vergleichsweise wenige Veröffentlichungen. Die meisten Untersuchungen befassen sich mit den am weitest verbreiteten Zr-Basislegierungen und der gezielten Einbringung kristalliner Phasenanteile innerhalb der amorphen Matrixstruktur. Der Einfluss einer solchen mikrostrukturellen Änderung wird jedoch kontrovers diskutiert [25].

Eine Studie von Flores et al. [159] untersuchte das Ermüdungsverhalten von Vitreloy 1, wobei 25 Vol.-% an dendritischen, kristallinen Phasen in der amorphen Matrix eingebettet vorlagen. Dadurch konnte das erreichbare Dauerfestigkeitsverhältnis $\sigma_a/\sigma_{UTS} = 0,04$ des voll amorphen Materials [124, 140] auf $\sigma_a/\sigma_{UTS} = 0,10$ gesteigert werden. Die Autoren erklärten dies zum einen durch einen Abbau von oberflächennahen Eigenspannungen infolge eines erhöhten elastischen Rückverformungspotentials des mit kristallinen Phasenanteilen angereicherten BMG. Die zur Scherbandbildung benötigte Fließspannung konnte somit im Vergleich zum monolithischen Vitreloy 1 erhöht werden, was zu einem verzögerten Schädigungseintritt führte. Zum anderen blockierten die kristallinen Phasen die Ausbreitung von entstandenen Scherbändern und trugen zu einer verstärkten Scherbandverzweigung an der Rissspitze bei. Bei den genannten Untersuchungen konnte zudem beobachtet werden, dass feiner verteilte kristalline Phasen die Schädigungsentwicklung wesentlich effektiver hinauszögerten als grob verteilte. Ähnliche Erkenntnisse konnten von Launey et al. [160] an einer weiteren Zr-Basislegierung, $Zr_{39,6}Ti_{133,9}Nb_{7,6}Cu_{6,4}Be_{12,5}$, gewonnen werden. Ihnen gelang es, für gezielt generierte Materialzustände mit dispers verteilten kristallinen Phasen das Dauerfestigkeitsverhältnis auf $\sigma_a/\sigma_{UTS} = 0,28$ zu steigern. Deren Anteil am Gesamtgefüge betrug 67 Vol.-% und die Abstände zwischen den einzelnen Ästen der Dendriten, bzw. zwischen den Dendriten selbst, waren mit etwa $2 \mu m$ kleiner als die kritische Risslänge für instabile Ausbreitung. Im Gegensatz zu einer Verbesserung der Ermüdungseigenschaften durch die gezielte Einbringung einer kristallinen Zweitphase konnte in einer weiteren Studie an Vitreloy 1 ein konträrer Effekt festgestellt werden. Wang et al. [161] detektierten eine Reduktion der dauerhaft ertragbaren Spannungsamplitude von 567 MPa für den voll amorphen Zustand auf 239 MPa für die teilkristalline Legierung. Beide Materialzustände zeigten eine Rissinitiierung ausgehend von Oberflächendefekten und eine abschließende Erklärung für die unterschiedliche Ermüdungsbeständigkeit konnte nicht getroffen werden. Es ist jedoch anzumerken, dass sowohl kleinste Variationen in der Zusammensetzung,

der Dimension sowie der Topologie der beteiligten Phasen als auch unterschiedliche Prüfbedingungen einen starken Einfluss auf die Versuchsergebnisse haben können.

Einen zusätzlichen Ansatz zur Optimierung des zyklischen Versagensverhaltens massiver metallischer Gläser könnte eine Kugelstrahlbehandlung darstellen. Wie bereits für die quasistatische Deformation Zr-basierter BMGs gezeigt [90], werden durch die plastische Verformung der Oberfläche multiple Scherbandstrukturen eingebracht, die zu einer Verteilung der auftretenden Dehnungen und zu einer Materialentfestigung führen. Des Weiteren werden bis zu einer Tiefe von $\sim 100 \mu\text{m}$ unterhalb der kugelgestrahlten Oberfläche Druckeigenstressungen induziert, welche einer frühen Rissinitiierung an den Scherbändern entgegenwirken und zusätzlich deren Ausbreitung hemmen, wodurch eine deutliche Plastizitätssteigerung erreicht werden kann. Unter zyklischen Lasten konnten Raghavan et al. [162] dennoch keinen positiven Einfluss auf die Ermüdungseigenschaften einer Zr-Basislegierung verzeichnen. Während mikroskopische Untersuchungen der bearbeiteten Probenoberfläche zwar durch den Strahlprozess eingebrachte Mikrorisse zeigten, konnten fraktographische Analysen eine Ermüdungsrissinitiierung im Werkstoffinneren belegen. Der Abstand des Initiierungsortes zur Oberfläche betrug hier im Mittel $\sim 100 \mu\text{m}$, was für einen erhöhten Einfluss der induzierten Druckeigenstressungen im Vergleich zur eingebrachten Vorschädigung spricht. Demnach fanden sowohl die Rissentstehung als auch das Risswachstum außerhalb der Einflusszone der Druckeigenstressungen statt, weshalb diese auch keinen weiteren Einfluss auf die beiden Prozesse nehmen konnten.

2.3. Anwendungsgebiete

Massive metallische Gläser verfügen über sehr gute mechanische Eigenschaften, die sie für ein breites Anwendungsspektrum interessant machen (vgl. Abb. 2.21). Durch ihre hohe Festigkeit und Härte sowie die hervorragenden Verschleißigenschaften lassen sie sich zu dünnen, formstabilen Strukturen verarbeiten, welche in Alltagsgegenständen, wie z.B. Mobiltelefonen oder Uhren, verwendet werden können.

Neben Gehäusekomponenten werden Zr- und Ni-basierte BMG-Legierungen außerdem für Mikrobauerteile in Kleinstmotoren und -getrieben eingesetzt [7, 164, 166, 167]. Die Vorteile dieser amorphen Systeme gegenüber konventionellen Stählen bezüglich der maximalen Einsatzzeit von Mikrozahnrädern konnten in verschiedenen Studien gezeigt werden [168, 169], wobei diese durch Substitution aller Zahnradkomponenten mit BMG um das 313-fache verlängert werden konnte [170]. Ein weiteres Anwendungsgebiet massiver metallischer Gläser bzw. amorpher Beschichtungen bietet der Sportgerätemarkt. Beim Einsatz in den Köpfen und Schäften von Golf- oder Baseballschlägern sowie der Rahmenkonstruktion von Tennisschlägern profitiert der Nutzer vom hohen elastischen Verformungspotential und einer optimierten Energieübertragung auf den Ball [163, 165]. Die Kombination dieser Eigenschaften mit einer geringen Dämpfung bietet außerdem die Grundlage für den Einsatz als Federwerkstoff [169].



Abb. 2.21: Praktische Anwendungsbeispiele für massive metallische Gläser und amorphe Beschichtungen: (a) Handygehäuse, (b) Gehäuse und Mechanik von Armbanduhren, (c) Köpfe von Golfschlägern [163], (d) Sonnenrad eines Mikrogetriebes [164] und (e) Baseballschläger [165].

Darüber hinaus finden glasartige Metalllegierungen auf Titanbasis bereits Verwendung als Implantatwerkstoffe [171, 172] und bei der Herstellung von medizinischem Equipment, wie z.B. Skalpellens oder Pinzetten [7, 165]. Hierbei spielt insbesondere die hohe Biokompatibilität und die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit dieser Legierungssysteme eine entscheidende Rolle. Auch in der Raumfahrtindustrie finden BMG bereits Anwendung, z.B. als Beschichtung auf Kollektoren zur verbesserten Adsorption von elementaren Proben aus Sonnenwinden [165] oder in Form von widerstandsfähigen Schutzabdeckungen auf den Flügeln von Raumfähren [173].

3. Versuchsmaterial

Unter anderem aufgrund der sehr guten Glasbildungsfähigkeit und der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften der voll amorphen Legierung Vitreloy 105 (Zusammensetzung in At.-%: $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$) wurde diese als Versuchswerkstoff für die vorliegende Forschungsarbeit ausgewählt. Die Herstellung des amorphen Rohmaterials erfolgte hierzu am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) in Dresden und die mechanische Nachbearbeitung zur Erzeugung der verschiedenen Oberflächenzustände wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) vorgenommen. Die anschließende Probenpräparation sowie die zyklische Tiefkühlbehandlung zur Generierung dreier weiterer Materialzustände wurden eigenständig durchgeführt. Die Kerbeinbringung an unbehandelten Proben des „as-cast“ Referenzzustands mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls erfolgte am Nano Structuring Center (NSC) in Kaiserslautern.

3.1. Legierungsherstellung

Zur Herstellung des voll amorphen Ausgangsmaterials wurden zunächst kleine Rohblöcke nach präziser Einwaage der Reinelemente (Reinheit der einzelnen Komponenten beträgt mindestens 99,9%) im Lichtbogenofen unter hochreiner Ar-Atmosphäre produziert. Die Blöcke hatten eine knopfartige Form und wiesen eine Masse von je etwa 50 g sowie einen Durchmesser von etwa 35 mm auf. Zur Verbesserung ihrer chemischen Homogenität wurden sie dreimal gewendet und wieder aufgeschmolzen. Eine homogene Verteilung der unterschiedlichen Legierungselemente wurde anschließend mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) für eine stichprobenartige Auswahl an Rohblöcken nachgewiesen (Ergebnisse sind hier nicht dargestellt). Der ebenfalls detektierte Anteil an Restsauerstoff betrug weniger als 0,02 Ma.-% [150]. Aus dem Rohmaterial konnten nach einem erneuten Aufschmelzen im Lichtbogenofen $80 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ bzw. $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ große Platten per Saugguss in eine vertikale, wassergekühlte Kupferkokille hergestellt werden. In Abb. 3.1 sind eine saugvergossene Platte des Vitreloy 105 Versuchswerkstoffs (Angussbereich links, Fußbereich rechts) und eine daraus entnommene Biegeprobe dargestellt.



Abb. 3.1: Foto des saugvergossenen Probenmaterials der voll amorphen $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ Legierung (unten) und einer unbearbeiteten Biegeprobe (oben) [11].

3.2. Modifikation der Probenoberfläche

Die vorliegende Arbeit befasst sich zu einem wesentlichen Teil mit dem Einfluss des Oberflächenzustands auf die mechanischen Eigenschaften des massiven metallischen Glases Vitreloy 105. Dazu wurden neben einem unbehandelten Referenzzustand (im Folgenden auch als „as-cast“ bezeichnet) unterschiedliche Oberflächenbearbeitungsverfahren angewandt, um ein möglichst breites Spektrum an Rauheitswerten und plastischen Vorverformungen zu erhalten. Da die vergossenen BMG-Platten noch leichte Unebenheiten auf der Oberfläche aufwiesen und zudem teils störende kristalline Phasen in den randnahen Materialbereichen mittels XRD detektiert wurden (vgl. Kapitel 4.1.1), mussten vor der mechanischen Weiterverarbeitung zunächst alle Platten um etwa 100-200 μm abgeschliffen werden. Für die nachfolgend erläuterten Modifikationsverfahren wurden aufgrund einer höheren Vergleichbarkeit ausschließlich Platten mit den Abmaßen 80 x 10 x 2 mm^3 verwendet, von welchen lediglich eine 80 x 10 mm^2 Fläche bearbeitet wurde.

3.2.1. Mikrostrahlen

Der Mikrostrahlprozess wurde auf einer Anlage des Typs COMCO AccuFlo durchgeführt und die verwendeten Glaskügelchen verfügten über einen Durchmesser von 30-40 μm (Typ MS 550 B). Die verwendeten Prozessparameter sind für beide kugelgestrahlten Oberflächenzustände in Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1: Prozessparameter für die beiden kugelgestrahlten Oberflächenzustände.

Zustand	Strahl- druck/ bar	Düsenab- stand/ mm	Vorschub/ mm s^{-1}	Bahnab- stand/ mm	Almenin- tensität/ mm N
KG_1	5	10	2	1	0,09
KG_2	8	10	2	1	0,14

3.2.2. Mikrofräsen

Die Mikrofräsbearbeitung des Probenmaterials wurde auf einem Drei-Achs-Bearbeitungszentrum des Typs „MicroMaster 2“ durchgeführt. Die Anlage zeichnet sich durch eine mechanisch gelagerte Spindel und eine hohe Positioniergenauigkeit ($<0,1 \mu\text{m}$) aus. Beim verwendeten Werkzeug handelte es sich um einen beschichteten Ultrafeinstkorn-Hartmetallschaftfräser. Die Prozessparameter zur Erzeugung der beiden unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen sind in Tab. 3.2 dargestellt.

Tab. 3.2: Prozessparameter für die beiden mikrogefrästen Oberflächenzustände.

Zustand	Schaftlänge/ mm	Schnitttiefe/ μm	Schnittgeschw./ m min^{-1}	Vorschub/ $\mu\text{m pro Zahn}$
MF_1	1	4	47	2
MF_2	1	10	110	9

3.2.3. Mikroerodieren

Mit Hilfe einer Drei-Achs-Bahnerosionsmaschine des Typs „Sarix SX100“ konnte eine gleichmäßige Bearbeitung der Plattenoberflächen realisiert werden. Bei dem verwendeten Dielektrikum handelte es sich um HEDMA 111, ein Öl auf Kohlenwasserstoffbasis (Petroleum), und als Stabelektroden standen verschiedene Varianten aus Hartmetall, Messing oder Wolframkupfer (WCu) zur Verfügung. Die treibende Kraft für den Materialabtrag stellt beim Erodierprozess der Funkschlag in einem kleinen Spalt zwischen dem Werkzeug und der Probenoberfläche dar, welcher zu einer Plasmabildung führt. Das sublimierte Material kann dann über das Dielektrikum abgeführt werden. In der nachfolgenden Tabelle können die Bearbeitungsparameter für beide mikroerodierten Zustände eingesehen werden. Dabei fällt auf, dass lediglich das Elektrodenmaterial variiert wurde, wodurch jedoch eine makroskopisch unterscheidbare Oberflächengüte erzielt werden konnte.

Tab. 3.3: Prozessparameter für die beiden mikroerodierten Oberflächenzustände.

Zustand	Elektrodenmaterial	Pulsfrequenz/ Hz	Pulsdauer/ μs	Spannung/ V	Strom (Stufe)
ME_1	Messing	90	4	150	110
ME_2	Hartmetall	90	4	150	110

3.2.4. Mikrolaserablation

Die Verwendung eines Ultrakurzpulslasersystems des Typs „Trumpf TruMicro 5050c“ ermöglichte einen athermischen Abtrag mit einer stark reduzierten Wärmeeinflusszone, da die aufgewendete Pulsdauer kürzer war als die Zeit, die benötigt wird um die Strahlungsenergie vom Elektronensystem auf das Atomgitter zu übertragen. Gerade bei den massiven metallischen Gläsern ist ein möglichst geringer Wärmeeintrag im oberflächennahen Bereich von höchster Wichtigkeit, um unerwünschte Kristallisationseffekte innerhalb der amorphen Matrixstruktur zu unterbinden. Für beide erzeugten Oberflächenzustände in dieser Arbeit betragen die Pulsfrequenz 160 kHz, der Pulsabstand 0,1875 μm , der Bahnabstand 10 μm , die Verfahrensgeschwindigkeit 30 mm s^{-1} , die Pulsüberlappung 99,45%, die Bahnüberlappung 70,7% und der Fokusbereich 34,1 μm . Zur Generierung zweier unterschiedlicher Oberflächenzustände wurden die übrigen Prozessparameter gemäß Tab. 3.4 gewählt.

Tab. 3.4: Prozessparameter für die beiden laserbearbeiteten Oberflächenzustände.

Zustand	Leistung/ %	Fluenz/ J cm^{-2}	Pulsenergie/ μJ	Anzahl der Durchläufe
ML_1	7	$3,66 \cdot 10^{-7}$	3,34	4
ML_2	25	$1,36 \cdot 10^{-6}$	12,45	2

3.3. Probenpräparation

Die im Sauggussverfahren produzierten BMG-Platten mit den Maßen $80 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ standen in der ersten Projektphase zur Verfügung und wurden mit Hilfe einer Präzisionstrennmaschine vom Typ „Accutom-5“ der Firma Struers und einem Diamantblatt in Biegebalken zerteilt. Aus einer Platte konnten jeweils sechs Proben mit einem Querschnitt von $2,5 \times 3 \text{ mm}^2$ und einer Länge von 28 mm entnommen werden. Die Seitenflächen wurden anschließend mit einem eigens konstruierten Schleifhalter auf einem Schleif- und Poliersystem „Tegramin-25“, ebenfalls von Struers, in mehreren Schleifschritten mit SiC-Papier von P320 bis P4000 präpariert, bis ein Gesamtabtrag von etwa $250 \text{ }\mu\text{m}$ pro Seite erreicht wurde. Dies gewährleistete, dass alle kristallinen Phasenanteile infolge einer heterogenen Keimbildung während des Gießprozesses entfernt wurden und die Proben in einem vollamorphen Zustand vorlagen. Die später im Biegeversuch auf Zug bzw. Druck beanspruchten Oberflächen wurden zusätzlich in vier Schritten mit bis zu $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ Diamantsuspension poliert, um eine möglichst defektfreie und spiegelglänzende Oberfläche zu erhalten und somit äußere Einflussparameter auf das Schädigungsverhalten zu eliminieren. Die finale Probengeometrie der Biegeproben betrug $2,5 \times 2,0 \times 28 \text{ mm}^3$ (Breite x Dicke x Länge). Zusätzlich wurden mit dem gleichen Präparationsverfahren eine Reihe balkenförmiger Proben für die instrumentierte Schlagprüfung vorbereitet, deren finale Abmaße sich auf $1,25 \times 1,00 \times 18 \text{ mm}^3$ beliefen. Die zulässige Toleranz bei der Probengeometrie betrug in beiden Fällen $\pm 0,1 \text{ mm}$ für die Breite und Dicke sowie $\pm 0,5 \text{ mm}$ für die Länge. Die auf diese Weise erzeugten Biege- und Schlagproben wurden im weiteren Projektverlauf sowohl als defektfreier Referenzzustand („as-cast“), als auch für die elektrochemischen Messungen sowie zur Generierung der unterschiedlichen Tiefkühlzustände verwendet.

Die $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ großen Platten aus Kapitel 3.2 wurden nach der mechanischen Oberflächenbehandlung am KIT zurück nach Kaiserslautern geschickt, wo die Proben für die Biege- und Schlagprüfung mit dem zuvor erläuterten Verfahren entnommen wurden. Die modifizierte Oberfläche wurde hierbei ausgelassen und als zugbeanspruchte Seite für die späteren Versuche vorgesehen. Die ihr gegenüber liegende Seite wurde mit bis zu $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ poliert, während die weniger versagenskritischen Seitenflächen bis zu einer Körnung von P4000 geschliffen wurden. Mit einer Größe von $2,0 \times 1,5 \times 28 \text{ mm}^3$ (Breite x Dicke x Länge) waren die Biegeproben der oberflächenbearbeiteten Zustände etwas schmaler und dünner als die oben genannten. Diese Probengeometrie wurde auch für die Rissausbreitungsversuche an gekerbten as-cast Proben verwendet. Die Maße der Schlagproben wurden für die oberflächenmodifizierten Proben mit $1,25 \times 1,00 \times 18 \text{ mm}^3$ beibehalten. Die zulässige Toleranz bei der Probengeometrie betrug auch hier für beide Prüfkörper $\pm 0,1 \text{ mm}$ für die Breite und Dicke sowie $\pm 0,5 \text{ mm}$ für die Länge.

Die fertigen Biegeproben mit den unterschiedlichen Oberflächenzuständen sind in Abb. 3.2 dargestellt. Das Bild zeigt je einen Zustand pro Bearbeitungsverfahren. Die laserbehandelten Zustände sind nicht abgebildet. Die Oberfläche der abgebildeten as-cast Probe stimmt mit denen aus der zyklisch-kryogenen Vorbehandlung überein. Die abgebildeten

Biegebalken weisen bereits unter makroskopischer Betrachtung deutliche Unterschiede in ihrer Oberflächenbeschaffenheit auf. Die späteren Rauheitsmessungen werden dies noch detaillierter aufzeigen und außerdem Vergleichswerte für die beiden gelaserten Zustände liefern.

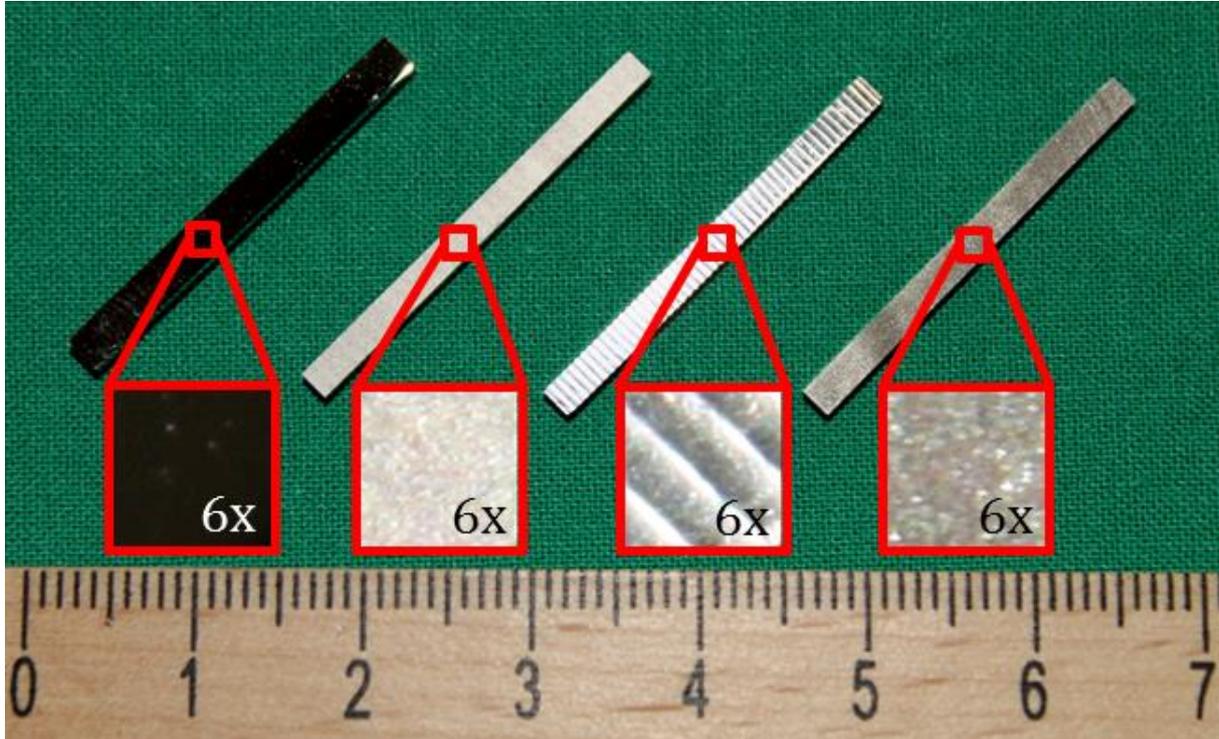


Abb. 3.2: Übersicht der unterschiedlichen Oberflächenzustände von je einem Behandlungsverfahren nach abgeschlossener Probenpräparation (von links nach rechts: as-cast, mikrogestrahlt, mikrogefräst, mikroerodiert). Die eingefügten Ausschnitte unter 6-facher Vergrößerung bieten eine detailliertere Darstellung der bearbeiteten Oberflächen.

3.4. Zyklische Tieftemperaturbehandlung

Ziel der zyklischen Temperaturbehandlung war die Erzeugung von drei unterschiedlichen Materialzuständen des Vitreloy 105 unter Ausnutzung des Effekts der „Cryogenic Rejuvenation“, welcher in Kapitel 2.2.4 erläutert wurde. Als variable Parameter dienten hierbei die Intensität der Tiefkühlbehandlung in Form der erzielten Abkühl- und Aufheizrate sowie die Prozessdauer, welche durch die Anzahl der sich wiederholenden Thermozyklen bestimmt wurde. Ein Thermozyklus umfasste hierbei die Abkühlung der Probe auf eine Tiefsttemperatur von etwa 77 K (entspricht etwa -196 °C), einer Haltezeit von 60 s und anschließendes Aufheizen auf Raumtemperatur (etwa 293 K bzw. 20 °C), welche wiederum für 60 s konstant gehalten wurde. Als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff in einem Dewarbehälter. Eine Übersicht der gewählten Prozessparameter zur Erzeugung der Zustände Cryo_A, Cryo_B und Cryo_C liefert nachfolgend Tab. 3.5.

Tab. 3.5: Übersicht der Prozessparameter zur Erzeugung der drei unterschiedlichen Materialzustände mittels zyklischer Tieftemperaturbehandlung.

Zustand	Abkühlrate	Anzahl an Thermozyklen
Cryo_A	langsam ($1-3 \text{ K min}^{-1}$)	10
Cryo_B	schnell (ca. 100 K s^{-1})	10
Cryo_C	Schnell (ca. 100 K s^{-1})	60

Eine hohe Behandlungsintensität konnte durch unmittelbares Eintauchen der Proben in den flüssigen Stickstoff erzielt werden, wobei eine Abkühlrate von etwa 100 K s^{-1} verzeichnet wurde. Die Temperaturerfassung erfolgte mit einem Thermoelement, das sich im Zentrum der kreisförmig und vertikal in einem Tauchgefäß angeordneten Biegeproben bzw. Schlagproben befand. Die Proben wurden dazu auf einer selbstklebenden Trägerfolie appliziert, wodurch ein ungewolltes Verrutschen und gegenseitiges Berühren verhindert werden konnte. Als Tauchgefäß diente ein zylindrischer Metallkorb mit netzartiger Mantel- und Bodenfläche, wodurch eine gleichmäßige Umströmung der Proben mit dem Kühlmittel gewährleistet wurde. Mittels eines angebundenen Gestänges, welches über dem Dewargefäß an einem Stativ fixiert wurde, war ein manuelles Eintauchen und Herausnehmen der Proben nach den jeweiligen Haltezeiten möglich. Das Aufheizen der Proben mit hoher Temperaturänderungsrate erfolgte nach der Entnahme aus dem Dewargefäß mit einem Warmluftgebläse. Für den Zustand Cryo_B wurden demnach 10 Temperaturwechselzyklen mit der hohen Abkühl-/Aufwärmrate von etwa 100 K s^{-1} durchgeführt, für den Zustand Cryo_C betrug die Behandlungsdauer 60 Zyklen.

Für die kontrollierte Abkühlung mit einer definierten, langsamen Temperaturänderungsrate von $1-3 \text{ K min}^{-1}$ wurde zusätzlich ein thermisch isoliertes Tauchgefäß benötigt. Dieses wurde als zylinderförmiger Styrodurblock mit einer zentralen Bohrung zum späteren Einbringen der Biege- und Schlagproben ausgeführt. Der Aufbau des Tiefkühlsystems zur Realisierung der langsamen Abkühl- und Aufheizrate von $1-3 \text{ K min}^{-1}$ ist in Abb. 3.3 gezeigt. Innerhalb des Behälters wurden die Proben analog zur vorherigen Tiefkühlbehandlung kreisförmig, vertikal auf einer Trägerfolie appliziert und in deren Zentrum ein Thermoelement zur kontinuierlichen Temperaturerfassung eingesetzt. Das isolierte Tauchgefäß wurde anschließend komplett verschlossen, um äußere Temperatureffekte möglichst gering zu halten. Durch eine sensible Variation der Eintauchtiefe des Isolationsbehälters im flüssigen Stickstoff wurde eine konstante Abkühl-/Aufwärmrate von $1-3 \text{ K min}^{-1}$ erzielt. Die zur Überwachung des Temperaturverlaufs benötigten Messdaten des Thermoelements wurden dazu an ein analoges Eingangsmodul von National Instruments geleitet, mittels LabVIEW aufgezeichnet und auf einem Monitor ausgegeben. Für einen gesamten Abkühl-Aufwärmzyklus mit der langsamen Temperaturänderungsrate wurden etwa 200 Minuten benötigt. Die Erzeugung der Proben des Zustands Cryo_A erstreckte sich folglich über mehrere Tage.

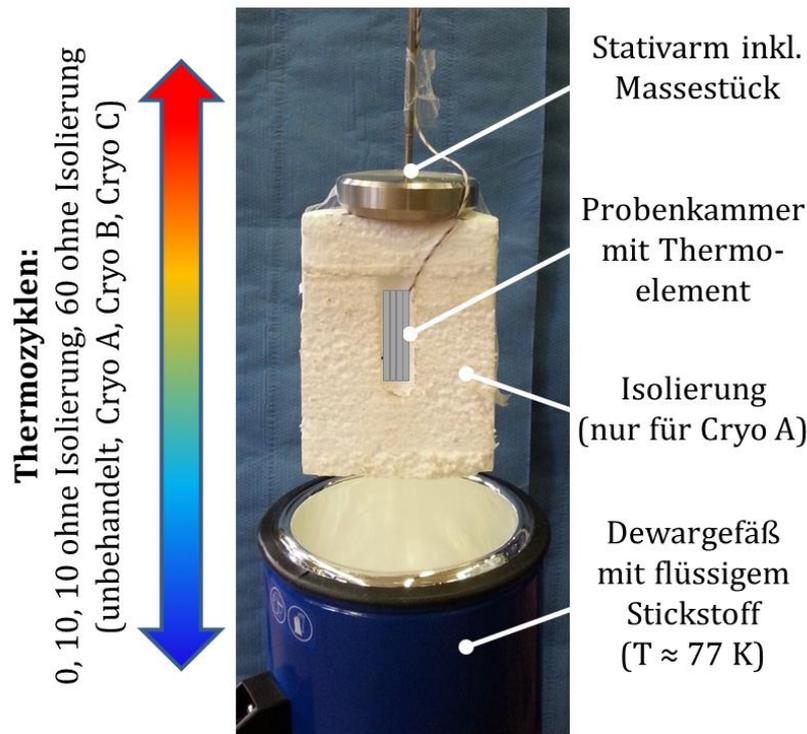


Abb. 3.3: Aufbau und Durchführung der zyklischen Tieftemperaturbehandlung an Vitreloy 105 (der Warmluftbereiter zur Realisierung einer hohen Aufwärmrate ist nicht abgebildet).

3.5. Kerbeinbringung mittels fokussierten Ionenstrahls

Zur späteren Untersuchung des Rissinitiierungs- und Rissfortschrittverhaltens wurde ein Teil der polierten AC Referenzproben (Kap. 3.3) am Nano Structuring Center (NSC) in Kaiserslautern mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) bearbeitet. Mit dem genutzten Zweistrahlgerät des Typs „FEI Helios Nanolab 650“ konnten die kerbförmigen Defekte an den um 52° zum Ionenstrahl verkippten Proben sowohl eingebracht als auch mit dem in der Anlage integrierten Rasterelektronenmikroskop optisch erfasst werden. Die unterschiedlichen Defektgeometrien sind in Abb. 3.4 dargestellt.

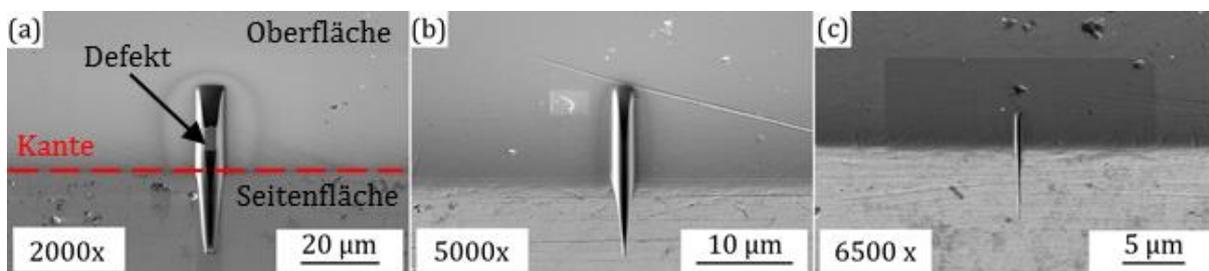


Abb. 3.4: Übersicht der verschiedenen Oberflächendefektgeometrien, welche mit dem FIB erzeugt wurden: (a) $30 \mu\text{m}$ Länge/Tiefe, (b) $10 \mu\text{m}$ Länge/Tiefe und (c) $2 \mu\text{m}$ Länge/Tiefe. Die obere Probenoberfläche ist poliert und wird im späteren Versuch auf Zug belastet.

Die Schnitte mittels Ionenstrahl erfolgten dabei unter dem zuvor genannten Anstellwinkel zur polierten Oberfläche direkt an der Probenkante und zeigten im Schnitt meist eine

nahezu quadratische Ausprägung. Die generierten Defekte wiesen demnach eine in etwa gleiche Länge wie Tiefe von 30 μm , 10 μm und 2 μm auf. Aufgrund des Anstellwinkels des Ionenstrahls zeigten die Defekte einen Öffnungswinkel von $\sim 5^\circ$ und erhielten somit die gewünschte Kerbform. Um den Rissinitiierungsort im Vorfeld exakt festlegen und das Risswachstum während der zyklischen Belastung mit Hilfe einer Mikroskopkamera in situ verfolgen zu können, wurde die Kerbe an der Kante zwischen der zugbeanspruchten Oberfläche und einer Seitenfläche mittig auf der Probenlänge eingebracht.

4. Experimentelle Methoden

Die nachfolgende Beschreibung der experimentellen Methoden, welche in dieser Arbeit zur Anwendung gebracht wurden, ist unterteilt in die Bereiche Probencharakterisierung und mechanische Prüfung. Dabei werden sowohl die eingesetzte Analyse- und Prüftechnik als auch die wesentlichen Parameter zur experimentellen Durchführung dargestellt.

4.1. Probencharakterisierung

4.1.1. Röntgendiffraktometrie

Zur Überprüfung der Amorphizität des Probenmaterials wurden am IFW Dresden für jede saugvergossene Charge stichprobenartige röntgenographische Messungen (XRD) auf der zunächst unbehandelten Plattenoberfläche durchgeführt. Da aufgrund geringer lokaler Schwankungen der Abkühlrate während des Abgießens innerhalb der verschiedenen Plattenbereiche eine unterschiedlich hohe Glasbildungsfähigkeit nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde das Material jeweils nahe dem Anguss, dem Fußbereich und in der Mitte untersucht. Der eingesetzte Diffraktometer arbeitete mit Co-K α -Strahlung und der Messbereich 2θ betrug 20° bis 100° .

4.1.2. Thermische Analyse

Die thermische Analyse des Ausgangsmaterials erfolgte in Form von differenzkalorimetrischen Messungen (DSC), die auf einer Anlage der Firma PerkinElmer am IFW Dresden durchgeführt wurden. Die untersuchten Proben wiesen eine Masse von etwa 20 mg auf und als Referenz zur Analyse des resultierenden Wärmestroms diente ein leerer, massiver Aluminiumtiegel. Nach einer Haltezeit von 10 min bei einer Temperatur von 40°C wurden die Proben mit einer Aufheizrate von $0,667\text{ K s}^{-1}$ bis auf 600°C erhitzt. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit fand anschließend eine Abkühlung mit einer Temperaturänderungsrate von $1,667\text{ K s}^{-1}$ zurück auf 40°C statt und nach einer erneuten Haltezeit von 10 min wurde die Erwärmung auf die Maximaltemperatur von 600°C mit derselben Aufheizrate wie zuvor wiederholt. Aus dem resultierenden Verlauf des Wärmestroms, welcher endotherm in positiver Achsrichtung über der Temperatur aufgetragen wurde, konnten über den Schnittpunkt von jeweils zwei Tangenten sowohl die Glasübergangstemperatur T_g als auch die Kristallisationstemperatur T_x exakt bestimmt und somit der Versuchswerkstoff Vitreloy 105 hinreichend charakterisiert werden.

4.1.3. Rauheitsmessungen

Insbesondere bei spröden Materialien kommt der Oberflächentopographie eine essentielle Bedeutung zu, da eine mögliche Kerbwirkung das Schädigungsverhalten unter quasistatischen und zyklischen Beanspruchungen entscheidend beeinflusst [174]. Dementsprechend können Riefen oder andere Defekte infolge von Herstellungs- und Bearbeitungsprozessen zu mehrachsigen Spannungszuständen und Spannungsüberhöhungen in

den oberflächennahen Werkstoffbereichen führen. Da für viele metallische Glaslegierungen ein Abbau dieser Spannungen aufgrund der sehr lokalen plastischen Dehnungen erschwert wird, zeigen sie oftmals eine hohe Kerbempfindlichkeit und vergleichsweise geringe Bruchzähigkeiten [175]. Gezielt eingebrachte Oberflächendefekte können jedoch auch zu einer multiplen Scherbandbildung und einer daraus resultierenden gesteigerten Plastizität beitragen und sich demnach positiv auf das Materialverhalten auswirken.

Zur Ermittlung der Oberflächenrauheit und Sicherstellung einer gleichbleibenden Probenqualität wurden daher für jede Probencharge und jeden erzeugten Material-/Oberflächenzustand optische Rauheitsmessungen gemäß DIN EN ISO 4287 am Lehrstuhl für Messtechnik und Sensorik der TU Kaiserslautern durchgeführt. Dazu wurde ein Konfokalmikroskop der Firma NanoFocus des Typs „µSurf explorer“ verwendet. Mit einem 60-fachen Objektiv wurde mit einem Arbeitsabstand von 0,4 mm ein Messfeld von etwa 1200 x 1200 Punkten erfasst, was bei einer lateralen Auflösung von 0,52 µm einer Dimension von etwa 630 x 630 µm² entsprach. Die anschließende Erzeugung von zweidimensionalen Flächenplots bzw. dreidimensionalen Rauheitsplots erfolgte mit der Software „MountainsMap Premium 7.0“. Dabei wurden zunächst fehlerhafte Messpunkte mittels Interpolation der benachbarten Punkte korrigiert sowie eine mögliche Schiefstellung der Prüffläche über eine Winkelkorrektur behoben. Anhand der gewonnenen Daten ermittelte die Software verschiedene Rauheitswerte, von welchen insbesondere die Rautiefe R_z und der Mittenrauwert R_a für eine Charakterisierung des Oberflächenzustands von Interesse waren.

4.1.4. Härtemessungen

Eine systematische Untersuchung der Martenshärte gemäß DIN EN ISO 14577-1:2015 wurde für alle Oberflächen-/Materialzustände mittels instrumentierter Eindringprüfung durchgeführt, um den Einfluss der unterschiedlichen mechanischen und thermischen Vorbehandlungen festzustellen. Die Messungen am Nanoindenter des Typs „UNAT“ der Firma Asmec erfolgten mit einer Berkovich-Indenterspitze aus Diamant an eingebetteten und polierten Längsschliffen der balkenförmigen Biegeproben.

Damit wurden detaillierte Härte-Tiefenverläufe im Bereich unterhalb der modifizierten Probenoberfläche erfasst, welche aufgrund plastischer Deformation bzw. thermischer Wechselbeanspruchung einer strukturellen Veränderung unterworfen war. Für die Messungen wurde ein Prüfbereich von 1,0 x 0,5 mm² (Probenlängsrichtung x Dicke) für die as-cast und tiefkühlbehandelten Proben festgelegt. Mit einem Abstand von jeweils 50 µm in x- und y-Richtung wurde dabei ein Messraster von insgesamt 231 Messpunkten realisiert. Die maximale Prüfkraft betrug $F_{max} = 200$ mN, sodass die erzeugten Indents über einen Diagonaldurchmesser von etwa 10 µm verfügten. Somit war der in der Prüfvorschrift geforderte Mindestabstand zwischen den einzelnen Messpunkten vom 5-fachen Diagonaldurchmesser erfüllt. Zusätzlich wurde für die erste Reihe an Messpunkten der geforderte Abstand vom 3-fachen Diagonaldurchmesser, demnach 30 µm, zur Probenkante berücksichtigt. Für die oberflächenmodifizierten Zustände wurde der

Prüfbereich auf $2,0 \times 0,5 \text{ mm}^2$ und insgesamt 451 Messpunkte erweitert, um insbesondere bei den mikrogefrästen Proben eine ausreichend große Einflusszone der mechanischen Bearbeitung zu erfassen. Eine entsprechende Nanoindentationsmessung umfasste hierbei die Belastung über ein Zeitintervall von 20 s bis zur maximalen Prüfkraft, eine anschließende Haltezeit von 30 s zur Aufzeichnung des plastischen Fließverhaltens, die Entlastung über ein Zeitintervall von 15 s bis zu einer Last von $0,1 \cdot F_{\max} = 20 \text{ mN}$, gefolgt von einer zweiten Haltezeit von 60 s und der finalen Entlastung. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte nach einer automatischen Nullpunktkorrektur sowie der Behebung eines möglichen thermischen Drifts mit Hilfe der Software „Inspector X“.

Außerdem wurden zusätzliche Nanoindentationen mit einer erhöhten Prüfkraft von $F_{\max} = 1000 \text{ mN}$ direkt auf der (modifizierten) Probenoberfläche aller Zustände durchgeführt. Dabei stand die Untersuchung der Kraft-Eindringverläufe im Fokus, um insbesondere an den beiden Haltepunkten Informationen über das plastische Fließverhalten des Werkstoffs zu erhalten. Dazu wurden pro Zustand jeweils drei Vergleichsmessungen vorgenommen und im Anschluss die arithmetischen Mittelwerte der Eindringtiefen während der Haltezeiten ermittelt. Die Ergebnisse wurden schließlich mit denen der Rauheits- und Eigenspannungsmessungen (sofern vorliegend) korreliert.

Zur weiteren Charakterisierung des Probenmaterials wurden zusätzliche Makrohärteprüfungen nach DIN EN ISO 6507 an einem System des Typs „Dia Testor 2RC“ der Firma Wolpert durchgeführt. Mit einer Prüfkraft von $30 \text{ kp} \triangleq 294,2 \text{ N}$ konnte die Vickershärte sowohl für den unbehandelten Referenzzustand als auch für die drei kryogen vorbehandelten Zustände festgestellt werden. Dies erfolgte durch das Vermessen der beiden Diagonalen der quadratischen Indents und unter Zuhilfenahme der entsprechenden Härtetabelle für HV 30.

4.1.5. Eigenspannungsanalyse

Die Untersuchung des Eigenspannung-Tiefenverlaufs wurde am Institut für Angewandte Materialien des KIT mittels inkrementeller Bohrlochmethode realisiert, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals erfolgreich an massiven metallischen Gläsern Anwendung fand. Dazu wurde mit einer geführten Fräseinheit der Firma Vishay Measurements des Typs „RS-200“ eine Bohrung im Zentrum einer auf der Probenoberfläche applizierten speziellen Dehnmessstreifenrosette eingebracht. Der eingesetzte Stirnfräser aus Wolframkarbid verfügte über eine zusätzliche Titannitrid-Beschichtung und einen Durchmesser von 0,8 mm. Die Dehnungsrelaxation während des stufenartigen Bohrprozesses wurde über die DMS-Rosette erfasst, welche in einer Halbbrückenschaltung mit Temperaturlausgleich verschaltet und über einen Trägerfrequenzverstärker des Typs „Picas“ der Firma Peekel Instruments GmbH ausgelesen wurde. Zur finalen Auswertung der Eigenspannungsdaten wurde ein selbst geschriebenes Programm unter Verwendung des Differentialansatzes [176] sowie der beiden elastischen Kennwerte des Vitreloy 105 $E = 95 \text{ GPa}$ und $\nu = 0,387$ genutzt.

4.2. Mechanische Prüfung

4.2.1. Instrumentierte Schlagprüfung

Im Rahmen einer Studienarbeit wurde ein System zur instrumentierten Schlagprüfung von Kleinproben konzipiert und in Betrieb genommen. Ein CAD-Modell des Schlagprüfsystems ist in Abb. 4.1 gezeigt. Dabei handelt es sich um einen modifizierten Charpy-Versuch in Anlehnung an DIN EN ISO 148-1.

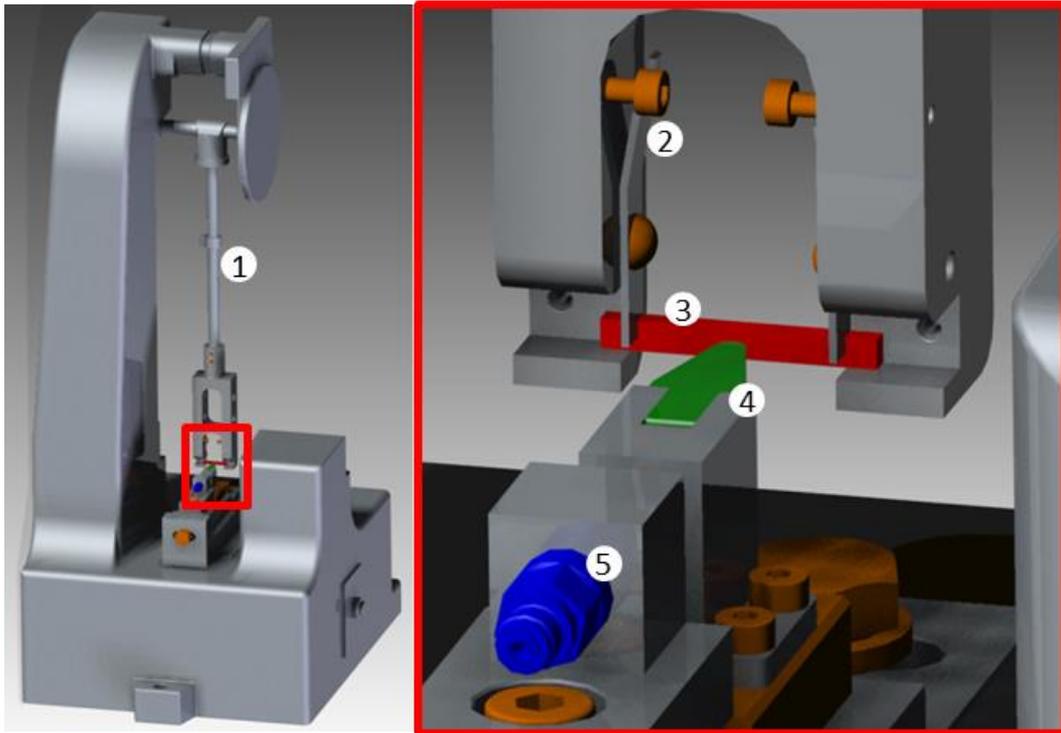


Abb. 4.1: CAD-Modell des Schlagprüfsystems. Bezeichnung der wichtigsten Einzelkomponenten: (1) Pendelarm, (2) Klemmhalterung zur Probenfixierung, (3) BMG-Schlagprobe, (4) linear geführte Hartmetallfinne und (5) piezoelektrischer Sensor.

Im Gegensatz zum konventionellen Prüfaufbau wird die balkenförmige und ungekerbte Probe bei der modifizierten Vorrichtung in einer Klemmhalterung am Ende des Pendelarms fixiert, wobei die beiden Klemmen mit kleinen Spiralfedern (in Abb. 4.1 nicht dargestellt) verbunden sind. Zu Versuchsbeginn wird der Pendelarm inklusive der eingebauten Probe ausgelenkt und in einer festen Position eingeklinkt. Nachdem der Pendelarm ausgelöst wurde, führt dieser eine Rotationsbewegung aus, währenddessen die potentielle Energie kontinuierlich in kinetische Energie umgewandelt wird. Die Fixierung der Probe mittels Spiralfedern gewährleistet, dass diese während der Pendelbewegung nicht verrutscht und sich erst im Moment des Versagens nahezu widerstandslos aus der Halterung bewegen kann. Das Versagen erfolgt dabei am tiefsten Punkt der Pendelbewegung, an welchem die Schlagprobe ihre maximale Bewegungsenergie von 0,53 J erreicht und auf die linear geführte Hartmetallfinne trifft. Die Aufprallgeschwindigkeit be-

trägt $v_0 = 2,426 \text{ m s}^{-1}$ und die BMG-Probe wird vollständig durchschlagen. Mit Hilfe eines an die Finne gekoppelten piezoelektrischen Sensors kann der Kraft-Zeit-Verlauf während des kompletten Probeneingriffs aufgezeichnet werden.

Zur Versuchsauswertung müssen anschließend die Durchbiegung $s(t)$ und die Schlagzähigkeit a_c mit Hilfe einer Doppelintegration gemäß den beiden folgenden Gleichungen ermittelt werden:

$$s(t) = v_0 \cdot t - \frac{L_p \cdot g}{M_p} \iint_{t_0}^{t^*} F(t) dt dt \quad (4.1)$$

$$a_c = \frac{1}{A} \int_0^{s^*} F(s) ds \quad (4.2)$$

Die verwendeten Formelkonstanten stellen hierbei die Gravitationskonstante $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$, die Pendellänge $L_p = 0,253 \text{ m}$ und das Pendelmoment $M_p = 0,45 \text{ Nm}$ dar. Des Weiteren beschreiben a_c die Schlagzähigkeit, A die Querschnittsfläche der Schlagproben und $F(s)$ den ermittelten Kraft-Weg-Verlauf beim Durchschlagen der Probe. Demnach gilt für die Integrationsgrenzen: t_0 ist der Zeitpunkt des Aufpralls zwischen Probe und Finne und t^* beschreibt das Ende des Probeneingriffs (analog für s^*). Für jeden Materialzustand wurden Schlagversuche an fünf Proben durchgeführt und im Anschluss die arithmetischen Mittelwerte der Schlagzähigkeit sowie die entsprechenden Standardabweichungen bestimmt.

4.2.2. Quasistatische Dreipunktbiegung

Die Umsetzung der quasistatischen Dreipunktbiegeversuche erfolgte auf einem servohydraulischen Universalprüfsystem der Firma Schenck. Der Aufbau der gesamten Anlage ist in Abb. 4.2 dargestellt und die Erläuterung der wesentlichen Komponenten kann der Abbildungsbeschriftung entnommen werden. Das Prüfsystem wurde aufgrund der erwarteten Maximalkräfte von über 1000 N ausgewählt.

Die Einspannung für die Dreipunktbiegung wurde eigens für die geplanten Untersuchungen an Luft sowie im korrosiv aktiven Medium in Anlehnung an die DIN EN 843-1 konstruiert. Die Norm befasst sich mit der Bestimmung der Biegefestigkeit monolithischer Keramiken, welche mit ihrem spröden Versagensverhalten deutliche Parallelen zu den hier untersuchten massiven metallischen Gläsern aufweisen. Die Einspannung besteht aus zwei oberen und einem unteren Belastungsstempel, welche ebenso wie die drei Auflagerrollen aus einer Aluminiumoxid-Hochleistungskeramik gefertigt wurden. Dadurch konnten sowohl die elektrische Isolation und elektrochemische Beständigkeit als auch die benötigte hohe Festigkeit und Härte gewährleistet werden. Der Durchmesser der Auflagerrollen beträgt 3 mm und der Auflagerabstand 20 mm. Zudem sind die beiden oberen Auflager nach außen hin rollbeweglich mit Gummiringen fixiert, wodurch

eine Kompensation der Oberflächenaufweitung infolge der Biegebeanspruchung bei gleichzeitiger Minimierung der tribologischen Effekte erreicht wurde.



Abb. 4.2: Aufbau des servohydraulischen Prüfsystems zur Durchführung der quasistatischen Dreipunktbiegeversuche. Bezeichnung der wichtigsten Komponenten: (1) Querhaupt, (2) Fernsteuerung für den Einrichtbetrieb, (3) Maschinenregelung, (4) Messverstärker für Kraft- und Wegsignal, (5) Steuereinheit inkl. Sollwertvorgabe und Datenaufzeichnung, (6) Hydraulikzylinder und (7) Dreipunkteinspannung inkl. Biegeprobe.

Unter der Dreipunktbiegebelastung tritt innerhalb der balkenförmigen Probe ein linearer Spannungsverlauf auf, der nahe dem unteren, zentralen Auflager eine Druck- und zwischen den beiden oberen Auflagern eine Zugbeanspruchung aufweist. Die Symmetrieachse der Biegeprobe bildet demnach eine neutrale Faser, in welcher weder Druck- noch Zugspannungen vorherrschen und die während der Durchbiegung keine Längenänderung erfährt. Da die Rissinitiierung stets auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche stattfindet, müssen als kritische Größen die Spannungen und Dehnungen in der Randfaser betrachtet werden. Aus diesem Grund werden in der gesamten Arbeit lediglich diese Größen betrachtet und wie folgt berechnet [177].

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon_B = \frac{6 \cdot w \cdot h}{L^2} \quad (4.4)$$

Hierbei beschreibt L den Abstand der beiden äußeren Auflager im Dreipunktbiegeversuch, b ist die Probenbreite und h deren Dicke. Gemäß Formel 4.4 geht in die Berechnung der Randfaserdehnung die Probendurchbiegung w ein, welche im gezeigten Fall

dem Maschinenweg entspricht. Um dieses Vorgehen zu validieren wurden in einer zusätzlichen Testreihe Vergleichsmessungen mit Dehnungsmessstreifen (DMS) des Typs 1-LY21-0,6/120 der Firma HBM durchgeführt. Diese wiesen nach dem Durchlaufen geringfügiger Setzeffekte lediglich eine Abweichung von <5% zu den rechnerisch ermittelten Dehnungswerten auf, woraufhin für die weiteren Biegeversuche auf die Applizierung der DMS auf der Oberfläche der balkenförmigen Proben verzichtet werden konnte. Die Verfahrgeschwindigkeit v_z des Hydraulikzylinders wurde für die weggeregelte Versuchsführung der quasistatischen Dreipunktbiegung so gewählt, dass sich eine Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in der Probenrandfaser einstellte.

$$v_z = \frac{\dot{\epsilon} \cdot L^2}{6 \cdot h} \quad (4.5)$$

Für den angestrebten Probenquerschnitt der BMG-Biegebalken von $2,5 \pm 0,1 \times 2,0 \pm 0,1 \text{ mm}^2$ bzw. $2,0 \pm 0,1 \times 1,5 \pm 0,1 \text{ mm}^2$ sowie die unterschiedlichen Dehnrates ergeben sich somit Verfahrgeschwindigkeiten von $v_z = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1}$ bis $v_z = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$. Die quasistatische Biegung diente im Wesentlichen einer mechanischen Vorcharakterisierung des Versuchsmaterials in Hinblick auf die geplanten Ermüdungsexperimente, weshalb pro Material- und Oberflächenzustand im Schnitt drei Proben geprüft wurden. Während der Versuche wurden die wirkende Kraft und der Maschinenweg aufgezeichnet, welche entsprechend der beiden Formeln 4.3 und 4.4 umgerechnet und zur Erstellung von Spannungs-Dehnungsdiagrammen genutzt wurden. Die in den Verformungskurven dargestellten Werte der Spannung und Totaldehnung gelten jeweils für die zugbeanspruchte Randfaser der Biegeprobe.

4.2.3. Laststeigerungstests

Im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Oberflächenbearbeitungsverfahren auf das Versagensverhalten von Vitreloy 105 wurden an diesen Zuständen, im Vorfeld der im Fokus stehenden Ermüdungsversuche, auch zyklische Laststeigerungstests durchgeführt. Damit sollten die zu erwartenden Dauerfestigkeiten abgeschätzt und erste Erkenntnisse zum zyklischen Schädigungsverhalten gewonnen werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass durch die stufenweise Erhöhung der Last die Plastizität sowie das Risswachstum stark beeinflusst werden und daher die erreichbaren Maximalspannungen zum Teil deutlich von den dauerfest ertragbaren Beanspruchungen im Wöhlerversuch abweichen können.

Die Durchführung der Laststeigerungstests erfolgte aufgrund der vergleichsweise geringen Maximalkräfte auf einem elektrodynamischen Prüfsystem des Typs „ElectroForce 3230“ der Firma Bose. Eine geeignete Dreipunktbiegeeinspannung konnte als Zukaufteil beschafft und die Auflagerrollen, wie in Kapitel 4.2.2 für die quasistatische Versuchsführung vorgestellt, aus hochfestem Aluminiumoxid gefertigt und appliziert werden, wodurch eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet war (vgl. Abb. 4.3).

Für die Laststeigerungsversuche (LSV) wurde eine Prüffrequenz von $f = 10$ Hz bei einem sinusförmigen Kraftverlauf und einem konstanten Lastverhältnis von $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0,1$ festgelegt. Auf Basis der quasistatischen Biegung wurde die Spannungsamplitude zu Beginn des LSV als $\sigma_a = 125$ MPa gewählt, was $\sim 5\%$ der maximalen Festigkeit des Vitreloy 105 entsprach. Nach jeweils 10.000 Lastzyklen wurde die Beanspruchungsamplitude um weitere 12,5 MPa erhöht, bis letztendlich ein Probenversagen verzeichnet werden konnte. Der Verlauf der Ober- und Unterspannung sowie der Spannungsamplitude ist zum besseren Verständnis in Abb. 4.4 dargestellt. Für die Versuchsauswertung wurden neben den wirkenden Randfaserspannungen auch der Maschinenweg (entspricht der Durchbiegung der Probe) und die Bruchlastspielzahl aufgezeichnet.



Abb. 4.3: Dreipunktbiegeeinspannung für die zyklische Materialprüfung auf dem Bose ElectroForce 3230 Prüfsystem.

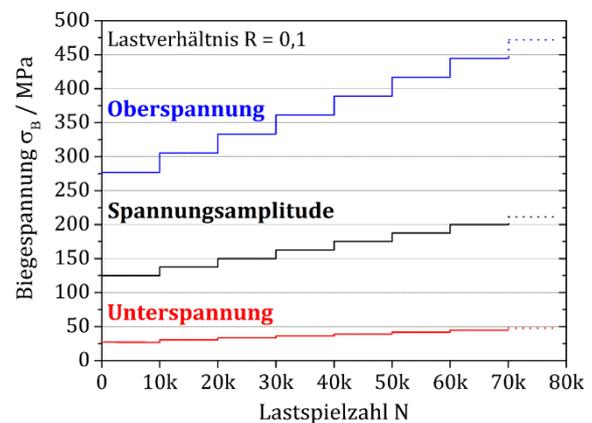


Abb. 4.4: Verlauf der Ober- und Unterspannung sowie der Spannungsamplitude im zyklischen Laststeigerungsversuch.

4.2.4. Wöhlerversuche

Den Kernpunkt der vorliegenden Arbeit stellt die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens massiver metallischer Glasproben der Legierung Vitreloy 105 dar. Die entsprechenden lastgeregelten Versuche unter zyklischer Dreipunktbiegebeanspruchung wurden analog zu den Laststeigerungstests aus Kapitel 4.2.3 auf demselben elektrodynamischen Prüfsystem „ElectroForce 3230“ der Firma Bose und unter Verwendung der bereits vorgestellten Probeneinspannung durchgeführt. Lediglich die Versuche am unbehandelten as-cast Zustand sowie Teile der Ermüdungsprüfung an den zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben mussten aufgrund der größeren Probenquerschnitte und der daraus resultierenden erhöhten Prüfkräfte auf das servohydraulische Universalprüfsystem von Schenck verlagert werden, welches bereits für die Analyse des quasistatischen Biegeverhaltens in Kapitel 4.2.2 eingesetzt wurde.

Die Prüffrequenz wurde für alle Versuche auf dem Bose Prüfsystem auf 50 Hz festgelegt, während auf der servohydraulischen Anlage nur 5 Hz aufgebracht wurden. In beiden Fällen betrug das Lastverhältnis $R = 0,1$ und als Sollwert für das Kraftsignal wurde ein sinusförmiger Verlauf gewählt. Unter Beibehaltung des konstanten Lastverhältnisses wurden die Spannungsamplituden von Probe zu Probe schrittweise variiert, um für je-

den Material-/Oberflächenzustand auf Basis von etwa zwölf Ermüdungsexperimenten eine Wöhlerkurve ableiten zu können. Dabei erfolgte die Auftragung der Beanspruchungsamplitude σ_a über der detektierten Bruchlastspielzahl N_B und als Grenzlastspielzahl diente $N_G = 4 \cdot 10^6$. Proben, die diese Lastzyklenzahl ohne zu versagen erreichten, wurden als Durchläufer deklariert. Die dauerhaft ertragene Spannungsamplitude, nachfolgend als Dauerfestigkeit σ_D bezeichnet, errechnete sich anschließend aus dem arithmetischen Mittel der niedrigsten Laststufe, bei welcher gerade noch ein Versagen beobachtet wurde, und der höchsten Laststufe, bei welcher ausschließlich Durchläufer vorlagen. Auf eine exaktere Ermittlung der Dauerfestigkeit mittels Treppenstufenverfahren musste wegen der begrenzten, zur Verfügung stehenden Probenzahl verzichtet werden. Der Vergleich der Ergebnisse am Beispiel des unbehandelten Referenzzustands zeigte im Übrigen weder einen Einfluss der Prüffrequenz noch der Maschine auf die erreichbaren Dauerfestigkeiten, sodass der Wechsel des Prüfsystems während der Untersuchung der unterschiedlichen Werkstoffzustände als unkritisch betrachtet werden kann.

4.2.5. Rissausbreitungsanalyse und Bestimmung von ΔK

Zur Klärung des zyklischen Risswachstumsverhaltens der Zr-basierten BMG-Legierung Vitreloy 105 wurden unterschiedliche Methoden angewandt, die im nachfolgenden Abschnitt der Reihe nach vorgestellt werden.

Für jeden oberflächenmodifizierten Materialzustand wurden bei einem Teil der Ermüdungs- und Laststeigerungstests ein resistometrisches Messverfahren zur Aufzeichnung der Rissausbreitung appliziert. Gemäß Abb. 4.5 wurde dabei ein konstanter Strom der Stärke $0,30 \pm 0,05$ A von einer Gleichstrompotentialsonde generiert und über zwei Metallklemmen an den beiden Stirnseiten der Biegeprobe eingeleitet.

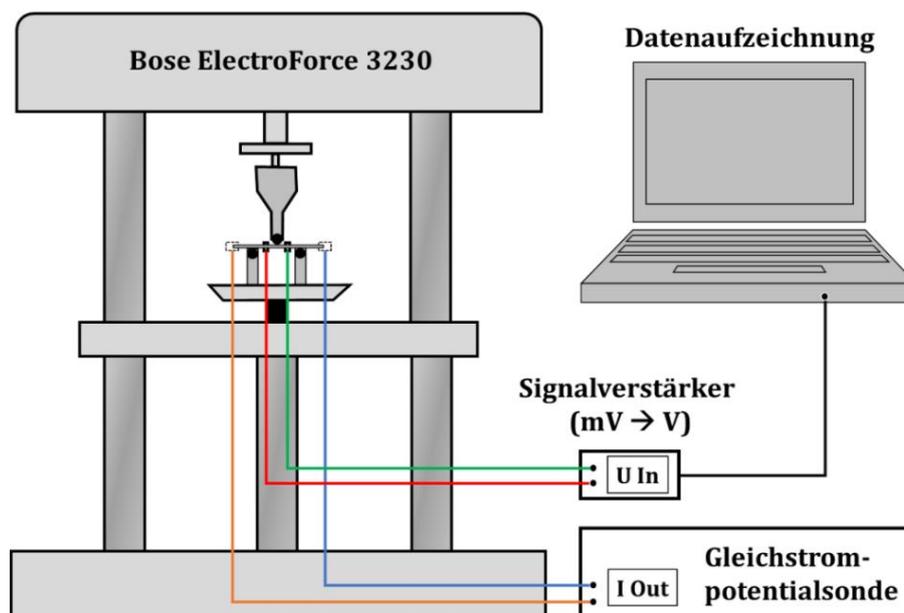


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau der zyklischen Rissfortschrittsmessung mit Hilfe des resistometrischen Messprinzips.

Der Spannungsabgriff erfolgte hingegen mit zwei weiteren Klemmabnehmern rechts und links neben der zentralen Auflagerrolle auf der Probenoberfläche in einem Abstand von je etwa 5 mm. Das elektrische Spannungssignal wurde mit einem nachgeschalteten Verstärker um den Faktor ~ 1000 gesteigert und anschließend im einstelligen Voltbereich über der Zeit aufgezeichnet. Zu Versuchsbeginn durchfloss der Strom die Probe gleichmäßig und das resultierende Potential nahm nach einer Einlaufzeit von etwa 45 min und der Kompensation von Temperatureffekten einen konstanten Wert von etwa $2,5 \pm 0,1$ V an. Daraufhin konnte die zyklische Last aufgebracht werden. Infolge einer eintretenden Rissinitiierung und beginnendem Risswachstums im höchstbeanspruchten Bereich, zwischen den beiden Klemmen des Spannungsabgriffs, verringerte sich der Probenquerschnitt, was zu einem kontinuierlichen Anstieg des elektrischen Potentials führte, bis letztendlich ein Versagen eintrat.

Eine zusätzliche Methode zur Analyse der Schädigungsentwicklung unter zyklischer Biegebeanspruchung bietet die Auswertung des aufgezeichneten Maschinenwegsignals. Aufgrund der hohen Messgenauigkeit des im Bose Prüfsystem verbauten Wegsensors, welcher über eine Auflösung von $1 \mu\text{m}$ verfügt, können bereits kleinste Änderungen der Probensteifigkeit durch einsetzendes Risswachstum detektiert werden. Der Fokus liegt bei diesem Verfahren auf der Bestimmung des Zeitpunktes der Rissentstehung sowie des Anteils der stabilen Rissausbreitung gemessen an der Gesamtlebensdauer. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein geringer Materialabtrag an der Kontaktlinie zwischen Probe und Auflagerrolle die Ergebnisse beeinflussen kann.

Ursprünglich sollte auch eine Mikroskopkamera des Typs „Stingray F146-B“ von Allied Vision Technologies zur in situ Risslängenaufzeichnung während der zyklischen Versuche eingesetzt werden. Das Kamerasystem verfügte über ein dreiteiliges Objektiv zur Abbildung eines Bildbereiches von etwa $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Dieses wurde mit einer eigens konstruierten Halterung an der jeweiligen Prüfmaschine befestigt und erlaubte eine exakte Positionierung in allen drei Raumrichtungen. Wegen der starken elastischen Verformbarkeit und der daraus resultierenden hohen Durchbiegung des Versuchswerkstoffes war jedoch eine systematische Detektion des Risspfades kaum möglich. Die in situ Kameraaufzeichnung fand daher nur bei der Rissfortschrittsmessung in Kapitel 6.5.2 Anwendung.

Um diesem Umstand Abhilfe zu leisten, wurden im Rahmen einer eigenständigen Versuchsreihe unterbrochene Ermüdungsversuche durchgeführt. Die einseitig an der Kante gekerbten Proben wurden zunächst mit Hilfe der Mikroskopkamera ausgerichtet, sodass die Kerbe exakt an der Stelle der höchsten Zugbeanspruchung positioniert war. Laut Vorgabe der Norm DIN EN ISO 12737 (bzw. ASTM E399) wurde anschließend bei einer Prüffrequenz von $f = 5$ Hz, einem Lastverhältnis von $R = 0,1$ und einer Spannungsamplitude von $\sigma_a = 350$ MPa ein etwa $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ langer Anriss erzeugt. Nach der Vermessung der Kerbe und des Anrisses im REM auf der zugbeanspruchten Oberfläche sowie der entsprechenden Seitenfläche wurde der eigentliche Versuch mit denselben Parametern gestartet. Die Beanspruchung wurde jedoch von $\sigma_a = 350$ MPa für die $10 \mu\text{m}$

großen FIB-Defekte zu $\sigma_a = 325 \text{ MPa}$ für die $30 \text{ }\mu\text{m}$ großen Kerben variiert. Zu Beginn erfolgte eine regelmäßige Unterbrechung nach jeweils 1000 Lastzyklen, während gegen Versuchsende die Intervalle auf 100 Zyklen reduziert wurden, um noch ausreichend viele Punkte für die Rissfortschrittskurve generieren zu können. Die Ermittlung des Schwellenwertes für zyklische Rissausbreitung ΔK_{th} erfolgte nach ASTM E647-05. Dabei wurde bei einem konstanten Lastverhältnis von $R = 0,1$ und einer Frequenz von $f = 10 \text{ Hz}$ die Spannungsintensität in Intervallen von 5000 Lastzyklen um jeweils $0,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ reduziert, bis das Risswachstum stoppte bzw. eine Änderungsrate $<10^{-12} \text{ m}$ pro Lastzyklus vorlag. Die Risslängenänderung musste dabei stets auf beiden angekerbten Probenflächen mikroskopisch erfasst werden (vgl. Abb. 4.6: Ermittlung von L_1 auf der Seitenfläche und von L_2 auf der zugbeanspruchten Oberfläche). Die Abbildung zeigt auf der linken Seite den realen Rissverlauf ausgehend von der erheblich größer dargestellten Kerbe mit quadratischem Querschnitt an der linken oberen Probenkante und die charakteristische viertelelliptische Rissfront. Die Abbildung zeigt auf der linken Seite den realen Rissverlauf ausgehend von der erheblich größer dargestellten Kerbe mit quadratischem Querschnitt an der linken oberen Probenkante und die charakteristische viertelelliptische Rissfront.

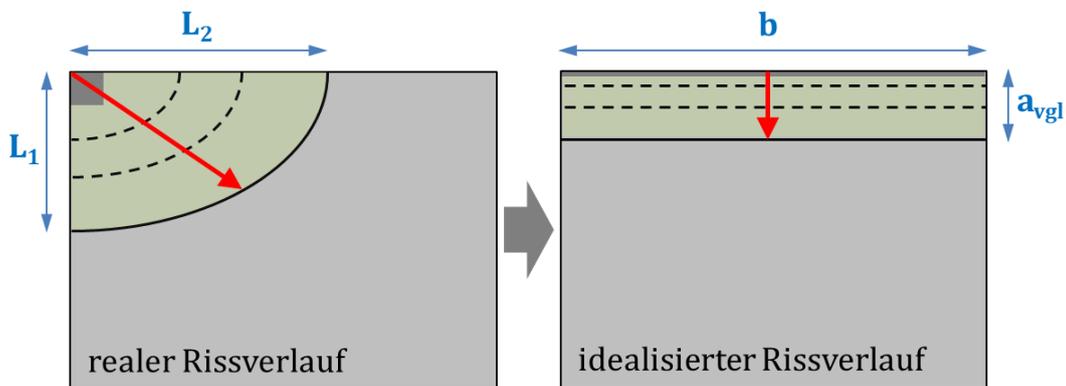


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des realen und des idealisierten Rissverlaufs im Probenquerschnitt (zugbeanspruchte Probenoberfläche oben dargestellt, roter Pfeil markiert die Rissausbreitungsrichtung, Flächeninhalte der grün hinterlegten Bereiche sind gleich).

Um die lokale Beanspruchung an der Rissspitze bestmöglich abzubilden müssen die zyklischen Spannungsintensitätsfaktoren bestimmt werden. Da die gewählte Probengeometrie aufgrund der Kantenkerbung von der Vorgabe der einseitig gekerbten Biegeprobe des Typs SEN(B) aus der DIN EN ISO 12737 abweicht, musste eine Anpassung der Berechnungsgrundlage für ΔK auf Basis der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM) erfolgen. Der zyklische Spannungsintensitätsfaktor lässt sich allgemein wie folgt bestimmen [178, 179]:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = (\sigma_{max} - \sigma_{min}) \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y = \Delta\sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y \quad (4.6)$$

Für das frühe Risswachstum fand der Ansatz für den halbkreisförmigen Eckenriss Anwendung [178], da dieser den realen Riss aus Abb. 4.6 am besten abbildet. Der Geometrie-

riefaktor wird dabei konstant als $Y = 0,76$ angenommen. Da der Rissfortschritt für die hier gewählte Probengeometrie entgegen dem idealisierten Verlauf aus der Norm nicht bevorzugt einer Raumrichtung folgt, muss die Risslänge a in abstrahierter Form verwendet werden. Das $\sqrt{\text{area}}$ -Konzept von Murakami [180] erscheint als geeignet, da es Defekte, die von einer ideal-kreisförmigen Form abweichen, bezogen auf ihre Querschnittsfläche als Riss gleicher Größe betrachtet. Somit wird für die Kurzrisse, welche mit einer viertelelliptischen Rissfront in das Material hinein wachsen, deren Fläche nach Gleichung 4.7 berechnet. L_1 und L_2 beschreiben die Halbachsen der Ellipse, deren Länge aus den mikroskopischen Analysen in den Versuchspausen bezogen wird. Die Vergleichsrislänge gemäß des $\sqrt{\text{area}}$ -Ansatzes lässt sich folglich mittels Gleichung 4.8 bestimmen.

$$A_{\text{Ellipse}} = \frac{1}{4} \pi \cdot L_1 \cdot L_2 \quad (4.7)$$

$$a = \sqrt{\text{area}} = \sqrt{A_{\text{Ellipse}}} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi \cdot L_1 \cdot L_2} \quad (4.8)$$

Aus den beiden Formeln 4.6 und 4.8 erhält man den nachfolgenden Zusammenhang zur Ermittlung von ΔK_{kurz} . Dieser behält jedoch nur für Kurzrisse bis zu einem festgelegten Grenzwert von $\sqrt{\text{area}} = 100 \mu\text{m}$ seine Gültigkeit.

$$\Delta K_{\text{kurz}} = 0,76 \cdot \Delta \sigma \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \pi \cdot \sqrt{\pi \cdot L_1 \cdot L_2}} \quad (4.9)$$

Sobald der Grenzwert der Vergleichsrislänge erreicht ist, muss der Berechnungsansatz für den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor variiert werden. Dies wird notwendig, da massive metallische Gläser auf Zr-Basis eine stark ausgeprägte stabile Rissausbreitung im Ermüdungsversuch zeigen, die zu sehr großen Ermüdungsanteilen an der Gesamtbruchfläche führt. Dadurch verschiebt sich die neutrale Faser innerhalb der balkenförmigen Biegeprobe und die Approximation über das $\sqrt{\text{area}}$ -Konzept resultiert in einer Überbewertung der Risslänge.

Auf Basis der DIN EN ISO 12737 wurde daher der Ansatz zur Berechnung von ΔK für die einseitig gekerbte Biegeprobe übernommen.

$$\Delta K = \frac{\Delta F \cdot L}{b \cdot h^{3/2}} \cdot f\left(\frac{a}{h}\right) \quad (4.10)$$

$$f\left(\frac{a}{h}\right) = 3 \cdot \left(\frac{a}{h}\right)^{1/2} \cdot \frac{1,99 - \left(\frac{a}{h}\right) \cdot \left(1 - \frac{a}{h}\right) \cdot \left[2,15 - 3,93 \cdot \left(\frac{a}{h}\right) + 2,7 \cdot \left(\frac{a}{h}\right)^2\right]}{2 \cdot \left(1 + \frac{2a}{h}\right) \cdot \left(1 - \frac{a}{h}\right)^{3/2}} \quad (4.11)$$

Da dieses Berechnungsmodell allerdings von einem Rissverlauf gemäß des rechten Teils von Abb. 4.6 ausgeht, muss die Risslänge a erneut modifiziert werden. Wie in Abb. 4.6 dargestellt, wird dazu die viertelelliptische Fläche des realen Risses auf die gesamte Probenbreite projiziert. Die resultierende Rechteckfläche A_{Rechteck} lässt sich über Gleichung 4.12 ermitteln.

$$A_{\text{Rechteck}} = a_{\text{vgl}} \cdot b \quad (4.12)$$

Durch Gleichsetzen der beiden Formeln 4.7 und 4.12 lässt die Vergleichsrisslänge a_{vgl} mit Hilfe der auf der Ober- bzw. Seitenfläche der Probe detektierten Rissabmessungen L_1 und L_2 wie folgt berechnen:

$$a_{\text{vgl}} = \frac{\pi \cdot L_1 \cdot L_2}{4 \cdot b} \quad (4.13)$$

Die Kombination der Gleichungen 4.10, 4.11 und 4.13 liefert für $a = a_{\text{vgl}}$ letztendlich die Formel zur Berechnung von ΔK_{lang} . Die ermittelte Rissausbreitungskurve für die voll-amorphe Legierung Vitreloy 105 zeigte den typischen Verlauf und die daraus resultierenden Werte für ΔK_{th} und ΔK_{c} bildeten die Forschungsergebnisse aus der Literatur für ähnliche glasartige Legierungssysteme auf Zr-Basis sehr gut ab [140, 145]. Daher kann gefolgert werden, dass das angewandte Verfahren zur Berechnung der zyklischen Spannungsintensitätsfaktoren für BMGs zielführend ist.

4.3. Elektrochemische Untersuchungen

4.3.1. Aufbau der elektrochemischen Zelle

Die Durchführung der mechanischen Tests in inerten und korrosiv aktiven Umgebungsmedien erfolgte in einer aus drei Elektroden bestehenden Zelle, wie in Abb. 4.7 dargestellt. Diese wurde an einen Potentiostaten des Typs „VersaSTAT4“ von der Firma Princeton Applied Research (PAR) angeschlossen. Die Biegeprobe diente dabei als Arbeitselektrode und das Platinnetz als Gegenelektrode, wodurch über einen im Container befindlichen Elektrolyten ein Stromfluss zwischen beiden Elektroden erfolgen konnte. Als elektrolytisches Umgebungsmedium kam je nach Art der Versuchsführung entweder reine 0,01 M Na_2SO_4 -Lösung oder 0,01 M Na_2SO_4 -Lösung mit zusätzlich hinzugefügten 0,01 M NaCl zum Einsatz. Die dritte Elektrode bildete eine gesättigte Kalomelektrode (SCE), mit welcher das Potential an der zugbeanspruchten und somit schädigungsrelevanten Oberfläche der Arbeitselektrode gemessen wurde. Sie diente somit als Referenzelektrode mit einem konstanten elektrischen Potential von 0,241 V vs. SHE. Alle Potentiale der nachfolgenden elektrochemischen Untersuchungen wurden in Bezug auf die Kalomelektrode bestimmt und sind daher stets mit „vs. SCE“ gekennzeichnet. Um ins-

besondere beim Arbeiten im korrosiv inerten Medium eine Diffusion der Chloridionen aus der Kalomelektrode in den Elektrolyten zu verhindern, wurde diese über eine leitfähige Agar-Brücke (1 M KCl-Lösung) mit vergleichsweise geringem elektrischem Widerstand und eine Haber-Luggin-Kapillare mit der Zelle verbunden. Die Spitze der Kapillare verfügte über einen Durchmesser von ~ 1 mm und konnte daher in sehr geringem Abstand (etwa 1-2 mm) über der höchstbeanspruchten Stelle der Biegeprobe positioniert werden. Die Agar-Brücke endete in einem weiteren Behälter, der oberhalb des gelatineartigen Leitmittels mit dem Versuchselektrolyten aus der Messzelle gefüllt war, in welchen die Kalomelektrode eintauchte.

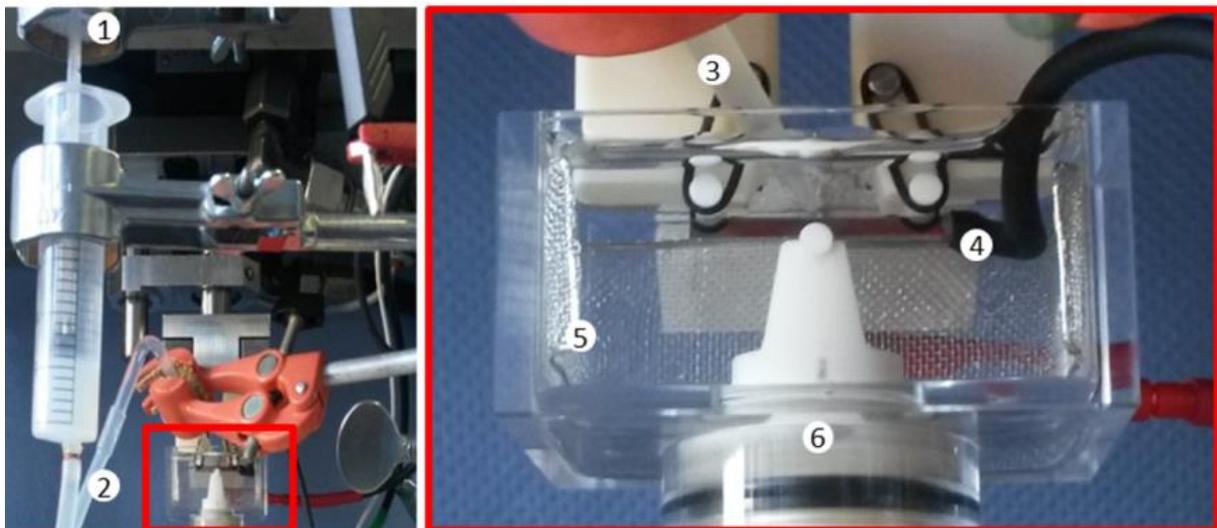


Abb. 4.7: Aufbau der elektrochemischen Zelle zur Durchführung der quasistatischen und zyklischen Dreipunktbiegeversuche in inerten und korrosiv aktiven Umgebungsmedien. Bezeichnung der wichtigsten Komponenten: (1) Kalomel-Referenzelektrode, (2) leitfähige Agar-Brücke, (3) Haber-Luggin-Kapillare, (4) Biegeprobe als Arbeitselektrode, (5) Platinnetz als Gegenelektrode und (6) mit Elektrolyt befüllter Plexiglascontainer.

Vor den ersten Versuchen und während längerer Versuchspausen musste die komplette Agar-Brücke in einem mit 0,01 M Na_2SO_4 -Lösung gefüllten Behälter aufbewahrt werden, damit überschüssige Chloridionen an der Kapillarenspitze und am Übergang zur Referenzelektrode aus dem Leitmittel hinausdiffundieren konnten und somit der Versuchselektrolyt während der Messungen nicht kontaminiert wurde. Des Weiteren wurde die Kalomelektrode bei langen Standzeiten in einer gesättigten KCl-Lösung gelagert, um ihre Funktionsfähigkeit zu erhalten.

4.3.2. Vorstellung der elektrochemischen Messmethoden

Zur Untersuchung der Schädigungsentwicklung von Zr-basierten BMG in inerten und korrosiv aktiven Umgebungsmedien wurden zwei unterschiedliche Messmethoden angewandt. Zum einen wurde das freie Korrosionspotential (OCP) an der höchstbeanspruchten Stelle der Probe in situ während der quasistatischen bzw. zyklischen Dreipunktbiegung aufgezeichnet und analysiert. Dabei fließt kein Strom durch die als Arbeit-

selektrode verschaltete Probe und es wird lediglich die Potentialdifferenz zwischen der Referenzelektrode und der durch Lagerung im Labor bereits natürlich passivierten Oberfläche des metallischen Glases gemessen. Wird die Passivschicht im Zuge der Schädigungsentwicklung aufgebrochen, tritt blankes Metall in Kontakt mit dem Elektrolyten und das OCP-Signal zeigt einen signifikanten Abfall. Auf diese Weise können sowohl Informationen über den Zeitpunkt der Rissinitiierung als auch der gesamten Schädigungsdauer gewonnen werden. Um das sensitive OCP-Signal entsprechend auswerten zu können, muss die Probe vor Versuchsstart zunächst etwa eine Stunde in der elektrochemischen Zelle verbleiben, bis die Interaktion zwischen dem Elektrolyten und der Passivschicht zur Ausbildung eines konstanten Potentials geführt hat.

Eine alternative Methode, die ähnliche Erkenntnisse liefert, bietet eine potentiostatische Versuchsführung bei einem konstanten Potential von $E_{\text{pol}} = 700 \text{ mV vs. SCE}$, welches weit über dem Lochfraßpotential $E_{\text{p}} (=297 \pm 207 \text{ mV vs. SCE [11])$ von Vitreloy 105 in 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M NaCl}$ Lösung liegt. Beim gewählten Polarisationspotential liegt folglich eine starke Passivschicht vor und der messbare elektrische Strom nimmt einen Wert nahe 0 A an. Wird der Passivfilm wiederum im Laufe der mechanischen Beanspruchung aufgebrochen, ermöglicht dies einen unmittelbaren Stromfluss zwischen dem freiliegenden Metall und der Gegenelektrode. Dem sprunghaften Anstieg der Stromstärke folgt i.d.R. eine sofortige Repassivierung, wodurch die Schädigungsentstehung und der folgende Rissfortschritt anhand distinkter Peaks im resultierenden Stromdichteverlauf detektiert werden können. Die Stromdichte bietet im Gegensatz zur gemessenen Stromstärke einen proportionalen Zusammenhang zur Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion, da sie sich aus dem Quotienten der Stromstärke und der elektrochemisch aktiven Probenoberfläche errechnet und somit unabhängig von der leicht variierenden Probengeometrie ist. Diese Untersuchungsmethode wurde zur Analyse des Materialversagens unter quasistatischen und zyklischen Beanspruchungen sowie für beide Testelektrolyten (chloridfrei und chloridhaltig) angewandt.

4.3.3. Untersuchung des Korrosionsermüdungsverhaltens

Die Untersuchung der Korrosionsermüdung im elektrochemisch aktiven Medium an unbehandelten Proben fand auf der servohydraulischen Anlage von Schenck statt. Die Proben wurden dazu an einer Stirnseite mit leitfähigem Zweikomponentenklebstoff und einem Metalldraht ($\varnothing 0,5 \text{ mm}$) kontaktiert sowie mit einem Schrumpfschlauch elektrisch isoliert. Die Auswahl der Laststufen für die zyklische Biegebeanspruchung erfolgte auf Basis der Ermüdungsversuche an Luft. Demnach wurden drei Spannungsamplituden von 200 MPa, 400 MPa und 600 MPa festgelegt, bei welchen im Vorversuch sowohl kurze Lebensdauern als auch Durchläufer detektiert wurden. Außerdem wurden drei unterschiedliche anodische Potentiale (-50 mV , 0 mV und $+50 \text{ mV vs. SCE}$) anhand von potentiodynamischen Polarisationskurven ausgewählt, welche im Rahmen einer parallelen Studie am IFW Dresden für Vitreloy 105 und den Elektrolyten 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M NaCl}$ ermittelt wurden [11]. Alle drei Potentiale lagen demnach im Intervall zwischen E_{R}

und E_p , in welchem chloridinduzierte Lochfraßkorrosion zu erwarten war. Die festgelegten Versuchsparameter erlaubten somit unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten, die systematisch und für jeweils drei Proben untersucht wurden. Vor jedem Versuchstart wurde zunächst das anodische Potential appliziert und für etwa 30 min der Verlauf des resultierenden Stromsignals verfolgt, bis sich ein konstanter Wert eingestellt hatte. Anschließend wurde die mechanische Wechselbeanspruchung bei $R = 0,1$ und $f = 5$ Hz unter lastgeregelter Versuchsführung aufgebracht. Die Grenzlastspielzahl betrug 10^7 Lastzyklen. Neben der Kraft, dem Maschinenweg und der Bruchlastspielzahl wurde auch der Verlauf des Potentials und der Stromstärke über der Zeit aufgezeichnet. Die Stromdichte ließ sich später als Quotient der gemessenen Stromstärke und der elektrochemisch aktiven Probenoberfläche ermitteln.

4.4. Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Unter Verwendung eines Lichtmikroskops vom Typ DM2500 M der Firma Leica wurden die indentierten Längsschliffe aus der instrumentierten Härtemessung betrachtet, um Bildmaterial für eine graphische Auswertung der Härtemappings zu erhalten. Außerdem wurde ein Teil der Rissfortschrittsmessungen damit realisiert, da die Risse mit zunehmender Länge einfacher zu erfassen waren als am Rasterelektronenmikroskop (REM) und eine deutliche Zeitersparnis verzeichnet werden konnte.

Im Rasterelektronenmikroskop Philips XL40 wurden bei einer Kathodenspannung von 20 kV sämtliche Bruchflächen aus den verschiedenen experimentellen Prüfverfahren untersucht. Die Aufnahmen mit dem Sekundärelektronendetektor dienten der Klärung der Rissinitiierungsorte sowie der Unterscheidung der verschiedenen Bruchflächenanteile. Auf diese Weise war auch die Vermessung der halb- bzw. viertelelliptischen Ermüdungsbereiche zur Berechnung der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren möglich (siehe Kapitel 4.2.5). Des Weiteren fanden im REM Untersuchungen der Probenseitenflächen statt, anhand derer das plastische Verformungspotential der quasistatischen Biegeproben in Form von komplexen Scherbandstrukturen beurteilt und mit den ermittelten mechanischen Kenngrößen korreliert werden konnte. Bei der Anrisserzeugung und Vermessung der frühen Risse, ausgehend von den künstlichen Defekten, fand das REM aufgrund der hohen Vergrößerungen und des guten Materialkontrasts ebenfalls Verwendung.

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurden zudem fraktographische Anomalien, wie z.B. unaufgeschmolzene Legierungspartikel, sowie die Bereiche und Produkte der anodischen Auflösung an den Korrosionsermüdungsproben untersucht. Im letztgenannten Fall wurden Elementanreicherungen und -verarmungen detektiert, welche wichtige Rückschlüsse auf die relevanten Schädigungsmechanismen zuließen.

5. Charakterisierung der Ausgangszustände

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von korrosiven Medien, zyklischen Tieftemperaturvorbehandlungen und Modifikationen der Probenoberfläche auf die mechanischen Eigenschaften von Vitreloy 105 ist eine gleichbleibende Qualität des voll-amorphen Ausgangsmaterials von größter Bedeutung. Aus diesem Grund wurden an den unterschiedlichen saugvergossenen Plattenchargen aus Kapitel 3.1 stichprobenartige Analysen mittels Röntgendiffraktometrie und Differenzkalorimetrie durchgeführt. Des Weiteren wurde die Oberflächenrauheit für den as-cast Zustand mit Hilfe eines Konfokalmikroskops bestimmt. Zur grundlegenden Charakterisierung der oberflächenbearbeiteten und thermisch behandelten Zustände wurden im Vorfeld der mechanischen Prüfung ebenfalls deren Rauheiten ermittelt sowie mit Hilfe der Nanoindentation die Härte-Tiefenverläufe bestimmt. An wenigen ausgewählten Proben wurden zusätzliche Spannungsmessungen mit der Bohrlochmethode durchgeführt.

5.1. Untersuchung des amorphen Gefüges mittels XRD

Die in Abb. 5.1 dargestellten Beugungsdiagramme wurden für den unbehandelten Materialzustand unmittelbar im Anschluss an den Sauggussprozess ermittelt. Die Messungen zeigen deutliche Reflexe, die auf vorhandene kristalline Phasen hindeuten. Deren exakte Zusammensetzung konnte jedoch anhand der Position der Peaks nicht eindeutig bestimmt werden. Während im Fuß- und Mittelbereich der Platten im Wesentlichen zwei signifikante Reflexe bei Beugungswinkeln von $\sim 40^\circ$ und $\sim 45^\circ$ auftreten, können nahe dem Anguss zusätzliche kristalline Phasenanteile bei $\sim 62^\circ$ und $\sim 87^\circ$ detektiert werden.

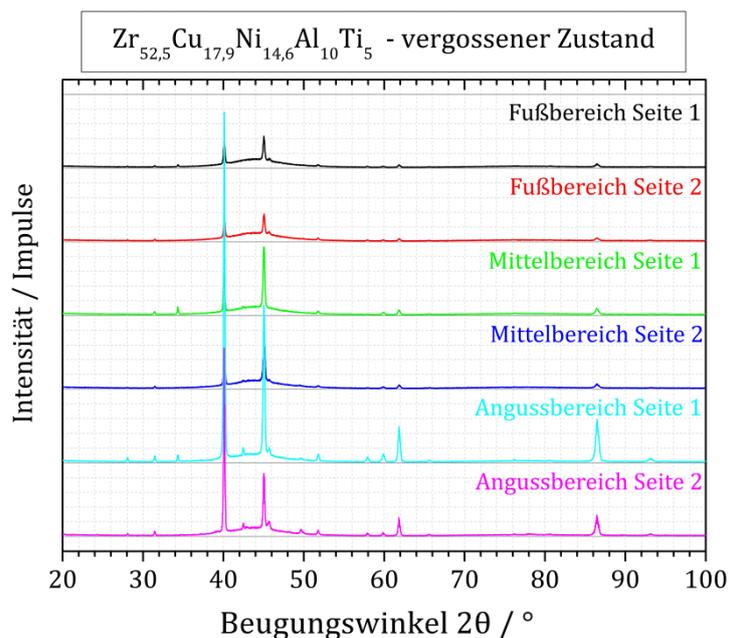


Abb. 5.1: Diffraktogramme für den vergossenen Zustand des Vitreloy 105 aufgenommen mittels Co-K α -Strahlung auf unterschiedlichen Oberflächenbereichen der BMG-Platte (Fuß-, Mittel- und Angussbereich, jeweils beide Plattenseiten).

Dies lässt sich mit einer leichten Reduktion der Abkühlrate im Laufe des Sauggussprozesses erklären, da die wassergekühlte Kokille während des Einfüllens der Schmelze eine Erwärmung erfährt. Dadurch wird die glasartige Erstarrung gehemmt, wodurch insbesondere gegen Ende des Gießens im Angussbereich eine Kristallisation beobachtet werden kann. Um jedoch einen Einfluss der kristallinen Phasen auf das mechanische Werkstoffverhalten der Testlegierung zu vermeiden wurden die vergossenen Plattenoberflächen angeschliffen. Nach einem Materialabtrag von etwa 100 μm pro Seite wurde eine erneute XRD-Analyse an den drei unterschiedlichen Plattenbereichen durchgeführt. Die resultierenden Beugungsdiagramme sind im Vergleich zur vergossenen Oberfläche in Abb. 5.2 gezeigt. Sie weisen eine diffuse Verteilung der gemessenen Impulse ohne erkennbare Bragg-Reflexe auf, welche charakteristisch für vollamorphe Strukturen ist.

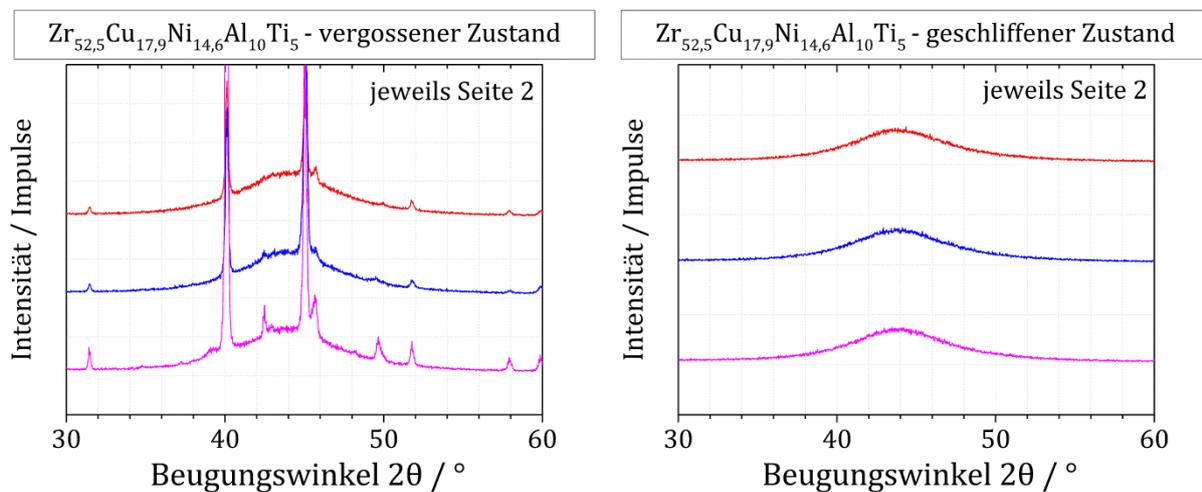


Abb. 5.2: Vergleich der Beugungsbilder für den unbehandelten Oberflächenzustand nach dem Sauggießen (links) und nach einem Schleifabtrag von mindestens 100 μm (rechts). Die Analyse erfolgte auf einer Plattenseite an den drei zuvor genannten Bereichen (Farbschema analog zur vorherigen Abbildung).

Die Messungen zeigten für alle untersuchten Platten des Vitreloy 105 ähnliche Ergebnisse. Da lediglich in den randnahen Materialbereichen eine Kristallisation auftrat, kann diese auf eine heterogene Keimbildung an kleinen Defekten oder Verunreinigungen an der Kokillenwand während des Gießprozesses zurückgeführt werden. Im Zuge der Probenpräparation (vgl. Kapitel 3.3) wurden die kristallisierten Bereiche zuverlässig entfernt, sodass für die Erzeugung der unterschiedlichen Materialzustände ein vollamorpher Ausgangszustand von gleichbleibender Qualität gewährleistet werden konnte.

5.2. Bestimmung von T_g und T_x mittels DSC

Mit Hilfe von differenzkalorimetrischen Untersuchungen wurden sowohl die Glasübergangstemperatur T_g als auch die Kristallisationstemperatur T_x bestimmt. Eine beispielhafte Messung für den unbehandelten as-cast Zustand ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die Kurve zeigt einen deutlichen Glasübergang bei $T_g = 402\text{ °C}$, welcher sich durch einen endothermen Wärmestrom auszeichnet. Der Punkt des Anstiegs wurde über zwei Geraden extrapoliert, um eine möglichst exakte Bestimmung der Glasübergangstemperatur zu erreichen. Nach einer weiteren Erwärmung auf $T_x = 466\text{ °C}$ setzt die Kristallisation ein und die dabei freiwerdende Enthalpie von $\Delta H = 50,15\text{ J g}^{-1}$ führt zu einem stark exothermen Wärmestrom, der einen plötzlichen Abfall der Kurve zur Folge hat. Diese freie Enthalpie ΔH lässt sich im dargestellten Diagramm anhand des Flächeninhalts zwischen dem Kurvenverlauf und der Abszisse (Horizontale durch 0 W g^{-1}) im Intervall von $T = T_g$ bis $T = T_x$ ermitteln. Durch die Normierung des Wärmestroms auf den Wert 0 W g^{-1} bei der Starttemperatur von 40 °C wird lediglich der Ordinatenabschnitt im Diagramm eliminiert.

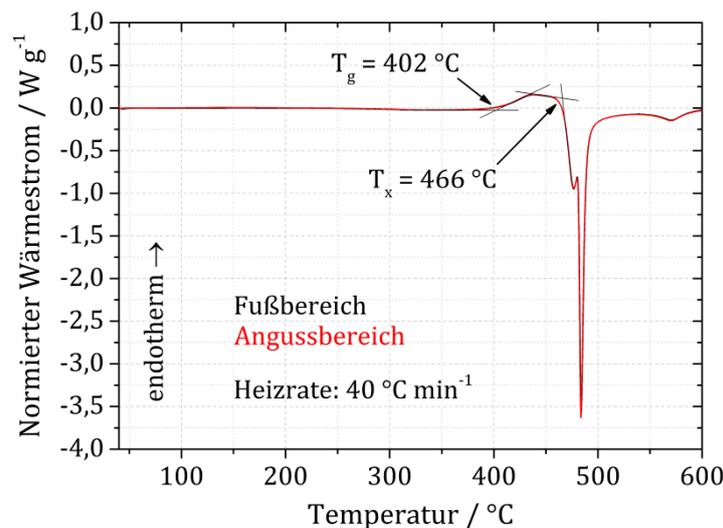


Abb. 5.3: Verlauf des Wärmestroms für den unbehandelten Referenzzustand des Vitreloy 105 bei einer Aufheizung von etwa 40 °C auf 600 °C (schwarze Kurve im Fußbereich, rote Kurve im Angussbereich ermittelt). Die Kurve wurde auf den Wert 0 W g^{-1} bei 40 °C normiert.

Die Ergebnisse der DSC-Analyse spiegeln die für Vitreloy 105, sowie ähnliche Zr-basierte BMG-Legierungen, bekannten thermischen Größen aus der Literatur sehr gut wider [70, 166, 181]. Eine Übersicht der zu erwartenden Glasübergangs- und Kristallisationstemperaturen der Versuchslegierung kann zudem den technischen Datenblättern entnommen werden, welche von den kommerziellen Anbietern (z.B. Materion oder Liquidmetal) online kostenlos bereitgestellt werden. Damit liegt ein qualitativ hochwertiges und vollamorphes Ausgangsmaterial für die folgende Nachbehandlung sowie die spätere mechanische Prüfung vor und eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gewährleistet.

5.3. Analyse der Oberflächenrauheit

Die Untersuchung der Oberflächenrauheiten der verschiedenen Bearbeitungszustände bietet eine Grundlage für die Bewertung des plastischen Verformungspotentials der BMG-Legierung unter quasistatischen Biegelasten. Der unbehandelte Referenzzustand (AC) wies nach der Probenpräparation eine defektfreie und spiegelnd glänzende Oberfläche auf. Die Auswertung der optischen Rauheitsmessung mittels Konfokalmikroskopie erfolgte anschließend in Form von Flächenplots, wie in Abb. 5.4 gezeigt. Der as-cast Zustand ist durch eine sehr gleichmäßige und glatte Oberfläche gekennzeichnet. Daher wurde die Auflösungsgrenze des optischen Messsystems für diese Proben fast schon erreicht. Als Vergleichswert für die unterschiedlichen Zustände empfiehlt sich der arithmetische Mittenrauwert R_a , welcher anhand von linearen Rauheitsprofilen (hier nicht dargestellt) innerhalb des jeweiligen Messfeldes bestimmt wurde und für die AC-Probe ~ 4 nm beträgt. Er berücksichtigt sämtliche Höhen- und Tiefenunterschiede auf der gesamten Messlänge des Profils und verfügt daher über eine gute Aussagekraft hinsichtlich der Oberflächengüte. Bei den nachfolgenden Flächenplots ist hingegen zu beachten, dass die Farblegende variiert und somit ein direkter Vergleich erschwert wird. Sie sollen daher in erster Linie zur Visualisierung der Oberflächentopographie dienen.

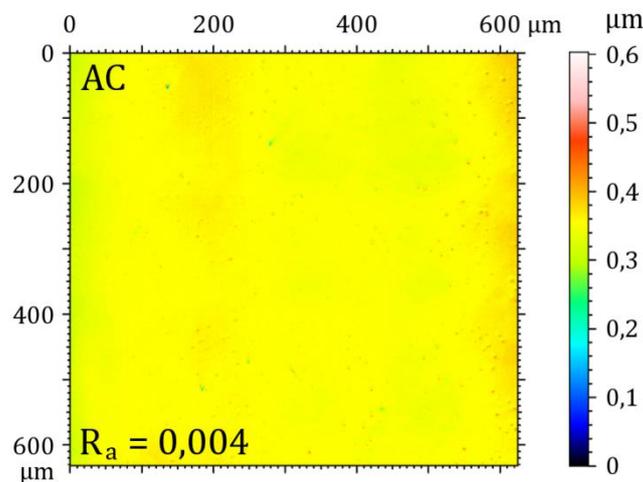


Abb. 5.4: Flächenplot der Oberflächenrauheit des as-cast Referenzzustands inkl. des arithmetischen Mittenrauwerts R_a .

Infolge der Mikrostrahlbehandlung zur Erzeugung der beiden Zustände KG_1 und KG_2 wurden massive plastische Verformungen der Oberfläche detektiert. Beim Vergleich der Flächenmappings in Abb. 5.5 sind deutliche Höhenunterschiede in Form von blau-grünen Vertiefungen zu erkennen, welche aus den Impulswechselwirkungen des kugelförmigen Strahlguts mit dem Probenmaterial resultieren. Der höhere Strahl Druck für KG_2 führt folglich zu einer um etwa 35% erhöhten Rauheit im Vergleich zu KG_1.

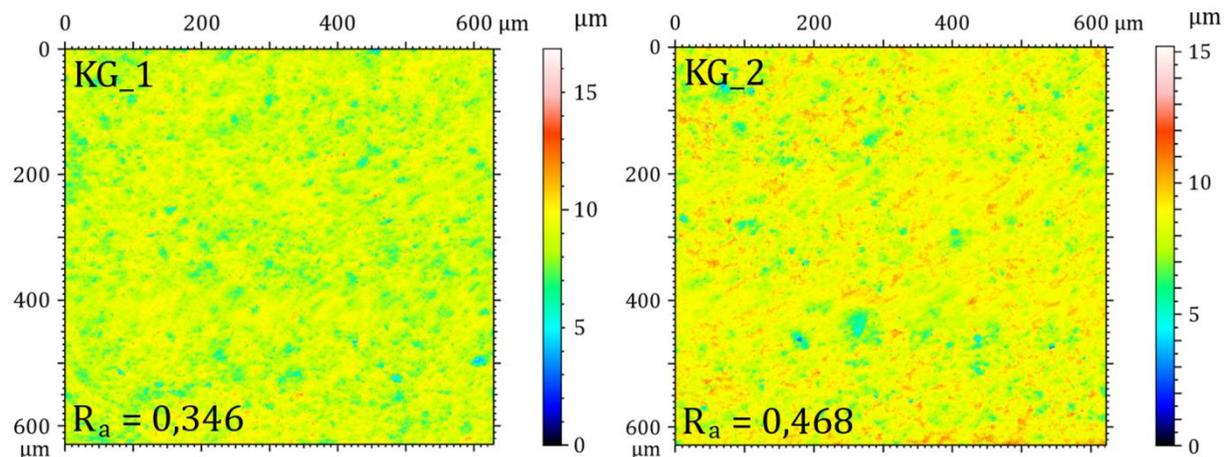


Abb. 5.5: Flächenplots der Oberflächenrauheit der beiden kugelgestrahlten Zustände KG_1 (links) und KG_2 (rechts) inkl. der arithmetischen Mittenrauwerte R_a .

Die Analyse der beiden mikroerodierten Zustände ME_1 und ME_2 liefert vergleichsweise homogene Oberflächenmappings (siehe Abb. 5.6). Besonders auffällig sind die kraterförmigen Strukturen, die durch das Aufschmelzen und Wiedererstarren des Materials während des Erodierprozesses entstanden sind. Die resultierenden Rauheitswerte liegen bei $R_a = 1,030$ für die Bearbeitung mittels Messing-Stabelektrode (ME_1) sowie $R_a = 0,643$ unter Verwendung einer Elektrode aus Hartmetall (ME_2) und sind demnach ein wenig höher als nach der Mikrostrahlbehandlung.

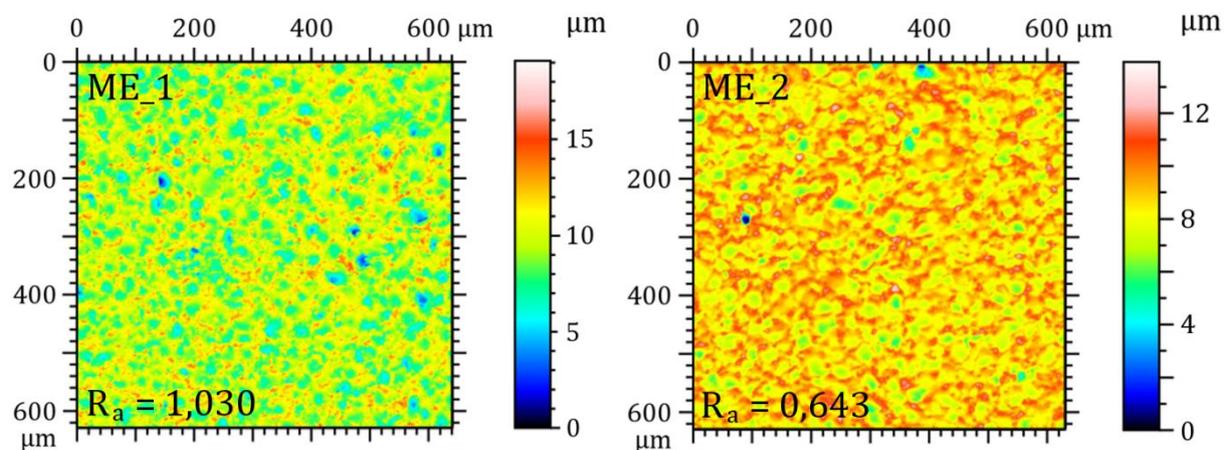


Abb. 5.6: Flächenplots der Oberflächenrauheit der beiden mikroerodierten Zustände ME_1 (links) und ME_2 (rechts) inkl. der arithmetischen Mittenrauwerte R_a .

Die mittels Mikrofräsverfahren eingebrachten Oberflächentopographien sind in Abb. 5.7 dargestellt. Sie zeigen zum einen gekrümmte Riefenstrukturen, die durch den Werkzeugeingriff des rotierenden Schafffräasers verursacht wurden. Zum anderen weist der Zustand MF_1 einen $\sim 200 \mu\text{m}$ breiten Steg auf, der als grün gefärbte Erhöhung zwischen zwei Fräsbahnen zu sehen ist. Eine Steigerung der Schnittgeschwindigkeit, der Schnitttiefe und des Vorschubs, wie im Falle der MF_2 Probe, führt zu einem kontinuierlichen Übergang der Fräsbahnen, jedoch sind die Höhenunterschiede stärker ausgeprägt.

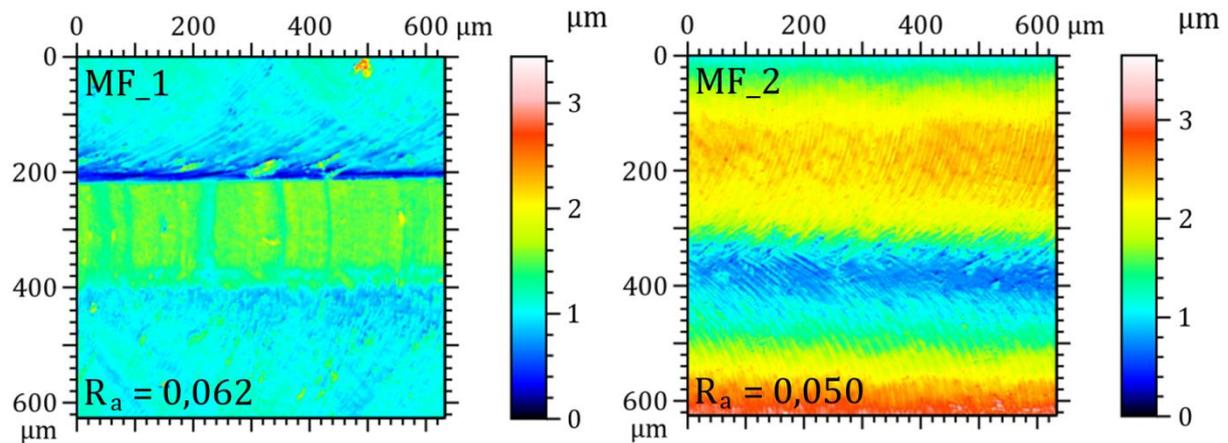


Abb. 5.7: Flächenplots der Oberflächenrauheit der beiden mikrogefrästen Zustände MF_1 (links) und MF_2 (rechts) inkl. der arithmetischen Mittenrauwerte R_a .

Zur Verdeutlichung der Unterschiede beider Fräszustände sind in der nachfolgenden Abb. 5.8 zusätzlich die dreidimensionalen Oberflächenprofile gegeben. Diese zeigen auch, dass mit Hilfe des Mikrofräsverfahrens sehr hohe Oberflächengüten erzielt wurden. Zur Ermittlung der Rauheitswerte ist anzumerken, dass die entsprechenden Liniennprofile jeweils in einer einzigen Fräsbahn in Längsrichtung verliefen. Damit lassen sich die geringen Werte $R_a = 0,062$ für MF_1 sowie $R_a = 0,050$ für MF_2 erklären.

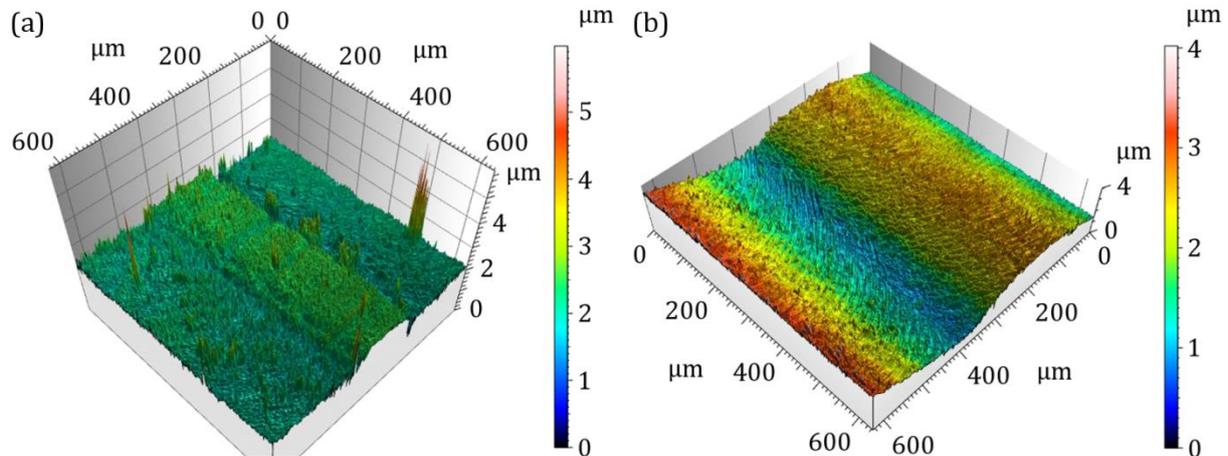


Abb. 5.8: Dreidimensionale Flächenprofile der beiden mikrogefrästen Oberflächenzustände: (a) MF_1 und (b) MF_2.

Die Bearbeitung der Oberfläche mit Hilfe eines Ultrakurzpulslasers führte für die beiden gewählten Parametersets zu signifikanten Unterschieden der erzielten Rauheit. Während eine vergleichsweise schonende Behandlung (ML_1) in einem Mittenrauwert von $R_a = 0,654$ resultiert, zeigt die ML_2 Probe eine starke Vergröberung infolge des lokalen Aufschmelzens und R_a beträgt hierbei 2,650. Im linken Teil von Abb. 5.9 sind daher lediglich geringe Vertiefungen für die verschiedenen Laserbahnlinien zu erkennen, wo-

hingegen der Flächenplot für ML_2 eine stark inhomogene Verteilung des Höhenprofils und daher die höchste gemessene Rauheit aller untersuchten Zustände aufweist.

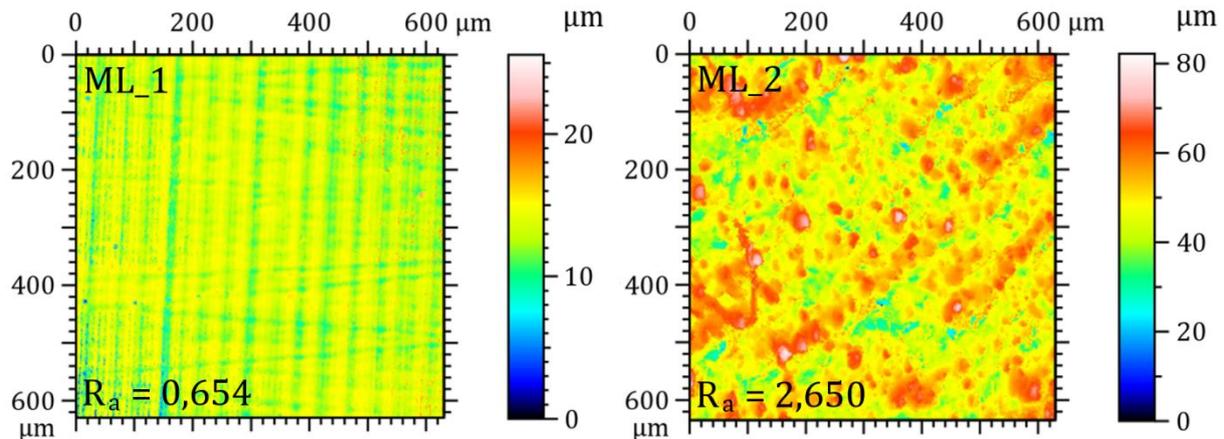


Abb. 5.9: Flächenplots der Oberflächenrauheit der beiden mikrogelasierten Zustände ML_1 (links) und ML_2 (rechts) inkl. der arithmetischen Mittenrauwerte R_a .

5.4. Härtemessungen

Die ermittelten Vickershärten aus den Makrohärteprüfungen sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Sie beschränken sich auf den unbehandelten Referenzzustand und die drei zyklisch tiefgekühlten Zustände, da für diese aufgrund der Behandlungsart eine annähernd gleichmäßig über das gesamte Probenvolumen verteilte Härte zu erwarten ist. Der as-cast Zustand erreicht dabei $466,5 \pm 6,4$ HV 30, was in guter Näherung mit dem aus der Literatur bekannten Härtewert für Vitreloy 105 von 474 HV übereinstimmt [70]. Die Ergebnisse der thermisch vorbehandelten Zustände lassen aufgrund der ermittelten Streuungen keine Rückschlüsse auf etwaige Materialeinflüsse zu. Auf Basis der makroskopisch generierten Härtewerte kann demzufolge keine direkte Abhängigkeit von der Dauer und Intensität der Tieftemperaturbehandlung festgestellt werden.

Tab. 5.1: Übersicht der Ergebnisse aus den Makrohärtemessungen gemäß der HV 30 Prüfbedingungen am unbehandelten Referenzzustand und den zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben. Die Angaben umfassen den arithmetischen Mittelwert sowie die zugehörige mittlere Standardabweichung.

	AC	Cryo_A	Cryo_B	Cryo_C
Vickershärte / HV 30	$466,5 \pm 6,4$	$469,7 \pm 4,3$	$458,3 \pm 6,1$	$459,5 \pm 3,8$

Mit Hilfe der Analyse der Kraft-Eindringkurven aus den zusätzlichen Nanoindentationen, welche direkt auf den thermisch vorbehandelten bzw. mechanisch modifizierten Probenoberflächen durchgeführt wurden, konnten grundlegende Erkenntnisse zum plastischen Fließverhalten gewonnen werden. Für den unbehandelten Referenzzustand

sind die Kurvenverläufe von drei Vergleichsmessungen in Abb. 5.10 gezeigt. Sie weisen nur geringe Abweichungen zueinander auf, wobei die deutlichsten Unterschiede beim Erreichen des ersten Haltepunkts zu beobachten sind. Während der 30-sekündigen Haltezeit bei $F_{\max} = 1000$ mN verbleibt die Indenterspitze im Eingriff mit dem Versuchsmaterial und die dabei ablaufende plastische Restverformung wird über die gemessene Weglänge Δs (nachfolgend als „plastische Verformungsweglänge“ bezeichnet) charakterisiert. Zum besseren Verständnis der Bestimmung von Δs ist ein vergrößerter Ausschnitt der blauen Kraft-Eindringkurve im Bereich des ersten Haltepunkts in Abb. 5.10 eingefügt. Da die Anzahl an Messpunkten limitiert ist, zeigt die Kurve einen Knick bevor die Maximallast erreicht wird. Dies konnte für alle untersuchten Materialzustände reproduzierbar nachgewiesen werden. Um die plastische Verformungslänge jedoch möglichst exakt zu bestimmen, wurde im Rahmen einer einfachen Approximation das arithmetische Mittel der Eindringtiefen an den Punkten „A“ und „B“ berechnet. Anschließend konnte die plastische Verformungsweglänge Δs aus der Differenz der an Punkt „C“ ermittelten Eindringtiefe und dem zuvor bestimmten Mittelwert abgeleitet werden. Auf eine Untersuchung des zweiten Haltepunkts wurde verzichtet, da die resultierenden Effekte aufgrund der kürzeren Haltezeit von 15 s weniger deutlich sind und zudem kein wissenschaftlicher Mehrwert zu erwarten ist.

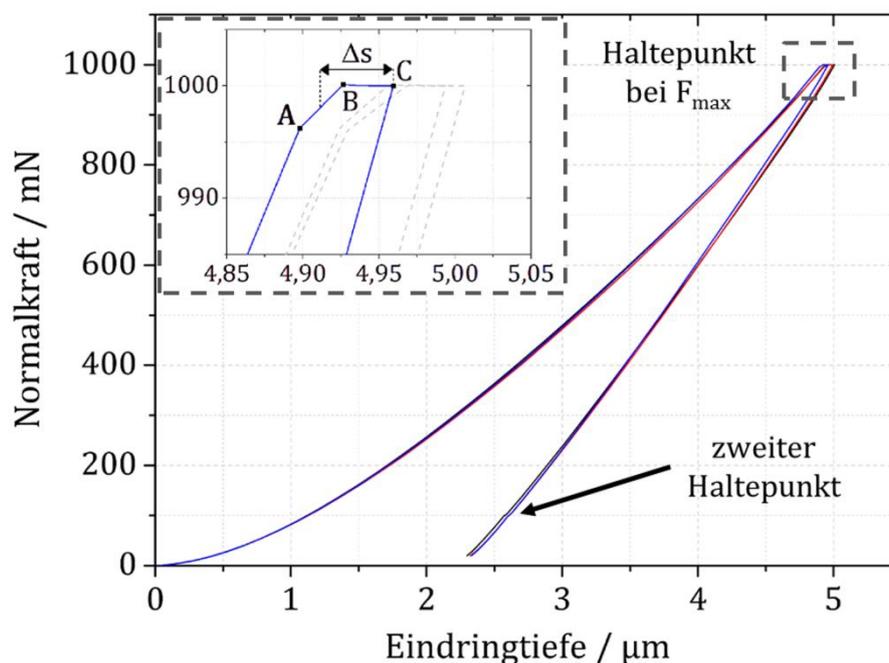


Abb. 5.10: Kraft-Eindringkurven aus drei Vergleichsmessungen auf der Oberfläche des AC Referenzzustands. Die vergrößerte Aufnahme des ersten Haltepunkts zeigt die Ermittlung von Δs (durch plastische Fließprozesse bedingte Verformungsweglänge).

In der nachfolgenden Tab. 5.2 sind zur besseren Übersicht und zum Vergleich der unterschiedlichen Oberflächenzustände die ermittelten plastischen Verformungsweglängen aufgelistet. Sie liefern demnach auch erste Informationen über das plastische Deforma-

tionsvermögen der erzeugten Zustände. Dabei wird deutlich, dass die kryogen vorbehandelten Proben geringere Werte als der as-cast Zustand aufweisen, während beide mikroerodierten Zustände ein etwas stärkeres Kriechverhalten zeigen. Auffällig sind auch die Diskrepanzen zwischen beiden kugelgestrahlten Proben sowie den gelaserten Zuständen, wonach in Abhängigkeit der gewählten Bearbeitungsparameter entweder eine gesteigerte oder eine reduzierte plastische Verformungsweglänge detektiert wurde.

Tab. 5.2: Vergleich der aus den Härte-Tiefenverläufen ermittelten plastischen Verformungsweglängen Δs am ersten Haltepunkt. Die Werte wurden als arithmetisches Mittel aus jeweils drei Vergleichsmessungen bestimmt und mit der entsprechenden Standardabweichung versehen.

	AC	Cryo_A	Cryo_B	Cryo_C
Plastische Verformungsweglänge Δs / nm	53 ± 5	29 ± 7	33 ± 2	28 ± 5
	KG_1	KG_2	MF_1	MF_2
	62 ± 5	41 ± 2	34 ± 5	40 ± 1
	ME_1	ME_2	ML_1	ML_2
	76 ± 6	68 ± 5	38 ± 6	516 ± 239

Beim Vergleich der Ergebnisse ist jedoch zu beachten, dass bei sämtlichen Eindringkurven aller geprüften Zustände eine Mindestdiefe von 2,5 μm erreicht wurde. Dadurch ist gewährleistet, dass die erste Haltezeit und das dort untersuchte Kriechverhalten im Eingriff mit dem Vollmaterial unterhalb der aus der Bearbeitung resultierenden Oberflächenrauheit vorliegen (vgl. Kap. 5.3). Lediglich der gelaserte Zustand ML_2 zeigt eine ähnlich hohe Oberflächenrauheit, bei dieser Probe war jedoch auch die maximale Eindringtiefe während der Härtemessung deutlich höher als bei allen anderen Zuständen. Zudem liegt für den Zustand ML_2 eine stark zerklüftete Oberfläche infolge des Aufschmelzens und raschen Wiedererstarrens vor, wie auch später in Abb. 5.12 zu sehen ist, wodurch die gemessene plastische Verformungsweglänge $\Delta s = 516 \pm 239 \mu\text{m}$ stark überschätzt und somit wenig aussagekräftig ist.

Die Untersuchung der Härte-Tiefenverläufe, im randnahen Bereich unterhalb der (modifizierten) Oberfläche, erfolgte anhand von Nanoindentationen an polierten Längsschliffen. In Abb. 5.11 sind die resultierenden Härtemappings für den Referenzzustand sowie die drei zyklisch tiefgekühlten Materialzustände dargestellt. Sie weisen geringe Inhomogenitäten und einen generellen Trend zur Entfestigung infolge der Tiefkühlbehandlung auf. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden zusätzlich die über den jeweiligen Messbereich gemittelten Martenshärten sowie die zugehörigen Standardabweichungen bestimmt. Diese sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Der Zustand Cryo_C zeigt demzufolge den höchsten Härteabfall, um $\sim 12\%$ im Vergleich zum unbehandelten Referenzmaterial. Außerdem ist eine leicht reduzierte Härte in einem bis zu 120 μm breiten Band nahe der

Probenoberfläche der thermisch vorbehandelten Proben zu erkennen, jedoch nicht für den AC Zustand.

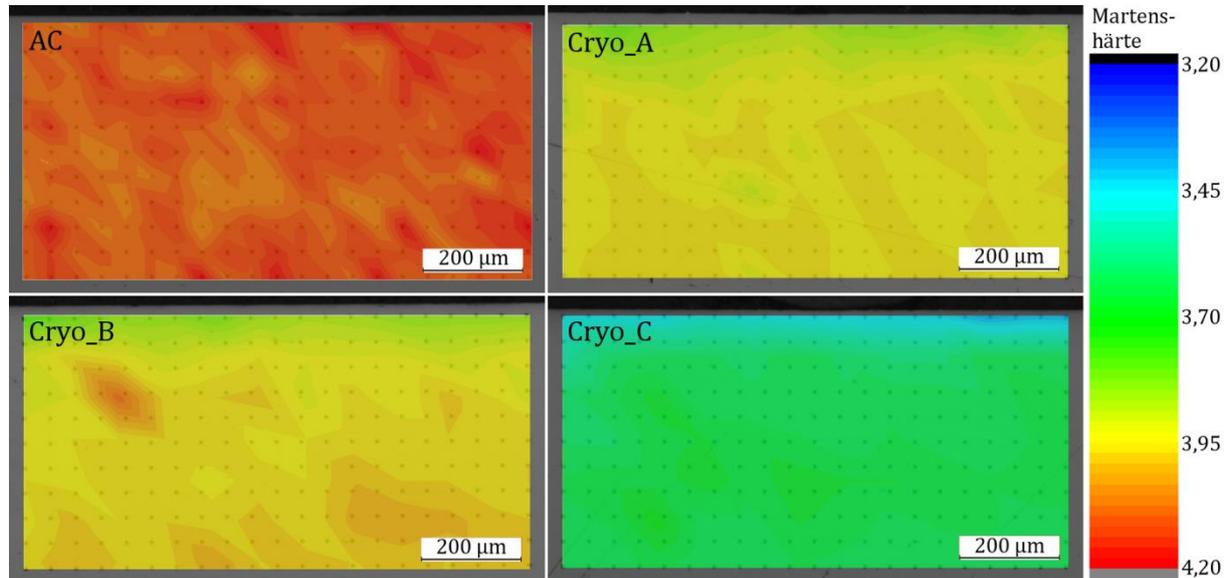


Abb. 5.11: Übersicht der Härte-Tiefenverläufe des AC Referenzzustands und der drei zyklisch-kryogen vorbehandelten Zustände gemessen an Längsschliffen, unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche (horizontale Probenkante ist jeweils im Bild oben zu sehen).

Für die oberflächenmodifizierten Zustände sind die ermittelten Härtemappings in Abb. 5.12 zu sehen. Unter Berücksichtigung der mittleren Härtewerte und der Standardabweichungen aus Tab. 5.3 lässt sich für die KG_1 Probe eine leichte Entfestigung bis in eine Tiefe von $\sim 80 \mu\text{m}$ nachweisen. Das unmittelbar darunter liegende Material zeigt hingegen eine deutlich höhere Härte, welche sich wie ein schmales Band parallel zur bearbeiteten Oberfläche durch die Probe zieht. Weiter im Materialinnern kann eine ähnliche Härteverteilung wie für den unbehandelten Referenzzustand detektiert werden, wobei geringe Abweichungen der Martenshärte durch unterschiedliche Probenchargen aus dem Sauggussprozess zu erklären sind. Eine Erhöhung des Strahldrucks zur Erzeugung des KG_2 Zustands resultiert in einer sehr homogenen Härteverteilung. Die über das gesamte Messfeld gemittelte Martenshärte weist eine Abnahme um etwa 8% im Vergleich zur unbehandelten Probe auf, was auf eine starke Entfestigung infolge des Mikrostrahlens schließen lässt. Die mikrogefrästen Zustände MF_1 und MF_2 zeigen beide eine ähnliche Härte-Tiefenverteilung mit einer leicht entfestigten, randnahen Zone. Jedoch konnte für die MF_2 Probe zusätzlich eine Materialverfestigung ab einer Tiefe von $\sim 250 \mu\text{m}$ beobachtet werden.

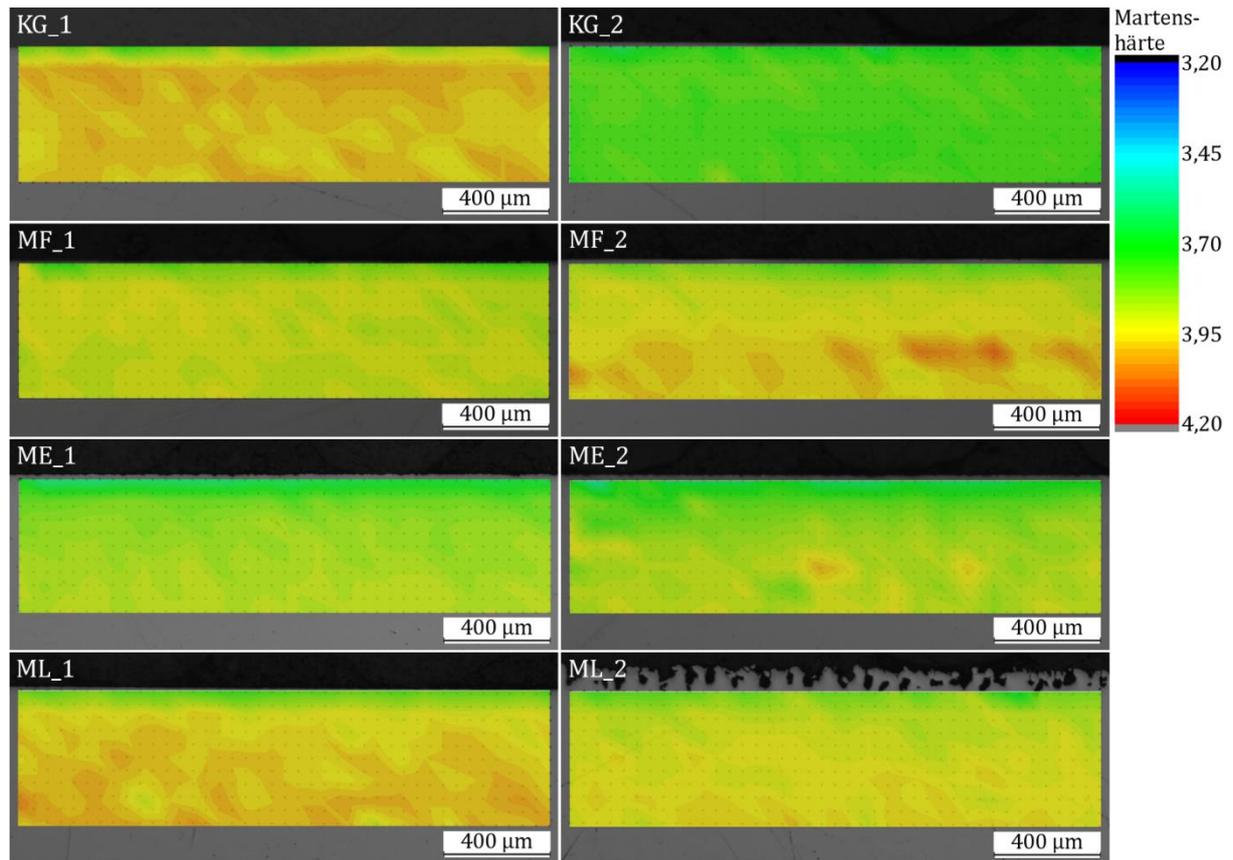


Abb. 5.12: Übersicht der Härte-Tiefenverläufe aller oberflächenmodifizierten Zustände, gemessen an Längsschliffen unmittelbar unterhalb der bearbeiteten Probenoberfläche (horizontale Probenkante ist jeweils im Bild oben zu sehen).

Während eine Oberflächenbehandlung mittels Mikroerodieren zu einer generellen Reduktion der Martenshärte um $\sim 6\%$ im Messbereich führt, zeigen beide erzeugten Zustände keine weiteren Auffälligkeiten oder Unterschiede. Das Material hat demnach eine gleichmäßige Entfestigung ohne wesentliche Randeﬀekte erfahren und ein Einfluss der Bearbeitungsparameter des Erodierprozesses wurde nicht festgestellt. Die Untersuchung der mikrogelaserten Zustände ML_1 und ML_2 gestaltete sich aufgrund der stark zerklüfteten Probenoberflächen, insbesondere für den letztgenannten Zustand, ein wenig schwieriger. Das Messfeld wurde daher ausreichend weit verschoben, um eine Analyse im oberflächennahen Vollmaterial zu gewährleisten. Obwohl die mittleren Härten für beide Proben nur einen geringen Unterschied zum AC Zustand aufweisen, ist eine signifikante Entfestigung unterhalb der modifizierten Oberfläche zu verzeichnen, die für ML_1 bis zu $\sim 200 \mu\text{m}$ und für ML_2 mindestens $400 \mu\text{m}$ tief ins Material reicht.

Tab. 5.3: Vergleich der Martenshärte aus den Nanoindentationen an Probenlängsschliffen. Die Werte wurden über das Messfeld unterhalb der modifizierten Oberfläche gemittelt und die zugehörigen Standardabweichungen bestimmt.

	AC	Cryo_A	Cryo_B	Cryo_C
Martenshärte / HM	4,11 ± 0,03	3,94 ± 0,03	3,95 ± 0,04	3,62 ± 0,06
	KG_1	KG_2	MF_1	MF_2
	3,95 ± 0,07	3,77 ± 0,03	3,90 ± 0,04	3,94 ± 0,06
	ME_1	ME_2	ML_1	ML_2
	3,86 ± 0,08	3,87 ± 0,07	3,95 ± 0,06	3,92 ± 0,06

5.5. Eigenspannungsanalyse

Die Analyse der oberflächennahen Eigenspannungsverteilung mittels röntgenographischer Verfahren ist für metallische Gläser, aufgrund ihrer amorphen Grundstruktur, ungeeignet. Eine Auswertung der Ergebnisse aus den Härtemessungen gemäß [90] liefert ebenfalls keine hinreichend genauen Erkenntnisse, da die Messwerte nicht ausschließlich durch die wirkenden Eigenspannungen beeinflusst werden und somit keine eindeutigen Aussagen getroffen werden können. Außerdem ist auf der Basis von Vickers-Indentationen keine Unterscheidung der verschiedenen Komponenten eines multiaxialen Eigenspannungszustands möglich [182]. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die inkrementelle Bohrlochmethode angewandt, mit welcher die Eigenspannungs-Tiefenverläufe für einige oberflächenmodifizierte Zustände des Vitreloy 105 aufgezeichnet wurden. Die Untersuchungen beschränkten sich hierbei auf die beiden kugelgestrahlten Probenvarianten, da diese von allen mechanisch vorbehandelten Zuständen die größte plastische Verformung erfahren haben. Demnach ist insbesondere hierfür ein wesentlicher Einfluss der resultierenden Druckeigenspannungen auf das spätere Schädigungsverhalten zu erwarten. Die Messungen wurden sowohl entlang der Probenlängsachse (longitudinal) als auch in der Querrichtung (transversal) für beide Oberflächenzustände durchgeführt. In Abb. 5.13 sind die entsprechenden Kurvenverläufe dargestellt. Sie zeigen für den Zustand KG_1 Druckeigenspannungen von bis zu ~300 MPa nahe der modifizierten Oberfläche und insgesamt eine Einflusszone, die etwa 280 µm weit ins Probeninnere hineinreicht. Aufgrund der Wechselwirkung mit den druckspannungsbehafteten Materialrandbereichen bilden sich im weiteren Tiefenverlauf Zugeigenspannungen aus. Die Eigenspannungs-Tiefenverläufe weisen für den Zustand KG_1 keine Unterschiede bezüglich der Messorientierung auf und beide resultierenden Kurven zeigen einen gleichmäßigen Verlauf, was ein isotropes Materialverhalten indiziert.

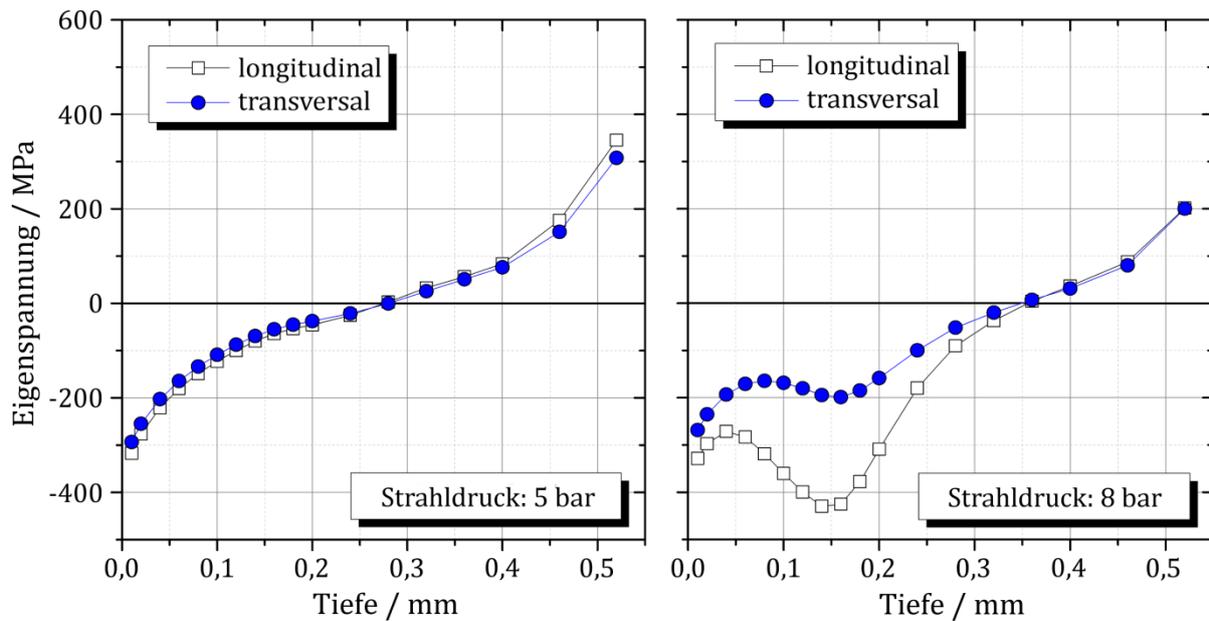


Abb. 5.13: Vergleich der Eigenspannungs-Tiefenverläufe für die beiden kugelgestrahlten Oberflächenzustände des Vitreloy 105 (links: KG_1; rechts: KG_2).

Für die KG_2 Probe lässt sich hingegen eine zweiachsige Spannungsverteilung erkennen. Die Druckeigenspannungen an der Oberfläche sind vergleichbar mit denen des vorangegangenen Zustands, erreichen jedoch erst in einer Tiefe von $\sim 150 \mu\text{m}$ ihren Maximalwert, wobei der Effekt in longitudinaler Richtung stärker ausgeprägt ist. Durch den erhöhten Strahldruck von 8 bar wird auch eine größere Einflusstiefe erzielt. Diese beträgt für den KG_2 Zustand etwa $350 \mu\text{m}$. Die unterschiedlichen Eigenspannungsverläufe beider kugelgestrahlter Zustände sind auf komplexe Scherbandbildungsprozesse zurückzuführen. Insbesondere beim höheren Strahldruck bilden sich im Zuge der massiven plastischen Verformung multiple Scherbänder in den oberflächennahen Bereichen aus. Die damit einhergehende Materialentfestigung beeinflusst die eingebrachten Druckeigenspannungen und verschiebt deren Maximum weiter ins Materialinnere.

6. Ergebnisse und Diskussion

Nachdem die ausführliche Charakterisierung des Versuchswerkstoffes Vitreloy 105 sowie der unterschiedlichen thermisch und mechanisch vorbehandelten Materialzustände abgeschlossen ist, folgt nun die systematische Darstellung der Ergebnisse aus den mechanischen Prüfverfahren. Neben dem Vergleich der Materialeigenschaften kommt insbesondere der Untersuchung der relevanten Schädigungsmechanismen mittels elektrochemischer, resistometrischer und mikroskopischer Messverfahren eine große Bedeutung zu. Die nachfolgenden Kapitel sind nach der Art der Versuchsführung und den entsprechenden Beanspruchungsmodi unterteilt.

6.1. Quasistatisches Verformungsverhalten

6.1.1. Verhalten an Luft und im elektrochemisch inerten Medium

Im Vorfeld der umfangreichen Materialtests an den verschiedenen Probenzuständen und unter wechselnden Beanspruchungsarten musste zunächst eine Vorcharakterisierung des unbehandelten Versuchswerkstoffes Vitreloy 105 an Luft erfolgen. Dazu wurden quasistatische Dreipunktbiegeversuche durchgeführt, in welchen die erreichbaren elastischen und elastisch-plastischen Dehnungen sowie der Elastizitätsmodul und die resultierenden Festigkeiten erfasst wurden.

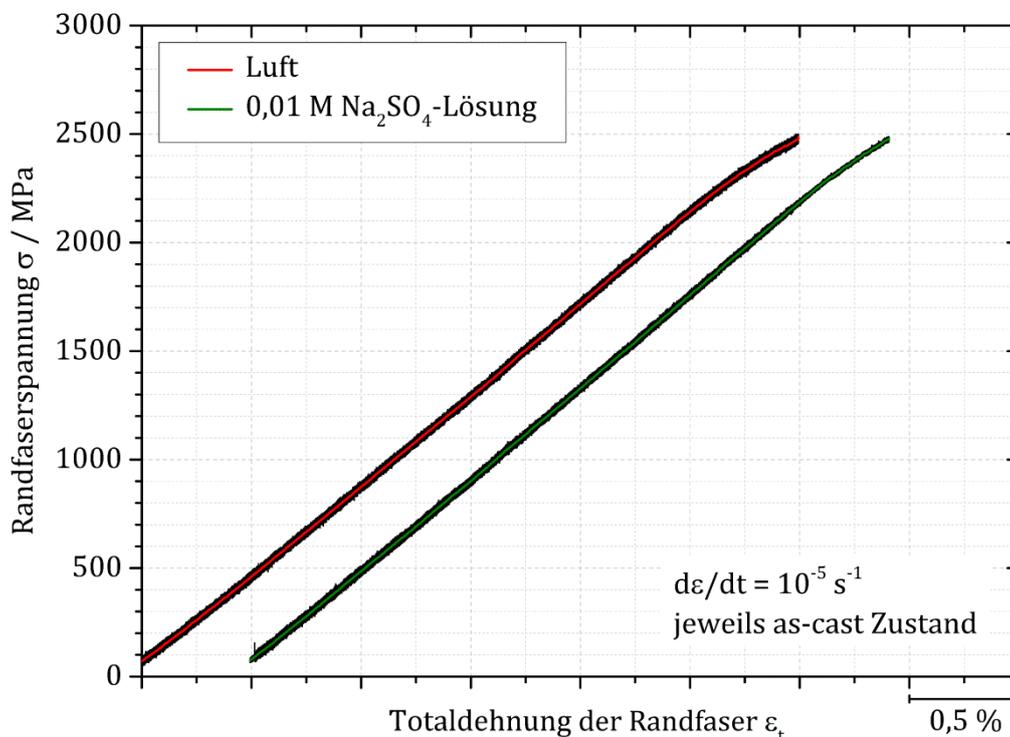


Abb. 6.1: Spannungs-Dehnungskurven für den unbehandelten Referenzzustand getestet unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft und in elektrochemisch inerten 0,01 M Na₂SO₄-Lösung mit einer Dehnrates von 10^{-5} s^{-1} . Die schwarzen Punkte repräsentieren den Messdatenschrieb und die approximierten Trendlinien sind farbig dargestellt.

Eine repräsentative Spannungs-Dehnungskurve für den unbehandelten Referenzzustand bei einer Dehnrates von 10^{-5} s^{-1} ist in Abb. 6.1 dargestellt (s. rote Kurve). Zudem sind die resultierenden mechanischen Eigenschaften als Mittelwerte aus jeweils drei Vergleichsversuchen in Tab. 6.1 angegeben. Die Tabelle zeigt auch, dass eine Variation der Dehnrates auf einen Wert von 10^{-4} s^{-1} keinen signifikanten Einfluss auf das mechanische Werkstoffverhalten hatte, weshalb nachfolgend alle Versuche aus Gründen der Zeitersparnis mit dieser höheren Dehnrates durchgeführt wurden. Des Weiteren wurde eine Testreihe quasistatischer Versuche im elektrochemisch inerten Umgebungsmedium 0,01 M Na_2SO_4 absolviert. Die untersuchten Proben zeigten keine Unterschiede im Spannungs-Dehnungsverlauf sowie bei den erreichbaren Dehnungen und Festigkeiten im Vergleich zu denen, welche an Luft getestet wurden. Eine repräsentative Kurve der Dreipunktbiegeprüfung im genannten Umgebungsmedium ist ebenfalls in Abb. 6.1 abgebildet (s. grüne Kurve). Ein Einfluss des chloridfreien Elektrolyten auf die mechanischen Eigenschaften des Versuchswerkstoffes kann demnach ausgeschlossen werden. Die an Luft ermittelten Kennwerte aus Tab. 6.1 dienen nachfolgend als Referenz bei der Untersuchung der unterschiedlichen Einflussfaktoren auf das Verformungs- und Schädigungsverhalten des Vitreloy 105.

Tab. 6.1: Mechanische Eigenschaften des Vitreloy 105 (as-cast) unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft und variierender Dehnrates. Die Werte resultieren aus jeweils drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. E beschreibt den Elastizitätsmodul, $R_{p0,01}$ die 0,01%-Dehngrenze, σ_b die Biegefestigkeit, $\epsilon_{t,b}$ die Totaldehnung der Randfaser und $\epsilon_{p,b}$ die Bruchdehnung in der Randfaser.

	E / GPa	$R_{p0,01}$ / MPa	σ_b / MPa	$\epsilon_{t,b}$ / %	$\epsilon_{p,b}$ / %
As-cast (an Luft) $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$87,3 \pm 1,4$	2238 ± 85	2480 ± 81	$2,98 \pm 0,14$	$0,10 \pm 0,03$
As-cast (an Luft) $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$86,8 \pm 2,4$	2193 ± 75	2454 ± 106	$2,93 \pm 0,28$	$0,11 \pm 0,08$

6.1.2. Einfluss der Tieftemperaturbehandlungen

Die Anwendung der drei unterschiedlichen Tiefkühlbehandlungen stellt eine kostengünstige und schnelle Möglichkeit zur Modifikation des mechanischen Materialverhaltens des Vitreloy 105 dar. Die Ergebnisse der quasistatischen Biegeversuche an den kryogen vorbehandelten Zuständen sind in Abb. 6.2 gezeigt. Jede Kurve entspricht hierbei einer repräsentativen, getesteten Probe. Die arithmetischen Mittelwerte inkl. Standardabweichungen der mechanischen Eigenschaften aus den jeweiligen Versuchsreihen sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Die Kurvenverläufe zeigen eine deutliche Erhöhung des elastisch-plastischen Verformungsanteils aller thermisch vorbehandelten Proben.

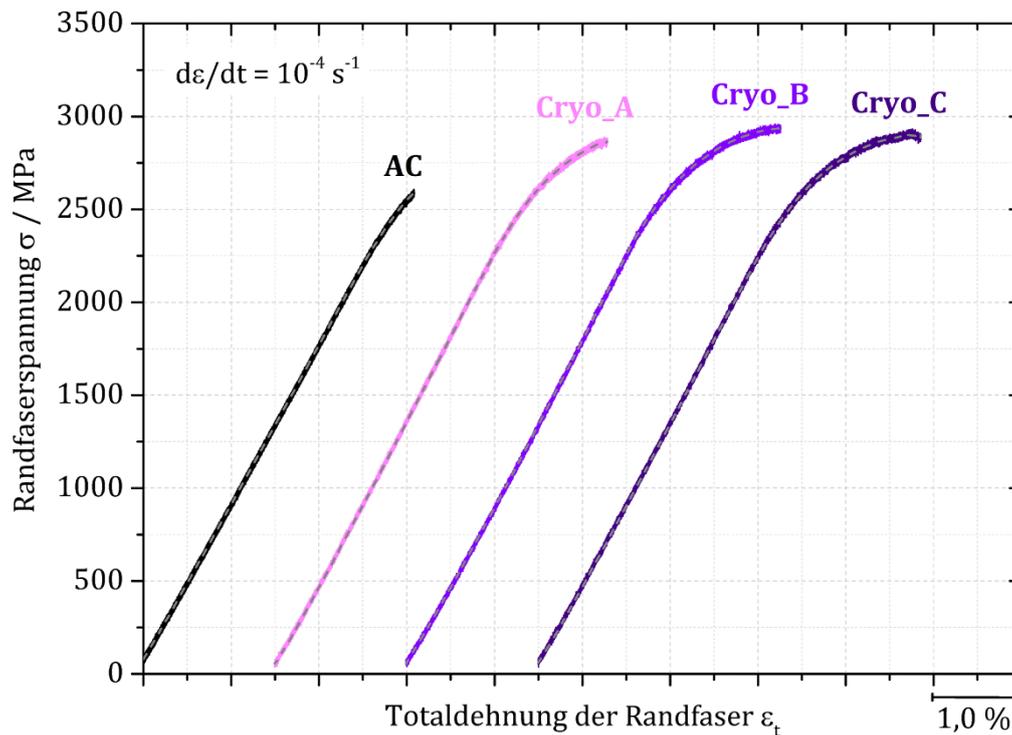


Abb. 6.2: Quasistatische Verformungskurven der zyklisch-kryogen vorbehandelten Materialzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Die Prüfung erfolgte in weggeregelter Dreipunktbiegung bei einer Dehnrade von 10^{-4} s^{-1} . Die approximierten Trendkurven sind jeweils als graue Strichlinien dargestellt.

Die Ergebnisse weisen einen leichten Anstieg des Elastizitätsmoduls mit zunehmender Intensität und Dauer der zyklischen Tiefkühlbehandlung auf. Dies deutet auf eine entsprechende Zunahme der Materialsteifigkeit hin. Auch die übrigen Eigenschaften zeigen im Wesentlichen diese Tendenz. Demnach kann für den Zustand Cryo_C eine Steigerung von $R_{p0,01}$ um etwa 5%, von σ_b um etwa 12% und $\epsilon_{p,b}$ um mehr als das Fünffache verzeichnet werden. Des Weiteren ist ein Anstieg der mittleren Standardabweichungen, insbesondere bei den erreichten plastischen Dehnungsanteilen, festzustellen, was jedoch aufgrund der limitierten Zahl an Proben nicht zu stark bewertet werden sollte.

Tab. 6.2: Mechanische Eigenschaften der kryogen vorbehandelten Probenzustände des Vitreloy 105 unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft bei einer Dehnrade von 10^{-4} s^{-1} . Die Werte resultieren aus jeweils drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Als Referenz dient der unbehandelte AC Zustand.

	E / GPa	$R_{p0,01}$ / MPa	σ_b / MPa	$\epsilon_{t,b}$ / %	$\epsilon_{p,b}$ / %
AC	$86,8 \pm 2,4$	2193 ± 75	2454 ± 106	$2,93 \pm 0,28$	$0,11 \pm 0,08$
Cryo_A	$88,0 \pm 2,6$	2286 ± 8	2677 ± 125	$3,48 \pm 0,24$	$0,45 \pm 0,23$
Cryo_B	$88,4 \pm 1,7$	2290 ± 92	2657 ± 201	$3,53 \pm 0,51$	$0,53 \pm 0,45$
Cryo_C	$90,4 \pm 1,9$	2301 ± 29	2758 ± 125	$3,72 \pm 0,56$	$0,72 \pm 0,66$

6.1.3. Einfluss der Oberflächenmodifikationen

Mithilfe von umformenden und materialabtragenden Verfahren wurden insgesamt acht unterschiedliche Oberflächenzustände generiert, welche sich zum Teil sehr deutlich in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Dies zeigen die quasistatischen Verformungskurven in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 sowie die ermittelten mechanischen Kenngrößen aus Tab. 6.3 bis Tab. 6.6.

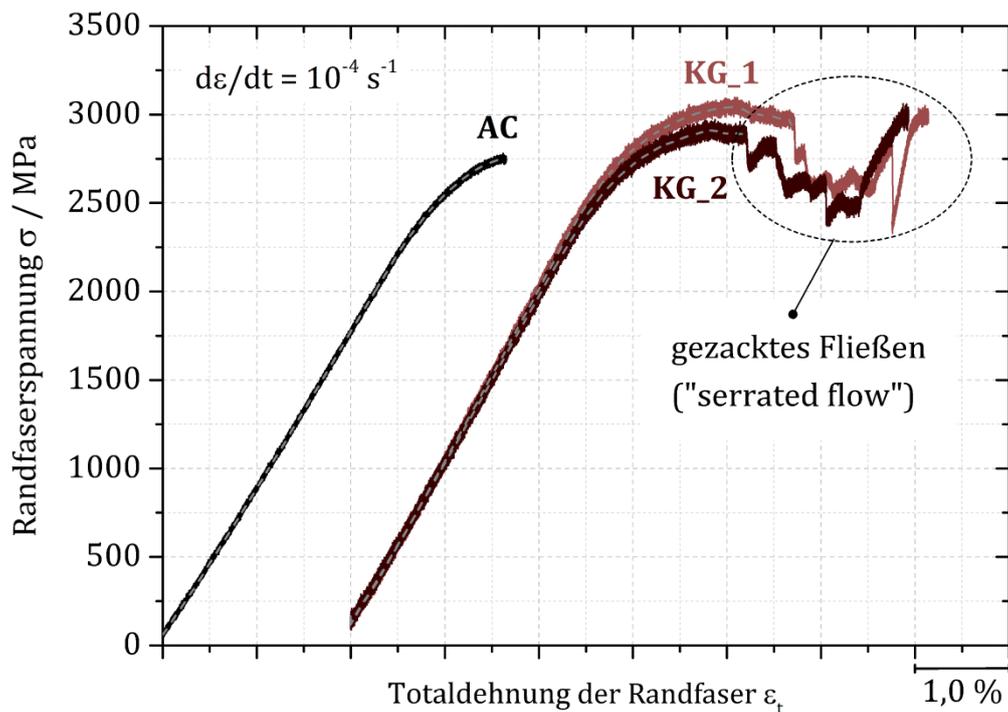


Abb. 6.3: Quasistatische Verformungskurven der mikrogestrahlten Oberflächenzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Die Prüfung erfolgte in weggeregelter Dreipunktbiegung bei einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1} . Die approximierten Trendkurven sind jeweils als graue Strichlinien dargestellt (keine adäquate Trendlinie im Bereich des gezackten Fließens).

Infolge des Mikrostrahlens weisen die Biegeproben eine um das 23-fache erhöhte plastische Dehnung sowie einen leicht gesteigerten Elastizitätsmodul auf. Nach dem Überschreiten der technischen Elastizitätsgrenze $R_{p0,01}$ wird zunächst eine gleichmäßige Verformung beobachtet, bevor die Spannungs-Dehnungskurve im weiteren Versuch plötzlich wiederholt Abfälle der Randfaserspannung zeigt. Gefolgt von einer stetigen Verfestigung ergibt sich ein gezackter Kurvenverlauf, welcher letztendlich in einer maximalen Festigkeitssteigerung von 23,5% für den Zustand KG_2, im Vergleich zu den unbehandelten Referenzproben, resultiert. Beide mikrogestrahlten Zustände verhalten sich ähnlich, lediglich eine leicht erhöhte Streuung der mechanischen Eigenschaftswerte kann für die, mit einem Strahldruck von 8 bar behandelten KG_2 Proben verzeichnet werden.

Tab. 6.3: Mechanische Eigenschaften der mikrogestrahlten Oberflächenzustände des Vitreloy 105 unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft bei einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1} . Die Werte resultieren aus jeweils drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Als Referenz dient der unbehandelte AC Zustand.

	E / GPa	R_{p0,01} / MPa	σ_b / MPa	ε_{t,b} / %	ε_{p,b} / %
AC	86,8 ± 2,4	2193 ± 75	2454 ± 106	2,93 ± 0,28	0,11 ± 0,08
KG_1	94,9 ± 1,3	2315 ± 78	2971 ± 52	5,60 ± 0,50	2,63 ± 0,46
KG_2	92,1 ± 2,2	2234 ± 107	3030 ± 110	5,61 ± 0,48	2,50 ± 0,53

Das Phänomen des gezackten Fließens konnte außer bei den mikrogestrahlten Proben bei keinem weiteren modifizierten Oberflächenzustand beobachtet werden. Wie in der nachfolgenden Abbildung zu sehen, tritt in allen Fällen beim Überschreiten der Dehngrenze eine gleichmäßige elastisch-plastische Verformung auf. Der Vergleich der jeweiligen materialabtragenden Bearbeitungsverfahren untereinander zeigt, dass eine schonende Behandlung, d.h. mit langsameren Schnittgeschwindigkeiten, reduzierten Zustell-tiefen, geringeren Leistungen und Strahlrücken (vgl. Kapitel 3.2), in der Regel zu einer Optimierung des mechanischen Verhaltens führt.

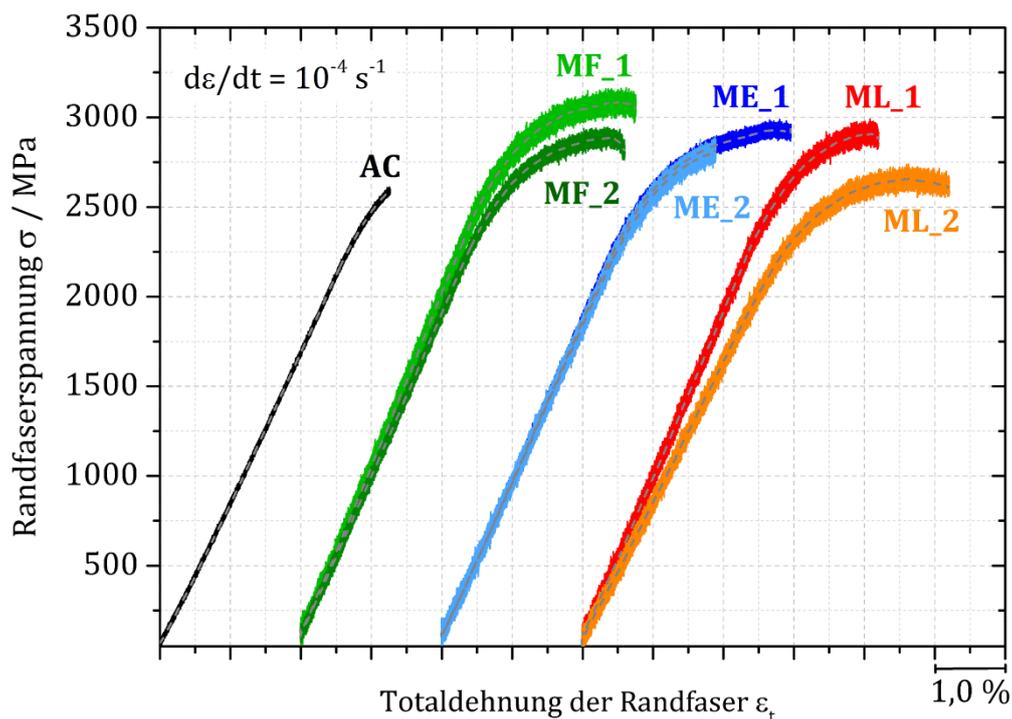


Abb. 6.4: Quasistatische Verformungskurven der mikrogefrästen, -erodierten und -gelaserten Oberflächenzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Die Prüfung erfolgte in weggeregelter Dreipunktbiegung bei einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1} . Die approximierten Trendkurven sind jeweils als graue Strichlinien dargestellt.

Mittels Mikrofräsens konnten zwei Zustände erzeugt werden, die eine deutliche Plastizitäts- und Festigkeitssteigerung gegenüber dem unbehandelten Zustand aufweisen. Für

MF_1 wuchsen demnach σ_b um 22,5% und $\epsilon_{p,b}$ auf mehr als das 12-fache, wobei die Standardabweichungen beim Zustand MF_2 etwas geringer ausfallen. Die Steifigkeiten der Proben liegen in beiden Fällen leicht über der des Ausgangsmaterials und zeigen demnach eine ähnliche Tendenz wie beim mikrogestrahnten Zustand.

Tab. 6.4: Mechanische Eigenschaften der mikrogefrästen Oberflächenzustände des Vitreloy 105 unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft bei einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1} . Die Werte resultieren aus jeweils drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Als Referenz dient der unbehandelte AC Zustand.

	E / GPa	R_{p0,01} / MPa	σ_b / MPa	$\epsilon_{t,b}$ / %	$\epsilon_{p,b}$ / %
AC	86,8 ± 2,4	2193 ± 75	2454 ± 106	2,93 ± 0,28	0,11 ± 0,08
MF_1	94,3 ± 5,2	2249 ± 33	3007 ± 107	4,64 ± 0,34	1,47 ± 0,26
MF_2	92,2 ± 3,3	2222 ± 42	2926 ± 69	4,50 ± 0,15	1,35 ± 0,12

Die Untersuchung der mikroerodierten Proben liefert für den Zustand ME_1 eine Erhöhung der Biegefestigkeit um 19,2% bei einer gleichzeitigen Steigerung der plastischen Dehnung um 14,6%. Auffällig ist, dass der Elastizitätsmodul im Vergleich zu den vorangegangenen Behandlungsmethoden keine wesentliche Änderung erfahren hat. Außerdem unterscheiden sich beide mikroerodierten Zustände signifikant voneinander, insbesondere bei der erzielten Plastizität. Beim Zustand ME_2 tritt demnach ein deutlich früheres Versagen auf als bei den ME_1 Proben. Ein weiteres Alleinstellungsmerkmal dieser Oberflächenmodifikation stellt die kaum vorhandene Streuung der Versuchsergebnisse dar.

Tab. 6.5: Mechanische Eigenschaften der mikroerodierten Oberflächenzustände des Vitreloy 105 unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft bei einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1} . Die Werte resultieren aus jeweils drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Als Referenz dient der unbehandelte AC Zustand.

	E / GPa	R_{p0,01} / MPa	σ_b / MPa	$\epsilon_{t,b}$ / %	$\epsilon_{p,b}$ / %
AC	86,8 ± 2,4	2193 ± 75	2454 ± 106	2,93 ± 0,28	0,11 ± 0,08
ME_1	89,9 ± 1,5	2205 ± 52	2925 ± 44	4,97 ± 0,02	1,72 ± 0,03
ME_2	87,6 ± 2,3	2234 ± 12	2812 ± 23	3,87 ± 0,02	0,68 ± 0,13

Aufgrund der geringen Anzahl an mikrogelasserten Biegeproben vom Typ ML_2 konnte lediglich ein quasistatischer Versuch durchgeführt werden, weshalb die gewonnenen Ergebnisse nur eine Tendenz abbilden. Während die schonendere der beiden Laserbehandlungen zu einer Erhöhung des E-Moduls um 4,8%, einer Steigerung der Biegefestigkeit um 15,9% und einer um fast das 8-fache erhöhten Bruchdehnung führt, tritt für die ML_2 Probe ein Versagen bei niedrigerer Randfaserspannung, aber mehr als der doppelten elastisch-plastischen Verformung, auf. Besonders bemerkenswert ist der starke Abfall des Elastizitätsmoduls, der infolge der leistungsstärkeren Laserbehandlung nur noch 78,6 GPa beträgt und somit sehr deutlich vom Wert des Ausgangsmaterials abweicht.

Tab. 6.6: Mechanische Eigenschaften der mikrogelaserten Oberflächenzustände des Vitreloy 105 unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft bei einer Dehnrates von 10^{-4} s^{-1} . Die Werte für den Zustand ML_1 resultieren aus drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Der Zustand ML_2 konnte nur an einer Probe untersucht werden, eine stochastische Absicherung fehlt demnach. Als Referenz dient der unbehandelte AC Zustand.

	E / GPa	R_{p0,01} / MPa	σ_b / MPa	ε_{t,b} / %	ε_{p,b} / %
AC	86,8 ± 2,4	2193 ± 75	2454 ± 106	2,93 ± 0,28	0,11 ± 0,08
ML_1	91,0 ± 1,2	2213 ± 29	2845 ± 47	4,05 ± 0,29	0,96 ± 0,27
ML_2	78,6	1994	2656	5,20	1,93

6.1.4. Analyse der Deformationsmechanismen mittels REM

Wie in den Kapiteln 2.2.1 bis 2.2.4 ausführlich erläutert, wird das plastische Verformungsverhalten massiver metallischer Gläser durch die Bildung und Ausbreitung von Scherbändern bestimmt. Zur Analyse der unterschiedlichen plastischen Verformungspotentiale der im vorangegangenen Kapitel betrachteten Probenzustände wurden daher REM-Untersuchungen der Seiten- sowie der Bruchflächen aller Biegeproben durchgeführt. Das Schema aus Abb. 6.5 zeigt die Vorgehensweise, mit welcher die nachfolgend dargestellten Größen ermittelt wurden.

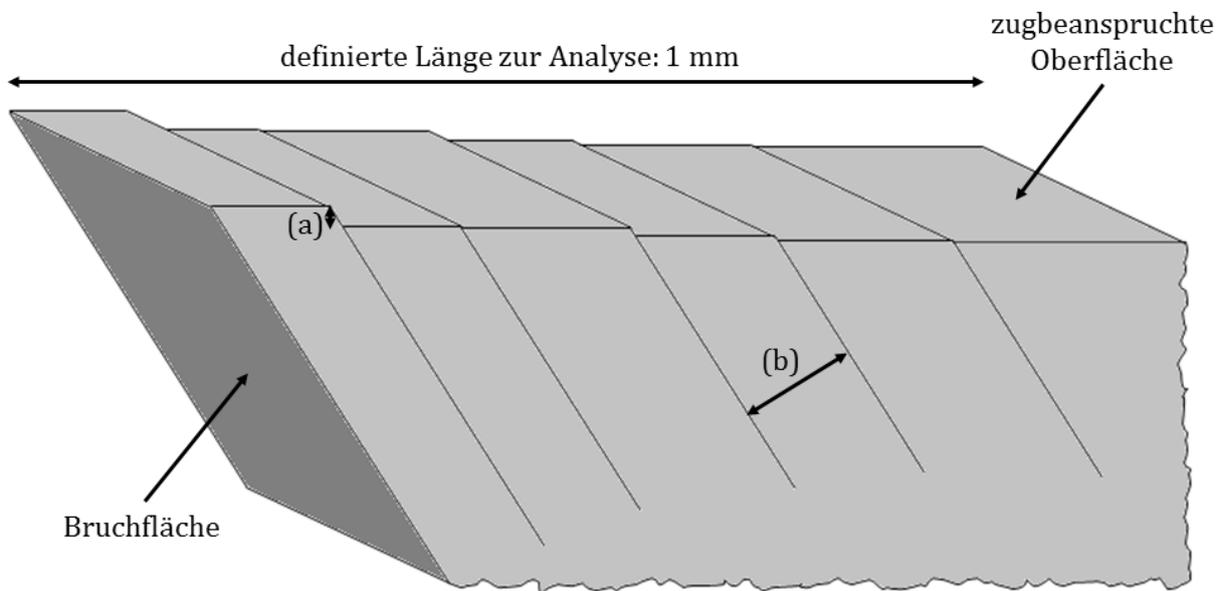


Abb. 6.5: Schematische Darstellung einer versagten Dreipunktbiegeprobe zur Analyse der plastischen Deformation auf der zugbeanspruchten Oberfläche. (a) beschreibt die maximale Höhe der erzeugten Scherstufen und (b) den gemittelten Scherbandabstand.

Auf einer definierten Länge von 1 mm, gemessen von der Bruchfläche, wurden zum einen die maximale Höhe der während der elastisch-plastischen Verformung generierten Scherstufen und die Abstände zwischen den prägnanten Hauptscherbändern ermittelt.

Über die Anzahl der in diesem Bereich detektierten Scherbänder wurde zudem die Scherbanddichte bestimmt.

Am Beispiel einer unbehandelten Referenzprobe des Vitreloy 105 sind in Abb. 6.6 die während eines quasistatischen Biegeversuchs erzeugten Scherbänder zu sehen. Diese verlaufen in Richtung der höchsten Schubspannungen und bilden demnach einen Winkel von etwa 48° bis 53° zur zugbeanspruchten Probenoberfläche. Die Hauptscherbänder (mit weißen Pfeilen markiert) reichen i.d.R. bis zur neutralen Faser des Biegebalkens oder sogar darüber hinaus und bilden an der Probenoberfläche, wie in Abb. 6.6b zu sehen, Scherstufen mit einer Höhe von bis zu $5\ \mu\text{m}$ aus. Da die zugbeanspruchte Oberfläche im Biegeversuch die versagenskritische darstellt, konzentrieren sich die Untersuchungen im Folgenden auf diesen Bereich. Im druckbeanspruchten Probenvolumen tritt zwar ebenfalls eine Scherbandbildung auf, die ist jedoch weniger stark ausgeprägt und deutlich verzweigter. Für den dargestellten AC Referenzzustand ergeben sich nahe der zugbeanspruchten Oberfläche Scherbandstrukturen, welche bis zu $\sim 700\ \mu\text{m}$ in das Material hineinreichen. Die detektierten Hauptscherbänder weisen Abstände von $107\pm 33\ \mu\text{m}$ auf, was eine Scherbanddichte von etwa $10\ \text{mm}^{-1}$ zur Folge hat.

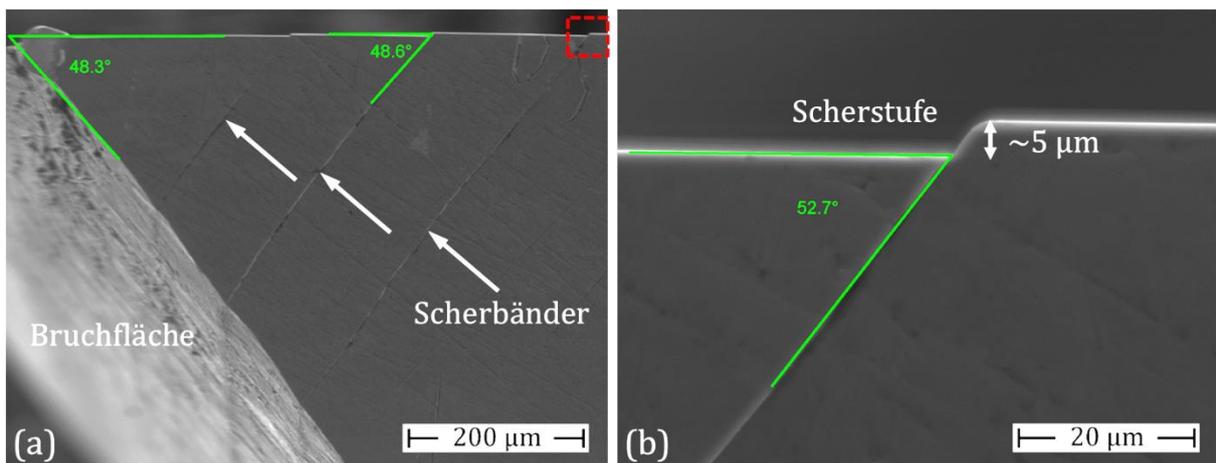


Abb. 6.6: (a) Analyse der Scherbandverteilung auf der Seitenfläche einer AC Probe, die unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft getestet wurde (Hauptscherbänder mit weißen Pfeilen markiert). Der rot gekennzeichnete Bereich auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche ist in (b) noch einmal höher vergrößert dargestellt.

Um den Einfluss einer zyklisch-kryogenen Vorbehandlung auf das elastisch-plastische Verformungsverhalten des Vitreloy 105 anhand der Scherbandverteilung zu analysieren, werden als nächstes die Probenzustände Cryo_A, Cryo_B und Cryo_C betrachtet. Wie in Abb. 6.7 zu sehen zeigen sich zum Teil klare Unterschiede zur AC Probe. Für den Zustand Cryo_A betragen die maximale Scherbandlänge $\sim 750\ \mu\text{m}$, der gemittelte Abstand zwischen den Hauptscherbändern $107\pm 24\ \mu\text{m}$, die resultierende Scherbanddichte $14,4\ \text{mm}^{-1}$ und die maximale Scherstufenhöhe $6\ \mu\text{m}$. Die dargestellte Cryo_B Probe zeigt eine leicht stärker ausgeprägte Scherbandbildung mit Längen bis zu $\sim 1000\ \mu\text{m}$, Abständen von $96\pm 40\ \mu\text{m}$, einer Scherbanddichte von $18,9\ \text{mm}^{-1}$ sowie einer maximalen Höhe der

detektierten Scherstufen von $7,5 \mu\text{m}$. Wie im quasistatischen Biegeversuch bereits gezeigt, weist der Zustand Cryo_C das höchste elastisch-plastische Verformungspotential auf. Die Ergebnisse aus der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung bestätigen dies. Die gemessene Maximallänge der Hauptscherbänder beträgt $\sim 1200 \mu\text{m}$, der Abstand zwischen den Scherbändern $104 \pm 57 \mu\text{m}$, die Scherbanddichte $17,8 \text{mm}^{-1}$ und an der zugbeanspruchten Probenoberfläche bilden sich Scherstufen mit einer Höhe von bis zu $22 \mu\text{m}$ aus. In Korrelation mit den gemessenen Bruchdehnungen lässt die REM-Analyse der Scherbandstrukturen folgende Schlüsse zu. Da sowohl die Scherbandabstände und die damit einhergehenden Scherbanddichten für alle drei tiefkühlbehandelten Materialzustände sehr ähnlich sind, liegt die Ursache für das erhöhte plastische Verformungspotential in erster Linie im Schervermögen innerhalb der Hauptscherbänder. Dieses wirkt sich sowohl auf die maximale Länge der Scherbänder als auch insbesondere auf die Ausbildung der Scherstufen an der Probenoberfläche aus.

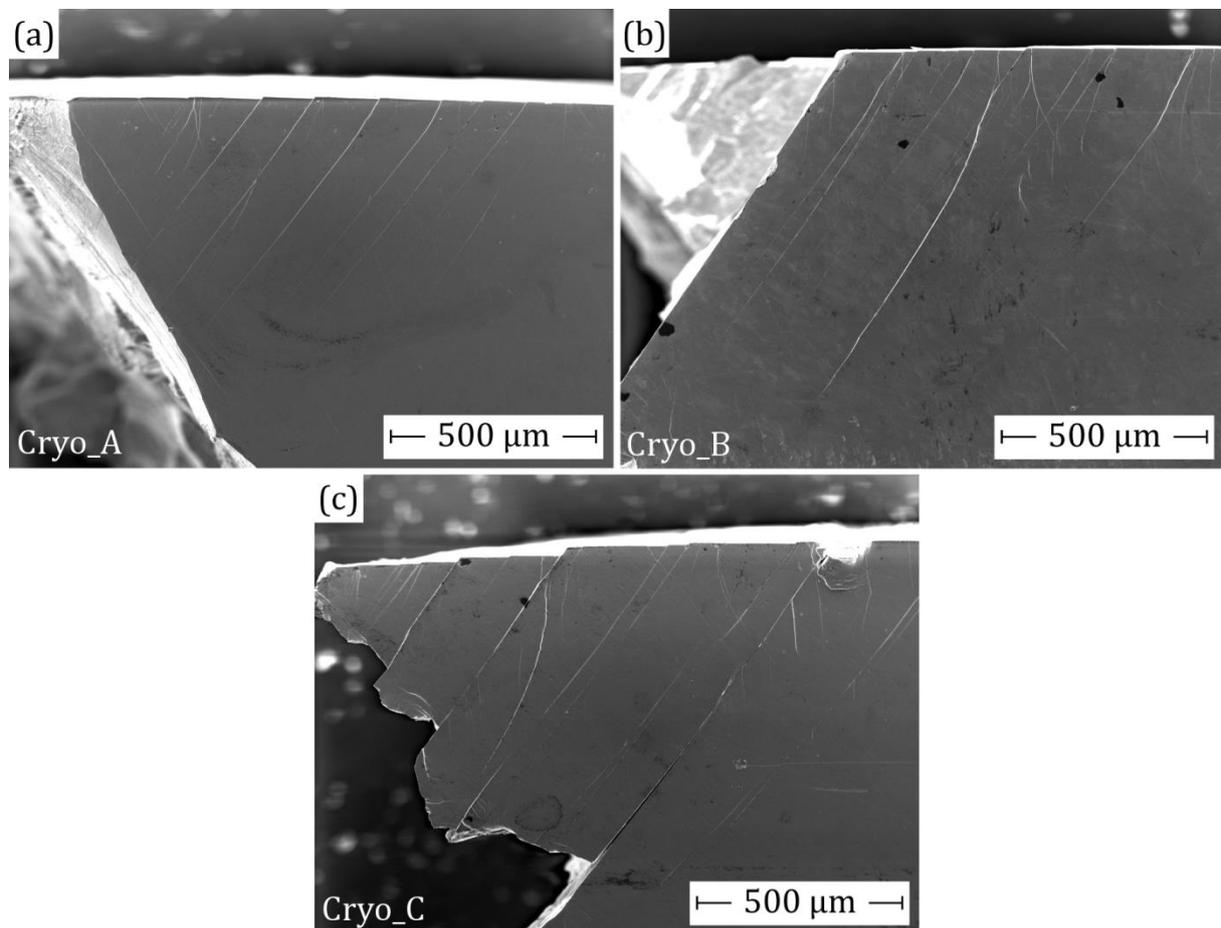


Abb. 6.7: Analyse der Scherbandverteilung auf den Seitenflächen der zyklisch-kryogen vorbehandelten Materialzustände, die unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft getestet wurden. Die plastischen Dehnungen $\varepsilon_{p,b}$ der dargestellten Proben bei Bruch betragen (a) 0,71%, (b) 1,05% und (c) 1,19% (vgl. quasistatische Verformungskurven aus Abb. 6.2).

Die zugrundeliegenden mikrostrukturellen Mechanismen werden an späterer Stelle diskutiert und in Bezug auf die hier vorgestellten Ergebnisse zur Aufstellung einer entspre-

chenden Verformungstheorie herangezogen. Zunächst werden jedoch die oberflächenmodifizierten Proben hinsichtlich der Scherbandausbildung unter quasistatischer Dreipunktbiegebeanspruchung untersucht. Die Aufnahmen aus den REM-Untersuchungen sind nachfolgend in Abb. 6.8 dargestellt und zeigen jeweils eine repräsentative Probe pro Versuchsreihe. Die angegebenen Werte für die Scherbandabstände, -dichten und Scherstufenhöhen sind hingegen die arithmetischen Mittelwerte inkl. Standardabweichungen aus jeweils drei Versuchen, mit Ausnahme des Zustandes ML_2, für welchen nur ein quasistatischer Biegeversuch durchgeführt werden konnte. Für den AC Referenzzustand sowie die drei kryogen vorbehandelten Zustände wurde die Untersuchung ebenfalls an nur einer Probe durchgeführt, weshalb eine stochastische Absicherung an dieser Stelle fehlt und die Ergebnisse dieser Proben lediglich eine Tendenz zum plastischen Verformungspotential liefern. Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse für alle Zustände in Tab. 6.7 zusammengefasst.

Tab. 6.7: Vergleich der unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft ausgebildeten Scherbandstrukturen nahe der zugbeanspruchten Probenoberfläche. Die Werte resultieren für die oberflächenmodifizierten Zustände aus drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Die Zustände AC, Cryo_A, Cryo_B, Cryo_C und ML_2 konnte nur an einer Probe untersucht werden, eine stochastische Absicherung fehlt demnach.

	Scherbandabstand / μm	Scherbanddichte / mm^{-1}	max. Scherstufenhöhe / μm	$\epsilon_{p,b}$ / %
AC	107 ± 33	10,0	5,0	0,11
Cryo_A	107 ± 24	14,4	6,0	0,45
Cryo_B	96 ± 40	18,9	7,5	0,53
Cryo_C	104 ± 57	17,8	22,0	0,72
KG_1	74 ± 40	11,3 ± 0,9	16,0 ± 2,8	2,63
KG_2	69 ± 39	11,6 ± 0,5	10,3 ± 0,9	2,50
MF_1	96 ± 71	12,0 ± 2,4	10,3 ± 5,0	1,47
MF_2	88,6 ± 80	9,0 ± 0,8	13,6 ± 2,6	1,35
ME_1	88,6 ± 68	9,7 ± 1,7	10,0 ± 2,0	1,72
ME_2	141 ± 40	7,0 ± 1,4	2,0 ± 0,8	0,68
ML_1	118 ± 90	8,7 ± 1,7	9,7 ± 1,7	0,96
ML_2	125 ± 48	10,0	n. a.	1,93

Der Vergleich der acht unterschiedlichen Oberflächenzustände liefert weitere Erkenntnisse zur Beurteilung des elastisch-plastischen Verformungsverhaltens des massiven metallischen Glases Vitreloy 105.

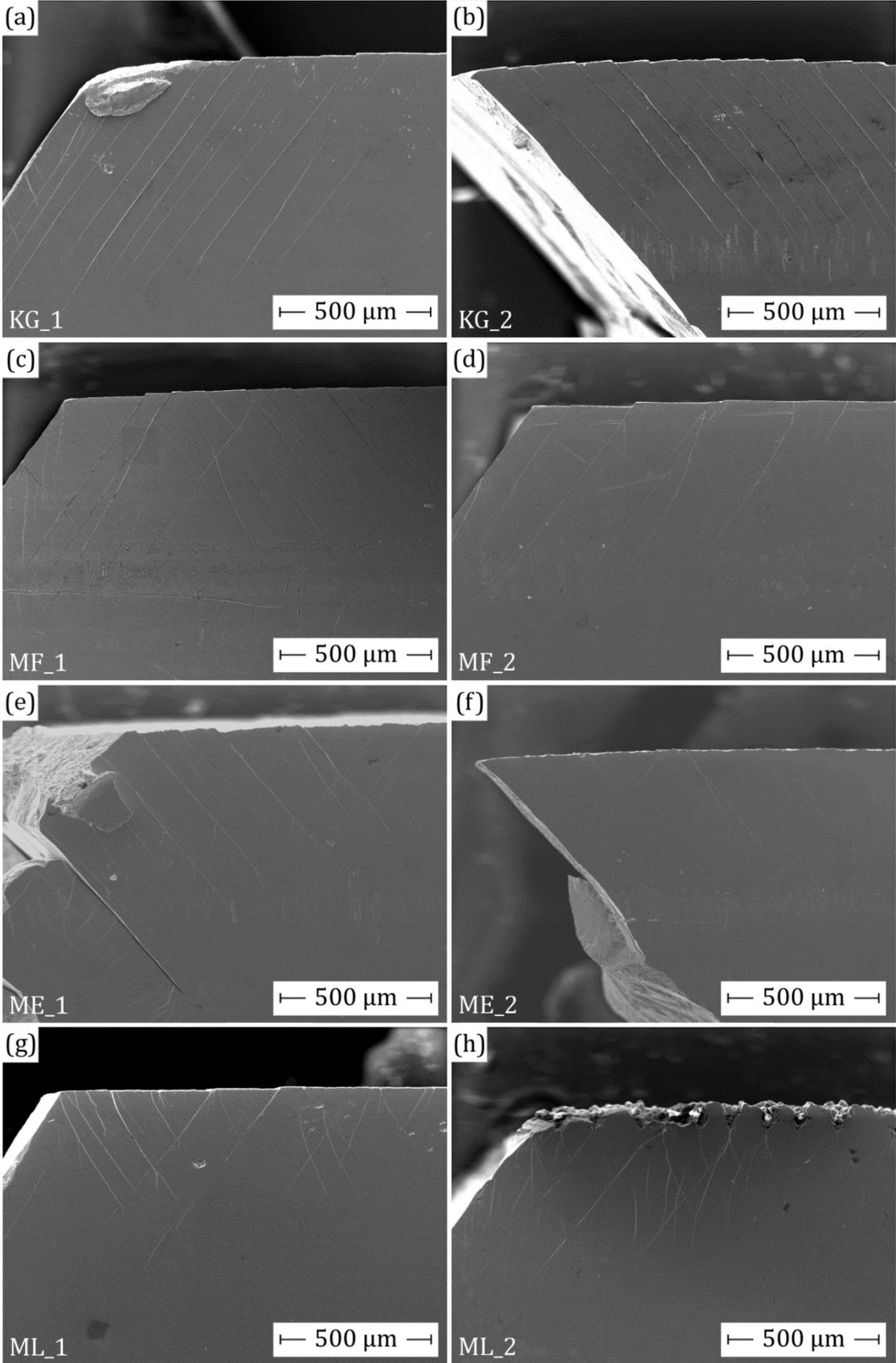


Abb. 6.8: Vergleich der Scherbandstrukturen auf den Seitenflächen der quasistatischen Biegeproben aller oberflächenmodifizierten Zustände.

Eine Kugelstrahlbehandlung führt in beiden Fällen zu vergleichbaren Scherbandabständen und -dichten. Ebenso verhalten sich die ermittelten Bruchdehnungen, welche sich mit 2,63% für KG_1 und 2,50% für KG_2 kaum unterscheiden. Die maximale Scherstufenhöhe ist für die schonendere Bearbeitung mit 16,0 μm jedoch ca. 35% höher. Die beiden mikrogefrästen Zustände weisen etwas größere Scherbandabstände als die kugelgestrahlten Proben auf, die Scherbanddichte ist allerdings nur für die MF_2 Proben mit 9,0 mm^{-1} signifikant geringer. Zu beachten ist, dass trotz der höheren Bruchdehnung beim Zustand MF_1 schwächer ausgeprägte Scherstufen zu beobachten sind. Die Streuung bei der Ermittlung der maximalen Scherstufenhöhe ist für diesen Zustand allerdings auch am größten. Eine Oberflächenmodifikation mittels Mikroerodierens führt zu ähnlichen Ergebnissen wie bei den zuvor erläuterten Zuständen. Auffällig ist für die ME_2 Proben der vergleichsweise große Scherbandabstand, der mit einer geringen Scherbanddichte einhergeht, und die sehr schwache Ausprägung der Scherstufen auf der Oberfläche des Biegebalkens. Mit 2,0 μm sind diese so klein wie bei keinem anderen Zustand. Dies spiegelt auch die im Biegeversuch gemessene Bruchdehnung von 0,68% wider. Deutlich höhere plastische Dehnungsanteile wurden bei beiden laserstrukturierten Probenreihen festgestellt. Die maximale Scherstufenhöhe ist mit 9,7 μm für den Zustand ML_1 nur unwesentlich kleiner als beim Großteil der übrigen Oberflächenmodifikationen. Eine detaillierte Analyse für den Zustand ML_2 war hingegen nicht möglich, da aufgrund der stark veränderten Oberflächentopographie, in Folge der Laserbehandlung, keine Scherstufen detektiert werden konnten (vgl. Abb. 6.8h).

Während für die zyklisch-kryogen vorbehandelten Materialzustände, neben der Scherbanddichte und der Höhe der unter Biegebeanspruchung gebildeten Scherstufen, die Länge der Hauptscherbänder als weiteres Beurteilungskriterium für das elastisch-plastische Verformungspotential diente, wurde für die acht oberflächenmodifizierten Zustände, aufgrund der Vielzahl an Proben, eine andere Analysemethode angewandt. Die Ausbreitungsfähigkeit der Hauptscherbänder wird nachfolgend anhand von Bruchflächenaufnahmen bewertet, da sich die Bereiche der Rissausbreitung unter quasistatischer Dreipunktbiegebeanspruchung klar in zwei Arten einteilen lassen. Wie in Abb. 6.9 dargestellt, findet die Rissinitiierung an der zugbeanspruchten Oberfläche der Biegeprobe statt, welche im oberen Teil des Bildes zu sehen ist. Wie bereits durch die REM-Aufnahmen in der Seitenansicht der unbehandelten und tieftemperaturbehandelten Proben zu erkennen war, verläuft der Riss zunächst entlang eines Hauptscherbandes unter dem Winkel der höchsten Schubspannungen in das Material hinein, bis ein kritischer Probenquerschnitt erreicht wird und plötzliches Versagen eintritt. Der Bruchflächenbereich mit Rissfortschritt entlang eines Hauptscherbandes ist durch eine typische glatte Venenstruktur gekennzeichnet. Diese entsteht durch eine hohe frei werdende Wärmeenergie, die zu einem kurzzeitigen Aufschmelzen und unmittelbarem Wiedererstarren des Materials führt.

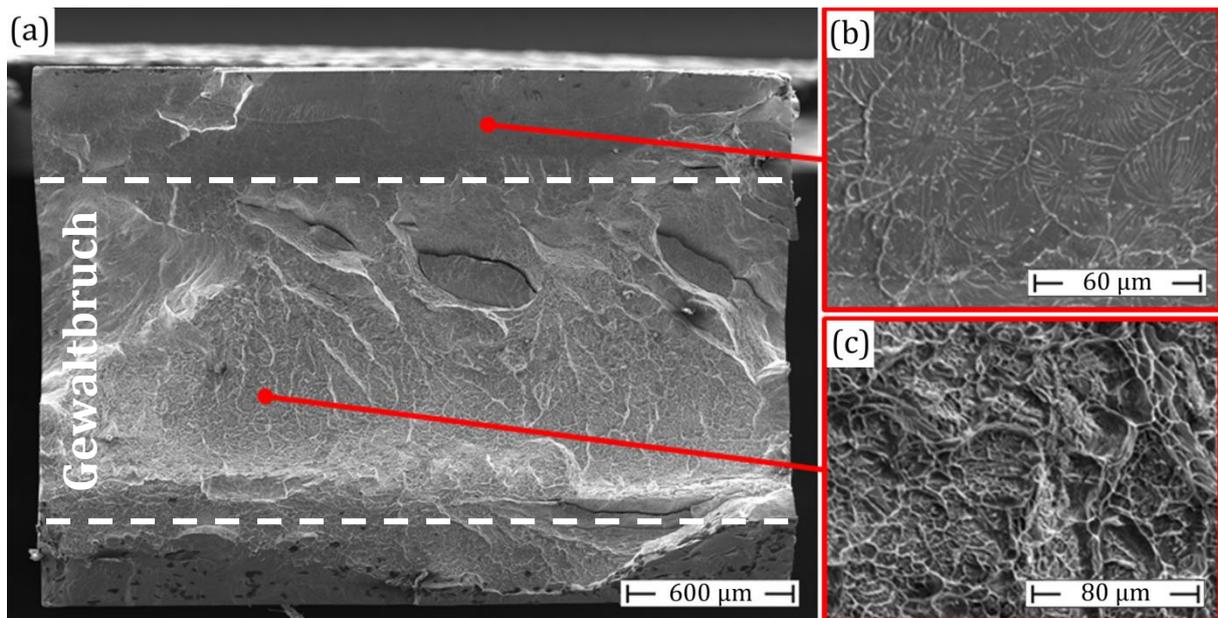


Abb. 6.9: Fraktographische Analyse der quasistatisch getesteten Biegeproben am Beispiel des AC Referenzzustands. (a) Übersicht der gesamten Bruchfläche, (b) Rissinitierung und -ausbreitung an Scherbändern im zugbeanspruchten Materialvolumen (glatte Venenstruktur) und (c) Gewaltbruchanteil im mittleren Bereich der Bruchfläche.

Der Restbruchanteil der Bruchfläche zeigt im Gegensatz dazu eine für metallische Gläser charakteristische Wabenform. Da sich beide Bereiche sehr gut gegeneinander abzeichnen, stellt die Ermittlung der Restbruchanteile an der Gesamtbruchfläche kein Problem dar. Für die Beurteilung des elastisch-plastischen Verformungsverhaltens der unterschiedlichen Oberflächenzustände ist demnach zu beachten, dass eine geringe Bruchdehnung erwartungsgemäß mit einer großen Restbruchfläche einhergehen sollte. Da sich die Bruchflächen der verschiedenen Proben lediglich in ihren Anteilen an Venen- und Wabenstrukturen unterscheiden, wurde an dieser Stelle auf eine Darstellung der Bruchflächen verzichtet und stattdessen nachfolgend die Restbruchanteile zum Vergleich angegeben (vgl. Tab. 6.8). Somit zeigen alle untersuchten Oberflächenzustände eine gute Korrelation zwischen der im Biegeversuch ermittelten Bruchdehnung und den im Rasterelektronenmikroskop detektierten Restbruchflächenanteilen.

Tab. 6.8: Vergleich der unter quasistatischer Dreipunktbiegung an Luft ausgebildeten Restbruchanteile der Bruchfläche und der jeweils erreichten Bruchdehnungen. Die Werte resultieren aus drei Vergleichsversuchen und sind als arithmetische Mittel inkl. Standardabweichungen gegeben. Der Zustand ML_2 konnte nur an einer Probe untersucht werden, eine stochastische Absicherung fehlt demnach.

	Restbruchanteil der Bruchfläche / %	Bruchdehnung $\epsilon_{p,b}$ / %
KG_1	11,9 ± 8,5	2,63
KG_2	16,0 ± 3,5	2,50
MF_1	18,4 ± 6,9	1,47
MF_2	29,5 ± 3,8	1,35
ME_1	24,2 ± 5,7	1,72
ME_2	33,5 ± 17,1	0,68
ML_1	25,6 ± 5,9	0,96
ML_2	15,0	1,93

6.1.5. In situ Detektion der plastischen Verformung im chloridfreien Medium

Massive metallische Gläser auf Zr-Basis weisen ein sehr gutes Passivierungsverhalten auf, welches zur Bildung einer wenige Nanometer dicken Oxidschicht auf der Probenoberfläche führt und somit das elektrochemische Verhalten in Elektrolytlösungen maßgeblich beeinflusst. Die Schicht besteht im Wesentlichen aus Zirkoniumoxid [150, 151] und zeigt ein für Oxide charakteristisches sprödes Versagensverhalten unter mechanischer Beanspruchung. Dieses Phänomen soll in den nachfolgend vorgestellten Untersuchungen ausgenutzt werden, um das eintretende Versagen der Biegeproben im quasistatischen Versuch möglichst früh detektieren zu können [183]. Wie im vorangegangenen Kapitel 6.1.4 bereits ausführlich dargestellt wurde, sind die elastisch-plastischen Verformungsprozesse metallischer Gläser an die Bildung und Ausbreitung von Scherbändern gebunden. Unter quasistatischer Dreipunktbiegebeanspruchung bilden sich dabei Scherstufen mit einer Höhe von mehreren Mikrometern aus, welche ein Aufbrechen der deutlich dünneren Passivschicht auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche zur Folge haben. In einem chloridfreien und damit elektrochemisch inerten Medium, wie der 0,01 M Na₂SO₄-Lösung in der vorgestellten Versuchsreihe, resultieren diese Schädigungen und das dadurch freigelegte, blanke Probenmaterial in kleinsten Änderungen des freien Oberflächenpotentials (OCP vs. SCE), welches mit Hilfe der elektrochemischen Zelle in situ aufgezeichnet werden kann. Zur besseren Detektion wird die Versuchsgeschwindigkeit im flüssigen Medium um den Faktor 1/10 reduziert, wonach die Dehnrates in diesem Fall 10⁻⁵ s⁻¹ beträgt. Der Einfluss einer derartigen Änderung der Dehnrates sowie der Versuchsführung im elektrochemisch inerten Medium auf das mechanische Verhalten des Vitreloy 105 wurde zuvor analysiert und kann, wie in Abb. 6.1 und Tab. 6.1 zu sehen ist, vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse eines quasistatischen Biegeversuchs in 0,01 M Na_2SO_4 -Lösung, bei gleichzeitiger Aufzeichnung des freien Oberflächenpotentials, sind in Abb. 6.10 dargestellt. Das Diagramm zeigt die Randfaserspannung über der Totaldehnung als schwarze Kurve und zusätzlich das gemessene freie Oberflächenpotential über der Totaldehnung als blaue Kurve. Vor Versuchsbeginn wird die Probe zunächst für etwa eine Stunde im Elektrolyten „ruhen“ gelassen, bis sich ein konstanter Wert für OCP eingestellt hat. Dieser Wert ist stark abhängig von der Oberflächengüte und dem Abstand zwischen der Haber-Lugging-Kapillare und der Probe. Sobald die Biegelast aufgebracht wird, beginnt das freie Oberflächenpotential spontan zu sinken. Hierbei ist zu beachten, dass das Signal mit einem negativen Vorzeichen aufgezeichnet wird und ein Abfall der blauen Kurve somit als ein betragsmäßiger Anstieg des OCP-Signals verstanden werden muss. Das detektierte Signal fällt kontinuierlich als Folge der permanenten Aufweitung der zugbeanspruchten Probenoberfläche und der resultierenden Dünnung der Passivschicht. Der Endpunkt des rein elastischen Verformungsbereichs ist durch einen ersten schlagartigen Abfall des OCP-Signals gekennzeichnet, was als unmittelbare Folge der ersten gebildeten Scherstufe und der damit verbundenen ersten Schädigung der Passivschicht zu betrachten ist.

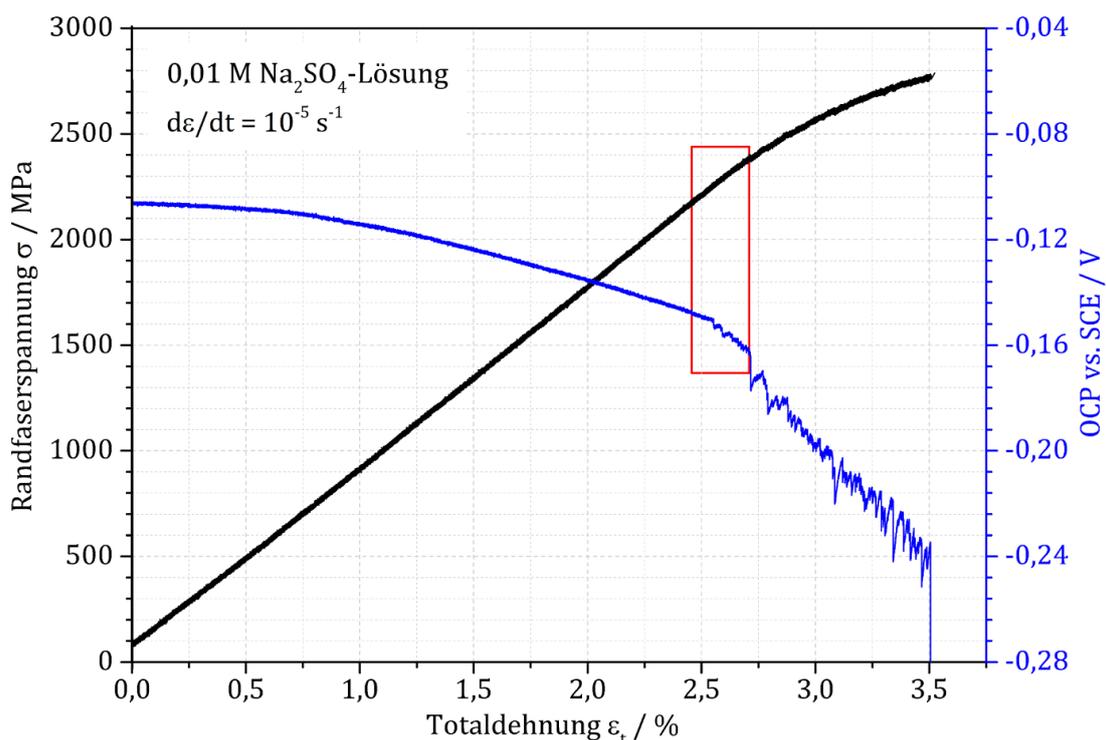


Abb. 6.10: Quasistatische Verformungskurve des Vitreloy 105 getestet unter Dreipunktbiegebeanspruchung in elektrochemisch inerte 0,01 M Na_2SO_4 -Lösung. Die Randfaserspannung (schwarze Kurve) ist in Korrelation mit dem freien Korrosionspotential (OCP, blaue Kurve) auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche dargestellt.

In Abb. 6.11 ist die entsprechende Stelle noch einmal vergrößert dargestellt. Die Totaldehnung ϵ_t beträgt bei dieser ersten signifikanten Änderung des freien Oberflächenpo-

tentials 2,55% und der Wert der Randfaserspannung σ ist 2255 MPa. Sie wird im Diagramm als Streckgrenze R_e^* bezeichnet. R_e beschreibt hingegen die Spannung, die an dem Punkt vorliegt, an welchem die lineare Näherungskurve des rein elastischen Verformungsbereichs (rote Gerade) und die Trendlinie der Spannungs-Dehnungskurve (grün dargestellt) zu divergieren beginnen. Im Vergleich zur konventionell ermittelten Streckgrenze R_e , welche den Endpunkt des linear-elastischen Verformungsbereichs beschreibt, weicht R_e^* nur um 0,88% ab. Die Methode zeigt, dass durch den Einsatz des elektrochemischen Messverfahrens der Zeitpunkt der ersten Schädigungsereignisse sehr genau bestimmt werden kann, noch bevor eine signifikante Änderung in der mechanischen Verformungskurve festzustellen ist. Im weiteren Kurvenverlauf sind kontinuierlich Sprünge im freien Oberflächenpotential zu verzeichnen, die auf eine fortschreitende Neubildung von Scherstufen während des plastischen Verformungsprozesses zurückzuführen sind. Die Tatsache, dass jeder Abfall im OCP-Signal von einem sofortigen Wiederanstieg bis zum nächsten Sprung begleitet wird, zeigt das ausgezeichnete Repassivierungsvermögen des Versuchswerkstoffes. Mit fortschreitender Versuchsdauer nehmen die Sprünge in ihrer Größe deutlich zu, bis letztendlich das Probenversagen und ein finaler schlagartiger Abfall des freien Oberflächenpotentials eintreten.

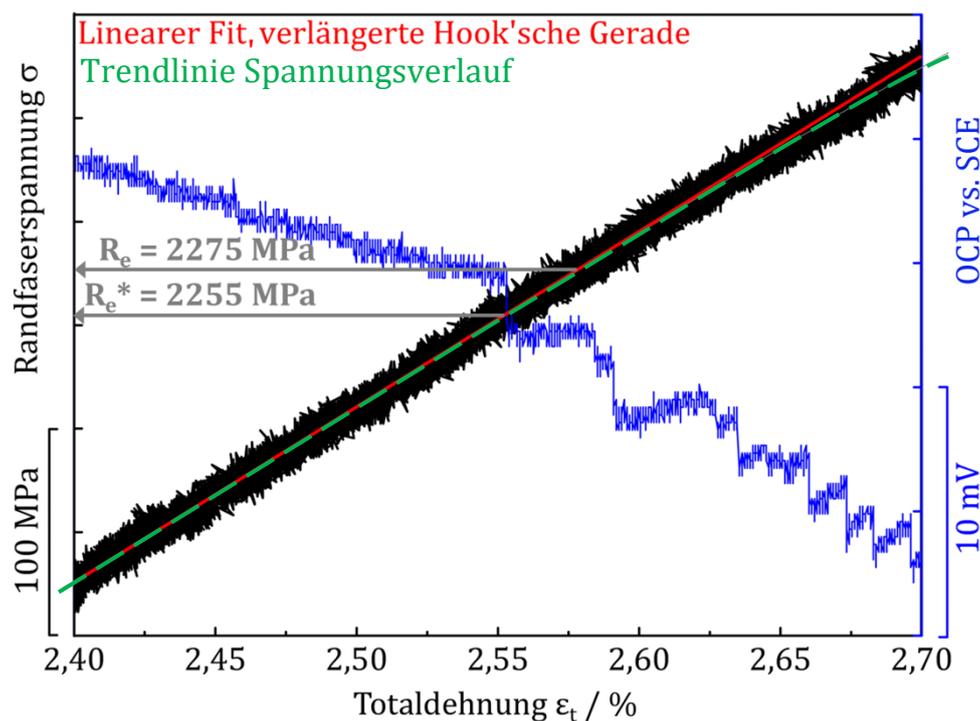


Abb. 6.11: Detaillierte Ansicht der Beanspruchung und des elektrochemischen Signals bei einsetzender plastischer Verformung (gemäß dem rot markierten Bereich aus Abb. 6.10).

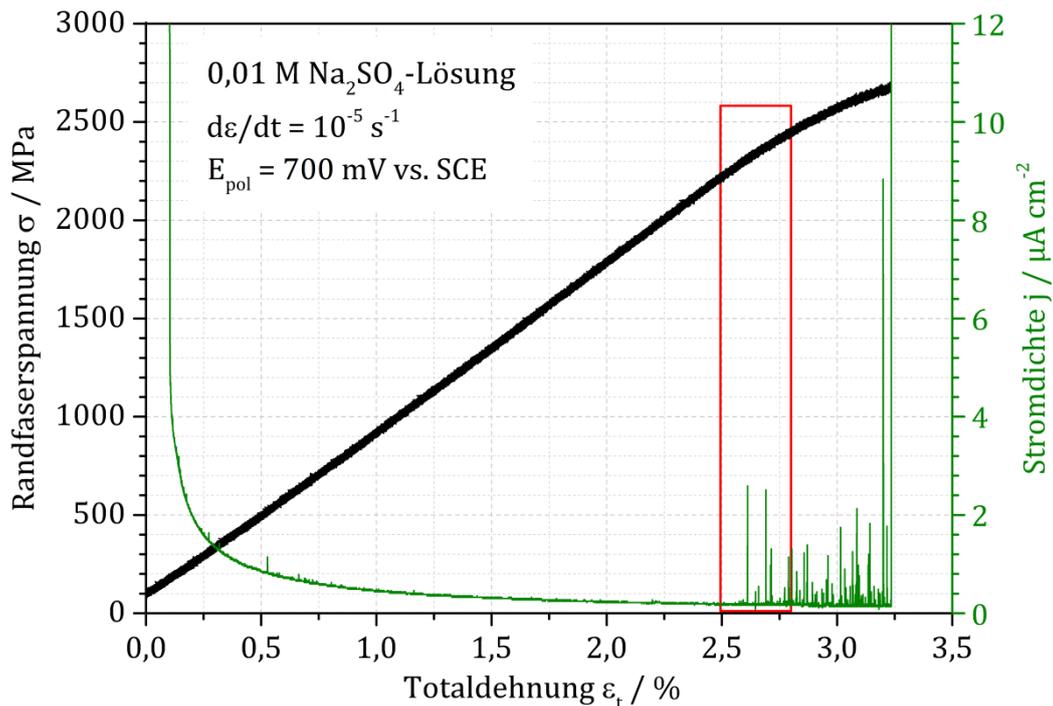


Abb. 6.12: Quasistatische Verformungskurve des Vitreloy 105 getestet unter Dreipunktbiegebeanspruchung in elektrochemisch inerte 0,01 M Na_2SO_4 -Lösung und anodischer Polarisation bei $E_{\text{pol}} = 700 \text{ mV vs. SCE}$. Die Randfaserspannung (schwarze Kurve) ist in Korrelation mit der gemessenen Stromdichte (grüne Kurve) dargestellt.

Um das (Re-)Passivierungsvermögen des Vitreloy 105 bei der Detektion der frühen Schädigungsmechanismen noch besser ausnutzen zu können, wurde eine alternative Untersuchungsmethode angewandt. Durch Anlegen eines anodischen Potentials von 700 mV vs. SCE konnten die Biegeproben in einer zweiten Versuchsreihe durchgehend polarisiert werden, wodurch die Bildung der Passivschicht zusätzlich begünstigt wird. Wie in Abb. 6.12 zu sehen, dient als charakteristische elektrochemische Antwort bei dieser Art der Versuchsführung die elektrische Stromdichte. Wie auch bei der zuvor erläuterten Messmethode mittels OCP ruht die Biegeprobe vor Versuchsstart so lange in der elektrochemischen Zelle, bis sich ein konstantes freies Oberflächenpotential eingestellt hat. Erst dann wird das anodische Potential aktiviert und die mechanische Beanspruchung mit einer Dehnrates von 10^{-5} s^{-1} aufgebracht. Das angelegte Potential stabilisiert die bereits vorliegende natürliche Passivschicht, wodurch die detektierte Stromdichte sehr schnell deutlich unter $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ sinkt. Die grüne Kurve in Abb. 6.12, welche den Verlauf der Stromdichte über der Totaldehnung beschreibt, zeigt zu Beginn eine annähernd exponentielle Form, typisch für die Ausbildung einer als Barriere fungierenden Passivschicht bei Zr-basierten BMG unter anodischer Polarisation [149, 184]. Sobald jedoch beim Überschreiten der Streckgrenze die ersten plastischen Verformungsprozesse stattfinden, sind scharfe Anstiege in der elektrochemischen Signalantwort zu verzeichnen. Der vergrößerte Ausschnitt der entsprechenden Stelle des Diagramms ist in Abb. 6.13 zu sehen. Da das angelegte anodische Potential die Repassivierung zusätzlich unterstützt,

sind die Peaks sehr schmal und demnach hervorragend zu detektieren. Die Ermittlung der Streckgrenze erfolgt analog zur vorangegangenen Versuchsführungsart und zeigt eine sehr geringe Abweichung von R_{e^*} zu R_e von 0,86%. Die frühesten Schädigungsmechanismen lassen sich mit Hilfe der anodischen Polarisation und der Aufzeichnung der Stromdichtekurve somit ebenfalls ein wenig früher erfassen, als konventionell aus der Spannungs-Dehnungskurve.

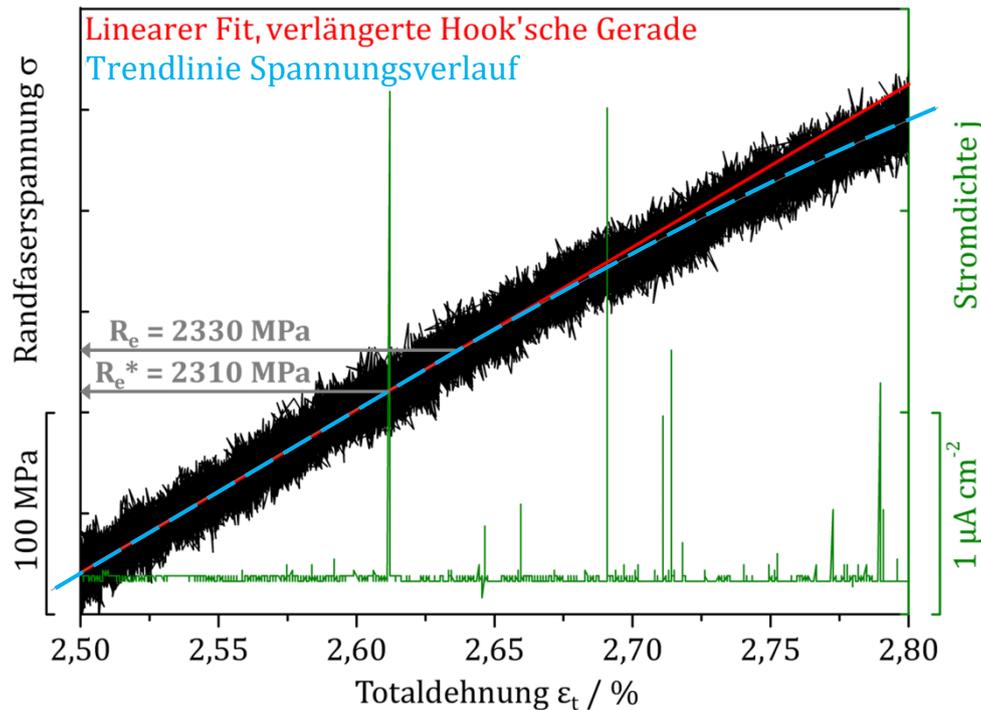


Abb. 6.13: Detaillierte Ansicht der Beanspruchung und des elektrochemischen Signals bei einsetzender plastischer Verformung (gemäß dem rot markierten Bereich aus Abb. 6.12). Die Betrachtung beider Signale ermöglicht eine differenzierte Bestimmung der Streckgrenze des Materials und bietet demnach eine alternative Methode zur in situ OCP-Messung.

6.2. Versagensverhalten unter schlagartiger Beanspruchung

Um einen Vergleich zum quasistatischen Versagensverhalten zu erhalten und einen möglichen Einfluss sehr hoher Verformungsgeschwindigkeiten auf die relevanten Schädigungsmechanismen zu analysieren, wurden instrumentierte Schlagversuche an einer Vielzahl an Material- und Oberflächenzuständen des Vitreloy 105 durchgeführt.

6.2.1. Vergleich der Schlagfähigkeiten aller Probenzustände

Als wesentliche mechanische Kenngröße aus dem Schlagversuch wurde die Schlagfähigkeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Form eines Balkendiagramms in Abb. 6.14 gezeigt. Für die beiden tieftemperaturbehandelten Zustände Cryo_B und Cryo_C ist eine Steigerung der Schlagfähigkeit um 67% bzw. 84% gegenüber dem AC Referenzzustand zu verzeichnen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese drei Zustände gleichzeitig auch

die höchsten Streuungen zeigen, wie an den dargestellten Fehlerbalken zu erkennen ist. Die beiden mikrogestrahlten Probenchargen weisen ebenfalls eine gesteigerte Schlagzähigkeit auf, allerdings mit sehr geringen Streuungen, was sowohl auf eine reproduzierbare Versuchsführung als auch ein gleichbleibendes Schädigungsverhalten schließen lässt. Die ermittelten Schlagzähigkeiten liegen für KG_1 um 46% und für KG_2 um 58% über den Werten des unbehandelten Zustands. Im Falle der mikrogefrästen Proben zeigt sich ein unterschiedliches Verformungsverhalten. Während die schonende Bearbeitung bei MF_1 zu einer deutlichen Erhöhung der Schlagzähigkeit um 78% führt, wird für MF_2 ein dem AC Zustand vergleichbarer Wert von $10,63 \text{ Jcm}^{-2}$ detektiert.

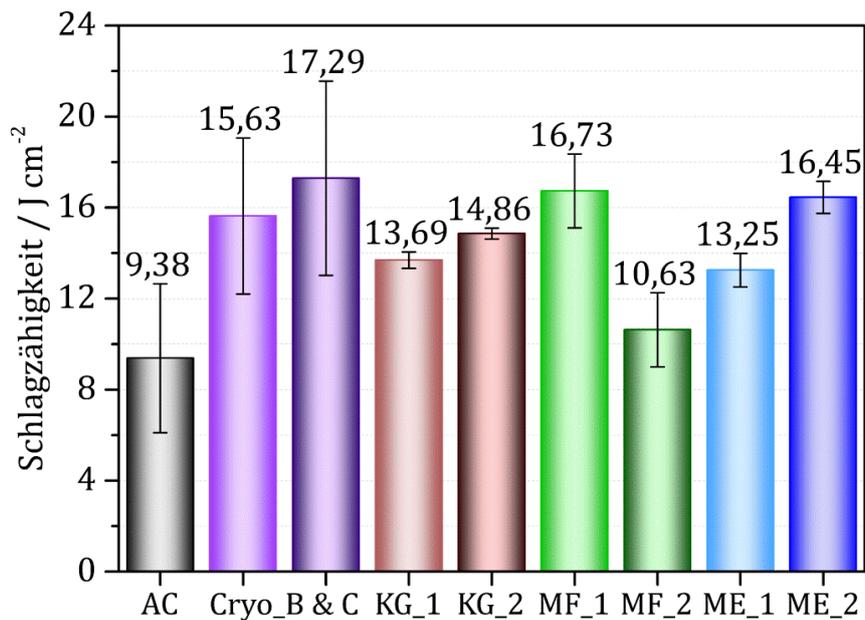


Abb. 6.14: Vergleich der ermittelten Schlagzähigkeiten aller untersuchten Zustände (Wert gibt das arithmetische Mittel und Fehlerbalken die mittleren Standardabweichungen an). Die Zustände Cryo_A sowie die beiden laserstrukturierten ML_1 und ML_2 konnten mangels zur Verfügung stehenden Probenmaterials nicht untersucht werden.

Die beiden mikroerodierten Oberflächenzustände ME_1 und ME_2 weisen eine um 41% bzw. 75% erhöhte Schlagzähigkeit auf. Die ermittelte Schlagzähigkeit als Quotient aus im Schlagversuch absorbierter Verformungsenergie und Probenquerschnittsfläche weist eine Steigerung auf, wenn eine Zunahme der plastischen Verformungsanteile während des Versagens auftritt. Eine genaue Betrachtung der Fehlerbalken in Abb. 6.14 zeigt darüber hinaus, dass die beiden Zustände der zyklisch-kryogenen Vorbehandlung sowie die der oberflächenmodifizierten jeweils untereinander im Vergleich sehr ähnliche Streuungen aufweisen.

6.2.2. Fraktographie

Mit Hilfe einer zusätzlichen fraktographischen Analyse der versagten Proben aus der instrumentierten Schlagprüfung sollen weitere Erkenntnisse über das Versagensverhalten des Vitreloy 105 gewonnen werden. Da sich die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der unterschiedlichen Material- und Oberflächenzustände in ihren charakteristischen Merkmalen jedoch nicht unterscheiden, wird an dieser Stelle auf eine ausführliche Darstellung verzichtet und in der nachfolgenden Abb. 6.15 lediglich exemplarisch eine Probe des unbehandelten Referenzzustandes gezeigt.

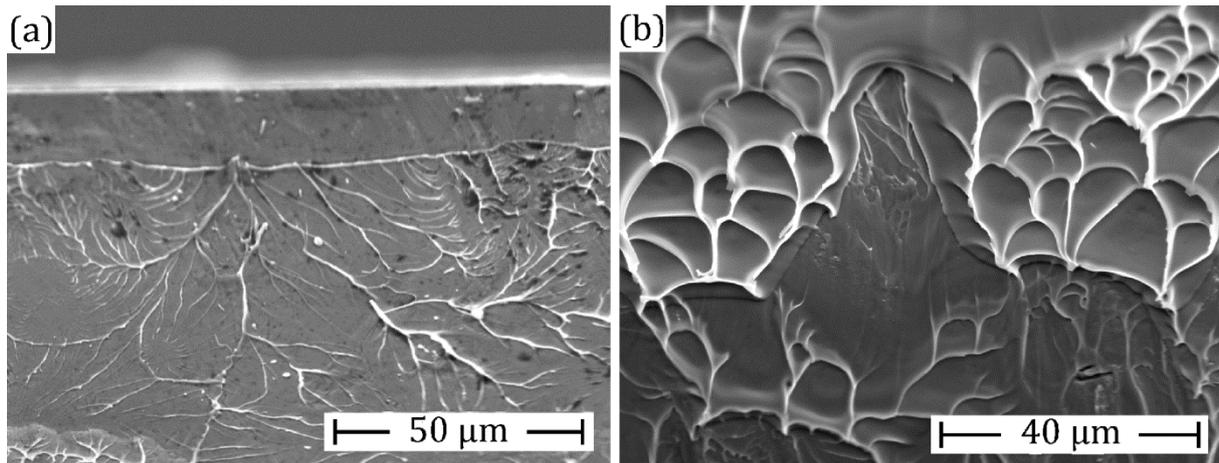


Abb. 6.15: Fraktographische Analyse einer as-cast Schlagprobe. (a) zeigt einen nahezu ideal glatten Bereich unterhalb der zugbeanspruchten Probenoberfläche und (b) eine Wabenstruktur aus dem Zentrum der Bruchfläche.

Bemerkenswert ist der nahezu ideal glatte Bereich direkt unterhalb der zugbeanspruchten Probenoberfläche, von welcher das Versagen ausgeht. Dieser lässt auf ein schlagartiges Abscheren innerhalb eines Hauptscherbandes unter Vorliegen einer sehr hohen Verformungsgeschwindigkeit schließen. Auf diesen Bereich folgt nach etwa 10 bis 20 µm eine glatte Venenstruktur, wie sie bereits bei den quasistatischen Biegeproben in Kap. 6.1.4 beobachtet wurde und die ebenfalls typisch für einen Rissfortschritt entlang eines Scherbandes ist. Im Zentrum des Probenquerschnitts wechselt die Bruchflächenmorphologie zur wabenartigen Struktur eines Gewaltbruches, wie in Abb. 6.15b dargestellt.

6.3. Beanspruchbarkeit im Laststeigerungsversuch

Eine Serie von Laststeigerungstests wurde an den oberflächenmodifizierten Zuständen im Vorfeld der umfangreichen Ermüdungsuntersuchungen durchgeführt, um vorab eine Einschätzung der zu erwartenden versagenskritischen Spannungen zu erhalten. In Abb. 6.16 sind die jeweiligen Spannungsamplituden gezeigt, bei welchen ein Probenversagen beobachtet wurde.

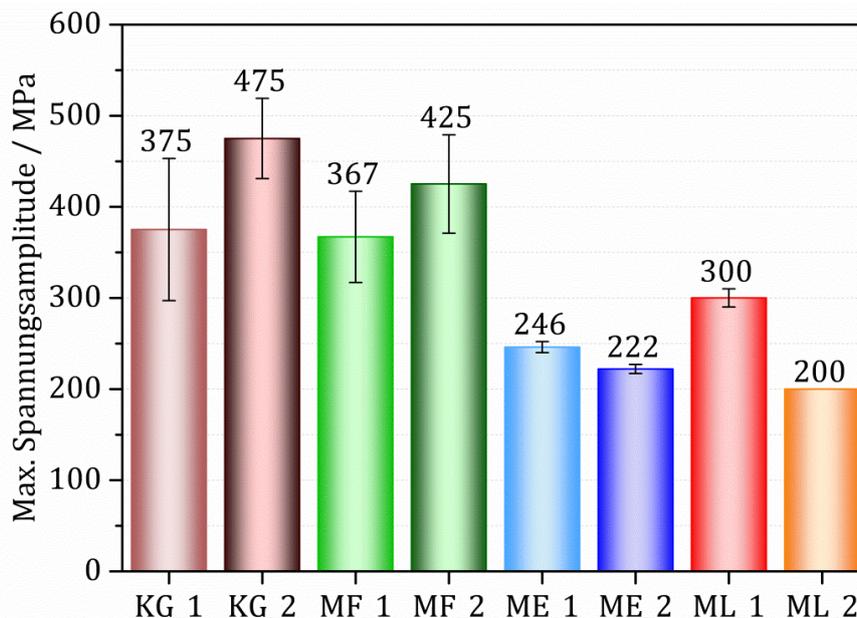


Abb. 6.16: Vergleich der versagenskritischen Spannungsamplituden aller untersuchten Zustände im Laststeigerungsversuch (Der Zahlenwert an der jeweiligen Säule gibt das arithmetische Mittel und die Fehlerbalken die mittleren Standardabweichungen an). Die Spannungsamplitude betrug zu Beginn des Versuchs 125 MPa und wurde alle 10.000 Lastzyklen um 12,5 MPa erhöht (sinusförmiger Kraftverlauf mit $f = 10$ Hz, $R = 0,1$). Vom Zustand ML_2 konnte lediglich eine Probe getestet werden.

Das höchste Spannungsniveau bei Versagen erreicht der mikrogestrahlte Zustand KG_2 mit 475 MPa. Die Proben des Zustands KG_1 versagen im Schnitt 100 MPa früher und somit bei einer Spannungsamplitude von 375 MPa. Vergleichbare Werte erzielen die mikrogefrästen Oberflächenzustände mit 367 MPa für MF_1 und 425 MPa für MF_2. Ein deutlich früheres Versagen weisen die mikroerodierten Proben auf. Die Laststeigerungsversuche enden für ME_1 im Schnitt bei einer Spannungsamplitude von 246 MPa und für ME_2 bei 222 MPa. Bemerkenswert sind die fast vernachlässigbaren Streuungen bei den mikroerodierten Zuständen im Vergleich zu den verhältnismäßig großen Standardabweichungen der kugelgestrahlten und mikrogefrästen Proben. Die mikrolaserstrukturierten Zustände erreichen 300 MPa für ML_1 und 200 MPa für ML_2, wobei für das zuletzt genannte Modifikationsverfahren nur eine Probe getestet wurde und eine stochastische Absicherung demnach fehlt.

6.4. Ermüdungsverhalten

Da zyklische Beanspruchungen eine entscheidende Rolle bei der Auslegung von technischen Bauteilen spielen, liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung des Ermüdungsverhaltens des Vitreloy 105 sowie der Schädigungsmechanismen, welche unter zyklisch wechselnden Lasten das Bauteilversagen bestimmen. Dabei wird insbesondere der Einfluss zyklisch-kryogener Vorbehandlungen, mechanischer Oberflächenmodifikationen und elektrochemisch aktiver Medien auf die dauerhaft ertragbaren Spannungsamplituden unter wechselnder Dreipunktbiegebeanspruchung analysiert. Die in diesem Kontext ermittelten Wöhlerkurven sind nachfolgend dargestellt und die Untersuchungen werden durch detaillierte Rissfortschrittmessungen ergänzt. Als Referenz für alle Material- und Oberflächenzustände dient wieder der unbehandelte AC Zustand, dessen Wöhlerkurve zum Vergleich in schwarz in allen Diagrammen abgebildet ist. Alle ausgefüllten Punkte repräsentieren hierbei einen Ermüdungsversuch auf einer vorgegebenen Laststufe, der nach einer detektierten Lastspielzahl zum Probenversagen führte. Die dauerhaft ertragbare Spannungsamplitude in der Probenrandfaser (nachfolgend als Dauerfestigkeit bezeichnet) beträgt für den unbehandelten Referenzzustand 315 MPa.

6.4.1. Einfluss der Tieftemperaturbehandlungen

Die Wöhlerkurven der drei zyklisch-kryogen vorbehandelten Materialzustände des Vitreloy 105 sind in Abb. 6.17 zu sehen. Die Ergebnisse zeigen eine geringe Streuung um die lineare Progressionskurve im Zeitfestigkeitsbereich bis zu etwa 20.000 Lastzyklen.

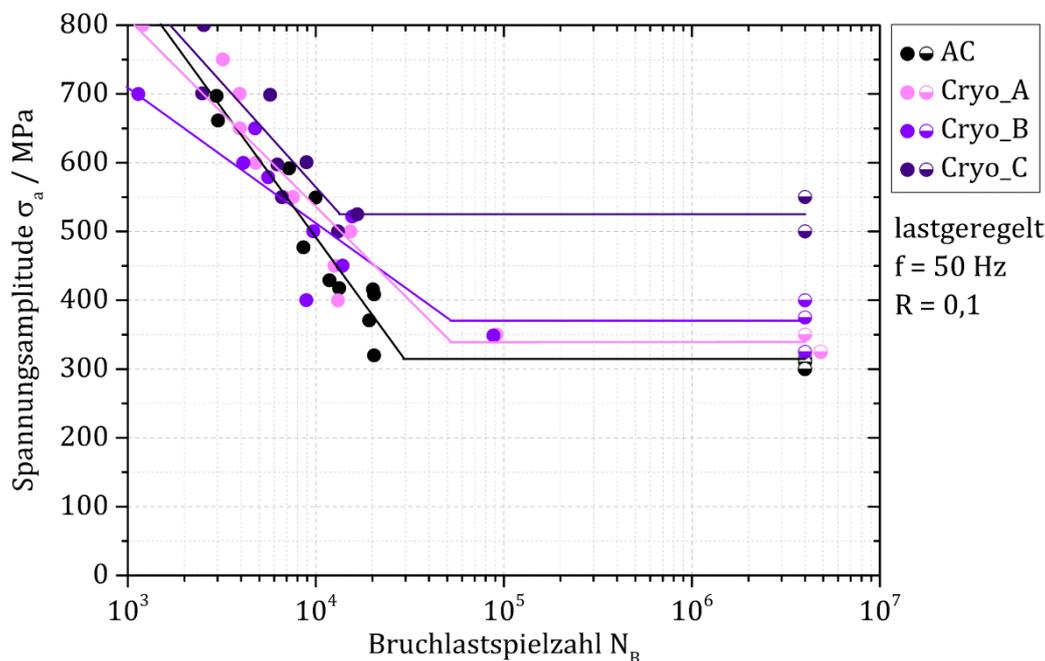


Abb. 6.17: Wöhlerkurven der drei zyklisch-kryogen vorbehandelten Materialzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Durchläuferproben sind halb ausgefüllt, falls verdeckt, auf der geprüften Laststufe leicht nach rechts verschoben dargestellt.

Lediglich der Zustand Cryo_B weist einige deutlich davon abweichende Proben auf, z.B. bei 400 MPa und 8916 Lastspielen oder 350 MPa und 88115 Lastspielen. Bei letztgenannter Probe tritt ein unerwartet spätes Versagen bei vergleichsweise geringer Beanspruchung auf, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Materialdefekt zurückzuführen ist. Da dies mit Hilfe der anschließenden REM-Analyse der Bruchflächen jedoch nicht eindeutig geklärt werden konnte, wurde die Probe in die Auswertung und Bestimmung der Dauerfestigkeit miteinbezogen. Beim Vergleich der erreichten Dauerfestigkeiten ist unabhängig davon sowohl ein Einfluss der Behandlungsdauer als auch der applizierten Abkühl-/Aufheizrate der Tiefkühlbehandlung zu verzeichnen. Beide Parameter zeigen demnach einen positiven Effekt auf das Ermüdungsverhalten. Die ermittelten Dauerfestigkeiten betragen 340 MPa für Cryo_A, 370 MPa für Cryo_B und 525 MPa für Cryo_C. Dies entspricht einer Erhöhung, in Relation zum AC Referenzzustand, von 9%, 17% bzw. 67%.

6.4.2. Einfluss der Oberflächenmodifikationen

Wie in Abb. 6.18 zu sehen, zeigen beide mikrogestrahlten Oberflächenzustände vernachlässigbare Streuungen um die Regressionsgerade im Zeitfestigkeitsbereich. Für den Zustand KG_1 wird eine Zunahme der Dauerfestigkeit um 37% auf einen Wert von 430 MPa detektiert, während die Wöhlerkurve der KG_2 Proben einen Abfall um 11% auf 280 MPa erkennen lässt. Im Zeitfestigkeitsbereich zeigen die Proben beider mikrogestrahlter Zustände eine leicht erhöhte Lebensdauer im Vergleich zum AC Zustand.

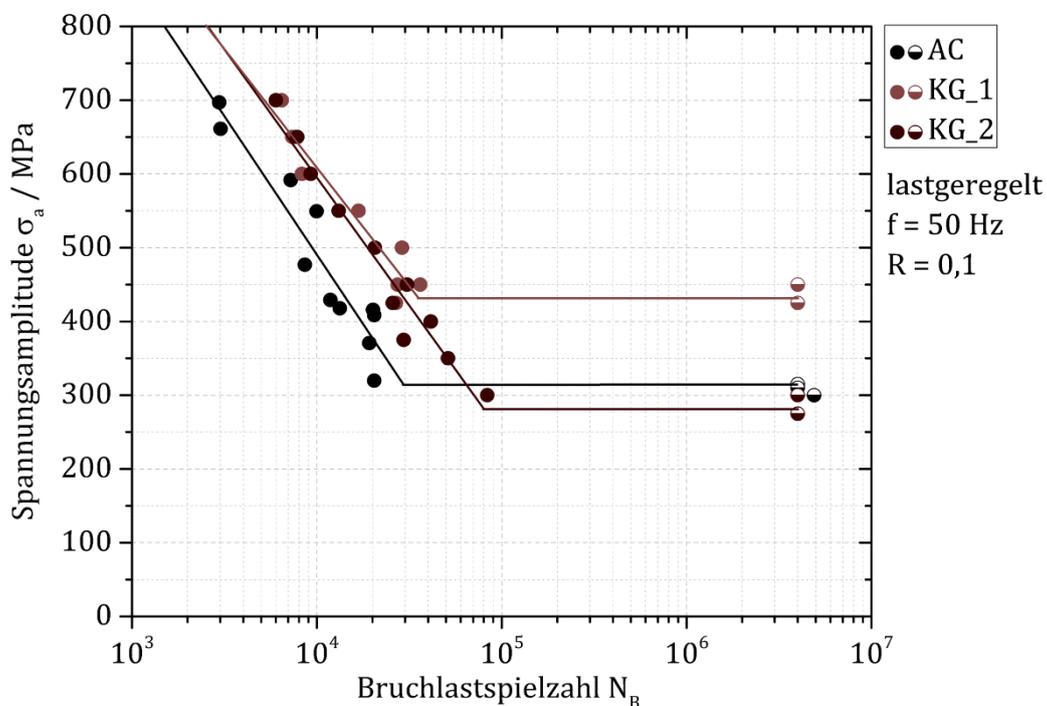


Abb. 6.18: Wöhlerkurven der beiden mikrogestrahlten Oberflächenzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Durchläuferproben sind halb ausgefüllt und, falls verdeckt, auf der geprüften Laststufe leicht nach rechts verschoben dargestellt.

Die Wöhlerkurven der beiden mikrogefrästen Probenchargen sind in Abb. 6.19 dargestellt. Der Zustand MF_1 zeigt eine kaum vorhandene Abweichung der einzelnen Punkte von der Regressionsgeraden im Zeitfestigkeitsbereich. Für den Zustand MF_2 ist eine wesentlich höhere Streuung zu verzeichnen. Ein Ausreißer liegt bei 200 MPa und 88.690 Lastzyklen und damit deutlich abseits der Näherungskurve. Beim Vergleich der Wöhlerkurven zeigt sich, dass eine Oberflächenbearbeitung gemäß MF_1 nahezu keinen Einfluss auf die Dauerfestigkeit hat, welche für diesen Zustand 320 MPa beträgt. Der Zustand MF_2 hingegen weist einen starken Abfall der Dauerfestigkeit um fast 40% auf einen Wert von 190 MPa auf.

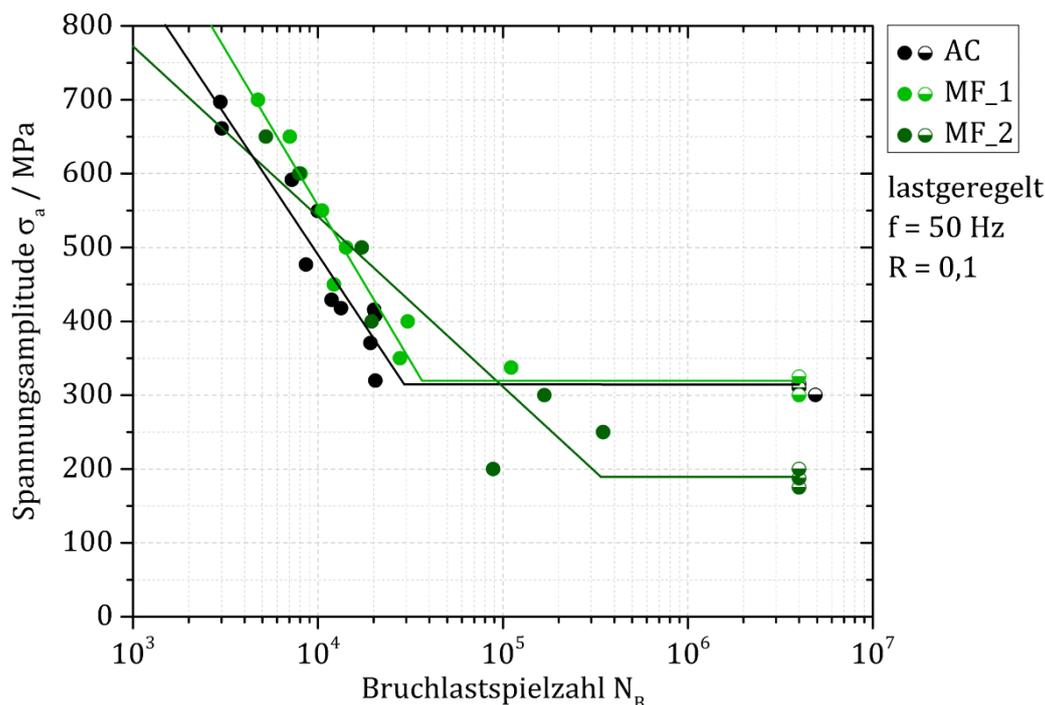


Abb. 6.19: Wöhlerkurven der beiden mikrogefrästen Oberflächenzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Durchläuferproben sind halb ausgefüllt und, falls verdeckt, auf der geprüften Laststufe leicht nach rechts verschoben dargestellt.

Bei den Ergebnissen aus den Ermüdungsversuchen an den mikroerodierten Proben in Abb. 6.20 ist zu erkennen, dass beide Zustände nur eine geringe Streuung um die Näherungskurve im Zeitfestigkeitsbereich zeigen. Insbesondere für Zustand ME_2 folgen die Punkte in diesem Bereich einem nahezu exakten linearen Verlauf. Die Betrachtung der erreichten Dauerfestigkeiten liefert zudem eine Reduktion um 63% auf einen Wert von 115 MPa für ME_1 sowie einen Abfall um 78% auf einen Wert von 70 MPa für die Proben des Zustands ME_2 im Vergleich zum AC Referenzzustand. Die Ergebnisse zeigen somit deutlich, dass eine Oberflächenmodifikation mittels Mikroerodierens, unabhängig von den gewählten Bearbeitungsparametern, zu signifikanten Einbußen bei der Beanspruchbarkeit unter zyklischer Dreipunktbiegung führt.

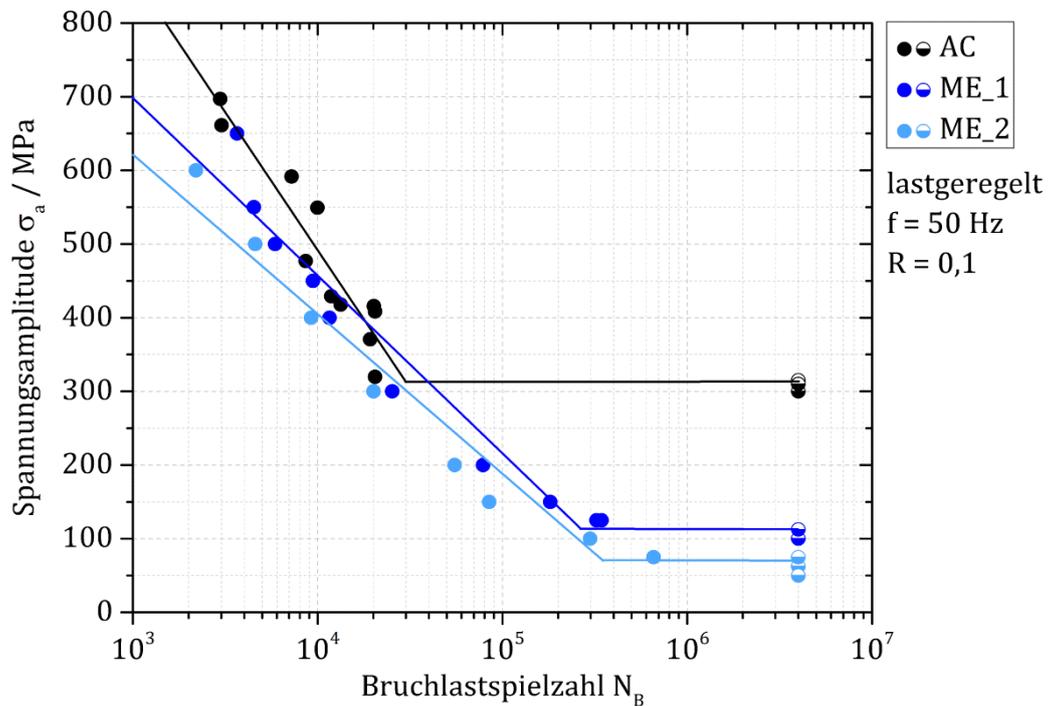


Abb. 6.20: Wöhlerkurven der beiden mikroerodierten Oberflächenzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Durchläuferproben sind halb ausgefüllt dargestellt.

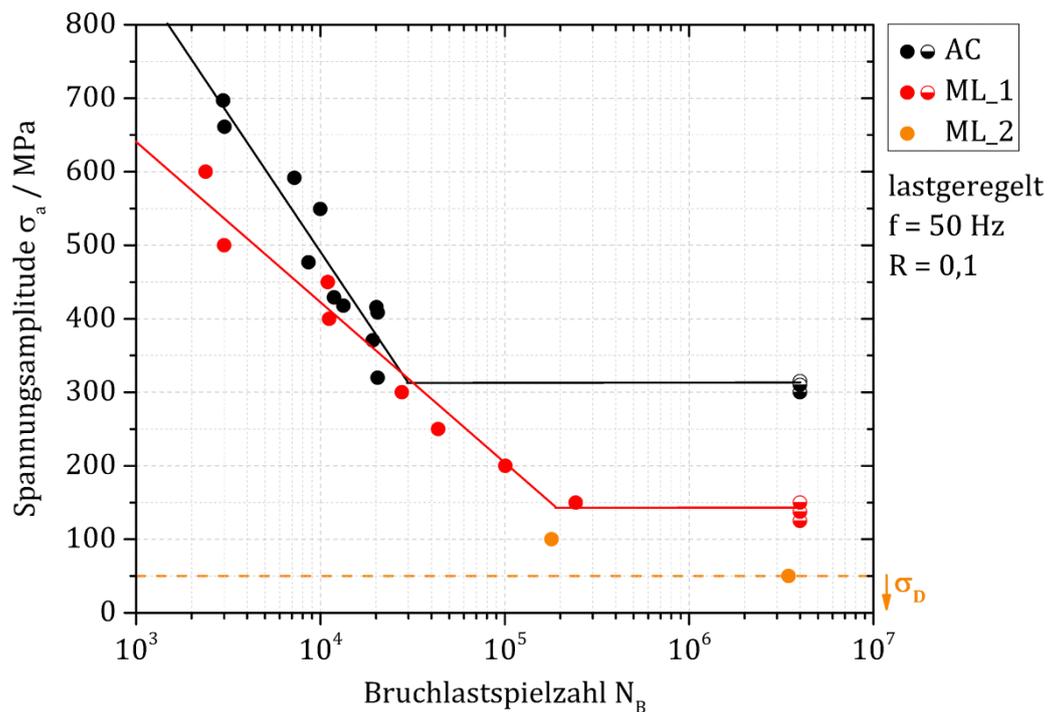


Abb. 6.21: Wöhlerkurven der beiden mikrolaserstrukturierten Oberflächenzustände im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand. Durchläuferproben sind halb ausgefüllt dargestellt. Für den Zustand ML_2 konnte aufgrund einer stark limitierten Probenzahl kein Durchläufer erzeugt werden, die Dauerfestigkeit kann demnach nur nach oben abgeschätzt werden (gestrichelte Horizontale).

Bei der Untersuchung der Ermüdungseigenschaften der beiden laserstrukturierten Probenchargen konnte lediglich eine vollständige Wöhlerkurve für den Zustand ML_1 generiert werden (siehe Abb. 6.21). Diese zeigt vergleichsweise geringe Streuungen im Zeitfestigkeitsbereich und eine Dauerfestigkeit von 145 MPa, was einer Abnahme um 54% im Vergleich zum AC Zustand entspricht. Für den Zustand ML_2 standen lediglich zwei Biegeproben für die zyklische Prüfung zur Verfügung, weshalb aus den Ergebnissen nur eine Prognose für die tatsächliche Dauerfestigkeit abgeleitet werden kann. Da für eine Spannungsamplitude von 50 MPa noch immer ein sehr spätes Versagen nach 3.464.978 Lastspielen detektiert wurde, muss daher für σ_D von einem Wert kleiner 50 MPa ausgegangen werden.

In der nachfolgenden Abb. 6.22 sind zur besseren Übersicht noch einmal alle ermittelten Wöhlerkurven in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt.

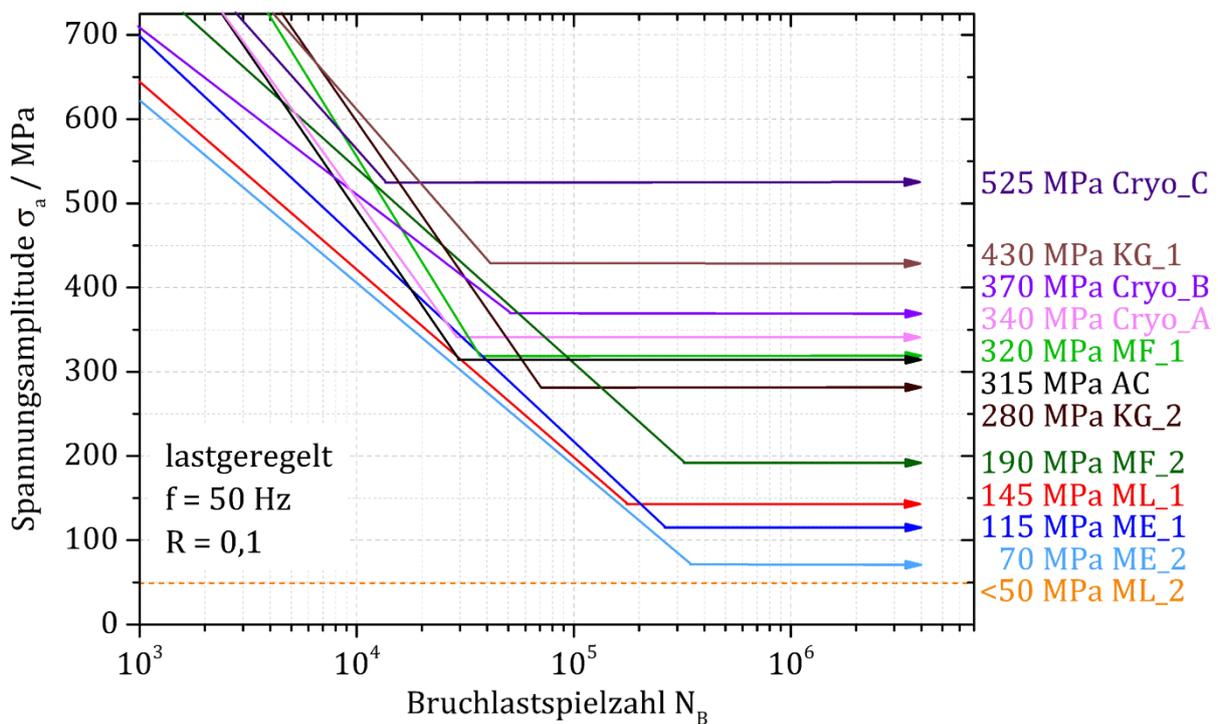


Abb. 6.22: Übersicht der Wöhlerkurven aller getesteten Zustände des Vitreloy 105 (mangels Probenmaterials konnte für den Zustand ML_2 lediglich das Dauerfestigkeitsniveau nach oben abgeschätzt werden). Die ermittelten Dauerfestigkeiten wurden im Rahmen der Messgenauigkeit auf ganze 5 MPa gerundet und sind rechts neben dem Diagramm aufgelistet.

6.4.3. Verhalten im elektrochemisch aktiven Medium

Wie bereits in Kapitel 6.1.5 dargestellt wurde, eignet sich die in situ Aufzeichnung des freien Oberflächenpotentials (OCP vs. SCE) zur Detektion der Schädigungsmechanismen unter mechanischer Beanspruchung. Daher soll im aktuellen Abschnitt dasselbe Messverfahren auf eine zyklisch belastete Dreipunktbiegeprobe appliziert und zusätzliche Informationen über den Zeitpunkt der Rissinitiierung sowie den Verlauf des Risswachstums gesammelt werden. Im linken Teil der Abb. 6.23 ist exemplarisch eine OCP-Kurve über der Lastspielzahl dargestellt. Als Testmedium dient, im Gegensatz zu den Versuchen in Kapitel 6.1.5, eine leicht chloridhaltige Natriumsulfatlösung. Da die Konzentration an NaCl mit 0,01 M jedoch sehr gering ist, finden unter freien elektrochemischen Bedingungen keine nachweisbaren Korrosionsprozesse statt und demnach ist kein derartiger Einfluss auf die Lebensdauer der Biegeprobe zu erwarten. Die detektierte Bruchlastspielzahl unterscheidet sich folglich kaum von den Referenzversuchen an Luft und in den fraktographischen Untersuchungen, welche an späterer Stelle vorgestellt werden, wurden ebenfalls keine Anzeichen einer Loch- oder Flächenkorrosion beobachtet. Vitreloy 105 zeigt im verwendeten Elektrolyten ein sehr gutes Passivierungsverhalten, da das freie Oberflächenpotential sowohl unterhalb des Lochkorrosionspotentials als auch des Repassivierungspotentials liegt.

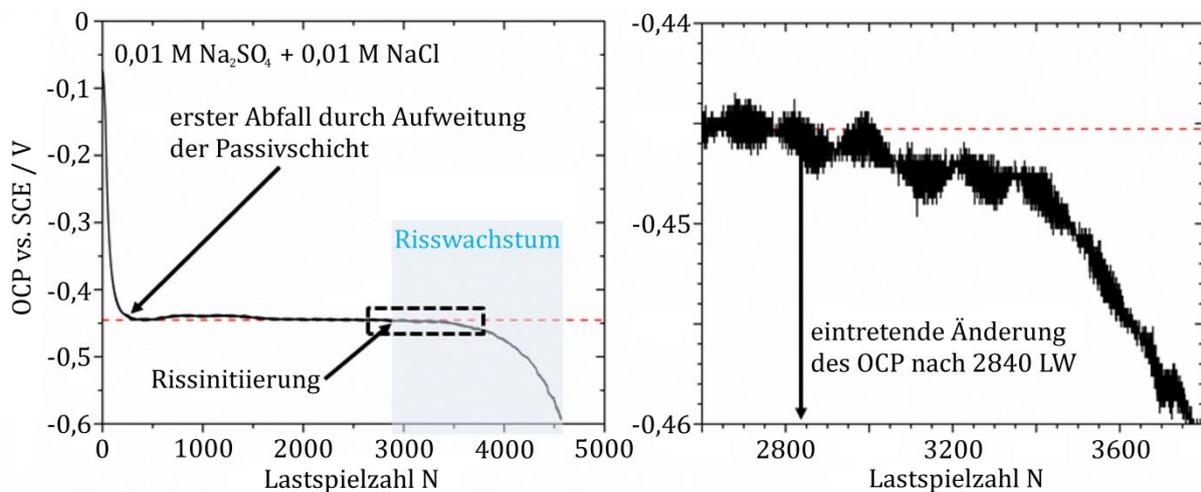


Abb. 6.23: Rissinitiierung und -wachstum in Korrelation mit dem in situ aufgezeichneten freien Oberflächenpotential (OCP) im zyklischen Dreipunktbiegeversuch ($\sigma_a = 541$ MPa bei $R = 0,1$). Der im linken Bild schwarz gestrichelte Bereich ist rechts vergrößert dargestellt und zeigt das frühe Stadium der Schädigungsentwicklung.

Vor Versuchsstart wurde die Probe für etwa 45 min bis 60 min dem Elektrolyten ausgesetzt, bis sich das freie Oberflächenpotential um weniger als 2 mV pro 5 min Zeitintervall änderte. Der resultierende konstante Wert für OCP beträgt für den gezeigten Versuch etwa -74 mV vs. SCE. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind die angegebenen Werte mit einer Streuung von ± 5 mV vs. SCE zu betrachten. In Abb. 6.23 ist zu erkennen, dass unmittelbar mit dem Aufbringen der zyklischen Last das OCP-Signal sehr schnell auf

einen Wert von etwa -445 mV vs. SCE abfällt. Dies ist auf die plötzliche Aufweitung der Passivschicht unter der maximalen Biegespannung auf der zugbeanspruchten Oberfläche zurückzuführen. Infolge der sofortigen Repassivierung wird zunächst ein leichter Anstieg des OCP-Signals verzeichnet und nach einigen leichten Schwankungen, aufgrund von Vibrationen innerhalb der elektrochemischen Zelle und der Empfindlichkeit des detektierten Signals, erreicht die Kurve nach ca. 1600 Lastspielen ein Plateau bei -450 mV vs. SCE. Dieses Plateau ist in Abb. 6.23 als rot gestrichelte Horizontale gekennzeichnet. Eine entsprechende Versuchsführung bei anderen Spannungsamplituden weist auf eine Abhängigkeit des ausgebildeten OCP-Plateaus von der Höhe der Beanspruchung hin, was auch von Morrison et al. in [13] bestätigt wurde. Demzufolge liegt das Plateau im zyklischen Dreipunktbiegeversuch unter $\sigma_a = 400$ MPa bei etwa -300 mV vs. SCE und unter einer anliegenden Spannungsamplitude von $\sigma_a = 650$ MPa bei etwa -500 mV vs. SCE. Der konstante Wert des freien Oberflächenpotentials spiegelt demnach den stabilen Zustand der Passivschicht unter den jeweiligen Belastungen wider. In der vergrößert dargestellten Ansicht des OCP-Verlaufs im rechten Teil von Abb. 6.23 ist zu erkennen, dass nach 2840 ± 10 Lastzyklen das Signal kontinuierlich abzufallen beginnt. Dies ist, wie in Kapitel 6.1.5 erläutert, auf die Schädigung der Passivschicht infolge der Rissbildung und anschließenden stabilen Rissausbreitung zurückzuführen. Mit Hilfe des sensiblen elektrochemischen Messsignals sind somit eine exakte Detektion des frühesten Schädigungszeitpunkts sowie eine zuverlässige Abbildung der Schädigungsentwicklung bis zum Probenversagen, welches sich als plötzlicher, steiler Abfall des OCP nach 4530 ± 10 Lastspielen zeigt, möglich. Zusätzlich treten im Bereich der stabilen Rissausbreitung (im Diagramm blau hinterlegt) vereinzelt kleine Abfälle des OCP auf, die mit einer kurzzeitigen Erhöhung der Rissausbreitungsgeschwindigkeit einhergehen.

Wie oben bereits erwähnt, kann unter freien elektrochemischen Bedingungen keine Korrosionsermüdung beobachtet werden. Daher soll in einer weiteren Versuchsreihe ein anodisches Potential, welches oberhalb des Repassivierungspotentials liegt, an der zyklisch beanspruchten Biegeprobe angelegt und die Stromdichte als elektrochemische Antwort während des Versuchs aufgezeichnet werden. Im in Abb. 6.24 gezeigten Versuch beträgt das anodische Potential -50 mV vs. SCE und die Amplitude der zyklischen Beanspruchung $\sigma_a = 585$ MPa. Nach dem Anlegen des elektrischen Potentials dauert es etwa 200 s, bis sich die Passivschicht stabilisiert hat und die Stromdichte einen Wert nahe $0 \mu\text{Acm}^{-2}$ annimmt. Damit findet zu diesem Zeitpunkt kein detektierbarer Elektrodenaustausch zwischen der Probe und dem Elektrolyten statt. Mit dem Beginn der mechanischen Belastung kann jedoch ein kurzer Anstieg der Stromdichte beobachtet werden. Dieser lässt sich mit der plötzlichen Aufweitung und daraus resultierenden Dünnung der Passivschicht erklären, wodurch kurzzeitig eine elektrochemische Interaktion der Probe mit dem umgebenden Medium ermöglicht wird. Sobald diese wieder einen stabilen Zustand erreicht hat, nimmt die Stromdichte einen Wert von ca. $0,2 \mu\text{Acm}^{-2}$ an und behält diesen konstant bei.

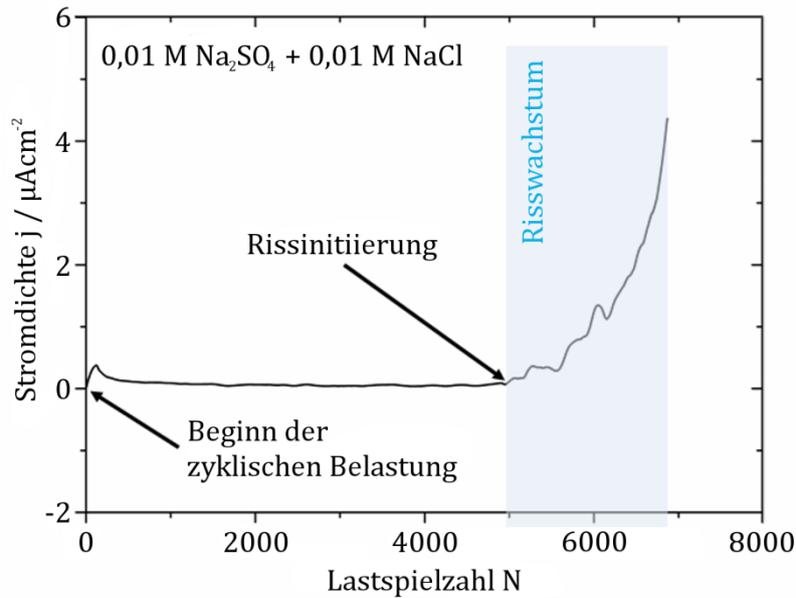


Abb. 6.24: Rissinitiierung und -wachstum im zyklischen Dreipunktbiegeversuch ($\sigma_a = 585 \text{ MPa}$ bei $R = 0,1$) unter anodischer Polarisation bei -50 mV in einer wässrigen Lösung aus $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M NaCl}$.

Erst nach 4880 ± 10 Lastspielen beginnt die Stromdichte kontinuierlich zu steigen. Dies lässt auf eine lokale Schädigung der Passivschicht unter Bildung eines Ermüdungsrisse auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche schließen. Der Bereich des stabilen Risswachstums ist in Abb. 6.24 blau hinterlegt und zeichnet sich durch einen stetigen Anstieg der Stromdichte aus. Die zu erkennenden Schwankungen des Signals in diesem Bereich deuten auf kurzzeitige Änderungen der Rissausbreitungsgeschwindigkeit, aufgrund von plastischen Verformungen an der Rissspitze durch die Bildung und Ausbreitung von Scherbändern, hin. Da die Kurve jedoch bis zum Zeitpunkt des Probenversagens nach 6885 ± 10 Lastzyklen einen kontinuierlich wachsenden Trend aufweist, muss auch die Rissausbreitungsgeschwindigkeit während des Versuchs im Mittel stetig zunehmen. Dies ist typisch für das stabile Ermüdungsrissswachstum metallischer Werkstoffe und wird an späterer Stelle in detaillierten Rissausbreitungsuntersuchungen weiter analysiert. Die Rolle des angelegten anodischen Potentials in Bezug auf das zyklische Versagen des Vitreloy 105 muss darüber hinaus mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen geklärt werden. Erst durch eine fraktographische Analyse lassen sich Phänomene, wie eine vorliegende Schwingungsrissskorrosion, eindeutig nachweisen.

Ein zusätzliches Interesse gilt der Abhängigkeit des zyklischen Versagensverhaltens von der Höhe des angelegten anodischen Potentials. In einer weiteren Versuchsreihe wurden zu diesem Zweck neben -50 mV vs. SCE ebenfalls Tests bei den anodischen Potentialen 0 mV vs. SCE sowie $+50 \text{ mV vs. SCE}$ durchgeführt. Die Auswahl der Potentiale erfolgte auf Basis von [11]. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.25 dargestellt. Jeder Punkt im Diagramm entspricht dabei einem Ermüdungsversuch unter einem der genannten, konstanten Potentiale sowie einer konstanten Spannungsamplitude bei einem Lastverhältnis

von $R = 0,1$. Die jeweils erreichte Bruchlastspielzahl ist der Abszisse des entsprechenden Punktes zu entnehmen. Die graue, gestrichelte Kurve entspricht der Wöhlerkurve des Vitreloy 105 an Luft (vgl. Abb. 6.17) und dient lediglich als Referenz für die Versuche unter anodischer Polarisation.

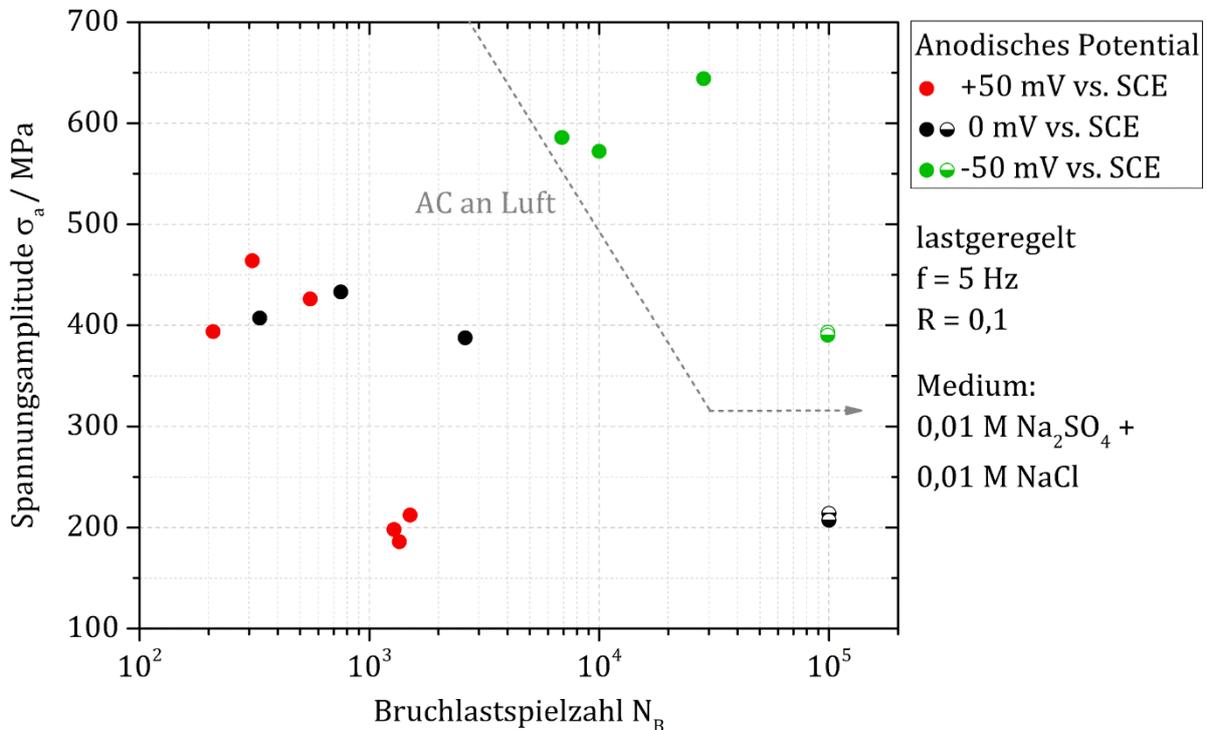


Abb. 6.25: Anodische Polarisation bei +50 mV, 0 mV und -50 mV vs. SCE an unbehandelten Proben unter zyklischer Dreipunktbiegebeanspruchung auf unterschiedlichen Lastniveaus. Durchläuferproben sind halb ausgefüllt dargestellt. Zusätzlich ist zum besseren Vergleich die Trendlinie aus den Wöhlerversuchen an Luft abgebildet.

Proben, die bis zur Grenzlastspielzahl von 10^5 kein Versagen zeigten, sind halbausgefüllt dargestellt. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss, sowohl des gewählten Lastniveaus als auch des angelegten anodischen Potentials, auf die Ermüdungslebensdauer der Biegeproben. Für ein Lastniveau um $\sigma_a = 400$ MPa ergeben sich beispielsweise folgende Bruchlastspielzahlen: 18290 ± 10 an Luft, 375 ± 10 bei +50 mV vs. SCE, 1234 ± 10 bei 0 mV vs. SCE und zwei Durchläuferproben bei -50 mV vs. SCE. Obwohl alle drei untersuchten Potentiale eine anodische Auflösung des Versuchswerkstoffes, und somit im chloridhaltigen Medium mögliche Korrosionsprozesse, begünstigen, ist ein positiver Effekt auf das Ermüdungsverhalten bei -50 mV vs. SCE zu verzeichnen. Dagegen wird für 0 mV vs. SCE eine Abnahme der Lebensdauer auf 6,7% und für +50 mV vs. SCE sogar eine Reduktion auf 2,1% der Lebensdauer bei entsprechenden Lasten an Luft beobachtet. Eine Spannungsamplitude von $\sigma_a = 600$ MPa und ein anodisches Potential von -50 mV vs. SCE führen hingegen zu einer Erhöhung der Lebensdauer um im Schnitt das Fünffache, im Vergleich zu den Referenzversuchen an Luft. Dies lässt einen positiven Effekt des angelegten Potentials, welches von allen dreien am nächsten am Repassivierungs-

tential E_R liegt, auf die Ausbildung der oxidreichen Passivschicht des Vitreloy 105 vermuten. Bei $\sigma_a = 200$ MPa versagen lediglich die bei +50 mV vs. SCE polarisierten Proben. Die dabei erreichte Bruchlastspielzahl beträgt im Mittel nur 1380 ± 10 und lässt demnach auf eine starke anodische Auflösung während des Risswachstums schließen.

6.4.4. Analyse der Schädigungsmechanismen im REM

Anhand einer mikrogefrästen Ermüdungsprobe des Zustands MF_1 sollen zunächst die unterschiedlichen Bruchflächenbereiche dargestellt werden. Diese Bereiche sind für alle untersuchten Material- und Oberflächenzustände gleichermaßen detektiert worden und zeigen das typische Versagensverhalten massiver metallischer Gläser unter zyklischen Beanspruchungen. Die in Abb. 6.26 dargestellte Probe wurde hier als Beispiel gewählt, da sie bei einer vergleichsweise hohen Spannungsamplitude von $\sigma_a = 700$ MPa geprüft wurde und der Bereich der stabilen Rissausbreitung bei hoher Vergrößerung demnach eine besonders ausgeprägte Riefenstruktur aufweist.

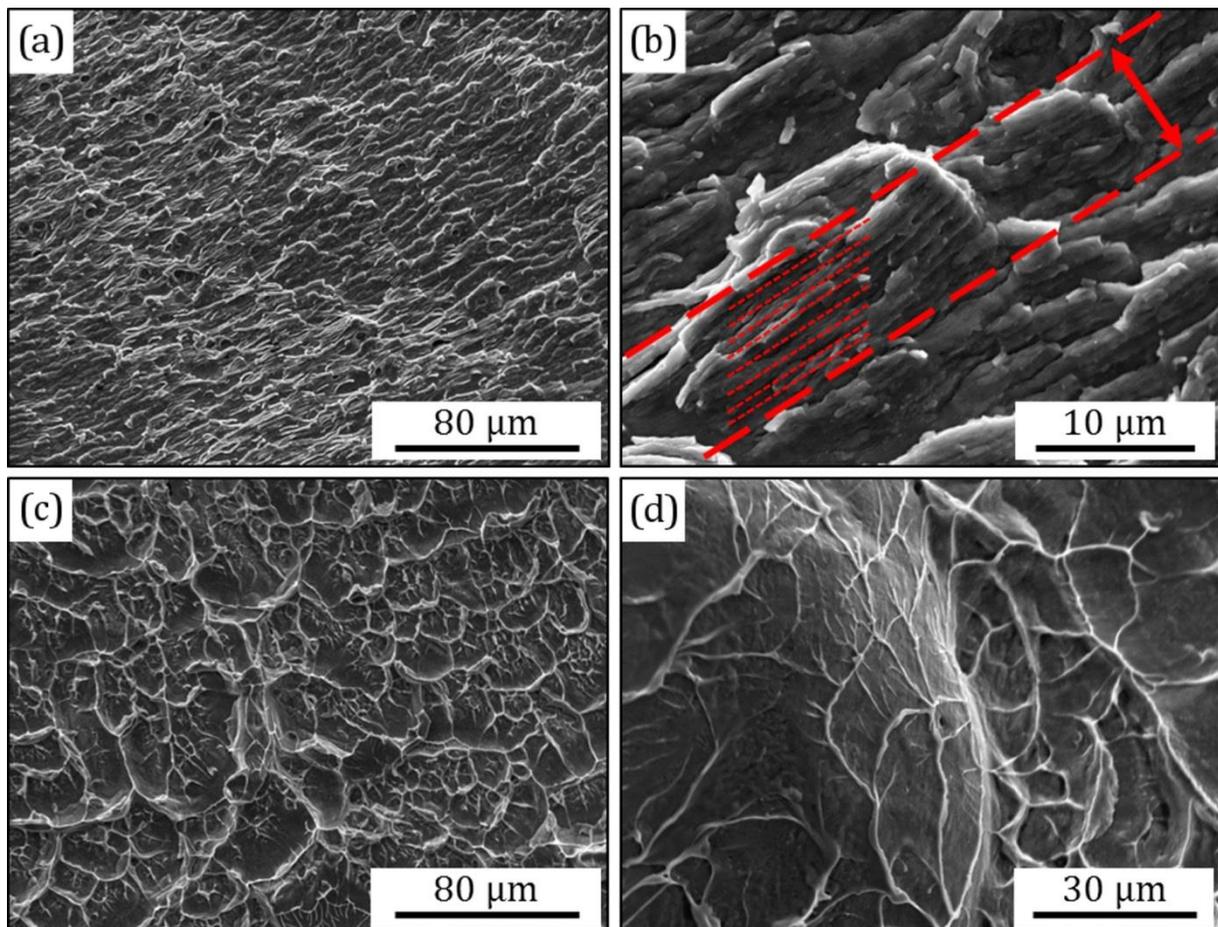


Abb. 6.26: Unterscheidung der Bruchflächenbereiche am Beispiel einer mikrogefrästen Ermüdungsprobe (Zustand MF_1, $\sigma_a = 700$ MPa, $N_B = 4732$): (a) Riefenstruktur infolge stabiler Rissausbreitung, (b) Einteilung in grobe und feine Riefen, (c) Restgewaltbruch und (d) verformungsarmer Trennbruch nahe den seitlichen Randbereichen der Probe.

Diese ist in Abb. 6.26a gezeigt, wobei der Rissinitiierungsort außerhalb des gezeigten Ausschnitts, in Richtung der linken oberen Ecke liegt. Die Rissfront breitet sich mit jedem Lastspiel weiter aus, wobei der Riss stets entlang der kontinuierlich in der plastischen Zone an der Risspitze gebildeten Scherbändern wächst, da dort eine Materialtrennung begünstigt wird. Daraus resultiert eine riefenartige Bruchflächentopographie, welche charakteristisch für einen Ermüdungsbruch innerhalb des viertel- bzw. halbelliptischen Bruchflächenbereichs des stabilen Risswachstums und vergleichbar mit den für konventionelle metallische Werkstoffe bekannten Schwingstreifen ist. Die Lage der jeweiligen Rissinitiierungsorte sowie der Ermüdungsbruchbereiche innerhalb der gesamten Bruchflächen ist für die verschiedenen Zustände anhand der nachfolgenden Abb. 6.27 und Abb. 6.30 zu erkennen. Eine detailliertere Betrachtung des Ermüdungsbruchbereichs in Abb. 6.26b lässt einen weiteren Rückschluss hinsichtlich der zyklischen Rissausbreitung zu. Demzufolge weisen die zuvor beschriebenen Riefen wiederum selbst eine feinere Riefenstruktur auf. Wie in Abb. 6.26b zu sehen ist, lässt sich eine grobe Riefe mit einer Breite von etwa 8 μm in neun feine Riefen mit einer Breite von lediglich etwa 1 μm unterteilen. Die Rissausbreitung scheint daher über mehrere Lastspiele hinweg ohne wesentliche Richtungsänderung und unter Bildung der feinen Riefenstruktur zu erfolgen, bis eine deutliche Abweichung der Orientierung zum Abschluss einer groben Riefe führt. Diese Vorgänge wiederholen sich im Laufe der stabilen Rissausbreitung, bis die Beanspruchung an der Risspitze, welche durch den zyklischen Spannungsintensitätsfaktor beschrieben wird (hierauf wird in Kapitel 6.5 noch einmal gesondert eingegangen), einen kritischen Wert erreicht und schlagartig eine instabile Rissausbreitung einsetzt, die einen Restgewaltbruch zur Folge hat. Die Materialtrennung findet beim Restgewaltbruch unter einer hohen Energiedissipation statt, die zu einem kurzzeitigen Aufschmelzen des Probenmaterials führt. Dabei bildet sich auf der Bruchfläche eine Wabenstruktur aus, wie in Abb. 6.26c dargestellt. Zusätzlich treten bei der Mehrheit der untersuchten Ermüdungsproben nahe den seitlichen Randbereichen glatte Bruchflächenanteile auf. Diese verfügen, wie in Abb. 6.26d zu erkennen ist, über eine venenartige Struktur ähnlich der Bruchflächen aus den quasistatischen Untersuchungen oder der instrumentierten Schlagprüfung. Diese Analogie lässt auf einen Zusammenhang mit der sehr hohen Verformungsgeschwindigkeit während des instabilen Risswachstums schließen.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der fraktographischen Analysen aller geprüften Material- und Oberflächenzustände des Vitreloy 105 aufgeführt und auf mögliche Unterschiede des zyklischen Risswachstums untersucht. Zunächst erfolgt die Auswertung für den unbehandelten Referenzzustand AC sowie die drei zyklisch-kryogen vorbehandelten Materialzustände Cryo_A, Cryo_B und Cryo_C. Die in Abb. 6.27 gezeigten Proben wurden zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse alle bei $\sigma_a = 475 \pm 25 \text{ MPa}$ getestet. Auf drei der abgebildeten Bruchflächen kann eine Rissinitiierung auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche beobachtet werden. Die exakten Rissinitiierungsorte sind

mit weißen Pfeilen gekennzeichnet und sie umfassen i.d.R. kleinste Materialdefekte, wie z.B. Mikroporen oder feine Kratzer aus dem Probenherstellungsprozess mit Abmessungen kleiner als $10\ \mu\text{m}$. Eine detaillierte Analyse der einzelnen Bruchflächenanteile bei höheren Vergrößerungen lieferte keine topographischen Unterschiede für die teilelliptischen Bereiche der stabilen Rissausbreitung.

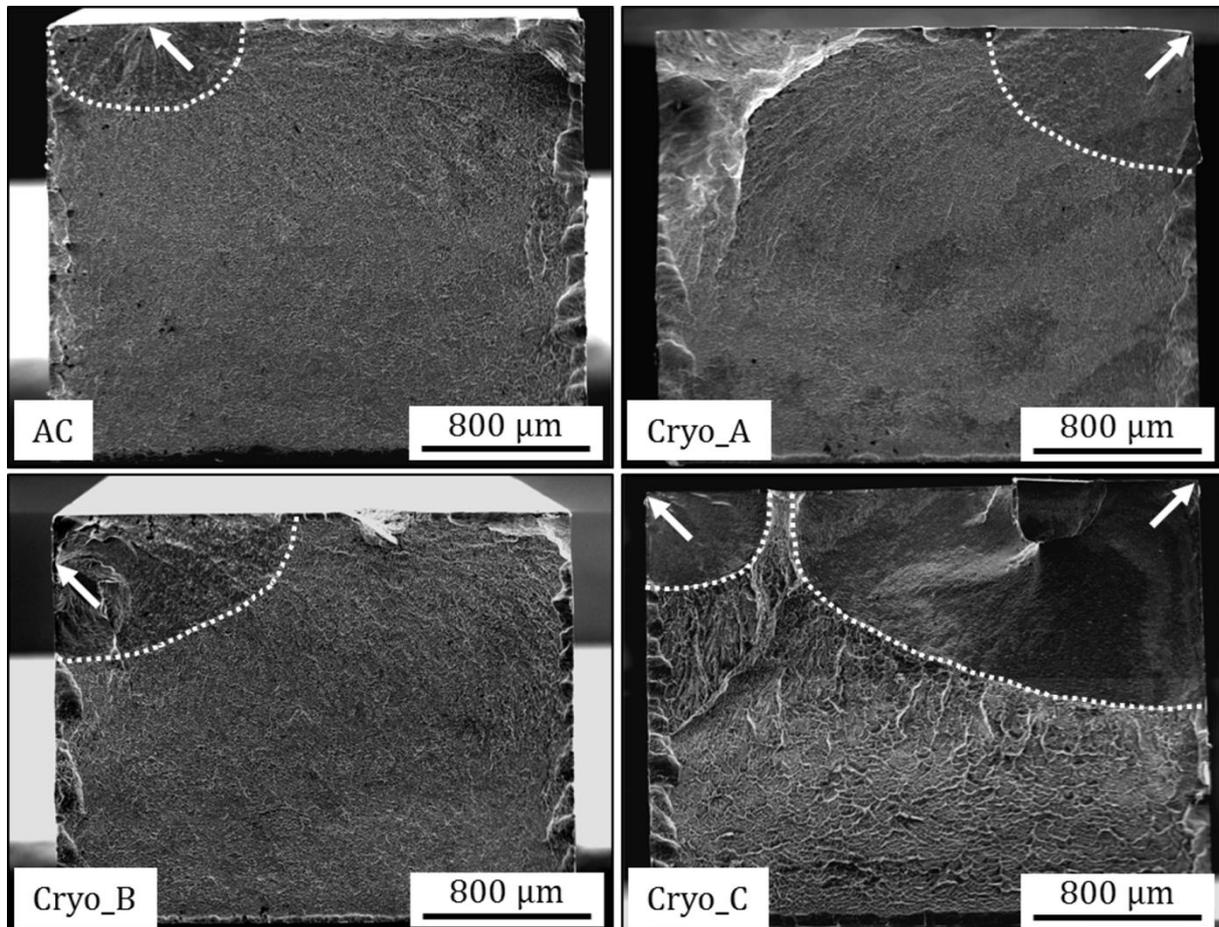


Abb. 6.27: Bruchflächenanalyse der Ermüdungsproben des AC Zustandes sowie der drei kryogen vorbehandelten Materialzustände. Die Spannungsamplitude betrug jeweils $475 \pm 25\ \text{MPa}$ bei einem Lastverhältnis von $R = 0,1$. Die annähernd teilelliptischen Ermüdungsanteile sind mit einer weißen Punktlinie markiert und die Pfeile kennzeichnen die Rissinitiierungsorte.

Wie in Abb. 6.27 zu sehen ist, weist der Bereich des Restgewaltbruchs bei Zustand Cryo_C eine deutlich gröbere Struktur auf als bei den restlichen Zuständen. Diese Beobachtung trifft auch auf die Mehrheit der übrigen Proben der Serie Cryo_C zu. Die aus der instabilen Rissausbreitung resultierenden Waben besitzen für diesen Zustand einen mittleren Durchmesser von $\sim 50\ \mu\text{m}$, während sie bei den drei anderen Zuständen lediglich eine Größe von maximal $20\ \mu\text{m}$ erreichen. Dies deutet auf verstärkte plastische Verformungsprozesse und höhere Bruchenergien während des instabilen Risswachstums hin. Ein weiterer Unterschied liegt in der Größe des Ermüdungsbruchanteils an der Gesamtbruchfläche. Die weiß gepunkteten Linien beschreiben den Übergang des riefenartigen Bereichs des stabilen Ermüdungsrisswachstums zum wabenartigen Restgewalt-

bruchbereich. Sie stellt demnach die Rissfront im Moment des einsetzenden schlagartigen Versagens dar und ist durch einen viertel- bzw. halbelliptischen Verlauf gekennzeichnet. Aufgrund ihrer klaren Abgrenzung zum Gewaltbruchanteil ist eine Vermessung der Ermüdungsanteile sehr genau möglich. In Bezug auf die Gesamtbruchfläche ergeben sich für die Ermüdungsbruchfläche folgende Anteile: 5,9% für den as-cast Zustand, 9,6% für Cryo_A, 11,7% für Cryo_B und 33,0% für Cryo_C. Hierbei ist zu beachten, dass beim letztgenannten Zustand eine multiple Rissinitiierung vorliegt, welche zur Ausbildung zweier, viertelelliptischer Ermüdungsbruchflächen führte. In die Auswertung wurde allerdings nur die deutlich größere der beiden einbezogen (Initiierung in der rechten oberen Ecke der Gesamtbruchfläche), da diese die versagenskritische darstellt. Da für alle vier dargestellten Proben die anliegende Beanspruchungsamplitude nahezu identisch war, lassen die unterschiedlich großen Ermüdungsbruchanteile auf veränderte Risszähigkeiten schließen. Um zusätzlich detailliertere Informationen hinsichtlich des Zeitpunkts der Rissinitiierung zu erhalten und folglich den Zeitraum der stabilen Rissausbreitung näherungsweise bestimmen zu können, wird das Wegsignal der Prüfmaschine ausgewertet. Dabei werden der plötzliche Steifigkeitsabfall im Zuge der Rissinitiierung und des Rissfortschritts sowie der damit verbundene Anstieg der Wegamplitude ausgenutzt. Aufgrund der sehr geringen Schwankung des Wegsignals um etwa $\pm 1 \mu\text{m}$ war die Bestimmung des Zeitpunkts der Rissentstehung in sehr guter Näherung möglich. In Bezug auf die gesamte Lebensdauer der Ermüdungsproben ergeben sich folgende Anteile stabiler Rissausbreitung: 11,1% für den Referenzzustand, 13,3% für Cryo_A, 13,6% für Cryo_B und 20,0% für Cryo_C. Die Bruchlastspielzahlen liegen hierbei für die genannten Proben in einer vergleichbaren Größenordnung. Im Umkehrschluss und unter Berücksichtigung der fraktographisch ermittelten Ermüdungsbruchflächenanteile ergibt sich für den Zustand Cryo_C die im Vergleich früheste Rissinitiierung und daran anschließend längste stabile Rissausbreitungsphase. Dies lässt auf eine verlangsamte Risswachstumsgeschwindigkeit schließen. Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Unterschiede im Schädigungsverlauf der verschiedenen kryogen vorbehandelten Materialzustände sollen zusätzliche REM-Analysen der Probenseitenflächen liefern.

Da die detektierte Diskrepanz für die Zustände AC und Cryo_C am größten ist, wurden diese für eine weiterführende Untersuchung herangezogen. Abb. 6.28 zeigt demnach die Seitenansicht der unbehandelten Referenzprobe im Bereich der Bruchfläche und Abb. 6.29 analog die tieftemperaturbehandelte Probe. Beide Proben wurden bei einer Spannungsamplitude von $\sigma_a = 525 \text{ MPa}$ getestet. Für den as-cast Zustand werden nur sehr wenige Scherbänder nahe der Bruchfläche detektiert. Entlang des gezackten Rissverlaufs im Bereich des Ermüdungsrisswachstums (vgl. Abb. 6.28b) sind nur wenige Sekundärscherbänder zu erkennen. Diese Scherbänder verlaufen nahezu gerade und parallel zur Bruchfläche. Im Bereich der Restgewaltbruchfläche sind hingegen fast keine Scherbänder zu detektieren.

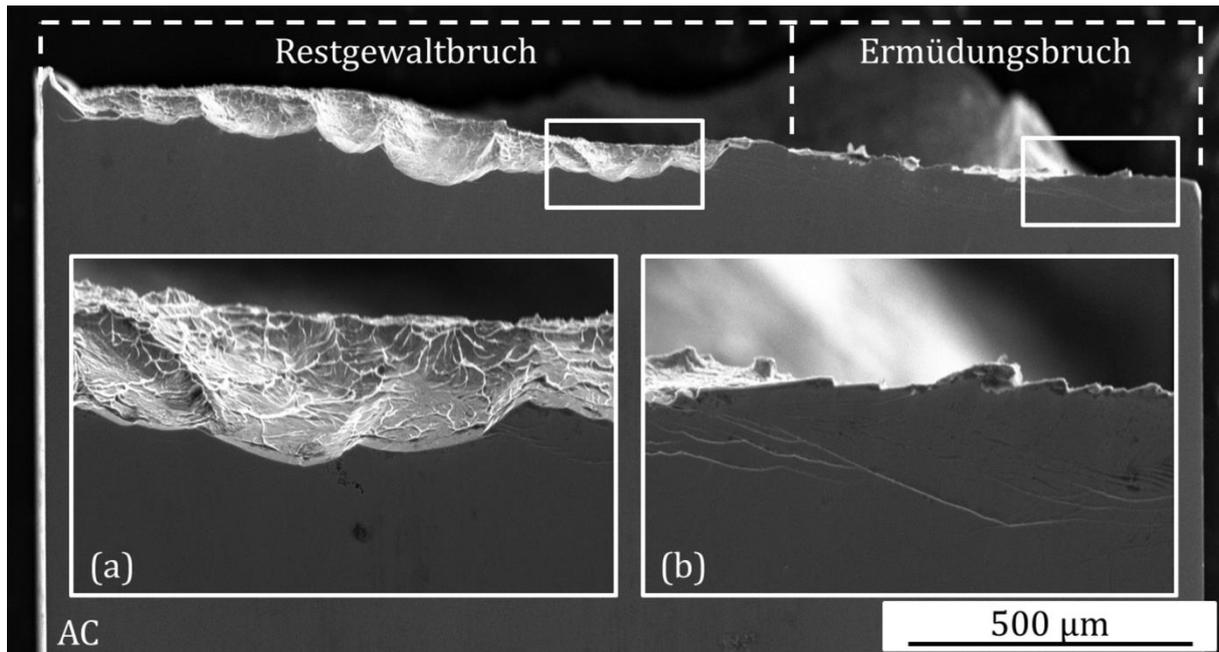


Abb. 6.28: Seitenansicht einer as-cast Ermüdungsprobe im Bereich der Bruchfläche. Die Spannungsamplitude betrug $\sigma_a = 525$ MPa bei einem Lastverhältnis von $R = 0,1$. (a) zeigt die Scherbandverteilung im Verlauf des Restgewaltbruchs (kaum Scherbänder zu sehen), (b) entlang des Ermüdungsrissses.

Im Gegensatz zur AC Probe, zeigen beide markierte Bereiche der Cryo_C Probe eine deutlich erhöhte Scherbanddichte (vgl. Abb. 6.29a+b). Die multiplen Sekundärscherbänder nahe der Ermüdungsbruchfläche zeigen einen gekrümmten Verlauf und eine ausgeprägte Verzweigung.

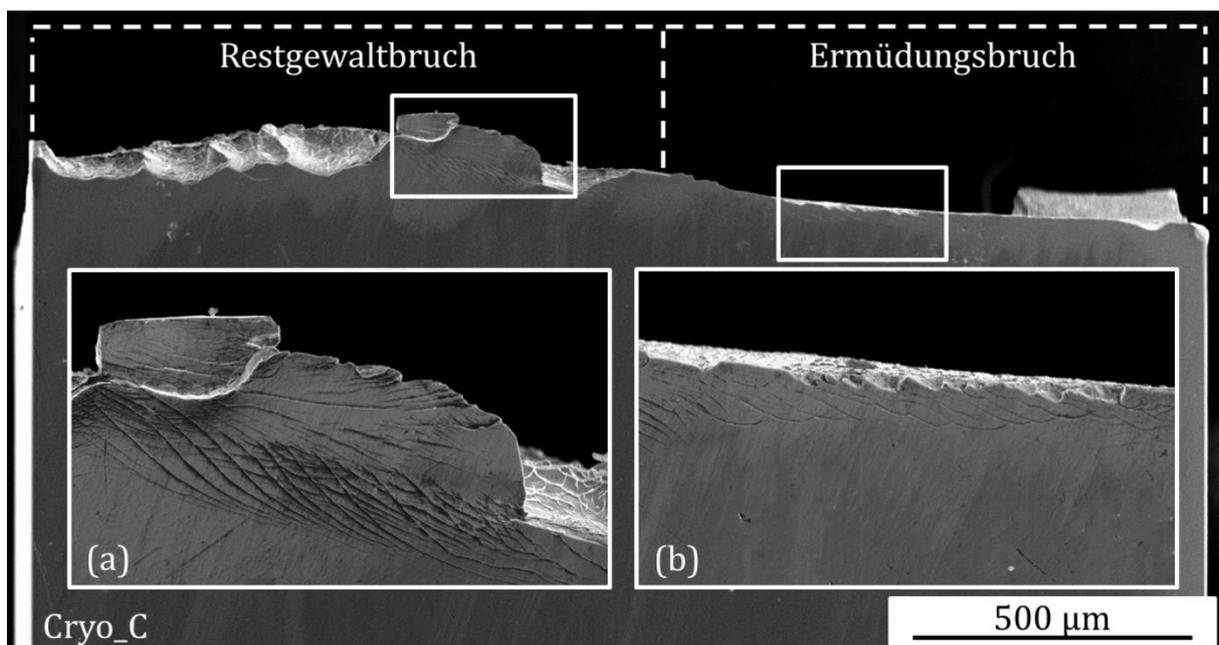


Abb. 6.29: Seitenansicht einer Cryo_C Ermüdungsprobe im Bereich der Bruchfläche. Die Spannungsamplitude betrug $\sigma_a = 525$ MPa bei einem Lastverhältnis von $R = 0,1$. (a) zeigt die Scherbandverteilung im Verlauf des Restgewaltbruchs, (b) entlang des Ermüdungsrissses.

Im Bereich der Restgewaltbruchfläche ist ebenfalls eine Vielzahl dicht verzweigter Scherbänder zu erkennen. In Anbetracht der zuvor für den Zustand Cryo_C beobachteten verlangsamten, stabilen Rissausbreitung lassen die erhöhte Scherbanddichte sowie deren verstärkte Verzweigung auf ein multiples Scherbandgleiten und demzufolge erhöhte plastische Verformungsprozesse an der Rissspitze schließen. Dies hat wiederum eine sich wiederholende Abstumpfung der Rissspitze und eine daraus resultierende verzögerte Rissausbreitung während des Ermüdungsrisswachstums zur Folge. Die mögliche Ursache für eine verstärkte Scherbandbildung der zyklisch-kryogen vorbehandelten Zustände wird beim später postulierten Schädigungsmechanismus diskutiert.

Als nächstes werden die Bruchflächen der Ermüdungsproben der oberflächenmodifizierten Zustände des Vitreloy 105 betrachtet. Eine Übersicht von Proben, die alle bei einer Spannungsamplitude von $\sigma_a = 425$ MPa getestet wurden (Ausnahme: $\sigma_a = 100$ MPa für Zustand ML_2), ist in Abb. 6.30 gegeben. Der Vergleich zeigt, dass für die mikrogestrahlten, mikrogefrästen sowie mikroerodierten Zustände keine signifikanten Unterschiede in der Bruchflächenmorphologie zu detektieren sind. Jede der genannten Oberflächenmodifikationen führt unter zyklischer Dreipunktbiegebelastung zu einer charakteristischen Ermüdungsrissbildung und -ausbreitung mit einer teilelliptischen Rissfront, wie bereits im vorangegangenen Teil für den unbehandelten Referenzzustand gezeigt wurde. Auch unter höheren Vergrößerungen unter Betrachtung der Gesamtheit aller geprüften Proben lassen sich hierbei keine Besonderheiten hinsichtlich der ausgebildeten Schwingstreifen feststellen. Lediglich die Analyse der Rissinitiierungsorte, welche entweder an einer der zugbeanspruchten Probenkanten, an einem Oberflächendefekt oder, in seltenen Fällen, an einem Materialdefekt unterhalb der zugbeanspruchten Oberfläche liegen, weist für die beiden mikroerodierten Zustände ein stark erhöhtes Auftreten einer multiplen Rissinitiierung auf. Bei einer näheren Betrachtung der Gewaltbruchanteile der genannten Proben ist zu erkennen, dass für MF_1 vergleichsweise große Waben zu sehen sind, während die gezeigte MF_2 Probe über eine deutlich feinere Wabenstruktur verfügt. Die systematische fraktographische Untersuchung aller getesteten Ermüdungsproben lässt jedoch erkennen, dass dieses Phänomen in keinem Zusammenhang mit einem bestimmten Oberflächenbearbeitungsverfahren steht. Vielmehr zeigt sich eine direkte Korrelation der Wabengröße mit der Größe des Ermüdungsbruchanteils. Demnach führt ein hoher Ermüdungsbruchanteil, infolge einer stabilen Rissausbreitung, zu einer deutlichen Reduzierung des Probenquerschnitts, wodurch beim Eintreten des plötzlichen Versagens eine erhöhte Bruchenergie pro Fläche frei wird. Die Menge an emittierter Wärmeenergie korreliert wiederum mit der plastischen Verformung während des Restgewaltbruchs, wodurch beim kurzzeitigen Aufschmelzen und Wiedererstarren des Materials vergleichsweise große Waben gebildet werden.

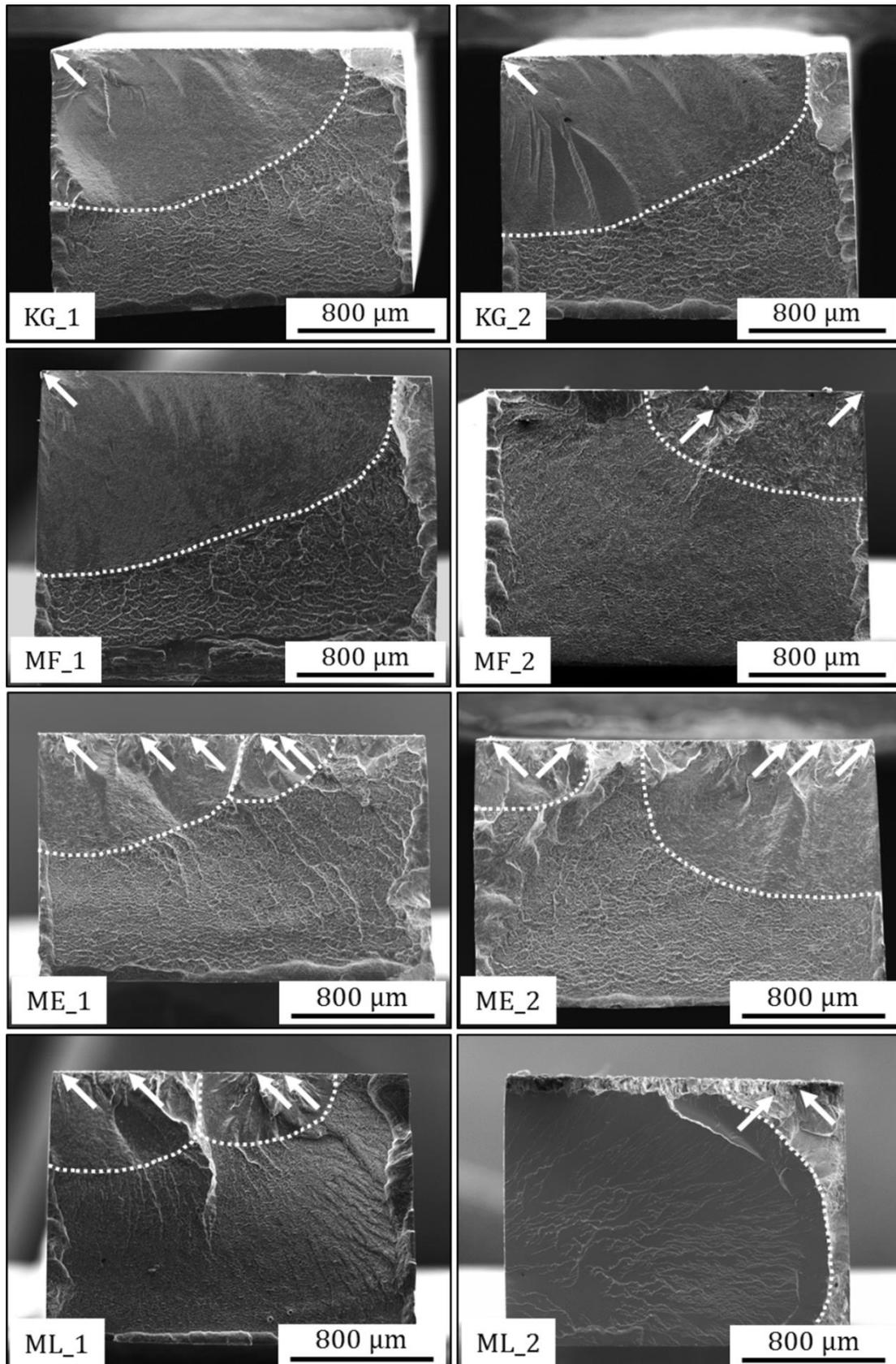


Abb. 6.30: Bruchflächenanalyse der Ermüdungsproben aller acht oberflächenmodifizierten Materialzustände. Die Spannungsamplitude betrug jeweils 425 MPa (Ausnahme: 100 MPa für ML_2) bei einem Lastverhältnis von $R = 0,1$. Die annähernd teilelliptischen Ermüdungsanteile sind mit einer weißen Punktlinie markiert und die Pfeile kennzeichnen die Rissinitiierungsorte.

Während eine Modifikation der Probenoberfläche mittels der drei mechanischen Verfahren Kugelstrahlen, Fräsen und Erodieren unter zyklischer Biegebeanspruchung zu sehr ähnlichen Bruchflächen führt, weisen die beiden mikrogelasterten Zustände eine klar abweichende Bruchflächenmorphologie auf. Wie in Abb. 6.30 zu erkennen, ist die Abgrenzung des Ermüdungsbruchanteils vom Restgewaltbruch wesentlich undeutlicher und für den Zustand ML_2 bildet sich weder eine charakteristische Riefenstruktur noch eine teilelliptische Rissfront aus. Der Bereich der instabilen Rissausbreitung zeigt im Gegensatz zu den drei übrigen Bearbeitungsverfahren eine sichtbar glattere Struktur mit einer teils terrassenförmigen Ausprägung. Die Bruchfläche der ML_2 Probe besitzt eine starke Ähnlichkeit zu transkristallinen Brüchen bei konventionellen metallischen Werkstoffen, was auf einen thermischen Einfluss der Laserbearbeitung auf die Mikrostruktur des Vitreloy 105 schließen lässt.

Zum Abschluss der fraktographischen Analyse werden die Proben aus der potentiostatischen Versuchsführung im elektrochemisch aktiven Medium betrachtet. Abb. 6.31 zeigt jeweils eine Bruchfläche pro gewähltem Potential und des Weiteren eine Detailansicht der Seitenfläche der 0 mV vs. SCE Probe nahe der zugbeanspruchten Kante des Biegebalkens. Beim Vergleich der dargestellten Proben ist zu beachten, dass die Lastniveaus variieren und sich die Analyse demnach auf die fraktographischen Phänomene beschränkt. Die wesentlichen Merkmale sind ähnlich zu denen der an Luft getesteten Versuchsproben: die Rissinitiierung (mit weißen Pfeilen markiert) findet bevorzugt an den zugbeanspruchten Probenkanten statt, es schließt sich ein näherungsweise viertelelliptischer Bereich mit einer deutlichen Riefenstruktur daran an und der Großteil der Bruchfläche zeigt die für den Restgewaltbruch typische Wabenstruktur. Außerdem sind entlang der linken und rechten Seitenflächen glatte Bruchflächenanteile zu erkennen, die auf eine reine Abscherung innerhalb der auftretenden Hauptscherbänder bei sehr großen Verformungsgeschwindigkeiten zurückzuführen sind.

Im Detail sind jedoch deutliche Unterschiede zur Versuchsführung an Luft zu beobachten, welche auf zusätzlich schädigungsrelevante Korrosionsprozesse schließen lassen und im Folgenden, am Beispiel der zuvor bereits dargestellten 0 mV vs. SCE Probe in Abb. 6.32, näher erläutert werden sollen. Diese zeigt im Bereich der zugbeanspruchten Kante, die als Rissinitiierungsort dient, und zusätzlich entlang der links dargestellten Seitenfläche eine signifikante Lochkorrosion. Die betroffenen Bruchflächenbereiche sind wesentlich dunkler, reichen bis zu etwa 150 μm ins Probeninnere hinein und die Detailansicht des Rissausgangspunktes in der Seitenansicht (vgl. Abb. 6.31 unten rechts) deutet auf eine anodische Auflösung des Vitreloy 105 hin.

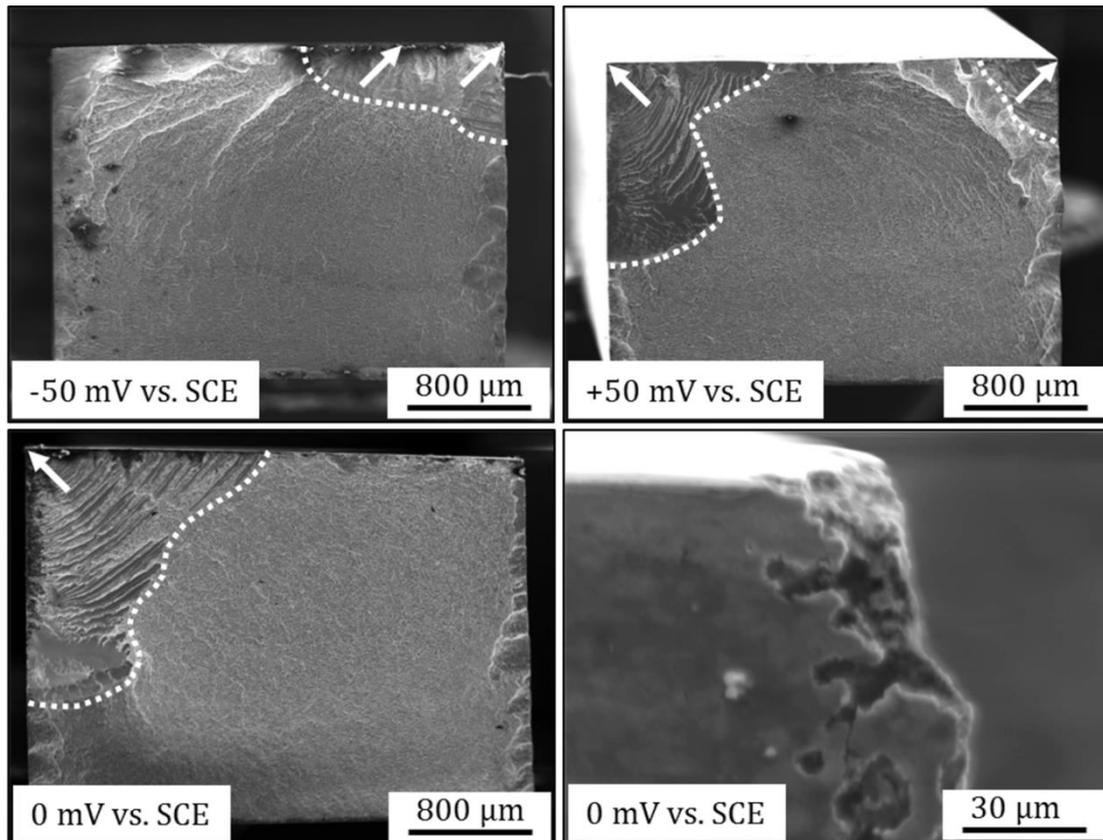


Abb. 6.31: Bruchflächenanalyse nach Korrosionsermüdung bei drei unterschiedlichen anodischen Potentialen in 0,01 M Na_2SO_4 + 0,01 M NaCl bei einem Lastverhältnis von $R = 0,1$. Die Spannungsamplituden betragen 645 MPa für die -50 mV, 394 MPa für die +50 mV und 388 MPa für die 0 mV Probe. Die Ermüdungsanteile sind mit einer weißen Punktlinie markiert und die Pfeile kennzeichnen die Rissinitiierungsorte. Rechts unten ist zudem eine Detailansicht des Rissinitiierungsortes der 0 mV Probe in der Seitenansicht dargestellt.

Die detektierten Riefen sind im Vergleich zur Versuchsführung an Luft deutlich breiter und zeigen abwechselnd einen breiten, sehr glatten Streifen, an welchen sich jeweils ein schmaler Streifen mit einer sehr feinen Wabenstruktur anschließt. Außerdem lässt sich beobachten, dass die Breite der Streifen vom Rissinitiierungsort bis zur Grenze zum Gewaltbruchbereich kontinuierlich zunimmt. Aufgrund dieser Beobachtungen und dem deutlichen Unterschied zur Morphologie der Ermüdungsbruchflächen der an Luft getesteten Proben müssen Korrosionsprozesse unter den genannten Versuchsbedingungen der anodischen Polarisation bei 0 mV vs. SCE in 0,01 M Na_2SO_4 + 0,01 M NaCl und unter zyklischer Biegebeanspruchung bei der Schädigungsentwicklung des Vitreloy 105 eine entscheidende Rolle spielen. Die genannten Merkmale einer vorliegenden Korrosionsermüdung zeigen neben der 0 mV Probe ebenfalls die in Abb. 6.31 präsentierte und bei +50 mV vs. SCE polarisierte Probe.

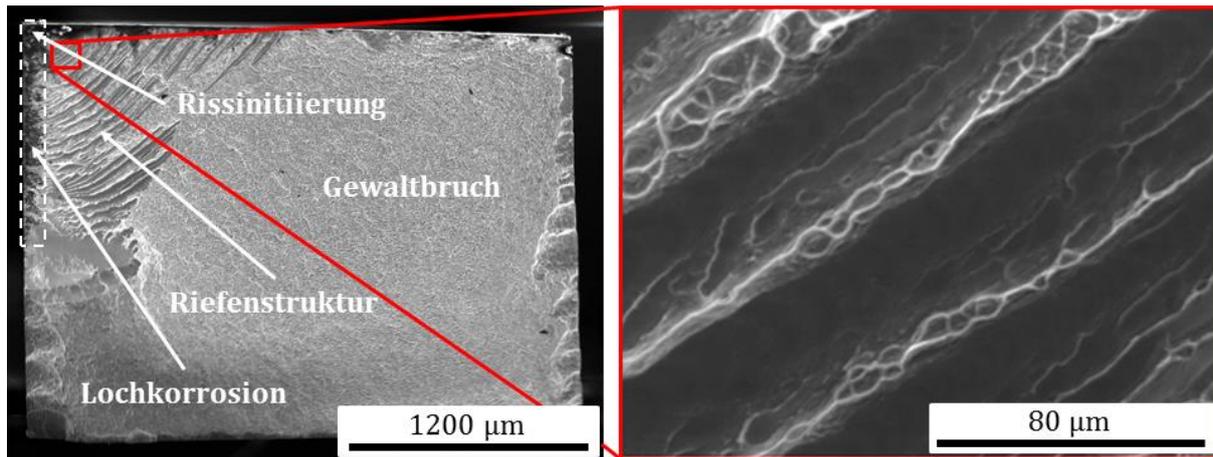


Abb. 6.32: Detaillierte Analyse der Bruchflächenbereiche anhand der 0 mV vs. SCE Probe aus der vorangegangenen Abb. 6.31 mit einem hoch vergrößerten Ausschnitt der Riefenstruktur.

Die bei -50 mV vs. SCE polarisierte Probe zeigte diesen Effekt hingegen nicht. Die hierbei resultierende Bruchfläche ist quasi identisch der einer an Luft und unter vergleichbarer Last getesteten Probe mit einer wesentlich feineren Riefenstruktur im Bereich des Ermüdungsbruchs. Eine weitere Beobachtung bezüglich der Materialauflösung infolge einer anodischen Polarisation bei 0 und +50 mV vs. SCE konnte während der Versuche in der elektrochemischen Zelle gemacht werden. Dabei nahm der Elektrolyt im Bereich der zugbeanspruchten Oberfläche der Biegeproben nach einiger Zeit eine weißlich trübe Färbung an. Nach Versuchsende wurde die Zelle daraufhin ruhen gelassen, bis sich die zuvor gebildeten feinen Partikel am Boden abgesetzt hatten. Nach gelungener Extraktion war eine Untersuchung des aufgelösten Materials mittels EDX möglich. Außerdem wurden nach den Versuchen vereinzelte Proben im REM auf ausgeprägte Korrosionslöcher auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche untersucht, welche ebenfalls einer EDX-Analyse unterzogen wurden. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abb. 6.33 dargestellt und liefern wichtige Erkenntnisse zu den schadigungsrelevanten Korrosionsprozessen sowie zur Zusammensetzung des aufgelösten Materials. Da die Biegeproben vor Versuchsbeginn eine defektfreie, polierte Oberfläche besaßen, tritt die erste Schädigung der spröden Passivschicht durch die wechselnde Biegebeanspruchung und erste gebildete Scherstufen auf. Diese Stellen bieten den Chloridionen im wässrigen Elektrolyten die besten Voraussetzungen für eine einsetzende Korrosion. Das in Abb. 6.33a gezeigte Korrosionsloch wurde nahe der Bruchfläche detektiert. Anhand der Elementverteilung aus der EDX-Messung lässt sich neben einer leichten Verarmung an Zirkonium im Grund des Korrosionsloches eine Anreicherung des gleichen Elementes entlang der inneren Kontur des Loches feststellen. Im Gegensatz dazu wird für die beiden Legierungsbestandteile Kupfer und Nickel eine deutliche Anreicherung innerhalb des Korrosionsloches beobachtet.

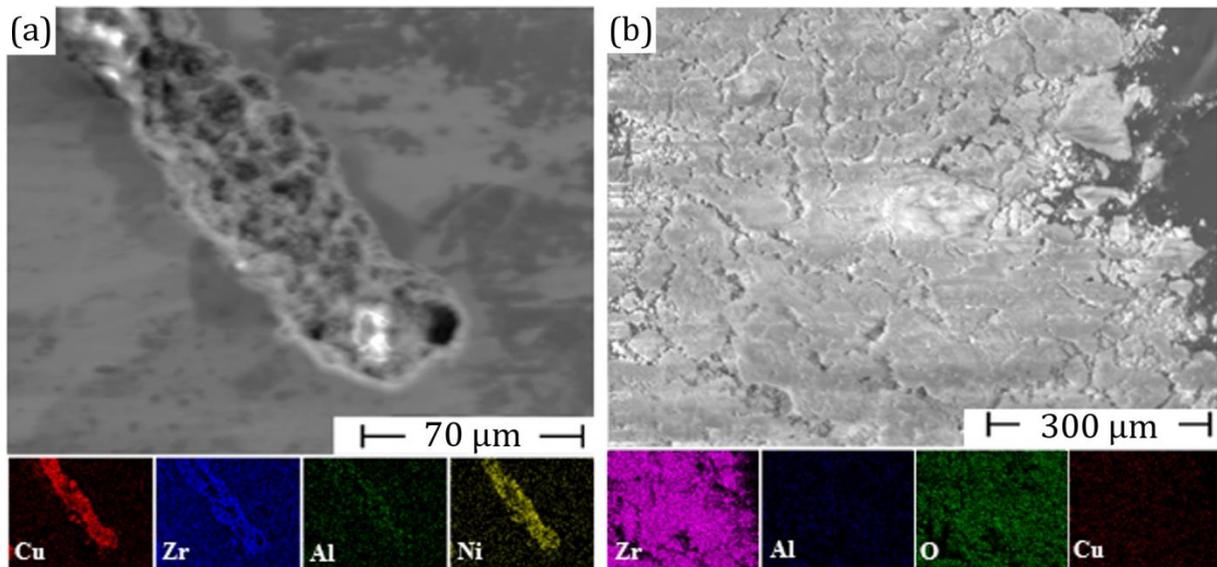


Abb. 6.33: Analyse der korrodierten Probenoberfläche (a) sowie der extrahierten Korrosionsprodukte (b) mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX).

Der extrahierte Stoff hingegen weist einen hohen Anteil an Zirkonium und Sauerstoff auf. Kupfer und Aluminium liegen hingegen in deutlich geringeren Teilen vor, was jedoch aufgrund der Legierungszusammensetzung des Vitreloy 105 zu erwarten ist. Als wesentliches Korrosionsprodukt liegt demzufolge Zirkoniumoxid vor, doch auch das detektierte Aluminium wird als Resultat der stattfindenden anodischen Auflösung als Oxid ausgefällt. Die Ergebnisse der EDX-Analyse des extrahierten Materials spiegeln somit die Erwartungen wieder, dass sich die weniger edlen Legierungselemente des Vitreloy 105, Aluminium und Zirkonium, im Zuge einer auto-katalytischen Reaktion mit den elektrochemisch aktiven Chloridanionen und unter dem anliegenden anodischen Potential von 0 mV bzw. +50 mV vs. SCE bevorzugt auflösen und in Form von Oxiden die resultierenden Korrosionsprodukte bilden. Die anodische Auflösung überlagert die mechanisch bedingte Rissausbreitung und führt zur Ausbildung der detektierten glatten Streifen der Korrosionsermüdungsbruchfläche.

6.5. Rissausbreitung an einseitig gekerbten Biegeproben

Eine detaillierte Untersuchung des zyklischen Rissfortschritts bieten Ermüdungsversuche an einseitig gekerbten Biegeproben. Sowohl mittels unterbrochener Versuchsführung und optischer Risslängenmessung als auch in kontinuierlich fortlaufenden Versuchen mit einer in situ Aufzeichnung des elektrischen Widerstands wurden die Risswachstumsraten in Abhängigkeit der Lastspielzahlen ermittelt. Beide Methoden liefern demnach Rissfortschrittskurven, welche im folgenden Teil vorgestellt und miteinander verglichen werden sollen.

6.5.1. Unterbrochene Versuchsführung

Zunächst werden die Ergebnisse eines unterbrochenen Ermüdungsversuchs an einer einseitig gekerbten Probe des Vitreloy 105 erläutert. Der FIB-Defekt wurde an einer Kante des Biegebalkens eingebracht, welche im anschließenden Ermüdungsversuch auf der zugbeanspruchten Seite lag. Damit wurde der Rissinitiierungsort festgelegt und eine optische Erfassung der Rissbildung und des Risswachstums am Lichtmikroskop ermöglicht. Die dargestellten Aufnahmen stammen lediglich aus einem Teil der Versuchspausen, d.h. die Versuchsführung wurde insgesamt viele weitere Male unterbrochen. Wie in Abb. 6.34a+b zu sehen ist, reicht der FIB-Defekt zu Versuchsbeginn auf der Seitenfläche etwa 25 μm und auf der zugbeanspruchten Oberfläche etwa 10 μm weit ins Material hinein. Die in Abb. 6.34 angegebenen Maße wurden stets bis zur jeweiligen Probenkante gemessen, weshalb zur Bestimmung der netto Risslänge die ursprünglichen Abmaße des Ausgangsdefekts zu berücksichtigen sind. Der Anriss wird nach etwa 7000 Lastzyklen zum ersten Mal erfasst und vermessen. Die Rissinitiierung erfolgte aufgrund der Kerbwirkung und der vorliegenden Spannungsüberhöhung an der Spitze des FIB-Defekts. Der Vergleich der Abbildungen aus der linken Spalte (zeigt die Seitenfläche) und der rechten Spalte (zeigt die zugbeanspruchte Oberfläche) verdeutlicht, dass bei der Probenpräparation die Oberflächengüte der später zug- bzw. druckbelasteten Flächen höchste Priorität besaß und diese jeweils erst am Ende poliert wurden. Während die Aufnahmen der Seitenflächen eine Vielzahl kleinster Riefen aufweisen, ist die zugbeanspruchte Oberfläche nahezu defektfrei. Im weiteren Versuchsverlauf zeigt der Riss eine Ausbreitung senkrecht zur Hauptbelastungsrichtung. Er verläuft sehr gerade und mangels erkennbarer Rissöffnung ist er als feine Linie zu detektieren. Nach etwa 14000 Lastspielen (vgl. Abb. 6.34e+f) ist bereits eine scheinbare Aufweitung des Risspfades zu sehen. Dabei handelt es sich jedoch um Sekundärscherbänder, welche das Risswachstum begleiten und die auf eine Vergrößerung der plastischen Zone an der Risspitze, im Zuge der kontinuierlich erhöhten Spannungsintensität, schließen lassen. Außerdem zeigen die beiden Aufnahmen eine erhöhte Risswachstumsrate auf der zugbeanspruchten Oberfläche im Vergleich zur dargestellten Seitenfläche, was ebenfalls auf die Höhe der jeweils vorliegenden Biegespannungen zurückzuführen ist. Nach fast 20000 Lastzyklen wurde der Versuch zum letzten Mal unterbrochen und anhand Abb. 6.34g+h zeigt sich die finale Größe der plastischen Zone infolge der multiplen Scherbandbildung an der Risspitze, bevor die Probe nach $N_B=20046$ Lastspielen versagte. Die exakte Identifizierung der Risspitze wird gegen Ende des Versuchs zwar durch die starke Scherbandbildung erschwert, die deutlich verstärkte Rissöffnung infolge der reduzierten Probensteifigkeit ermöglichte jedoch eine stückweise Vermessung bei höheren Vergrößerungen. Die Ermittlung der Risslänge zum Versagenszeitpunkt erfolgte außerdem anhand der fraktographischen Analyse der Bruchfläche, wodurch zuverlässige Werte zur Bestimmung von ΔK_c eingehen.

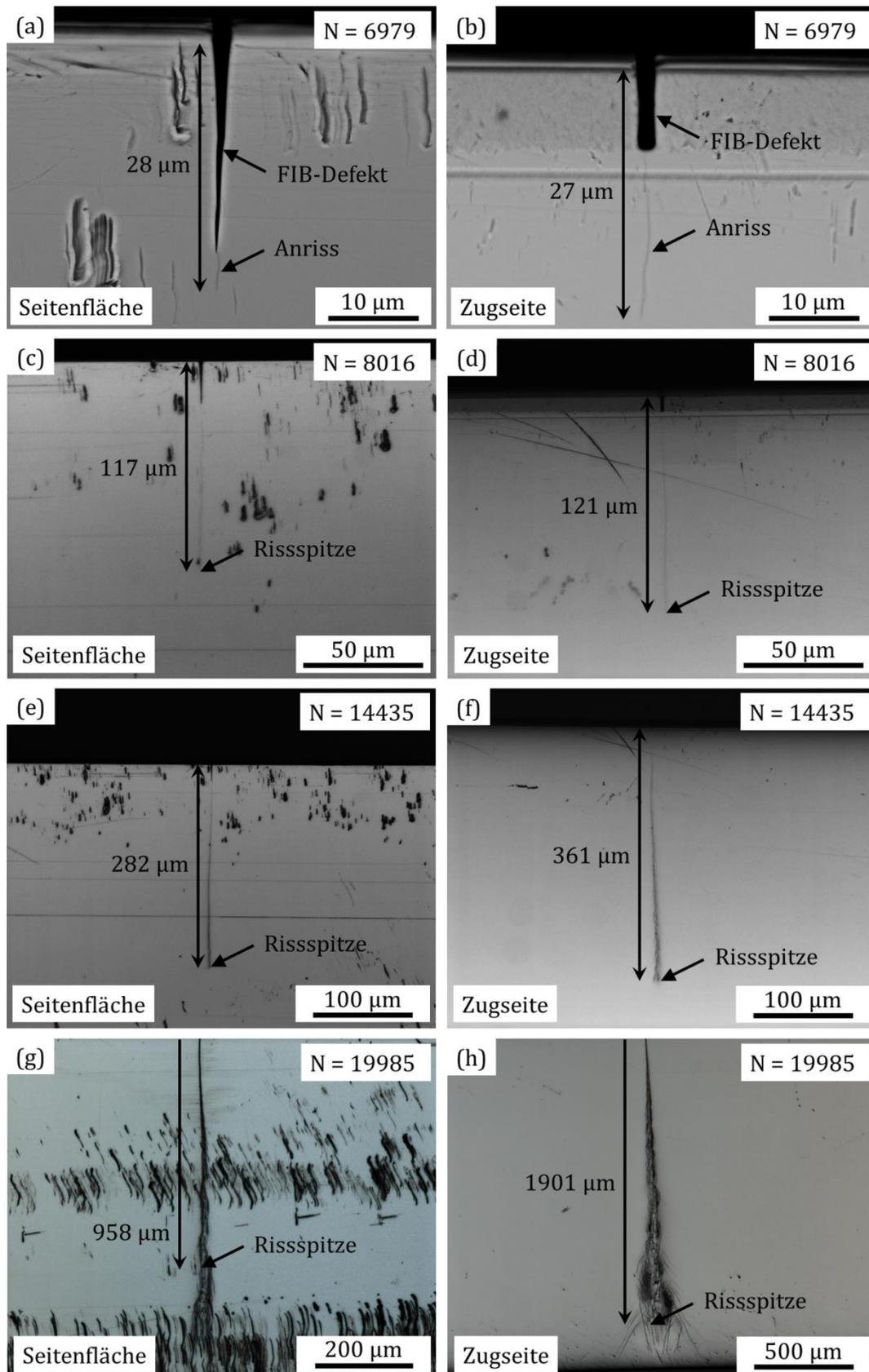


Abb. 6.34: Bilderserie zur optischen Analyse des Risswachstums an einer einseitig gekerbten Dreipunktbiegeprobe des Vitreloy 105 unter zyklischer Beanspruchung ($f = 5$ Hz, $\sigma_a = 350$ MPa, $R = 0,1$). Die Abbildungen zeigen jeweils die Schädigungsentwicklung auf der Seitenfläche (links) sowie der maximal zugbeanspruchten Oberfläche (rechts).

Eine zweite Versuchsreihe wurde an einer weiteren gekerbten Probe mit einem etwa 30 μm großen FIB-Defekt unter analoger Vorgehensweise durchgeführt. Die wesentlichen Beobachtungen entsprechen denen aus dem vorangegangenen Abschnitt. In Abb. 6.35 sind zwei Phänomene gezeigt, welche den Rissfortschritt auf der zugbeanspruchten Oberfläche hierbei maßgeblich beeinflussen. Zum einen weisen Aufnahmen bei höheren Vergrößerungen darauf hin, dass der Rissfortschritt nicht kontinuierlich gerade und stets senkrecht zur Hauptnormalspannung verläuft, sondern dass die Bildung sekundärer Scherbänder an der Rissspitze zu Verzweigungen führt. Demnach kommt das Risswachstum für einen Moment zum Stillstand und es bilden sich Scherbänder in Zugspannungsrichtung, denen der Riss anschließend kurzzeitig folgt, bevor eine unmittelbare Umorientierung der Ausbreitungsrichtung zum ursprünglichen Verlauf eintritt. Der daraus resultierende kurvige Rissverlauf auf der Mikroebene ist in Abb. 6.35a anschaulich dargestellt. Des Weiteren zeigt die stark vergrößerte Aufnahme der plastischen Zone im Bereich der Rissspitze in Abb. 6.35b, dass sich neben dem Hauptriss auch weitere Mikrorisse entlang der Vielzahl an gebildeten Scherbändern ausbreiten, die jedoch nach kurzer Zeit bereits zum Stillstand kommen. Die Probe zeigte letztendlich ein Versagen nach $N_B=23718$ Lastspielen.

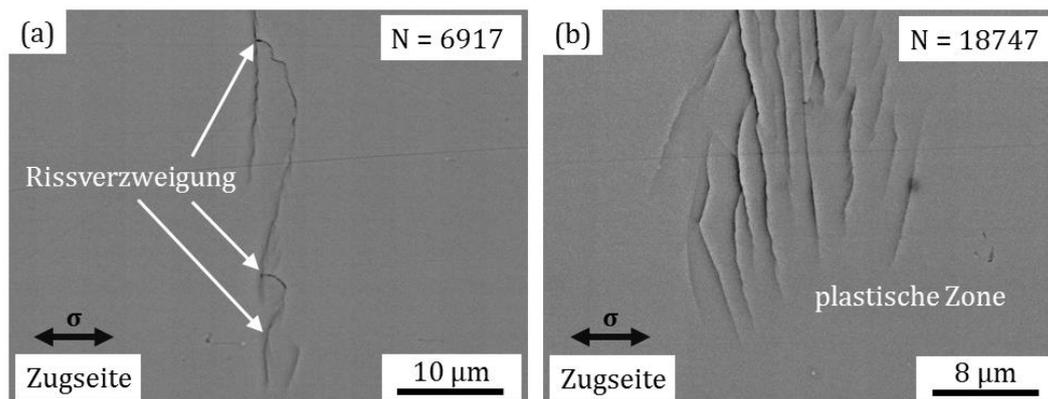


Abb. 6.35: Besonderheiten bei der Schädigungsentwicklung auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche: (a) mehrfache Verzweigungen entlang des Risspfads und (b) multiple Scherbandstrukturen im Bereich der plastischen Zone im Bereich der Rissspitze. Die Richtung der Zugbeanspruchung ist mit σ angegeben.

Mit Hilfe der gewonnenen Daten aus den unterbrochenen Rissausbreitungsversuchen konnten Rissfortschrittskurven erstellt werden. Die Ermittlung der Risslängen, respektive der Risswachstumsraten, erfolgte dabei gemäß Formel 4.8 für den Bereich des Kurzrisses und Formel 4.13 für den Langrissbereich. Die entsprechenden zyklischen Spannungsintensitätsfaktoren wurden nach Formel 4.10 bestimmt. Für den Versuch am 10 μm FIB-Defekt ergibt sich der Kurvenverlauf in Abb. 6.36 und für die Probe mit dem 30 μm großen Defekt ist die Rissfortschrittskurve anhand Abb. 6.37 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die frühen Kurvenpunkte sowie ΔK_{th} an jeweils einer weiteren Probe mit entsprechender Defektgröße gemäß der in Kapitel 4.2.5 vorgestellten Methode, in Über-

einstimmung mit ASTM E647-05, ermittelt wurden. Beide Rissfortschrittskurven zeigen den typischen Verlauf, der sich in drei Bereiche aufteilen lässt. Das Einsetzen des Risswachstums findet beim Erreichen von ΔK_{th} statt. Dieser Schwellenwert beträgt in den beiden ermittelten Kurven $1,90 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $2,31 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie in den Untersuchungen von Gilbert et al. [124, 185]. Deren Ergebnisse aus Rissausbreitungsversuchen an C(T)-Proben der ebenfalls Zr-basierten und dem Vitreloy 105 sehr ähnlichen Legierung $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ lieferten Werte für ΔK_{th} zwischen $1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Ähnliche Studien von Liu et al. [145] an der ebenfalls voll amorphen Legierung $\text{Zr}_{60,1}\text{Cu}_{22,31}\text{Fe}_{4,85}\text{Al}_{9,7}\text{Ag}_3$ verzeichneten ein ΔK_{th} von $3,74 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Nach dem Überschreiten des Schwellenwertes nimmt die Rissausbreitungsgeschwindigkeit in beiden hier dargestellten Diagrammen zu. Der komplette Kurvenverlauf wird dabei durch eine rote Näherungskurve nachgebildet, welche aus dem Modell von Erdogan und Ratwani resultiert. Dieses bildet auch den nachfolgenden Paris-Bereich ab, der in der doppellogarithmischen Auftragung einer Gerade entspricht, deren Steigung als Paris-Exponent m_p bezeichnet wird. Auf eine ausführliche Erläuterung bzw. Herleitung dieser bruchmechanischen Gesetzmäßigkeiten wird an dieser Stelle verzichtet. Die wichtigsten Informationen sind hierzu in Kapitel 2.2.5 zusammengefasst. Eine ausführliche Beschreibung der bruchmechanischen Konzepte von Erdogan und Ratwani sowie des Paris-Gesetzes sind in [143, 178] zu finden.

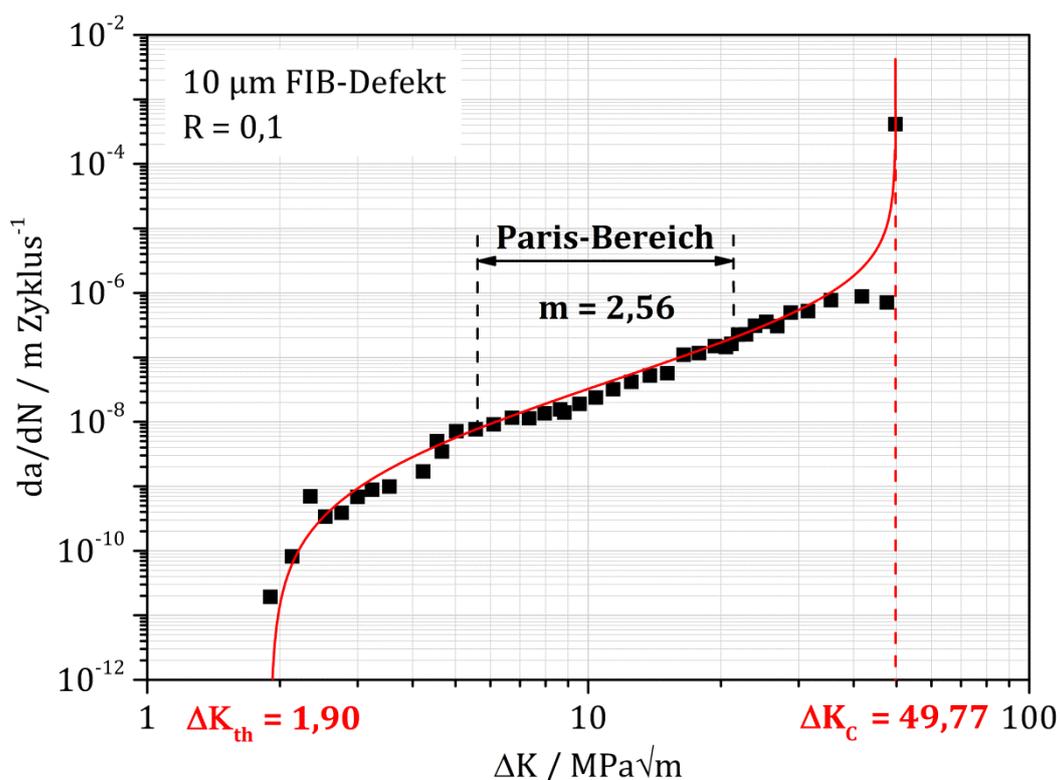


Abb. 6.36: Rissfortschrittskurve für die $10 \mu\text{m}$ FIB-Defekt-Probe des Vitreloy 105. Die rote Kurve beschreibt die Näherung mit dem Modell von Erdogan und Ratwani.

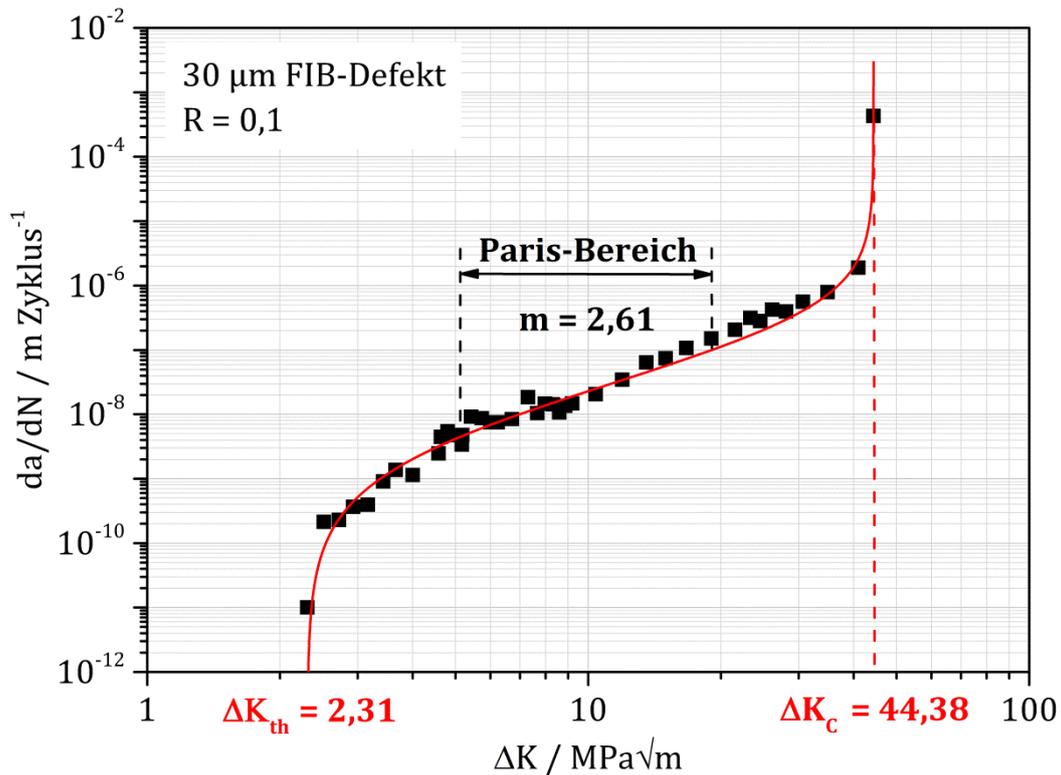


Abb. 6.37: Rissfortschrittskurve für die 30 µm FIB-Defekt-Probe des Vitreloy 105. Die rote Kurve beschreibt die Näherung mit dem Modell von Erdogan und Ratwani.

Die Kurvenpunkte in Abb. 6.36 und Abb. 6.37 zeigen eine sehr geringe Abweichung von der Näherungskurve und die Steigung der Paris-Geraden beträgt $m_p = 2,56$ bzw. $m_p = 2,61$. Diese Werte sind ebenfalls vergleichbar mit den Paris-Exponenten 2,7 und 3,52 aus [124, 145, 185] und bestätigen die Anwendbarkeit der genannten Konzepte auf das hier untersuchte, voll amorphe Versuchsmaterial. Die Paris-Gerade, und somit der Bereich der stabilen Rissausbreitung, endet mit dem Erreichen von ΔK_c . Dieser Wert beschreibt den kritischen Spannungsintensitätsfaktor und kennzeichnet den Übergang zum instabilen Risswachstum, welches unmittelbar zum Probenversagen führt. Die ermittelten Werte für ΔK_c betragen 49,77 MPa√m bzw. 44,38 MPa√m. Eine Umrechnung von ΔK_c in die Risszähigkeit K_c ist über folgende Formel möglich [143]:

$$K_{max} = K_c = \frac{\Delta K_c}{(1-R)} \quad (6.1)$$

Damit ist eine Vergleichbarkeit der hier ermittelten Werte mit den Risszähigkeiten für Zr-basierte BMG-Legierungen aus der Literatur gewährleistet. Unter Berücksichtigung des Lastverhältnisses $R = 0,1$ ergeben sich für die Rissfortschrittskurven aus Abb. 6.36 und Abb. 6.37 Werte für K_c von 55,3 MPa√m bzw. 49,3 MPa√m. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Risszähigkeit $K_c = 55 \text{ MPa}\sqrt{m}$ der Legierung $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{2,5}$ aus den Untersuchungen von Gilbert et al. [124, 185].

Da beide Rissfortschrittsversuche aus den unterbrochenen Ermüdungsversuchen zu vergleichbaren Ergebnissen führten, wurden die Kurvenpunkte beider Diagramme zu einer akkumulierten Rissfortschrittskurve für den Werkstoff Vitreloy 105 in Abb. 6.38 zusammengefasst.

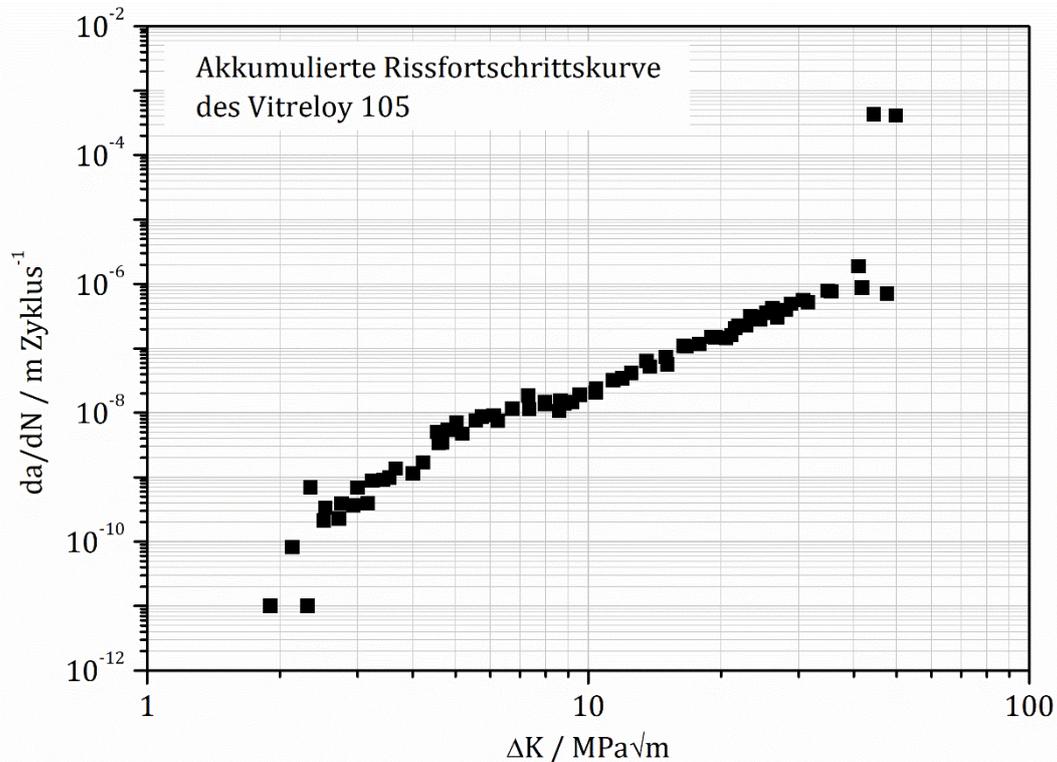


Abb. 6.38: Zusammenfassung der optisch erfassten Rissfortschrittsdaten der Biegeproben mit 10 μm und 30 μm großen FIB-Defekten zu einer gemeinsamen Rissfortschrittskurve.

6.5.2. In situ Resistometriemessung

Mit Hilfe einer bis dato erstmals an metallischen Gläsern angewandten resistometrischen Messung wurde ein alternatives Verfahren zur optischen Rissfortschrittsmessung eingeführt. Rückschlüsse auf das Risswachstum werden hierbei auf der Grundlage eines kontinuierlich sinkenden Probenquerschnitts bei einem konstanten angelegten Gleichstrom und der daraus resultierenden Widerstandsänderung gezogen. Die Änderung des elektrischen Widerstands steht wiederum in einem proportionalen Zusammenhang mit der Änderung der Potentialdifferenz, welche als Messgröße im vorgestellten Versuchsaufbau gut ermittelt werden kann. Das in Abb. 6.39a gezeigte Diagramm stellt demnach die am gekerbten Querschnitt detektierte Potentialdifferenz über der Lastspielzahl dar. Das aufgezeichnete Signal ist durch den schwarzen Verlauf und die zugehörige Näherungskurve in rot abgebildet. Der Kurvenverlauf zeigt, dass sich bereits kurz nach Versuchsbeginn ein nahezu konstanter Wert der Potentialdifferenz von etwa 2,52 V einstellt. Nach ~ 17500 Lastspielen beginnt die Kurve langsam zu steigen, was auf eine Rissinitiierung und ein unmittelbar einsetzendes Kurzrissswachstum schließen lässt. Die

Steigung nimmt im weiteren Versuchsverlauf kontinuierlich zu und der Kurvenverlauf entspricht in guter Näherung einem exponentiellen Wachstum, bevor die Probe nach 25105 Lastzyklen versagt. In Abb. 6.39b sind die Ergebnisse aus einem weiteren zyklischen Dreipunktbiegeversuch gezeigt.

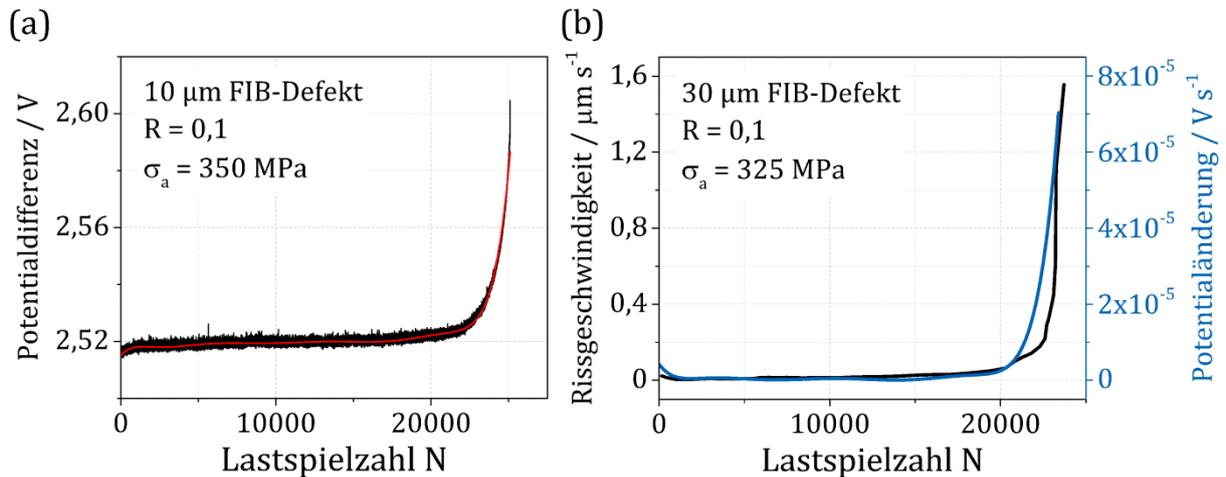


Abb. 6.39: Analyse des zyklischen Rissfortschritts mittels resistometrischer in situ Messung: (a) Verlauf der gemessenen Potentialdifferenz im Bereich des höchst beanspruchten Probenvolumens ausgehend vom 10 µm großen FIB-Defekt (rote Kurve stellt das geglättete Signal dar); (b) Vergleich der Potentialänderungsrate und der optisch ermittelten Risswachstumsgeschwindigkeit über der Lastspielzahl.

Im Gegensatz zur zuvor erläuterten Versuchsführung wurde zusätzlich, mit Hilfe einer Mikroskopkamera, das Risswachstum auf der Seitenfläche der Biegeprobe erfasst. Außerdem wurde das in situ aufgezeichnete Signal der am gekerbten Probenquerschnitt vorliegenden Potentialdifferenz nach der Zeit abgeleitet und die resultierende Potentialänderungsrate über der Lastspielzahl dargestellt. Zur Bestimmung der schwarz dargestellten Rissgeschwindigkeit wurden die in situ auf der Seitenfläche erfassten Risslängen über die im vorangegangenen Kapitel beobachteten Rissausbreitungsverhältnisse zwischen Seiten- und zugbeanspruchter Oberfläche ermittelt und die Kurve anschließend nach der Zeit abgeleitet. Der Zusammenhang zwischen den beiden detektierbaren Risslängen L_1 und L_2 und deren Umrechnung zur resultierenden Risslänge a_{vgl} wurde anhand Abb. 4.6 und den Formeln 4.6 bis 4.13 erläutert. Sowohl der Verlauf der optisch ermittelten Rissgeschwindigkeit als auch der Verlauf der Potentialänderungsrate in Abb. 6.39b weisen eine ähnliche Form auf. Letztgenannte liegt bis ~ 14500 Lastspiele bei einem Wert von etwa 0 Vs^{-1} bevor sie langsam aber stetig beginnt zu steigen. Die Risswachstumsgeschwindigkeit aus der optischen Analyse zeigt hingegen einen Anstieg ab ~ 17000 Lastzyklen. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich bei der Resistometriemessung um das sensitivere der beiden Verfahren handelt und sich das Stadium der frühesten Schädigungsentwicklung besser erfassen lässt. Im Bereich der stabilen Rissausbreitung korrelieren die Ergebnisse beider Messverfahren allerdings sehr gut und eine Auf-

tragung über dem ermittelten zyklischen Spannungsintensitätsfaktor ΔK deutet in beiden Fällen auf ein beginnendes Risswachstum ab $\sim 10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ hin (vgl. Abb. 6.40).

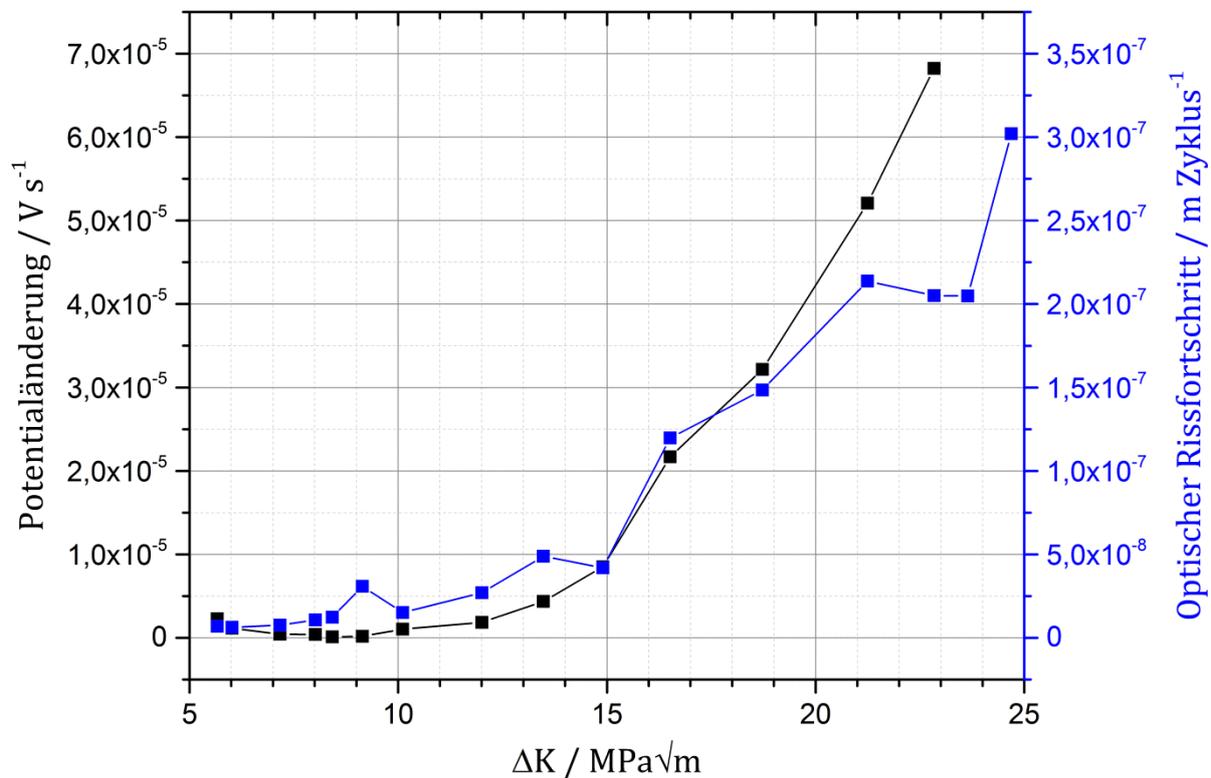


Abb. 6.40: Vergleich der Potentialänderungsrate und der optisch ermittelten Risswachstumsgeschwindigkeit über dem zyklischen Spannungsintensitätsfaktor an der Riss Spitze.

6.6. Postulierte Schädigungsmechanismen

Mit Hilfe der unterschiedlichen Prüftechniken und Untersuchungsmethoden wurden neue Erkenntnisse zum Schädigungsverhalten des Vitreloy 105 unter Dreipunktbiegebeanspruchung gewonnen. Zum einen wurde ein signifikanter Einfluss der verschiedenen Behandlungsverfahren auf das plastische Verformungsvermögen unter quasistatischer Belastung detektiert. Zum anderen zeigte sich, dass neben einer Tieftemperaturvorbehandlung auch eine Modifikation der Probenoberfläche zu einem deutlichen Effekt auf die ertragbaren Beanspruchungen und die Lebensdauer der Biegeproben unter zyklischer Last führt. Des Weiteren wurde festgestellt, dass durch die gezielte Wahl einer elektrochemischen Testumgebung die Schädigungsentwicklung im Ermüdungsversuch beschleunigt oder sogar verzögert werden kann. Die Ursache für die Beeinflussbarkeit des mechanischen Versagensverhaltens unter den genannten Bedingungen liegt in der Mikrostruktur des Vitreloy 105 und den scherbantgetriebenen plastischen Verformungsprozessen. Im folgenden Teil werden die Ergebnisse aus der mechanischen Prüfung sowie den analytischen Messmethoden genutzt, und im Kontext weiterer Untersuchungen aus der Literatur diskutiert, um Schädigungsmechanismen für den Versuchswerkstoff abzuleiten.

6.6.1. Schädigungsentwicklung bei zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben

Die Versuchsergebnisse aus den quasistatischen Biegetests in Kapitel 6.1.2 und der Ermüdungsprüfung in Kapitel 6.4.1 zeigen jeweils einen positiven Einfluss der zyklischen Tieftemperaturvorbehandlungen auf das mechanische Materialverhalten von Vitreloy 105. Die Ursache für das erhöhte plastische Verformungspotential sowie der verbesserten Dauerfestigkeit, insbesondere des Zustands Cryo_C, wird auf mikrostruktureller Ebene vermutet. In der Literatur sind aktuell einige Ansätze zu finden, welche sich mit dem Effekt der „Cryogenic Rejuvenation“ befassen [120, 121]. Dieser lässt sich im Wesentlichen als umgekehrte Hochtemperaturrelaxation beschreiben, wonach die inhomogene Verteilung des Wärmeausdehnungskoeffizienten in amorphen Multikomponentenlegierungen während einer zyklischen Tieftemperaturbehandlung zu thermischen Dehnungen und daraus resultierenden Atomverschiebungen führen. Für die metallischen Gläser kann dies eine Erhöhung des freien Volumens in der vorliegenden Mikrostruktur zur Folge haben, welches wiederum die Bildung von Scherbändern und damit das plastische Verformungsverhalten entscheidend beeinflusst [10, 57].

Die in Abb. 6.2 detektierte Erhöhung der plastischen Verformungsanteile im quasistatischen Dreipunktbiegeversuch scheint folglich mit einer verstärkten Scherbandbildung einherzugehen. Untersuchungen der Probenseitenflächen mittels REM bestätigten diese Vermutung, wie in Abb. 6.7 dargestellt. Damit lässt sich jedoch nur der Unterschied im plastischen Verformungsverhalten der thermisch vorbehandelten Zustände zum unbehandelten Referenzzustand erklären, nicht die unterschiedlich hohen plastischen Dehnungen der Zustände Cryo_A, Cryo_B und Cryo_C im Einzelnen. Eine mögliche Ursache für diese Disparität liefert die deutlich höhere Abkühl-/Aufwärmrate der beiden letztgenannten Zustände im Vergleich zur Cryo_A Charge. Durch das schnellere Abkühlen wird gemäß der Theorie der „Cryogenic Rejuvenation“ ein stärkeres thermisches Ungleichgewicht auf mikrostruktureller Ebene erzeugt. Die resultierenden Atomverschiebungen und dadurch generierten freien Volumina begünstigen die Scherbandbildung unter anschließender mechanischer Beanspruchung und führen zu einer deutlich höheren Scherbanddichte im zugbeanspruchten Probenvolumen. Das höchste plastische Verformungspotential zeigt der Zustand Cryo_C, bei welchem die Proben schlagartig im flüssigen Stickstoff abgeschreckt, anschließend sofort wieder auf RT erwärmt und mit 60 Zyklen am längsten behandelt wurden. Diese Biegeproben weisen neben einer erhöhten Scherbanddichte zusätzlich ein verbessertes Abschervermögen innerhalb der erzeugten Primärscherbänder auf, was in der deutlich gesteigerten Scherstufenhöhe von $\sim 22 \mu\text{m}$ resultiert (vgl. Abb. 6.7). Diese ist etwa viermal höher als beim AC Referenzzustand und die begünstigte Abscherung lässt sich nachfolgend ebenfalls mit einem größeren Anteil an freien Volumina und damit einhergehenden geringeren Atombindungskräften erklären. Eine fraktographische Untersuchung der Bruchflächen wurde für die zyklisch-kryogen behandelten Proben aus den quasistatischen Versuchen ebenfalls durchgeführt. Auf eine Darstellung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet, diese können anhand Abb. 4 in [186] eingesehen werden. Die gesteigerte Plastizität der Pro-

ben lässt sich dabei an den Anteilen des Restgewaltbruchs bzw. im Umkehrschluss an den Anteilen der Rissausbreitung entlang der Hauptscherbänder erkennen. Mit zunehmender Abkühlrate und längerer Behandlungsdauer nimmt die Größe der Restgewaltbruchfläche immer weiter ab und unterhalb der zugbeanspruchten Probenoberfläche bilden sich glatte, terrassenartige Bereiche aus, die für den Zustand Cryo_C am weitesten ins Material hineinreichen. Da die Risse länger entlang des jeweiligen Hauptscherbandes wachsen können und außerdem der Risspfad zwischen mehreren Scherbändern wechselt, wird ein erhöhter Widerstand gegen eine instabile Rissausbreitung vermutet, der zur Verbesserung der plastischen Verformungseigenschaften beiträgt. Diesem Phänomen liegen, wie bereits erläutert, mikrostrukturelle Änderungen infolge der Tieftemperaturbehandlung zugrunde. Obwohl die BMG-Proben während des „Thermal Cycling“ ihre glasartige Struktur beibehalten, wird durch die inhomogene Verteilung des Wärmeausdehnungskoeffizienten in der Multikomponentenlegierung die mikrostrukturelle Unordnung erhöht und eine erhöhte Relaxationsenthalpie ΔH_{rel} generiert [120]. Unter der Annahme, dass diese Enthalpieerhöhung mit der Menge an freiem Volumen korreliert, welches bei der kryogenen Vorbehandlung erzeugt wurde [187], lässt sich das gesteigerte Abschervermögen der Vitreloy 105 Proben erklären. Wie von Ketov et al. in [120] beschrieben, führt eine zyklisch-kryogene Behandlung zur Bildung von lokal weichen Materialbereichen mit einer reduzierten elastischen Steifigkeit. Plastisches Fließen, welches bei massiven metallischen Gläsern mit der Erzeugung von multiplen Scherbandstrukturen einhergeht, wird in diesen „geschwächten“ Materialbereichen begünstigt und die Plastizität folglich erhöht. Die stärkere Streuung der in Tab. 6.2 aufgeführten plastischen Dehnungen im quasistatischen Versuch unterstützt die Vermutung einer verstärkten strukturellen Heterogenität durch das „Thermal Cycling“. Durch die eingebrachten freien Volumina bieten sich demnach sowohl mehr mögliche Rissinitiationsorte als auch eine weitere Verteilung der plastischen Fließprozesse auf größere Materialbereiche. Für eine Materialschwächung durch zusätzlich erzeugtes freies Volumen sprechen auch die Härtemessungen aus Abb. 5.11, wonach für den Zustand Cryo_C ein Härteabfall um $\sim 12\%$ im Vergleich zum as-cast Zustand detektiert wurde. Eine mögliche Korrelation der Relaxationsenthalpie ΔH_{rel} mit der Menge an erzeugtem freiem Volumen, wie in [187] beobachtet, könnte mittels DSC-Messungen am vorhandenen Probenmaterial noch einen weiteren Beleg für die postulierten mikrostrukturellen Prozesse in Vitreloy 105 liefern.

Der vorgestellte Mechanismus, basierend auf einer erhöhten strukturellen Unordnung durch „Cryogenic Rejuvenation“, liefert auch eine Erklärung für die Ergebnisse der instrumentierten Schlagprüfung in Abb. 6.14. Die signifikant erhöhte Schlagzähigkeit der Cryo_C Proben korreliert mit der Plastizitätssteigerung dieses Zustands im quasistatischen Biegeversuch und zeigt, dass die zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben über höhere plastische Verformungsenergien durch begünstigt ablaufende Fließprozesse verfügen als die unbehandelten AC Proben. Die im Ermüdungsversuch beobachtete, gesteigerte Dauerfestigkeit, insbesondere des Zustands Cryo_C, bedarf jedoch weiterer Erklä-

rungen. Wie von Ketov et al. [120] postuliert, führt eine zyklisch-kryogene Behandlung des massiven metallischen Glases zur Entstehung und Aktivierung lokaler STZs, die sich daraufhin zu über das gesamte Probenvolumen verteilten Scherbändern zusammenschließen. In diesen lokalen Bereichen liegt aufgrund einer Akkumulation freier Volumina eine Entfestigung vor. Plastische Fließprozesse in Form von Abschervorgängen können demnach bevorzugt innerhalb der zahlreichen Scherbändern stattfinden und das plastische Verformungsverhalten des BMGs wird verbessert. Unter mechanischer Biegebeanspruchung werden dabei verstärkt Scherbänder in den lokal entfestigten Materialbereichen nahe der zugbelasteten Probenoberfläche gebildet, welche als ideale Rissinitiationssorte dienen und folglich in einem früheren Schädigungsbeginn resultieren. Die Auswertung des Wegsignals aus der lastgeregelten, zyklischen Versuchsführung bestätigt diese Annahme. Die Ergebnisse zeigen einen früheren Anstieg des detektierten Maschinenweges, einhergehend mit einer Abnahme der Materialsteifigkeit durch die Bildung und das Wachstum eines Mikrorisses, als in den Referenzversuchen am AC Zustand. Gleichzeitig weisen die thermisch vorbehandelten Proben jedoch ein deutlich größeres Zeitintervall der stabilen Rissausbreitung auf, was trotz der früheren Schädigungsentwicklung zu einem verbesserten Ermüdungsverhalten, insbesondere der Cryo_C Proben, führt. Die Analyse der Ermüdungsbruchflächen in Abb. 6.27 liefert weitere Erkenntnisse zum zyklischen Risswachstum der kryogen vorbehandelten Proben. Das Vermessen der Ermüdungsanteile der Bruchflächen zeigt einen signifikanten Anstieg des stabilen Rissfortschritts mit zunehmender Dauer und Intensität der Tiefkühlung. Für den Zustand Cryo_C nimmt der Ermüdungsanteil somit 33,0% des gesamten Probenquerschnitts ein. Dies indiziert eine markante Erhöhung des Werkstoffwiderstandes gegen plötzlich eintretendes, instabiles Risswachstum verglichen mit dem unbehandelten Referenzzustand. Ein Maß für diese Widerstandsgröße liefert der kritische Spannungsintensitätsfaktor, der mit Hilfe der in Kapitel 4.2.5 hergeleiteten Formeln bestimmt wurde. Die ermittelten Werte für K_{Ic} unter vergleichbaren Maximallasten betragen 21,7 MPa \sqrt{m} für die AC Probe, 25,2 MPa \sqrt{m} für Cryo_A, 27,3 MPa \sqrt{m} für Cryo_B und 49,6 MPa \sqrt{m} für den Zustand Cryo_C. Diese Ergebnisse liefern eine gute Übereinstimmung mit den Dauerfestigkeiten aus den Wöhlerversuchen. Wie in Abb. 6.17 dargestellt, wurde für den Cryo_C Zustand eine Steigerung der dauerhaft ertragenen Spannungsamplitude um 66,7% detektiert und eine detaillierte Betrachtung seiner Bruchfläche zeigte eine charakteristische Vergrößerung der Wabenstruktur im Restgewaltbruchbereich dieser Probe [186]. Eine zusätzliche Untersuchung der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren bei einer zweiten Laststufe von $\sigma_a = 562,5$ MPa bestätigte den zuvor erläuterten Trend. Die Untersuchungen von Fan et al. [83] zum Dreipunktbiegeverhalten massiver metallischer Gläser zeigen, dass die Bruchzähigkeit sowohl mit der Größe der Waben im Restgewaltbruchbereich als auch mit der Größe der plastischen Zone vor der Risspitze korreliert. Diese Erkenntnis liefert demnach eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit. In beiden Fällen wurde neben einer

Verbesserung des plastischen Verformungsverhaltens ein erhöhter Widerstand gegen plötzlich eintretendes Versagen unter zyklisch wechselnder Beanspruchung festgestellt. An dieser Stelle wird noch erläutert, wieso die unterschiedlich kryogen vorbehandelten Materialzustände deutliche Unterschiede in der Größe der detektierten Ermüdungsbruchanteile der jeweiligen Bruchflächen aufweisen, obwohl die aufgebrachte Spannungsamplitude für alle Versuche vergleichbar ist und die Bruchlastspielzahlen in einer sehr ähnlichen Größenordnung liegen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt möglicherweise in einer verzögerten Rissausbreitung infolge der Tieftemperaturvorbehandlung der Proben, insbesondere beim Zustand Cryo_C. Dieser weist aufgrund der Dauer und Intensität der Tiefkühlbehandlung die stärksten mikrostrukturellen Änderungen auf und die dabei erzeugten, multiplen Bereiche mit einer signifikanten Entfestigung beeinflussen die zyklische Rissausbreitung in erheblichem Maße. Die in erhöhter Zahl generierten STZs bieten an der Riss Spitze die Grundlage für eine verstärkte Scherbandbildung und -verzweigung, was eine unmittelbare Aufweitung der plastischen Zone zur Folge hat. Eine Erhöhung der Scherbanddichte wurde für den Zustand Cryo_C in Abb. 6.28 und Abb. 6.29 nachgewiesen und die detektierten Sekundärscherbänder nahe der Ermüdungsbruchfläche lassen auf eine verstärkte Verzweigung der Scherbänder schließen. Dies ermöglicht ein wiederholtes Wechseln der Rissausbreitungsrichtung, wodurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Risses erheblich reduziert wird. Darüber hinaus bewirkt die lokale Entfestigung und die Zunahme der freien Volumenanteile durch die Tieftemperaturbehandlung ein Abstumpfen der Riss Spitze durch die, in den STZs, ablaufenden plastischen Fließprozesse. Die vergrößerte plastische Zone schirmt dabei die Riss Spitze gegen die auftretenden Spannungen ab und die Schädigungsentwicklung wird verzögert [145]. Zusammenfassend lässt sich das verbesserte Ermüdungsverhalten der zyklisch-kryogen vorbehandelten Zustände des Vitreloy 105 auf das Zusammenwirken einer verfrühten Rissinitiierung sowie einer verlangsamten Rissausbreitung und einem erhöhten Widerstand gegen ein plötzlich eintretendes, instabiles Risswachstum zurückführen. Neben der Dauer der Tiefkühlbehandlung ist dabei auch die Intensität, basierend auf der gewählten Abkühl-/Aufwärmrate, von entscheidender Bedeutung für den Effekt auf das mechanische Werkstoffverhalten. Eine finale Klärung der relevanten Schädigungsmechanismen in zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben massiver metallischer Gläser bedarf jedoch noch weiterer detaillierter Analysen hinsichtlich der mikrostrukturellen Prozesse und der Generierung der zusätzlichen freien Volumina, welche die Bildung und das Wachstum der Scherbänder, als Träger der plastischen Verformung in BMG, wesentlich beeinflussen. Außerdem ist zu klären, ob in diesem Kontext gegebenenfalls auch thermische Spannungen eine wichtige Rolle spielen.

6.6.2. Schädigungsentwicklung bei oberflächenmodifizierten Proben

In der vorliegenden Arbeit wurden vier unterschiedliche Bearbeitungsverfahren gewählt, um verschiedene Oberflächenzustände des Vitreloy 105 zu erzeugen. Zusätzlich wurden für jedes der gewählten Verfahren (Mikrostrahlen, Mikrofräsen, Mikroerodieren

und Mikrolaserablation) die Bearbeitungsparameter einmal variiert, um je einen schonenden und einen groben Prozessablauf abzubilden. Neben einem makroskopischen Effekt durch eine Änderung der Oberflächentopographie spielt bei den meisten der genannten Methoden auch ein mikrostruktureller Einfluss eine entscheidende Rolle bei der Schädigungsentwicklung unter quasistatischen und zyklischen Beanspruchungen. Zunächst sollen im Folgenden die beiden mikrogestrahlten Oberflächenzustände KG_1 und KG_2 betrachtet werden, für welche die Ergebnisse zum Schädigungsverhalten bereits in [188] veröffentlicht wurden.

Eine Kugelstrahlbehandlung führt zu starken plastischen Verformungen und hat somit einen massiven Einfluss auf die Oberflächentopographie der Versuchsproben. Dies wird zum einen an der gemessenen Rauheit (vgl. Kapitel 5.3) deutlich, welche in der vorliegenden Arbeit anhand des arithmetischen Mittenrauwerts R_a ermittelt wurde. Für den Zustand KG1 beträgt dieser $0,346 \mu\text{m}$ und für die KG2 Proben $0,468 \mu\text{m}$. Im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand mit $0,004 \mu\text{m}$ ist in beiden Fällen eine deutliche Steigerung der Oberflächenrauheit zu verzeichnen. Darüber hinaus bewirkt eine Kugelstrahlbehandlung bei metallischen Glaslegierungen die Bildung komplexer Scherbandcluster, welche unmittelbar mit der induzierten plastischen Verformung einhergeht. Wie bereits erläutert zeichnen sich diese Bereiche durch eine lokale Entfestigung aus, die sich in Form von Mikrohärtmessungen verdeutlichen lässt (vgl. Kapitel 5.4). Die für die beiden mikrogestrahlten Zustände vorgestellten Ergebnisse weisen die gleiche Tendenz auf wie die Messungen, welche zusätzlich in [188] durchgeführt und veröffentlicht wurden. Da sich die Messkraft in beiden Untersuchungen jedoch deutlich unterscheidet, ist eine Vergleichbarkeit der ermittelten Absolutwerte für die Martenshärte nicht gewährleistet und die Aussagekraft der Ergebnisse beschränkt sich auf die jeweils detektierten Härteunterschiede der untersuchten Zustände. In beiden Messungen ist ein Abfall der Härte nahe der modifizierten Oberfläche festzustellen. Die eingebrachten plastischen Verformungen führen unter lokalen Umverteilungen der freien Volumina zur Bildung von Scherbändern. Dies zeigen auch die Studien von Zhang et al. [90], die sich mit dem Zusammenhang zwischen plastischer Verformung und durch Kugelstrahlen induzierter Eigenspannungen beschäftigen. Die resultierende Entfestigung sowie der detektierbare Härteabfall sind dabei abhängig von der Intensität der Oberflächenbehandlung. Neben einer Entfestigung ist für den Zustand KG1 noch ein weiterer Effekt zu beobachten, der auf einer lokalen Materialverdichtung zu beruhen scheint. Dies bestätigen auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Eigenspannungsanalysen aus Kapitel 5.5. Die detektierten Druckeigenspannungen reichen für die KG1 Probe bis etwa $280 \mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche ins Material und für die KG2 Probe etwa $350 \mu\text{m}$. Für die Erklärung des Schädigungsverhaltens des Vitreloy 105 unter quasistatischer und zyklischer Biegebeanspruchung muss demnach eine Überlagerung des entfestigenden Effekts und des Einflusses der Druckeigenspannungen infolge einer lokalen Materialverdichtung betrachtet werden. Die Ergebnisse der Härtmessungen aus Kapitel 5.4 sowie [188] unterstützen diese These. Sowohl bei der Mikrostrahlbehandlung KG1 als auch bei

KG2 werden im Bereich der modifizierten Oberfläche Scherbänder generiert. Jedoch deutet nur die Härteverteilung bei der dargestellten KG1 Probe auf einer Überlagerung beider erläuterten Effekte hin. Das Härtemapping zeigt für die KG1 Probe eine Entfestigung bis in eine Tiefe von etwa 80 μm unterhalb der modifizierten Oberfläche. Daran schließt sich ein Bereich mit einer signifikant erhöhten Härte an, der sich bis in eine Tiefe von 200 μm erstreckt. Anschließend erfolgt der Übergang in eine homogenere Härteverteilung. Im Gegensatz dazu zeigt der Zustand KG2 über den gesamten Messbereich eine sehr homogene Härte, die im Mittel 8% geringer ist als beim AC Referenzzustand. Unter der Annahme, dass eine Mikrostrahlbehandlung der Oberfläche sowohl einen entfestigenden als auch einen materialverdichtenden Effekt besitzt, überwiegt die Entfestigung durch die starke lokale, plastische Verformung für den Zustand KG2 allerdings deutlich. Die Ergebnisse der Eigenspannungsanalyse liefern indes kein Indiz für die gesteigerte Mikrohärtigkeit unterhalb der behandelten Oberfläche der KG1 Probe. Für die KG2 Probe zeigt sich jedoch ein verstärkt biaxialer Eigenspannungsverlauf unterhalb der plastisch deformierten Oberfläche, was charakteristisch für eine lokale, gerichtete Scherbandbildung infolge des Mikrostrahlverfahrens ist.

In der Studie von Zhang et al. [90] wurde bereits der Einfluss einer Kugelstrahlbehandlung auf das plastische Verformungspotential einer glasartigen Zr-Basislegierung untersucht. Unter quasistatischer Druckbeanspruchung wurden dabei Bruchdehnungen von bis zu 22% ermittelt, was im Vergleich zu den 6-7% der getesteten AC Proben einer deutlichen Steigerung entspricht. Die hier vorliegende Arbeit greift diesen Ansatz auf und erweitert die Untersuchung auf zwei verschiedene Mikrostrahlzustände, die sich, wie im vorangegangenen Teil erläutert, in ihrem Versagensverhalten unterscheiden. In den durchgeführten quasistatischen Dreipunktbiegeversuchen zeigen beide Zustände sehr ähnliche Werkstoffkennwerte. Verglichen mit den unbehandelten Referenzproben ist in beiden Fällen eine Erhöhung der Biegefestigkeit um $\sim 20\%$ sowie eine von $\sim 0,1\%$ auf $\sim 2,5-2,6\%$ gesteigerte Bruchdehnung zu verzeichnen. In Abb. 6.3 ist hierbei ein signifikanter Unterschied im Spannungs-Dehnungsverlauf nach den Oberflächenbehandlungen zu erkennen. Sowohl die KG_1 als auch die KG_2 Proben weisen einen gezackten Kurvenverlauf im elastisch-plastischen Bereich auf. Das sogenannte „gezackte Fließen“ (*engl.*: „serrated flow“) konnte bereits in einer Vielzahl an Untersuchungen, insbesondere unter einachsiger Druckbeanspruchung, nachgewiesen werden [73-75, 189]. Das Phänomen basiert auf der Bildung und Ausbreitung von Scherbändern nahe der Probenoberfläche unter der lokalen Umverteilung bzw. Erzeugung freier Volumenanteile und damit einhergehenden plastischen Fließprozessen. Die wiederholten, steilen Abfälle in der Verformungskurve korrelieren mit Abschervorgängen entlang der Hauptscherebene infolge von sich rasant ausbreitenden Scherbändern, wie in [74] gezeigt wurde. Da sich das die Scherbänder umgebende Material unmittelbar elastisch rückverformt, wird die Scherbandausbreitung gestoppt und die Spannung steigt an, bis eine erneute plötzliche Abscherung auftritt und sich der Prozess wiederholt. Während bezüglich der maximalen Biegespannungen und der plastischen Dehnungen keine wesentli-

chen Unterschiede für die beiden mikrogestrahlten Probenzustände detektiert werden konnten, sollen die Ergebnisse der REM-Analysen Hinweise auf einen möglichen Einfluss der gewählten Strahlparameter auf das Schädigungsverhalten des Vitreloy 105 liefern. Eine fraktographische Untersuchung der Biegeproben wurde zwar durchgeführt, die Bruchflächen wiesen jedoch keine Besonderheiten auf und für beide oberflächenmodifizierten Zustände wurden keine Unterschiede detektiert, weshalb auf eine Darstellung in dieser Arbeit verzichtet wurde. Die Analyse der Seitenflächen (vgl. Abb. 6.8 und Tab. 6.7) zeigt in Bezug auf die ermittelten Scherbanddichten ebenfalls nahezu identische Werte für die Zustände KG_1 und KG_2. Ein deutlicher Unterschied liefert allerdings die maximale Scherstufenhöhe als Maß für das Abschervermögen der oberflächenmodifizierten Proben. Diese beträgt für den Zustand KG_1 $16,0 \pm 2,8 \mu\text{m}$ sowie $10,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$ für den Zustand KG_2. Die Tatsache, dass die im Biegeversuch ermittelten Bruchdehnungen jedoch für beide Zustände einen vergleichbaren Wert annehmen, spricht für eine gehemmte Rissausbreitung im Zuge des gesteigerten plastischen Verformungspotentials der KG_1 Proben. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung liefert die zu Beginn dieses Abschnitts erläuterte Theorie der Materialverdichtung. Demnach werden für beide Mikrostrahlbehandlungen Scherbänder durch die plastische Verformung der Oberfläche induziert. Diese sind unter quasistatischer Beanspruchung ausbreitungsfähig, allerdings treffen sie für den Zustand KG_2 etwa $80 \mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche auf eine erhöhte Materialdichte, die Ausbreitung wird verlangsamt und die Spannungen durch plastische Fließprozesse abgebaut. Für die KG_2 Proben sind die erzeugten Scherbandstrukturen infolge der intensiveren Strahlbehandlung ausgeprägter und vermutlich zahlreicher, wodurch die damit einhergehende lokale Entfestigung den materialverdichtenden Effekt egalisiert. Eine Detektion der durch das Mikrostrahlen induzierten Scherbänder mittels REM lieferte vor der mechanischen Prüfung jedoch keine Ergebnisse, welche die Beobachtungen aus den Mikrohärtmessungen stützen könnten. Daher fehlt dieser Hypothese aktuell der empirische Beleg und weiterführende Untersuchungen stehen auf diesem Gebiet noch aus.

Als nächstes wird der Einfluss des Kugelstrahlens auf das Materialversagen unter zyklischer Biegebeanspruchung diskutiert. Die Grundlage bilden die Wöhlerkurven aus Abb. 6.18, welche für den Zustand KG_1 eine um etwa 37% erhöhte und für den Zustand KG_2 eine um etwa 11% reduzierte Dauerfestigkeit im Vergleich zu den AC Proben zeigen. Die Ursache für dieses stark unterschiedliche Ermüdungsverhalten lässt sich wie folgt erklären. Wie anhand der Mikrohärtanalysen zu sehen, gibt es einen Hinweis auf durch die plastische Verformung der Probenoberfläche infolge des Kugelstrahlens induzierte Scherbandstrukturen, die zu einer lokalen Entfestigung führen. Da der Zustand KG_2 unter Ermüdung ein Versagen knapp unterhalb der Dauerfestigkeit des Referenzzustands aufweist, wird vermutet, dass die mechanisch eingebrachten Scherbänder eine unmittelbare Rissinitiierung begünstigen und der resultierende Riss mit hoher Geschwindigkeit entlang eines Hauptscherbandes wächst. Ein entsprechendes Risswachstum entlang der voreingebrachten Scherbänder ist für den Zustand KG_1 hingegen, we-

gen der postulierten Materialverdichtung unterhalb der bearbeiteten Oberfläche, gehemmt. Ein analytischer Beleg für die im Strahlprozess induzierten Scherbänder fehlt jedoch aktuell. Aufgrund der deutlich erhöhten Oberflächenrauheit nach der Mikrostrahlbehandlung (vgl. Abb. 5.5) sind allerdings Rückschlüsse auf die Spannungsverteilungen unter äußeren Lasten zu ziehen. Die gleichmäßig aufgeraute Probenoberfläche bietet insbesondere unter einer vorliegenden Zugbeanspruchung multiple, geometrisch bedingte Spannungsspitzen, welche die Bildung komplexer Scherbandstrukturen ermöglichen. Dadurch steht zu Beginn der Schädigungsentwicklung im Ermüdungsversuch eine Vielzahl möglicher Rissinitiierungsorte im höchst beanspruchten Probenvolumen zur Verfügung und eine multiple Rissinitiierung wird begünstigt. Die plastischen Dehnungen liegen demnach nicht konzentriert an einem einzelnen Rissinitiierungsort vor, sondern sind über einen weiten Materialbereich verteilt. Dies hat eine Verzögerung der kritischen Rissausbreitung zur Folge und ein Materialversagen tritt zu einem späteren Zeitpunkt ein als bei einer defektfreien AC Probe. Deren polierte Oberfläche ermöglicht i.d.R. einem, ggf. durch die Schleifvorbereitung bereits voreingebrachten, Hauptscherband eine ungehinderte Ausbreitung sowie eine unmittelbar eintretende Ermüdungsrissbildung. Der Riss wächst daraufhin kontinuierlich, bis beim Erreichen von ΔK_c ein katastrophales Versagen eintritt. Trotz der gleichmäßigen Oberflächenstrukturierung durch den Mikrostrahlprozess wurde eine multiple Rissinitiierung lediglich für einige wenige Proben der KG_1 Charge beobachtet. In diesem Zusammenhang wird vermutet, dass die vorliegenden Druckeigenstressungen die Scherbandmechanismen beeinflussen. Wie in Abb. 5.13 gezeigt, liegt für den Zustand KG_2 ein ausgeprägter, multiaxialer Druckeigenstressungsverlauf vor. Dieser resultiert aus den im Strahlprozess eingebrachten Scherbandclustern und der biaxiale Eigenspannungszustand begünstigt zudem die Scherbandausbreitung bzw. das Risswachstum unter zyklischer Last, was schließlich ein Versagen bei niedrigeren Spannungsamplituden zu Folge hat. Eine ähnliche Untersuchung zum Einfluss einer Kugelstrahlbehandlung auf das Ermüdungsverhalten einer Zr-basierten BMG-Legierung liefern Raghavan et al. [162]. Ein positiver Einfluss auf die Dauerfestigkeit und Lebensdauer der untersuchten Proben wurde in ihrer Studie nicht beobachtet. Sie detektierten jedoch eine Verschiebung des Rissinitiierungsortes in einen Bereich nahe unterhalb der bearbeiteten Probenoberfläche. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit für einige Proben des Zustands KG_1 bestätigt werden. Die fraktographische Analyse wies ein Rissausgang an Materialinhomogenitäten in einem Bereich von 50 μm bis 200 μm unterhalb der bestrahlten Probenoberfläche auf. Die dort vorliegende Zugspannung ist aufgrund des geringeren Abstands zur neutralen Faser der Biegeprobe geringer als an der Oberfläche. Eine verzögerte Schädigungsentwicklung ist die Konsequenz. Überraschenderweise konnte eine Rissinitiierung im Materialinnern für den Zustand KG_2 trotz des ausgeprägteren Eigenspannungszustands nur an zwei Proben beobachtet werden, ausgehend von etwa 100 μm großen Mikroporen. Das unterschiedliche Ermüdungsverhalten der beiden untersuchten mikrogestrahlten Zustände lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse noch nicht final erklären. Eine mögliche Hypothese

beschreibt die Existenz einer kritischen Scherbandlänge, welche ein Wachstum des Scherbandes unter zyklischer Belastung erlaubt, auf das quasistatische Verformungsverhalten jedoch keinen signifikanten Einfluss hat. Für die vorliegende Arbeit würde dies bedeuten, dass diese kritische Scherbandlänge lediglich für die voreingebrachten Scherbänder des KG_2 Zustands zutrifft. Eine weiterführende Untersuchung ist an dieser Stelle notwendig, um einen Wert für diese vermeintlich kritische Scherbandlänge zu erhalten. Abschließend lässt sich aktuell jedoch sicher festhalten, dass durch eine sensible Wahl der Bearbeitungsparameter eine Optimierung des zyklischen Schädigungsverhaltens mikrogestrahelter Proben des Vitreloy 105 erreicht werden kann.

Für die mikrogefrästen Zustände MF1 und MF2 wurde bereits je eine einzelne Testmessung der bearbeiteten Oberfläche mittels XRD durchgeführt. In beiden Fällen wurden keine kristallinen Phasen beobachtet und daraus folgt die Annahme, dass das Versuchsmaterial während der Fräsbearbeitung seine voll amorphe Gefügestruktur beibehält. Die Ursache für die deutlich gesteigerte Biegefestigkeit und Plastizität in Abb. 6.4 liegt daher vielmehr in der Oberflächentopographie. Diese weist, wie in Abb. 5.7 zu erkennen, etwa 200 μm breite Fräsriefen auf, welche 1 μm bis 2 μm tief sind und in deren Grund eine Vielzahl feinerer, gekrümmter Riefen auftreten. Unter quasistatischer Biegebeanspruchung bieten diese Riefen und die innenliegenden Kanten der breiten Ausfräsungen, aufgrund der dort vorliegenden Spannungskonzentration, ideale Scherbandinitiierungsorte. Im höchstbeanspruchten Bereich der Probenoberfläche bilden sich demnach multiple Scherbandstrukturen, die zu einer gleichmäßigen Verteilung der Biegespannung sowie der plastischen Dehnungen in einem größeren Probenvolumen führen. Im Gegensatz zum AC Zustand, dessen nahezu defektfreie Oberfläche nur wenig Potential zur Scherbandentstehung liefert, erreichen die mikrogefrästen Proben somit signifikant höhere Bruchdehnungen. Die Bruchdehnungen sowie die erreichten Biegefestigkeiten sind, unter Berücksichtigung der in Tab. 6.4 angegebenen Standardabweichungen, für beide Zustände MF1 und MF2 vergleichbar. Die Härtemappings in Abb. 5.12 zeigen für die MF2 Probe einen signifikanten Anstieg der Härte ab einer Tiefe von etwa 400 μm unterhalb der bearbeiteten Oberfläche, was für den Zustand MF1 nicht beobachtet wurde. Dies scheint jedoch keinen Einfluss auf das Schädigungsverhalten unter quasistatischer Biegung zu haben. Bei der Ausbreitung bis etwa 400 μm ins Materialinnere sind die Spannungsintensitätsfaktoren an der Risspitze bereits so hoch ($\Delta K \approx 23 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$), dass der Rissfortschritt durch eine lokale Erhöhung der Materialhärte oder eventuell vorliegende Druckeigenstressungen nicht mehr zu beeinflussen ist. Unter zyklischer Biegebeanspruchung weist der Zustand MF1 eine ähnliche Dauerfestigkeit auf wie die unbehandelten Referenzproben, während für den Zustand MF2 eine knapp 40%-ige Verringerung zu verzeichnen ist. Dies ist vermutlich auf die ausgeprägteren und tieferen Riefen infolge der weniger schonenderen Bearbeitung zurückzuführen, die wegen der höheren Kerbwirkung zu einem verfrühten Versagen bei geringeren Spannungsamplituden führen. Das quasistatische Biegeverhalten der mikroerodierten Proben ist ebenfalls in Abb. 6.4 dargestellt und die Ergebnisse sind in Tab. 6.5 zusammengefasst. Sie zeigen einen ähnli-

chen Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve beider Zustände, bis für MF2 ein verfrühtes Versagen auftritt. Die ermittelten Bruchdehnungen unterscheiden sich folglich deutlich. Da die Materialsteifigkeit, zu erkennen an der Steigung der Verformungsgeraden im rein elastischen Bereich, für beide Zustände gleich ist, ist eine wesentliche Gefügeänderung durch den Wärmeeinfluss des Erodierverfahrens nicht naheliegend. Eine lokale, randnahe Teilkristallisation ist aufgrund der hohen Prozesstemperaturen beim Erodieren allerdings möglich und konnte für beide Zustände ME1 und ME2 anhand einer ersten XRD-Messung bestätigt werden. Die Härtemappings in Abb. 5.12 weisen jedoch für beide Zustände keine erkennbaren Unterschiede auf und besitzen keine ausreichend hohe Auflösung, um die kristallinen Randbereiche abzubilden. Da für die ME2 Proben, die Prozesstemperaturen und die Wärmeeinflusszone größer als beim Zustand ME1 ausfallen, sind die gebildeten kristallinen Phasen möglicherweise ausgeprägter und bestimmen entsprechend stark das Schädigungsverhalten. Die Scherbanddichte ist jedenfalls für den Zustand ME2 geringer als bei ME1 (vgl. Tab. 6.7) und korreliert mit den ermittelten Werten der Bruchdehnungen. Unter zyklischer Last zeigen beide mikroerodierten Zustände ein ähnliches Versagensverhalten deutlich unterhalb der Dauerfestigkeit, welche für die AC Referenzproben bestimmt wurde. Daraus kann gefolgert werden, dass die Ermüdungsrissinitiierung durch die vermutete Teilkristallisation nahe der Probenoberfläche beeinflusst wird und ein Versagen bei niedrigeren Spannungsamplituden daraus resultiert. Die Dauerfestigkeit des Zustands ME1 liegt dabei leicht oberhalb der der ME2 Proben und die Oberflächenrauheiten in einer vergleichbaren Größenordnung (vgl. Abb. 5.6), weshalb von einer ähnlichen Kerbwirkung ausgegangen werden kann.

Die Verformungskurven aus der quasistatischen Versuchsführung der beiden mikrogelaserten Zustände ML1 und ML2 unterscheiden sich deutlich. Während der ermittelte E-Modul für ML1 vergleichbar mit dem Wert der AC Proben ist, fällt die Steifigkeit der ML2 Probe wesentlich geringer aus. Dies lässt auf eine starke Änderung der Mikrostruktur schließen, wonach der sehr hohe Wärmeeinfluss der Laserbearbeitung zu einem lokalen Aufschmelzen der oberflächennahen Materialbereiche führt. Nach dem Wiedererstarren bleibt eine stark zerklüftete Oberfläche zurück, wie in Abb. 6.8h gut zu erkennen ist. Eine Kristallisation ist demnach weiter ins Materialinnere als beim zuvor erläuterten Mikroerodierprozess möglich und somit handelt es sich beim Zustand ML2 um ein vollkommen anderes Gefüge mit völlig anderen Materialeigenschaften als beim voll amorphen Zustand des Vitreloy 105. Aus diesem Grund unterscheidet sich auch das Ermüdungsverhalten der mikrogelaserten Proben sehr stark von dem der Referenzproben (vgl. Abb. 6.21). Hierbei scheint die Oberflächenrauheit eine entscheidende Rolle zu spielen, denn wie aus Abb. 5.9 deutlich wird, ist diese für die ML1 Proben deutlich geringer als die der ML2 Proben. Die Oberflächenrauheit und folglich die vorliegende Kerbwirkung scheinen hier demnach das Schädigungsverhalten unter zyklischer Last im Wesentlichen zu bestimmen.

Die Versuchsergebnisse aller getesteten Zustände zeigen in ihrer Gesamtheit einige Übereinstimmungen, die folgende Thesen zulassen. Eine Erhöhung der Oberflächenrau-

heit führt i.d.R. zu einer stärkeren plastischen Verformung unter quasistatischer Last, da eine multiple Scherbandbildung aufgrund der Vielzahl an lokalen Spannungsspitzen forciert wird. Unter zyklischer Last tritt exakt der umgekehrte Effekt auf, da die größeren Schwankungen in der Oberflächentopographie mit einer stärkeren Kerbwirkung einhergehen und ein Ermüdungsversagen bei niedrigeren Spannungsamplituden die Folge ist. In beiden Fällen wird das Schädigungsverhalten zusätzlich durch, im Oberflächenbearbeitungsprozess erzeugte, kristalline Gefügeanteile beeinflusst, die je nach Verfahren und Intensität in unterschiedlicher Ausprägung vorliegen können. Die detaillierte Untersuchung dieser kristallinen Phasen mittels XRD wird in Zukunft zur Klärung der ablaufenden Mechanismen notwendig sein.

6.6.3. Schädigungsentwicklung unter anodischer Polarisation

Die Untersuchungen in den Kapiteln 6.4.3 und 6.4.4 zeigen einer Verbesserung bzw. Verschlechterung des Ermüdungsverhaltens von Vitreloy 105 in Abhängigkeit des gewählten anodischen Potentials. Die hier vorgestellten Forschungsergebnisse wurden bereits in [190] veröffentlicht. Da die Versuche im elektrochemisch aktiven Medium, mit einem geringen Anteil an Chloridanionen, durchgeführt wurden, zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Analysen der Probenoberflächen sowie der Bruchflächen deutliche Anzeichen einer anodischen Auflösung des Versuchsmaterials. Die Korrosionsprozesse starten demnach, sobald die natürliche Passivschicht des Vitreloy 105, infolge der mechanischen Beanspruchung und der damit verbundenen Ausbildung von Scherstufen, auf der zugbeanspruchten Probenoberfläche aufgebrochen wird und das blanke Metall mit dem umgebenden Medium in Kontakt tritt. Der stattfindende Elektronenaustausch führt neben der anodischen Auflösung des Vitreloy 105 in Form von Lochkorrosion zur Bildung des Korrosionsproduktes, welches erfolgreich extrahiert und in Abb. 6.33 mittels EDX untersucht wurde. Die Mechanismen einer Lochkorrosion an Zr-basierten BMG-Legierungen in chloridhaltigen Medien wurden in der Literatur bereits intensiv untersucht und sind weitestgehend verstanden [150, 151, 184, 191]. Bezüglich der begünstigten Lochkorrosion an einer Scherstufe, welche die Passivschicht durchbrochen hat, liefern Gebert et al. in [151] unterstützende Beobachtungen. In ihren Untersuchungen zum Einfluss mechanisch erzeugter Defekte auf das Korrosionsverhalten einer Zr-Basislegierung in chloridhaltiger Umgebung, wurde gezeigt, dass sich zum einen Scherbänder bevorzugt an Korrosionslöchern bilden und zum anderen Korrosionsvorgänge verstärkt entlang der Scherbänder ablaufen. Bei einsetzender Lochkorrosion an der gebildeten Scherstufe führt der Lochfraß zu einer zusätzlichen Spannungsüberhöhung und damit zu einer begünstigten Rissinitiierung. Die Analyse des extrahierten Korrosionsprodukts (vgl. Abb. 6.33), welches zeitgleich mit dem Anstieg der Stromdichte zur Ausbildung einer trüben Wolke im Bereich der höchstbeanspruchten Probenoberfläche führte, weist neben Sauerstoff erhöhte Anteile an Al und Zr auf. Diese beiden weniger edlen Legierungskomponenten lösen sich lokal in einer auto-katalytischen Reaktion mit den Chloridanionen bevorzugt auf, wie auch Mudali et al. in ihren Untersuchungen zei-

gen konnten [191], und fällen in Form von Oxiden aus. Die Elementverteilung in Abb. 6.33 weist demnach eine Verarmung an Zr im Grund des Korrosionsloches auf, während Cu und Ni in diesem Bereich verstärkt detektiert werden. Dies steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Mudali et al., die in der lokalen Auflösung und der unmittelbaren Wiederabscheidung des Kupfers die Ursache für die Bildung der porösen Struktur, wie in Abb. 6.31 rechts unten dargestellt, gefunden haben. Erreicht ein Korrosionsloch eine bestimmte Größe und der lokal vorliegende Spannungsintensitätsfaktor überschreitet den Schwellenwert ΔK_{th} , findet eine Rissinitiierung statt. Nachdem sich an einem Korrosionsloch auf der zugbeanspruchten Oberfläche der Biegeprobe ein Riss gebildet hat, wächst dieser anschließend stetig weiter, wobei kontinuierlich neues, blankes Material in Interaktion mit dem Elektrolyten tritt und sich auflöst. Der Zeitpunkt der Rissentstehung sowie der Bereich des stabilen Risswachstums lassen sich anhand des in situ aufgezeichneten Stromdichteverlaufs (vgl. Abb. 6.24) sehr exakt bestimmen und somit bietet diese Untersuchungsmethode eine sehr gute Option zur Schädigungsüberwachung. Während des stabilen Rissfortschritts spielen demnach sowohl mechanisch als auch elektrochemisch getriebene Schädigungsmechanismen eine wichtige Rolle und es liegt eine Korrosionsermüdung vor. Die Ausbildung der in Abb. 6.32 beschriebenen Riefenstruktur auf der Bruchfläche ist das Resultat beider Vorgänge. Scherbänder bilden sich kontinuierlich an der sich ausbreitenden Rissfront und die dabei ablaufende plastische Verformung führt zu einer lokalen Abnahme der Spannungsintensität. Dadurch wird die Rissausbreitung kurzzeitig verzögert und die Scherbänder an der Rissspitze bieten die Möglichkeit einer begünstigten anodischen Auflösung, wie in [151] beschrieben. Aufgrund der resultierenden niedrigeren Bindungsenergien innerhalb des angegriffenen Scherbands tritt eine plötzliche Abscherung auf, die zur Ausbildung der charakteristischen, glatten Bereiche führt. Mit zunehmender Risslänge ergibt sich ein höherer SIF an der Rissspitze, welcher die Scherbandsbildung wiederum begünstigt und zu einem kurzzeitigen, aber verzögerten, Risswachstum führt. Dabei bilden sich die in Abb. 6.32 gezeigten, schmalen Streifen mit Wabenstruktur. Durch die unmittelbar wieder einsetzende anodische Auflösung entlang des Scherbandes tritt eine erneute Abscherung auf und ein breiterer, glatter Streifen entsteht. Die erläuterten Prozesse wiederholen sich viele Male, bis der kritische SIF ΔK_c bei einer entsprechenden Risslänge erreicht ist. Im Zuge des abwechselnd beschleunigten und verzögerten stabilen Risswachstums bildet sich folglich die charakteristische Korrosionsermüdungsbruchfläche mit ihrer breiten Riefenstruktur aus.

Die Versuchsergebnisse aus Kapitel 6.4.3 zeigten darüber hinaus, dass die Repassivierung bei einem geeigneten Potential zu einer Verzögerung der relevanten Schädigungsmechanismen führt. Das anodische Potential -50 mV vs. SCE liegt von allen drei Testpotentialen dem Repassivierungspotential $E_R = -99 \text{ mV vs. SCE}$, für das untersuchte System aus Vitreloy 105 und dem genannten Elektrolyten, am nächsten [150]. Daher scheint die Polarisation unter diesen Bedingungen die Repassivierung an der Rissspitze zu fördern und gleichzeitig die anodische Auflösung dadurch zu behindern. Ein weiterer möglicher

Mechanismus an dieser Stelle basiert auf einem oxidationsgetriebenen Riss schließen und wurde bisher lediglich für konventionelle Stahllegierungen betrachtet [192]. Suresh et al. beobachteten in ihren damaligen Untersuchungen die Bildung von Oxidschichten innerhalb des Risses während einer zyklischen Versuchsführung bei einem kleinen Lastverhältnis $R = 0,05$ und in feuchter Atmosphäre. Bei sehr kleinen Rissöffnungsdimensionen, wie sie in den frühesten Stadien des Ermüdungsrisswachstums auftreten, führen diese Oxidschichten zu einem Kontakt zwischen beiden Rissflächen. Daraus leiteten Suresh et al. eine Erhöhung des kritischen SIF und ein reduziertes, effektives ΔK an der Rissspitze ab. Ein solcher Mechanismus konnte bisher für massive metallische Gläser noch nicht bestätigt werden, eine entsprechende Untersuchung war ebenso im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Derartige Prozesse sind jedoch vorstellbar und könnten für die hier detektierten erhöhten Dauerfestigkeiten und Lebensdauern der im Elektrolyten bei -50 mV vs. SCE getesteten Proben (vgl. Abb. 6.25) im Vergleich zur Versuchsführung an Luft eine Erklärung liefern. Unabhängig davon kann postuliert werden, dass die beiden gegensätzlichen Effekte einer durch anodische Auflösung geschärfen sowie durch multiple Scherbandbildung abgestumpften Rissspitze, eine wesentliche Rolle bei der Ermüdungskorrosion des Vitreloy 105 spielen. Eine Polarisation bei -50 mV vs. SCE hat im chloridhaltigen Medium demnach eine signifikante Verbesserung der Ermüdungseigenschaften zur Folge. Eine Polarisation bei 0 mV vs. SCE bzw. $+50 \text{ mV vs. SCE}$ resultiert hingegen in einer starken Reduzierung der dauerhaft ertragbaren Spannungsamplitude und deutlich verkürzten Lebensdauern.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Schädigungsverhaltens der massiven amorphen Glaslegierung Vitreloy 105. Dabei wurde neben dem Einfluss einer zyklisch-kryogenen Vorbehandlung des Probenmaterials auch die Auswirkungen einer mechanischen Oberflächenbearbeitung sowie einer elektrochemisch aktiven Umgebung auf die ertragbaren Beanspruchungen und die plastischen Deformationsmechanismen betrachtet. Die mechanische Prüfung der verschiedenen Probenzustände erfolgte unter quasistatischer und zyklischer Dreipunktbiegung. Mit Hilfe der genannten Vorbehandlungsverfahren konnten die mechanischen Materialeigenschaften der BMG-Legierung zum Teil enorm verbessert werden. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt auf dem Weg zu einer breiteren Anwendbarkeit dieser neuartigen Werkstoffklasse dar und zeigt das große Potential der massiven metallischen Gläser im Vergleich zu konventionell eingesetzten Stahllegierungen.

Um das Verformungsverhalten des amorphen Versuchsmaterials verstehen und die möglichen Effekte der Vorbehandlungstechniken nachvollziehen zu können, musste zunächst ein umfassendes Grundverständnis, auf Basis des aktuellen Stands der Technik, geschaffen werden. Nach einem kurzen Überblick zur Historie der metallischen Gläser folgte die Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen der glasartigen Erstarrung. Außerdem wurden die mikrostrukturellen Besonderheiten dieses Werkstoffs aufgezeigt und die wichtigsten Herstellungsverfahren beschrieben. Im darauffolgenden Teil wurden die wichtigsten Erkenntnisse zum Deformationsverhalten und den mechanischen Eigenschaften prominenter BMG-Legierungen vorgestellt, welche im späteren Ergebnis teil der Arbeit als Vergleichswerte dienten und zur Beurteilung der relevanten Schädigungsmechanismen für die unterschiedlichen Versuchsbedingungen herangezogen werden konnten. Die dargelegten Forschungsarbeiten zeigen bereits einige Ansätze zur Optimierung des Schädigungsverhaltens sowie erste Anwendungsmöglichkeiten amorpher Metalle in den unterschiedlichsten Produktbereichen.

Der praktische Teil der vorliegenden Dissertationsschrift umfasst eine kurze Beschreibung des Sauggussverfahrens, welches zur Probenherstellung am IFW Dresden genutzt wurde. Im Anschluss folgt eine Darstellung der ausgewählten Vorbehandlungsmethoden unter Angabe der gewählten Parametersets und eine Erläuterung der Probenpräparationsschritte zur Erzeugung der balkenförmigen Biege- und Schlagproben. Insgesamt wurden, neben einem unbehandelten Referenzzustand (AC) mit einer nahezu defektfreien Oberfläche, drei tieftemperaturvorbehandelte Materialzustände (Cryo_A, Cryo_B und Cryo_C) unter Variation der Behandlungsdauer und der Abkühl-/Aufheizrate generiert. Mit Hilfe der Oberflächenbearbeitungsverfahren Mikrostrahlen, -fräsen, -erodieren sowie Mikrolaserabtragen wurden außerdem je zwei weitere Probenzustände erzeugt. Dabei wurden die Bearbeitungsparameter gemäß einer „schonenderen“ und einer „grö-

berer“ Behandlung gewählt, um möglichst unterschiedliche Resultate bezüglich der Oberflächenrauheit und der plastischen Vorverformung zu erhalten. Die resultierenden Zustände tragen entsprechend der vorherigen Aufzählfolge die Bezeichnungen KG_1 und KG_2, MF_1 und MF_2, ME_1 und ME_2, ML_1 und ML_2. Demnach lagen für die mechanischen Versuche zwölf unterschiedliche Probenchargen des Versuchswerkstoffes Vitreloy 105 vor. Um eine Vergleichbarkeit des jeweiligen Ausgangsmaterials hinsichtlich der Amorphizität und der Zusammensetzung zu gewährleisten wurden an den vergossenen Rohlingen stichprobenartig röntgenographische und differenzkalorimetrische Analysen durchgeführt. Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Zustände wurden zudem optische Rauheitsmessungen sowie Makro- und Mikrohärteprüfungen angewandt. Des Weiteren wurde, dem Kenntnisstand des Autors zufolge, von den Kollegen des KIT erstmals eine Eigenspannungsanalyse mittels inkrementeller Bohrlochmethode an metallischem Glas durchgeführt. Diese beschränken sich jedoch auf die beiden mikrogestrahlten Zustände des Vitreloy 105. Außerdem wurde speziell zur Untersuchung der Kleinstproben ein Prüfsystem zur instrumentierten Schlagprüfung in Anlehnung an den Charpy-Versuch aus DIN EN ISO 148-1 entwickelt und in Betrieb genommen. Die Beschreibung der Versuchsmethoden in Kapitel 4 umfasst außerdem die quasistatische und zyklische Dreipunktbiegung und legt darüber hinaus den Fokus auf die Rissfortschrittsmessungen an einseitig gekerbten Proben mittels resistometrischer und optischer Verfahren. Die in situ Aufzeichnung des Spannungsabfalls infolge einer zyklischen Rissausbreitung im höchstbeanspruchten Bereich der gleichstromdurchflossenen Biegeprobe stellt hierbei eine ebenso innovative Untersuchungsmethode dar, wie die Detektion der frühesten Schädigungsereignisse anhand des freien Oberflächenpotentials bzw. der detektierten Stromdichte im elektrochemisch inerten Medium oder die Analyse des Korrosionsermüdungsverhaltens unter anodischer Polarisation. Da zur Bewertung des Spannungsfelds im Bereich der Rissspitze während der Rissfortschrittsversuche kein geeignetes Berechnungsmodell für die zyklischen SIF eines einseitig gekerbten Biegebalkens in der Literatur zu finden war, wurde stattdessen ein neuer Ansatz entwickelt. Dieser basiert auf dem $\sqrt{\text{area}}$ -Modell von Murakami sowie dem Ansatz für einen halb-kreisförmigen Eckenriss mit Hilfe einer Umrechnung der viertelelliptischen Rissfront in eine lineare Vergleichsrisslänge a_{vgl} . Die Legitimität dieser Vorgehensweise wurde durch die resultierenden Rissfortschrittskurven und die daraus ermittelten Werte für ΔK_{th} und ΔK_{c} bestätigt, welche eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vergleichswerten aus der Literatur liefern.

Im Ergebnisteil wurden zunächst die Daten aus der Charakterisierung des Ausgangsmaterials vorgestellt. Die saugvergossenen Platten wiesen im XRD noch kristalline Phasen auf der Oberfläche auf, welche nach einem Schleifabtrag um etwa 100 μm pro Seite beseitigt werden konnten. Die mittels DSC detektierten Werte für die Glasübergangstemperatur $T_{\text{g}} = 402 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Kristallisationstemperatur $T_{\text{x}} = 466 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bilden die für Vitreloy 105 bekannten Literaturwerte sehr gut ab und bestätigen somit die Qualität der Legie-

rungszusammensetzung. Die Untersuchung der Oberflächenrauheit liefert für den unbehandelten AC Zustand einen arithmetischen Mittenrauwert R_a von $0,004 \mu\text{m}$, weshalb eine nahezu defektfreie Oberfläche angenommen werden konnte. Während die Oberfläche infolge der Tiefkühlvorbehandlung keine Änderung erfuhr, stieg der arithmetische Mittenrauwert bis auf ein Maximum von $2,65 \mu\text{m}$ für den mikrogelasterten Zustand ML_2. Die nachfolgenden Makrohärtemessungen zeigen eine leicht abnehmende Tendenz der Vickershärte mit zunehmender Behandlungsdauer und -intensität der zyklisch-kryogenen Behandlung. Bei der Auswertung der Härte-Eindringkurven aus der Nanoindentation weisen diese drei Zustände jedoch die geringsten plastischen Verformungsweglängen auf, wohingegen für die ML_2 Probe ein deutliches Maximum erreicht wird. Die 2D-Mappings der zusätzlichen Härte-Tiefenverläufe liefern für den AC Referenzzustand eine sehr homogene Härteverteilung. Die tiefemperaturbehandelten Proben weisen im Vergleich jedoch eine signifikante Entfestigung auf, welche besonders stark im oberflächennahen Bereich auftritt, aber auch deutlich ins Materialinnere hineinreicht. Für die oberflächenmodifizierten Zustände konnte neben einer randnahen Entfestigung insbesondere für die KG_1 Probe eine vergleichsweise hohe Härte im Probeninnern festgestellt werden, welche auf eine Materialverdichtung infolge der Strahlbehandlung zurückgeführt wird. Eine Eigenspannungsanalyse wurde lediglich an den beiden mikrogestrahlten Zuständen durchgeführt und die Ergebnisse zeigen in beiden Fällen oberflächennahe Druckspannungen, welche für den Zustand KG_2 etwas weiter ins Material hineinreichen, bevor sie in Zugeigenspannungen übergehen. Eine weitere Besonderheit stellt in diesem Kontext die biaxiale Druckeigenspannungsverteilung dar, welche nur für die KG_2 Probe detektiert wurde und eine Scherbandbildung erfahrungsgemäß begünstigt.

Zu Beginn der quasistatischen Biegeprüfung wurde zunächst ein möglicher Einfluss der Dehnrates untersucht. Diese zeigte jedoch keinen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften, weshalb die höhere Dehnrates $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ aus Gründen der Zeitersparnis für alle quasistatischen Biegetests gewählt wurde. Auch die $0.01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, welche als Umgebungsmedium für die in situ OCP-Messungen bzw. die potentiostatische Versuchsführung bei 700 mV vs. SCE diente, beeinflusste das Material- und Schädigungsverhalten aufgrund ihrer elektrochemischen Inaktivität nicht. Eine Vergleichbarkeit der resultierenden Werkstoffeigenschaften ist demnach für alle geprüften Zustände gegeben. Der Vergleich mit dem AC Referenzzustand zeigt, dass eine zyklische Tiefemperaturbehandlung sowohl mit einer leichten Steigerung der Biegefestigkeit als auch der Bruchdehnungen einhergeht. Der Effekt wird mit steigender Intensität und Dauer der Vorbehandlung etwas stärker, gleichzeitig kann jedoch eine deutlich gesteigerte Streuung der Werte festgestellt werden. Während die Biegefestigkeit σ_b für die Cryo_C Proben um 12% und die Bruchdehnung $\epsilon_{p,b}$ um das Fünffache auf $0,72\%$ erhöht werden konnten, zeigen die oberflächenmodifizierten Zustände ebenfalls ein deutliches Optimierungspotential in Bezug auf das Verformungsverhalten. Die größte Plastizität wurde für

die beiden mikrogestrahlten Zustände KG_1 und KG_2, mit $\epsilon_{p,b} = 2,63\%$ bzw. $2,50\%$, detektiert und diese Proben zeigen von allen untersuchten Zuständen als einzige das Phänomen des gezackten Fließens im elastisch-plastischen Teil der Verformungskurve. Dies lässt auf durch den Strahlprozess voreingebrachte Scherbandcluster schließen, welche zu einer breiteren Verteilung der vorherrschenden Spannungen und folglich zu gesteigerten plastischen Dehnungen führen. Die höchste Biegefestigkeit wurde ebenfalls von den KG_2 Proben erreicht, welche mit $\sigma_b = 3030$ MPa eine Erhöhung um $23,5\%$, verglichen mit dem AC Zustand, erzielten. Doch auch für den mikrogefrästen Zustand MF_1 wurde ein sehr ähnlicher Wert von $\sigma_b = 3007$ MPa detektiert, wohingegen die untersuchte, mikrogelasserte ML_2 Probe neben einem deutlich früheren Versagen auch einen um $9,4\%$ reduzierten E-Modul aufweist. Diese Beobachtung ist ein starkes Indiz für thermisch induzierte kristalline Phasen nahe der laserstrukturierten Probenoberfläche. Leider gelang es bisher nicht, diese Phasen sowie auch die mittels Mikrostrahlens eingebrachten Scherbandcluster durch geeignete Ätzverfahren und mikroskopische Analysen sichtbar zu machen. REM-Untersuchungen an den versagten Biegeproben liefern jedoch neue Erkenntnisse zum plastischen Verformungsverhalten des massiven metallischen Glases. Generell zeigen die detektierten Scherbanddichten auf den Probenseitenflächen i.d.R. eine Abhängigkeit von der ermittelten Oberflächenrauheit. Da in den Vertiefungen der Oberflächenstrukturen lokale Spannungsspitzen vorliegen, wird eine Scherbandbildung forciert und die resultierenden Bruchdehnungen sind deutlich höher als für den AC Referenzzustand mit seiner nahezu defektfreien Oberseite, für den die Ausbreitung eines einzelnen Hauptscherbandes bereits zum Versagen führt. Die Scherbandanalyse zeigt des Weiteren, dass neben der Scherbanddichte das Schervermögen innerhalb der Hauptscherbänder, gemessen an der maximalen Scherstufenhöhe, sehr gut mit der ermittelten Bruchdehnung korreliert und demnach das plastische Verformungsverhalten des Vitreloy 105 unter quasistatischer Dreipunktbiegung im Wesentlichen bestimmt. Im elektrochemisch inerten Medium konnte in diesem Kontext zusätzlich ein innovatives Verfahren zur Detektion des frühesten Schädigungsstadiums auf Basis des freien Oberflächenpotentials vorgestellt werden. Die ersten, sich an der Oberfläche ausbildenden, Scherstufen brechen demnach den natürlichen Passivfilm der BMG-Legierung auf und die damit einhergehende Änderung des OCP-Signals wurde in situ während des Versuchs aufgezeichnet. Alternativ konnte unter anodischer Polarisation bei 700 mV vs. SCE die Passivschicht zusätzlich gestärkt werden und eine Aufzeichnung der Stromdichte lieferte sehr schmale Peaks beim Aufbrechen der Passivschicht. Mit beiden Methoden ist eine sehr exakte Bestimmung der Streckgrenze, als Übergang vom rein elastischen in den elastisch-plastischen Verformungsbereich, möglich.

Auch unter zyklischer Dreipunktbiegebeanspruchung wird ein Einfluss der unterschiedlichen Vorbehandlungsverfahren auf das Versagensverhalten der Proben detektiert. Sowohl in den Laststeigerungs- als auch den Wöhlerversuchen erreichen von den oberflächenmodifizierten Zuständen die mikrogestrahlten Proben KG_1 die höchsten Spannun-

gen, die Dauerfestigkeit konnte demnach um etwa 37% im Vergleich zum unbehandelten Referenzzustand gesteigert werden. Die maximale Dauerfestigkeit wurde jedoch durch die Tieftemperaturbehandlung nach Cryo_C erzielt. Die dauerfest ertragene Spannungsamplitude beträgt hierbei 525 MPa, was einer Erhöhung um 67% entspricht. Die Ergebnisse der Ermüdungstestreihen zeigen, dass eine Oberflächenbearbeitung, mit Ausnahme der KG_1 Proben, stets zu einer, zum Teil sehr deutlichen, Reduktion der Dauerfestigkeiten führt, während für alle drei thermisch behandelten Zustände und mit zunehmender Intensität und Dauer der Tiefkühlung eine Optimierung der Belastbarkeit verzeichnet wird. Neben der Versuchsführung an Luft wurde zusätzlich das Ermüdungsverhalten an AC Proben im elektrochemisch aktiven, wässrigen Medium 0,01 M Na₂SO₄ + 0,01 M NaCl untersucht. Während unter freien Korrosionsbedingungen keine Anzeichen für eine Schwingungsrisskorrosion und folglich kein Effekt auf die zyklisch ertragbaren Spannungsamplituden festgestellt wurden, konnte das Ermüdungsverhalten unter anodischer Polarisation signifikant beeinflusst werden. Die Wahl des Potentials ist dabei von entscheidender Bedeutung. Wird dieses mit +50 mV vs. SCE näher am Lochfraßpotential $E_P = 297 \pm 207$ mV vs. SCE [11] gewählt, hat dies eine Verringerung der Lebensdauer auf 2,1% des Vergleichswertes an Luft bei einer Spannungsamplitude von etwa 400 MPa zur Folge. Ein anodisches Potential von -50 mV vs. SCE, somit näher am Repassivierungspotential $E_R = -99 \pm 28$ mV vs. SCE [11], führt hingegen ausschließlich zu Durchläuferproben bei gleicher mechanischer Beanspruchung. Die Durchführung der Ermüdungsversuche im wässrigen Medium zeigte noch einen weiteren Vorteil. Mit Hilfe des in situ aufgezeichneten OCP-Signals unter freien Korrosionsbedingungen bzw. der elektrischen Stromdichte bei anodischer Polarisation ist eine exakte Nachverfolgung der zyklischen Schädigungsentwicklung vom Zeitpunkt der Rissinitiierung bis zum Versagen möglich. An Luft wurde das Risswachstumsverhalten an einseitig gekerbten Proben des Vitreloy 105 noch einmal gesondert untersucht. Mit Hilfe resistometrischer und optischer Methoden wurden in unterbrochenen sowie kontinuierlich durchlaufenden Ermüdungstests Rissfortschrittskurven ermittelt, anhand derer der Schwellenwert ΔK_{th} und der kritische SIF ΔK_c in guter Näherung zu den bereits bekannten Literaturwerten der Legierung bestimmt werden konnten.

Auf Basis der Ergebnisse aus der Vorcharakterisierung der unterschiedlichen Material- und Oberflächenzustände, der mechanischen Prüfung sowie der umfangreichen fraktographischen Analyse mittels REM wurden abschließend in Kapitel 6.6 mögliche Schädigungsmechanismen abgeleitet und diskutiert. Das Versagensverhalten der zyklisch-kryogen vorbehandelten Proben wird demnach in erster Linie durch den Effekt der „Cryogenic Rejuvenation“ beeinflusst, wonach die Tieftemperaturbehandlung, aufgrund lokaler Schwankungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, zu einer Erhöhung der strukturellen Unordnung unter Ausbildung und Umverteilung der freien Volumenanteile führt. Die daraus resultierenden lokal entfestigten Materialbereiche beeinflussen maßgeblich die Scherbandbildung und -ausbreitung und somit das plastische Verfor-

mungspotential unter mechanischer Beanspruchung. Eine Modifikation der Probenoberfläche mittels der in dieser Arbeit erläuterten Verfahren zeigt im Wesentlichen eine Abhängigkeit zwischen der erzeugten Oberflächenrauheit und den resultierenden mechanischen Eigenschaften. Unter quasistatischer Biegebelastung hat eine Erhöhung des arithmetischen Mittenrauwerts, wie für alle oberflächenmodifizierten Zustände verglichen mit den AC Proben nachgewiesen wurde, eine signifikante Steigerung der Festigkeiten und Bruchdehnungen zur Folge. Dies wird auf die zahlreich vorliegenden lokalen Spannungskonzentratoren auf der rauen Oberfläche zurückgeführt, welche eine multiple Scherbandinitiierung begünstigen und damit zu einer Aufweitung der plastischen Dehnungen auf größere Materialbereiche führen. Daneben spielen auch voreingebrachte Scherbänder, wie sie z.B. beim Mikrostrahlen auftreten, eine entscheidende Rolle. Hinweise auf solche voreingebrachten Scherbandcluster liefern sowohl die dargestellten Härtetiefenverläufe als auch das für die Zustände KG_1 und KG_2 beobachtete Phänomen des „gezackten Fließens“ im elastisch-plastischen Teil der Verformungskurven. Im Gegensatz zur quasistatischen Dreipunktbiegung konnte für eine zyklische Wechselbiegebeanspruchung der oberflächenbearbeiteten Proben i.d.R. eine zum Teil sehr deutliche Verringerung der Dauerfestigkeiten, infolge der verstärkten Kerbwirkung, verzeichnet werden. Einzige Ausnahme bildet hierbei der Zustand KG_1. Aus den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen wird gefolgert, dass neben einer oberflächennahen Materialentfestigung, aufgrund der durch plastische Verformung voreingebrachten Scherbandstrukturen, weiter unterhalb der modifizierten Oberfläche eine lokale Materialverdichtung insbesondere die zyklische Rissausbreitung beeinflusst und zu einem verzögerten Versagen führt. Die relevanten Schädigungsmechanismen im korrosiven Medium unter anodischer Polarisation wurden ebenfalls auf Basis zweier Phänomene diskutiert. Die Ergebnisse zeigen sowohl einen Einfluss einer anodischen Auflösung als auch einer stattfindenden Repassivierung an der Rissspitze der Ermüdungsproben. Ein korrosiver Angriff in Form einer lokalen Materialauflösung wurde lediglich bei einem anodischen Potential von +50 mV vs. SCE detektiert. Die resultierenden Bruchflächen weisen demnach eine grobe Riefenstruktur aus abwechselnd glatten und verformungsreichen Bereichen auf. Die Materialauflösung wurde mit Hilfe von EDX-Analysen an korrodierten Teilen der Proben sowie den extrahierten Korrosionsprodukten nachgewiesen. Eine Wahl des anodischen Potentials nahe des Lochfraßpotentials E_P und die dadurch forcierte Materialauflösung resultiert demnach in einer beschleunigten Rissausbreitung und verkürzten Lebensdauern. Durch eine Verschiebung des angelegten Potentials in Richtung des Repassivierungspotentials wird der gegensätzliche Effekt hervorgerufen, da eine kontinuierliche Repassivierung der Rissspitze eine wiederholte Abstumpfung zur Folge hat und die Rissausbreitung dadurch gehemmt, bzw. bei entsprechenden Laststufen komplett verhindert wird.

Die vorangegangene Zusammenfassung der Ergebnisse und die Vielfältigkeit der Untersuchungsmethoden macht noch einmal die Komplexität dieser Arbeit deutlich. Sie bietet

eine breite Basis an mechanisch ermittelten Materialeigenschaften und führt erfolgreich zum Teil neue Analyse- und Versuchsmethoden ein, wie sie bisher für metallische Gläser noch keine Anwendung gefunden haben. Trotz ihrer praktischen Ausrichtung konnten bereits einige Ansätze zur Klärung des Verformungs- und Schädigungsverhaltens des massiven metallischen Glases Vitreloy 105 in seinen verschiedenen Material- sowie Oberflächenzuständen und unter wechselnden Versuchsbedingungen gefunden werden. Um jedoch die relevanten Schädigungsmechanismen vollständig verstehen zu können, ist eine weitere Untersuchung der strukturellen Gegebenheiten infolge der vielfältigen thermischen und oberflächenmodifizierenden Vorbehandlungen notwendig. In diesem Kontext bieten sich detaillierte Analysen mittels DSC an, um z.B. über messbare Enthalpieänderungen Rückschlüsse auf die vorliegenden freien Volumenanteile ziehen zu können [187]. Eine systematische Untersuchung der Eigenspannungstiefenverläufe der tief-temperaturbehandelten und oberflächenbearbeiteten Proben, wie in dieser Arbeit für die beiden mikrogestrahlten Zustände gezeigt, wäre ebenfalls von Interesse, um einen derartigen Einfluss auf die Versagensmechanismen ausschließen oder ggf. näher betrachten zu können. In diesem Kontext wäre außerdem eine Untersuchung zyklisch tief-temperaturbehandelter und zusätzlich oberflächenmodifizierter Proben interessant, um den kombinierten Einfluss der thermisch sowie mechanisch induzierten Strukturänderungen auf die Materialeigenschaften des Vitreloy 105 analysieren zu können. Des Weiteren müssten die Parameter für eine Laserstrukturierung der BMG-Proben dahingehend optimiert werden, dass eine (Teil-) Kristallisation der oberflächennahen Materialbereiche verhindert und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der generierten Proben erreicht wird. Ein Nachweis dieser thermisch induzierten kristallinen Phasenanteile konnte in der vorliegenden Arbeit nicht erbracht werden. Daher ist auch die Erarbeitung eines geeigneten Ätzverfahrens für die jeweilige BMG-Legierung erstrebenswert. Darüber hinaus bieten auch die vorgestellten elektrochemisch basierten Verfahren zur in situ Detektion der frühesten Schädigungsstadien unter quasistatischer Biegung weiterführende Möglichkeiten. Eine hochauflösende und stark vergrößerte Betrachtung der Probe während des Versuchs würde eine quantitative Auswertung der Korrelation der gebildeten Scherstufenhöhen mit den Ausschlägen im OCP-Signal bzw. im Verlauf der Stromdichtekurve ermöglichen.

8. Literatur

1. Turnbull, D. and M.H. Cohen, *Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass*. Journal of Chemical Physics, 1958. 29(5): p. 1049-1054.
2. Turnbull, D. and M.H. Cohen, *Free-Volume Model of Amorphous Phase - Glass Transition*. Journal of Chemical Physics, 1961. 34(1): p. 120-125.
3. Greer, A.L., *Metallic glasses... on the threshold*. Materials Today, 2009. 12: p. 14-22.
4. Inoue, A., *High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview)*. Materials Transactions, JIM, 1995. 36(7): p. 866-875.
5. Inoue, A. and T. Zhang, *Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold*. Materials Transactions, JIM, 1995. 36(9): p. 1184-1187.
6. Inoue, A., et al., *Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} Alloy*. Materials Transactions Jim, 1993. 34(12): p. 1234-1237.
7. Ashby, M.F. and A.L. Greer, *Metallic glasses as structural materials*. Scripta Materialia, 2006. 54(3): p. 321-326.
8. Johnson, W.L., *Bulk amorphous metal—An emerging engineering material*. JOM, 2002. 54(3): p. 40-43.
9. Trexler, M.M. and N.N. Thadhani, *Mechanical properties of bulk metallic glasses*. Progress in Materials Science, 2010. 55(8): p. 759-839.
10. Greer, A.L., Y.Q. Cheng, and E. Ma, *Shear bands in metallic glasses*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013. 74(4): p. 71-132.
11. Gostin, P.F., et al., *Stress corrosion cracking of a Zr-based bulk metallic glass*. Materials Science and Engineering: A, 2015. 639: p. 681-690.
12. Morrison, M.L., et al., *Four-point-bending-fatigue behavior of the Zr-based Vitreloy 105 bulk metallic glass*. Materials Science and Engineering: A, 2007. 467: p. 190-197.
13. Morrison, M.L., et al., *Corrosion-fatigue studies of the Zr-based Vitreloy 105 bulk metallic glass*. Materials Science and Engineering: A, 2007. 467(1-2): p. 198-206.
14. Gludovatz, B., et al., *Size-dependent fracture toughness of bulk metallic glasses*. Acta Materialia, 2014. 70(0): p. 198-207.
15. Scholze, H., *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Vol. 3. Auflage. 1989: Springer Verlag Berlin Heidelberg.
16. Vogel, W., *Glaschemie*. Vol. 1. 1979, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
17. Duwez, P., R.H. Willens, and J. Klement, *Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys*. Journal of Applied Physics, 1960. 31.
18. Klement, W., R.H. Willens, and P.O.L. Duwez, *Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*. Nature, 1960. 187(4740): p. 869-870.
19. Kortüm, G. and H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*. Vol. 7. 1981, Weinheim: Wiley-VCH.
20. Schultz, L. and J. Eckert, *Mechanically alloyed glassy metals*, in *Glassy Metals III: Amorphization Techniques, Catalysis, Electronic and Ionic Structure*. 1994, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 69-120.
21. Holland-Moritz, D., *Unterkühlt und dicht gepackt*. Physik Journal, 2005. 4: p. 37-42.
22. Inoue, A., *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*. Acta Materialia, 2000. 48(1): p. 279-306.

23. Nishiyama, N. and A. Inoue, *Direct Comparison between Critical Cooling Rate and Some Quantitative Parameters for Evaluation of Glass-Forming Ability in Pd-Cu-Ni-P Alloys*. Materials Transactions, 2002. 43(8): p. 1913-1917.
24. Cohen, M.H. and D. Turnbull, *Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems*. Nature, 1961. 189(4759): p. 131-132.
25. Suryanarayana, C. and A. Inoue, *Bulk metallic glasses*. 2011, Boca Raton (Florida): CRC Press.
26. Greer, A.L., *Confusion by design*. Nature, 1993. 366(6453): p. 303-304.
27. Wang, G.Y., et al., *Fatigue behavior of Zr-based bulk metallic glasses*. Materials Science and Engineering: A, 2008. 494: p. 314-323.
28. Wang, W.H., J.J. Lewandowski, and A.L. Greer, *Understanding the Glass-forming Ability of Cu₅₀Zr₅₀ Alloys in Terms of a Metastable Eutectic*. Journal of Materials Research, 2005. 20(9): p. 2307-2313.
29. Busch, R., et al., *Thermodynamics, kinetics and fragility of bulk metallic glass forming liquids*. Materials Science, 2014. Chapter 12: p.1-41.
30. Cheng, Y.Q. and E. Ma, *Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses*. Progress in Materials Science, 2011. 56: p. 379-473.
31. Hirata, A., et al., *Geometric Frustration of Icosahedron in Metallic Glasses*. Science, 2013. 341(6144): p. 376.
32. Wochner, P., et al., *X-ray cross correlation analysis uncovers hidden local symmetries in disordered matter*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. 106(28): p. 11511-11514.
33. Fan, L., et al., *Fluctuation X-ray microscopy: a novel approach for the structural study of disordered materials*. Journal of Microscopy, 2007. 225(1): p. 41-48.
34. Chang, H.J., et al., *Observation of artifact-free amorphous structure in Cu-Zr-based alloy using transmission electron microscopy*. Materials Science and Engineering: A, 2005. 406(1): p. 119-124.
35. Bokas, G.B., et al., *On the role of Icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu-Zr metallic glasses by Molecular Dynamics simulations and Density Functional Theory computations*. Intermetallics, 2013. 43(0): p. 138-141.
36. Miracle, D.B., *A structural model for metallic glasses*. Nat Mater, 2004. 3(10): p. 697-702.
37. Bernal, J.D., *Geometry of the Structure of Monatomic Liquids*. Nature, 1960. 185(4706): p. 68-70.
38. Nelson, D.R., *Order, frustration, and defects in liquids and glasses*. Physical Review B, 1983. 28(10): p. 5515-5535.
39. Inoue, A., B.L. Shen, and C.T. Chang, *Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Cox)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system*. Acta Materialia, 2004. 52(14): p. 4093-4099.
40. Fujita, K., et al., *Fatigue properties in high strength bulk metallic glasses*. Intermetallics, 2012. 30(0): p. 12-18.
41. Turnbull, D., *Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets*. The Journal of Chemical Physics, 1952. 20(3): p. 411-424.
42. Frank, F.C., *A discussion on theory of liquids - Supercooling of liquids*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1952. 215(1120): p. 43-46.

43. Dmowski, W., et al., *Structural changes in bulk metallic glass after annealing below the glass-transition temperature*. Materials Science and Engineering: A, 2007. 471: p. 125-129.
44. Seidel, M., *Mechanisch legierte massive metallische Gläser*. 1998, München: Herbert Utz Verlag.
45. Duwez, P.E. and R.H. Willens, *Rapid Quenching of Liquid Alloys*. 1962, California Institute of Technology, Pasadena W M Keck Lab of Engineering Materials: Defense Technical Information Center.
46. Duwez, P., *Structure and properties of alloys rapidly quenched from liquid state*. Asm Transactions Quarterly, 1967. 60(4): p. 607.
47. Herlach, D.M., *Containerless Undercooling and Solidification of Pure Metals*. Annual Review of Materials Science, 1991. 21(1): p. 23-44.
48. Hays, C. and W. Johnson, *Undercooling of bulk metallic glasses processed by electrostatic levitation*. Vol. 250. 1999. 596-600.
49. J. Wall, J., et al., *Aerodynamic Levitation Processing of a Zr-Based Bulk Metallic Glass*. Vol. 445. 2007. 219-222.
50. Gu, X., L.Q. Xing, and T.C. Hufnagel, *Glass-forming ability and crystallization of bulk metallic glass (Hf_xZr_{1-x})_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. 311(1): p. 77-82.
51. Pauly, S., et al., *Processing metallic glasses by selective laser melting*. Materials Today, 2013. 16(1): p. 37-41.
52. Jung, H.Y., et al., *Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study*. Materials & Design, 2015. 86: p. 703-708.
53. Li, X.P., et al., *Selective laser melting of Zr-based bulk metallic glasses: Processing, microstructure and mechanical properties*. Materials & Design, 2016. 112(Supplement C): p. 217-226.
54. Pauly, S., et al., *Processing a glass-forming Zr-based alloy by selective laser melting*. Materials & Design, 2017. 135: p. 133-141.
55. Egami, T., T. Iwashita, and W. Dmowski, *Mechanical Properties of Metallic Glasses*. Metals, 2013. 3: p. 77-113.
56. Wondraczek, L., et al., *Towards Ultrastrong Glasses*. Advanced Materials, 2011. 23(39): p. 4578-4586.
57. Schuh, C.A., T.C. Hufnagel, and U. Ramamurty, *Mechanical behavior of amorphous alloys*. Acta Materialia, 2007. 55(12): p. 4067-4109.
58. Argon, A.S., *Plastic deformation in metallic glasses*. Acta Metallurgica, 1979. 27(1): p. 47-58.
59. Spaepen, F., *A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses*. Acta Metallurgica, 1977. 25(4): p. 407-415.
60. Steif, P.S., F. Spaepen, and J.W. Hutchinson, *Strain localization in amorphous metals*. Acta Metallurgica, 1982. 30(2): p. 447-455.
61. Cohen, M.H. and D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*. Journal of Chemical Physics, 1959. 31(5): p. 1164-1169.
62. Wang, G., et al., *Tensile fracture characteristics and deformation behavior of a Zr-based bulk metallic glass at high temperatures*. Vol. 13. 2005. 642-648.
63. Shimizu, F., S. Ogata, and J. Li, *Yield point of metallic glass*. Acta Materialia, 2006. 54(16): p. 4293-4298.
64. Zhang, H., G. Subhash, and S. Maiti, *Local heating and viscosity drop during shear band evolution in bulk metallic glasses under quasistatic loading*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(4): p. 043519.

65. Lewandowski, J.J. and A.L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*. Nature Materials, 2005. 5: p. 15.
66. Wang, G., et al., *Thermographic studies of temperature evolutions in bulk metallic glasses: An overview*. Intermetallics, 2012. 30: p. 1-11.
67. Ketov, S.V. and D.V. Louzguine-Luzgin, *Localized shear deformation and softening of bulk metallic glass: stress or temperature driven?* Scientific Reports, 2013. 3: p. 2798.
68. Klaumünzer, D., R. Maaß, and J.F. Löffler, *Stick-slip dynamics and recent insights into shear banding in metallic glasses*. Journal of Materials Research, 2011. 26(12): p. 1453-1463.
69. Cao, A.J., Y.Q. Cheng, and E. Ma, *Structural processes that initiate shear localization in metallic glass*. Acta Materialia, 2009. 57(17): p. 5146-5155.
70. Hofmann, D.C., et al., *Castable Bulk Metallic Glass Strain Wave Gears: Towards Decreasing the Cost of High-Performance Robotics*. Scientific Reports, 2016. 6: p. 37773.
71. Zhang, Z.F., J. Eckert, and L. Schultz, *Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr₅₉Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₃ bulk metallic glass*. Acta Materialia, 2003. 51(4): p. 1167-1179.
72. Zheng, W., Y.J. Huang, and J. Shen, *Influence of strain-rate on compressive-deformation behavior of a Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glass at cryogenic temperature*. Materials Science and Engineering: A, 2011. 528(22-23): p. 6855-6859.
73. Wright, W.J., *Deformation mechanisms of the Zr₄₀Ti₁₄Ni₁₀Cu₁₂Be₂₄ bulk metallic glass*. Materials Transactions Jim, 2001. 42: p. 642.
74. Song, S.X., et al., *Flow serration in a Zr-based bulk metallic glass in compression at low strain rates*. Intermetallics, 2008. 16(6): p. 813-818.
75. Song, S.X. and T.G. Nieh, *Flow serration and shear-band viscosity during inhomogeneous deformation of a Zr-based bulk metallic glass*. Intermetallics, 2009. 17(9): p. 762-767.
76. Sun, B.A., et al., *Serrated flow and stick-slip deformation dynamics in the presence of shear-band interactions for a Zr-based metallic glass*. Acta Materialia, 2012. 60(10): p. 4160-4171.
77. Jiang, M.Q., et al., *Energy dissipation in fracture of bulk metallic glasses via inherent competition between local softening and quasi-cleavage*. Philosophical Magazine, 2008. 88(3): p. 407-426.
78. Crisfield, M.A., *Plasticity computations using the Mohr-Coulomb yield criterion*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 1988. 25(5): p. 233.
79. Lund, A.C. and C.A. Schuh, *The Mohr-Coulomb criterion from unit shear processes in metallic glass*. Intermetallics, 2004. 12(10-11): p. 1159-1165.
80. Vargonen, M., L. Huang, and Y. Shi, *Evaluating Mohr-Coulomb yield criterion for plastic flow in model metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. 358(24): p. 3488-3494.
81. Conner, R.D., et al., *Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending*. Journal of Applied Physics, 2003. 94: p. 904-911.
82. Conner, R.D., et al., *Shear band spacing under bending of Zr-based metallic glass plates*. Acta Materialia, 2004. 52(8): p. 2429-2434.

83. Fan, Z., Z. Zheng, and Z. Jiao, *Three-point bending fracture characteristics of bulk metallic glasses*. Science China - Physics, Mechanics and Astronomy, 2010. 53(4): p. 654-657.
84. Ravichandran, G. and A. Molinari, *Analysis of shear banding in metallic glasses under bending*. Acta Materialia, 2005. 53(15): p. 4087-4095.
85. Nieh, T.G., et al., *Effect of surface modifications on shear banding and plasticity in metallic glasses: An overview*. Progress in Natural Science: Materials International, 2012. 22(5): p. 355-363.
86. Scudino, S., et al., *Ductile bulk metallic glasses produced through designed heterogeneities*. Scripta Materialia, 2011. 65: p. 815-818.
87. Li, B.S., et al., *Designed heterogeneities improve the fracture reliability of a Zr-based bulk metallic glass*. Materials Science and Engineering: A, 2015. 646: p. 242-248.
88. Xie, S. and E.P. George, *Hardness and shear band evolution in bulk metallic glasses after plastic deformation and annealing*. Acta Materialia, 2008. 56(18): p. 5202-5213.
89. Huber, N. and J. Heerens, *On the effect of a general residual stress state on indentation and hardness testing*. Acta Materialia, 2008. 56(20): p. 6205-6213.
90. Zhang, Y., W.H. Wang, and A.L. Greer, *Making metallic glasses plastic by control of residual stress*. Nat Mater, 2006. 5(11): p. 857-860.
91. Liu, J.-j., et al., *Serrated plastic flow behavior and microstructure in a Zr-based bulk metallic glass processed by surface mechanical attrition treatment*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017. 24(4): p. 475-482.
92. Yokoyama, Y., *Ductility improvement of Zr-Cu-Ni-Al glassy alloy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. 316(1): p. 104-113.
93. Yokoyama, Y., K. Inoue, and K. Fukaura, *Cold-rolled Zr50Cu30Ni10Al10 bulk amorphous alloys with tensile plastic elongation at room temperature*. Materials Transactions, 2002. 43(12): p. 3199-3205.
94. Williams, E. and N. Lavery, *Laser processing of bulk metallic glass: A review*. Journal of Materials Processing Technology, 2017. 247: p. 73-91.
95. Zhu, Y., et al., *Structural and mechanical modifications induced on Zr-based bulk metallic glass by laser shock peening*. Optics & Laser Technology, 2016. 86: p. 54-60.
96. Fu, J., et al., *Effect of laser shock peening on mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass*. Applied Surface Science, 2014. 313: p. 692-697.
97. Fu, J., et al., *Enhanced plasticity of bulk metallic glass in different aspect ratios via laser shock peening with multiple impacts*. Optics & Laser Technology, 2016. 83: p. 43-48.
98. Fu, J., et al., *Evaluate the effect of laser shock peening on plasticity of Zr-based bulk metallic glass*. Optics & Laser Technology, 2015. 73: p. 94-100.
99. Fu, J., et al., *Effect of laser shock peening on the compressive deformation and plastic behavior of Zr-based bulk metallic glass*. Optics and Lasers in Engineering, 2016. 86: p. 53-61.
100. Bian, X.L., et al., *Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation*. Acta Materialia, 2016. 106: p. 66-77.
101. Qiu, S.-B. and K.-F. Yao, *Novel application of the electrodeposition on bulk metallic glasses*. Applied Surface Science, 2008. 255(5, Part 2): p. 3454-3458.
102. Chen, W., et al., *Plasticity enhancement of a Zr-based bulk metallic glass by an electroplated Cu/Ni bilayered coating*. Materials Science and Engineering: A, 2012. 552(Supplement C): p. 199-203.

103. Chen, W., et al., *Encapsulated Zr-based bulk metallic glass with large plasticity*. Materials Science and Engineering: A, 2011. 528(6): p. 2988-2994.
104. Scudino, S., et al., *Enhanced plastic deformation of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass by the optimization of frictional boundary restraints*. Scripta Materialia, 2010. 62: p. 750-753.
105. Huang, Y.-j., et al., *Plasticity improvement of a Zr-based bulk metallic glass by micro-arc oxidation*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017. 24(4): p. 416-420.
106. Qiao, J., H. Jia, and P.K. Liaw, *Metallic glass matrix composites*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2016. 100: p. 1-69.
107. Zhu, S., et al., *Zr-based bulk metallic glass composite with in situ precipitated nanocrystals*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 586: p. 155-158.
108. Hofmann, D.C., et al., *Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility*. Nature, 2008. 451(7182): p. 1085-1089.
109. Szuecs, F., C.P. Kim, and W.L. Johnson, *Mechanical properties of $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ ductile phase reinforced bulk metallic glass composite*. Acta Materialia, 2001. 49(9): p. 1507-1513.
110. Conner, R.D., H. Choi-Yim, and W.L. Johnson, *Mechanical properties of $Zr_{57}Nb_{5}Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ metallic glass matrix particulate composites*. Journal of Materials Research, 1999. 14: p. 3292-3297.
111. Fu, X.L., Y. Li, and C.A. Schuh, *Mechanical properties of metallic glass matrix composites: Effects of reinforcement character and connectivity*. Scripta Materialia, 2007. 56(7): p. 617-620.
112. Arockia Jaswin, M. and D. Mohan Lal, *Effect of cryogenic treatment on the tensile behaviour of En 52 and 21-4N valve steels at room and elevated temperatures*. Materials & Design, 2011. 32(4): p. 2429-2437.
113. Asl, K.M., A. Tari, and F. Khomamizadeh, *Effect of deep cryogenic treatment on microstructure, creep and wear behaviors of AZ91 magnesium alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2009. 523(1-2): p. 27-31.
114. Baldissera, P., *Deep cryogenic treatment of AISI 302 stainless steel: Part I – Hardness and tensile properties*. Materials & Design, 2010. 31: p. 4725-4730.
115. Baldissera, P. and C. Delprete, *Effects of deep cryogenic treatment on static mechanical properties of 18NiCrMo5 carburized steel*. Materials and Design, 2009. 30: p. 1435-1440.
116. Baldissera, P. and C. Delprete, *Deep cryogenic treatment of AISI 302 stainless steel: Part II – Fatigue and corrosion*. Materials & Design, 2010. 31: p. 4731-4737.
117. Bensely, A., et al., *Fatigue behaviour and fracture mechanism of cryogenically treated En 353 steel*. Materials and Design, 2009. 30: p. 2955-2962.
118. Kerscher, E. and K.-H. Lang, *Increasing the Fatigue Limit of a High-Strength Bearing Steel by a Deep Cryogenic Treatment*. Journal of Physics: Conference Series (JPCS), 2010. 240.
119. Kerscher, E., *Steigerung der Schwingfestigkeit von 100Cr6 durch thermomechanische Behandlungen*, in Fakultät für Maschinenbau 2005, Universität Karlsruhe (TH): Shaker Verlag, Schriftenreihe Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik Band 24/2005.
120. Ketov, S.V., et al., *Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain*. Nature, 2015. 524(7564): p. 200-203.
121. Hufnagel, T.C., *Metallic glasses: Cryogenic rejuvenation*. Nat Mater, 2015. 14(9): p. 867-868.

122. Lewandowski, J.J., M. Shazly, and A. Shamimi Nouri, *Intrinsic and extrinsic toughening of metallic glasses*. Scripta Materialia, 2006. 54(3): p. 337-341.
123. Saida, J., et al., *Thermal rejuvenation in metallic glasses*. Science and Technology of Advanced Materials, 2017. 18(1): p. 152-162.
124. Gilbert, C.J., J.M. Lippmann, and R.O. Ritchie, *Fatigue of a Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk amorphous metal: Stress/life and crack-growth behavior*. Scripta Materialia, 1998. 38(4): p. 537-542.
125. Gilbert, C.J., V. Schroeder, and R.O. Ritchie, *Mechanisms for Fracture and Fatigue-Crack Propagation in a Bulk Metallic Glass*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1999.
126. Menzel, B.C. and R.H. Dauskardt, *Stress-life fatigue behavior of a Zr-based bulk metallic glass*. Acta Materialia, 2006. 54(4): p. 935-943.
127. Launey, M.E., R. Busch, and J.J. Kruzic, *Influence of structural relaxation on the fatigue behavior of a Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni₁₀Cu_{12.5}Be_{22.5} bulk amorphous alloy*. Scripta Materialia, 2006. 54(3): p. 483-487.
128. Wang, G. and P. Liaw, *Fatigue and Fracture Behavior*, in *Bulk Metallic Glasses*, M. Miller and P. Liaw, Editors. 2008, Springer US.
129. Wang, G., et al., *Fatigue initiation and propagation behavior in bulk-metallic glasses under a bending load*. Journal of Applied Physics, 2010. 108(113512).
130. Wang, G.Y., P.K. Liaw, and M.L. Morrison, *Progress in studying the fatigue behavior of Zr-based bulk-metallic glasses and their composites*. Intermetallics, 2009. 17(8): p. 579-590.
131. Wang, G.Y., et al., *Fatigue behavior of Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk-metallic glasses*. Intermetallics, 2005. 13(3-4): p. 429-435.
132. Wang, G.Y., et al., *Fatigue behavior and fracture morphology of Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ and Zr₅₀Al₁₀Cu₃₀Ni₁₀ bulk-metallic glasses*. Intermetallics, 2004. 12(10-11): p. 1219-1227.
133. Wang, G.Y., et al., *Fatigue behavior of bulk-metallic glasses*. Intermetallics, 2004. 12(7-9): p. 885-892.
134. Wang, G.Y., et al., *Effects of loading modes on the fatigue behavior of Zr-based bulk-metallic glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 483(1-2): p. 143-145.
135. Naleway, S.E., et al., *A Highly Fatigue-Resistant Zr-Based Bulk Metallic Glass*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. 44(13): p. 5688-5693.
136. Freels, M., et al., *Stress-life fatigue behavior and fracture-surface morphology of a Cu-based bulk-metallic glass*. Journal of Materials Research, 2007. 22(2): p. 374-381.
137. Hess, P.A., B.C. Menzel, and R.H. Dauskardt, *Fatigue damage in bulk metallic glass II: Experiments*. Scripta Materialia, 2006. 54(3): p. 355-361.
138. Nakai, Y. and S. Hosomi, *Fatigue crack initiation and small-crack propagation in Zr-based bulk metallic glass*. Materials Transactions Jim, 2007. 48(7): p. 1770-1773.
139. Suresh, S., *Fatigue of Materials*. 2nd ed 1998, Cambridge: Cambridge University Press.
140. Gilbert, C.J., V. Schroeder, and R.O. Ritchie, *Mechanisms for fracture and fatigue-crack propagation in a bulk metallic glass*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999. 30(7): p. 1739-1753.
141. Launey, M.E., R. Busch, and J.J. Kruzic, *Effects of free volume changes and residual stresses on the fatigue and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass*. Acta Materialia, 2008. 56(3): p. 500-510.

142. Ritchie, R.O., V. Schroeder, and C.J. Gilbert, *Fracture, fatigue and environmentally-assisted failure of a Zr-based bulk amorphous metal*. Intermetallics, 2000. 8(5-6): p. 469-475.
143. Sander, M., *Sicherheit und Betriebsfestigkeit von Maschinen und Anlagen - Konzepte und Methoden zur Lebensdauervorhersage*. 2008: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
144. Song, Z.-Q., et al., *Fatigue endurance limit and crack growth behavior of a high-toughness Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ bulk metallic glass*. Acta Materialia, 2015. 99: p. 165-175.
145. Liu, Y., Y.-M. Wang, and L. Liu, *Fatigue crack propagation behavior and fracture toughness in a Ni-free ZrCuFeAlAg bulk metallic glass*. Acta Materialia, 2015. 92(0): p. 209-219.
146. Schneibel, J.H., J.A. Horton, and P.R. Munroe, *Fracture toughness, fracture morphology, and crack-tip plastic zone of a Zr-based bulk amorphous alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. 32(11): p. 2819-2825.
147. Kawashima, A., et al., *Fracture toughness of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass by 3-point bend testing*. Materials Transactions Jim, 2005. 46(7): p. 1725-1732.
148. Gebert, A., et al., *Corrosion of a Zr-based Bulk Metallic Glass with Different Surface Finishing States*. ECS Transactions, 2009. 16(32): p. 1-7.
149. Scully, J.R., A. Gebert, and J.H. Payer, *Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses*. Journal of Materials Research, 2007. 22: p. 302-313.
150. Gostin, P.F., et al., *Comparing the pitting corrosion behavior of prominent Zr-based bulk metallic glasses*. Journal of Materials Research, 2015. 30(02): p. 233-241.
151. Gebert, A., et al., *Interactions between mechanically generated defects and corrosion phenomena of Zr-based bulk metallic glasses*. Acta Materialia, 2012. 60(5): p. 2300-2309.
152. Kawashima, A., et al., *The corrosion behaviour of Zr-based bulk metallic glasses in 0.5 M NaCl solution*. Corrosion Science, 2011. 53(9): p. 2778-2784.
153. Wang, G.Y., et al., *Influence of air and vacuum environment on fatigue behavior of Zr-based bulk metallic glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. 434-435(0): p. 68-70.
154. Peter, W.H., et al., *The fatigue behavior of a zirconium-based bulk metallic glass in vacuum and air*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. 317(1-2): p. 187-192.
155. Schroeder, V. and R.O. Ritchie, *Stress-corrosion fatigue-crack growth in a Zr-based bulk amorphous metal*. Acta Materialia, 2006. 54(7): p. 1785-1794.
156. Nakai, Y. and Y. Yoshioka, *Stress Corrosion and Corrosion Fatigue Crack Growth of Zr-Based Bulk Metallic Glass in Aqueous Solutions*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010. 41(7): p. 1792-1798.
157. Kawashima, A., H. Kurishita, H.M. Kimura, and A. Inoue, *Effect of chloride ion concentration on the fatigue crack growth rate of a Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass*. Materials Transactions, 2007. 48: p. 1969-1972.
158. Suh, D. and R.H. Dauskardt, *Hydrogen effects on the mechanical and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass*. Scripta Materialia, 2000. 42(3): p. 233-240.
159. Flores, K.M., W.L. Johnson, and R.H. Dauskardt, *Fracture and fatigue behavior of a Zr-Ti-Nb ductile phase reinforced bulk metallic glass matrix composite*. Scripta Materialia, 2003. 49(12): p. 1181-1187.
160. Launey, M.E., et al., *Solution to the problem of the poor cyclic fatigue resistance of bulk metallic glasses*. PNAS, 2009. 106(13): p. 4986-4991.

161. Wang, G.Y., et al., *Comparison of fatigue behavior of a bulk metallic glass and its composite*. Intermetallics, 2006. 14(8): p. 1091-1097.
162. Raghavan, R., et al., *Effect of shot peening on the fatigue life of a Zr-based bulk metallic glass*. Scripta Materialia, 2008. 59(2): p. 167-170.
163. Kakiuchi, H., et al., *Application of Zr-Based Bulk Glassy Alloys to Golf Clubs*. Materials Transactions, 2001. 42(4): p. 678-681.
164. Ishida, M., et al., *Fillability and Imprintability of High-strength Ni-based Bulk Metallic Glass Prepared by the Precision Die-casting Technique*. Materials Transactions, 2004. 45(4): p. 1239-1244.
165. Telford, M., *The case for bulk metallic glass*. Materials Today, 2004. 7(3): p. 36-43.
166. Inoue, A. and A. Takeuchi, *Recent development and application products of bulk glassy alloys*. Acta Materialia, 2011. 59(6): p. 2243-2267.
167. Inoue, A., B. Shen, and N. Nishiyama, *Development and Applications of Late Transition Metal Bulk Metallic Glasses*, in *Bulk Metallic Glasses*, M. Miller and P. Liaw, Editors. 2008, Springer US.
168. Ishida, M., et al., *Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass*. Vol. 448. 2007. 149-154.
169. Schroers, J., et al., *Thermoplastic forming of bulk metallic glass - Applications for MEMS and microstructure fabrication*. Materials Science and Engineering: A, 2007. 449-451: p. 898-902.
170. Inoue, A., B. Shen, and A. Takeuchi, *Fabrication, properties and applications of bulk glassy alloys in late transition metal-based systems*. Materials Science and Engineering: A, 2006. 441: p. 18-25.
171. Calin, M., et al., *Designing biocompatible Ti-based metallic glasses for implant applications*. Materials Science and Engineering C, 2013. 33: p. 875-883.
172. Pang, S., et al., *New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 625(0): p. 323-327.
173. Soejima, H., et al., *Viscous Flow Forming of Zr-Based Bulk Metallic Glasses for Industrial Products*. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2005. 24-25: p. 531-534.
174. Seidel, W.W. and F. Hahn, *Werkstoffprüfung*, in *Werkstofftechnik*. 2009, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. p. 327-412.
175. Qu, R., P. Zhang, and Z. Zhang, *Notch Effect of Materials: Strengthening or Weakening?* Journal of Materials Science & Technology, 2014. 30(6): p. 599-608.
176. Schwarz, T. and H. Kockelmann, *Die Bohrlochmethode - eine für viele Anwendungsbereiche optimales Verfahren zur experimentellen Ermittlung von Eigenspannungen*. Messtechnische Briefe, 1993. 29: p. 33-38.
177. Gross, D., et al., *Technische Mechanik 2: Elastostatik*. Vol. 11. 2011: Springer Verlag.
178. Richard, H.A. and M. Sander, *Ermüdungsrisse - Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden*. Vol. 1. 2009, Wiesbaden: Springer Vieweg.
179. Irwin, G.R., *Fracture*, in *Handbuch der Physik*, S. Flügge, Editor 1958, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 551-590.
180. Murakami, Y., S. Kodama, and S. Konuma, *Quantitative evaluation of effects of non-metallic inclusions on fatigue strength of high strength steels. I: Basic fatigue mechanism and evaluation of correlation between the fatigue fracture stress and the size and location of non-metallic inclusions*. International Journal of Fatigue, 1989. 11(5): p. 291-298.

181. Yang, B., et al., *Localized heating and fracture criterion for bulk metallic glasses*. Journal of Materials Research, 2006. 21(4): p. 915-922.
182. Gibmeier, J., *Zum Einfluss von Last- und Eigenspannungen auf die Ergebnisse instrumentierter Eindringhärteprüfungen 2005*, Kassel University: Kassel University Press GmbH.
183. Grell, D., et al., *In Situ Electrochemical Analysis during Deformation of a Zr-Based Bulk Metallic Glass: A Sensitive Tool Revealing Early Shear Banding*. Advanced Engineering Materials, 2015. 17(11): p. 1532-1535.
184. Gebert, A., P.F. Gostin, and L. Schultz, *Effect of surface finishing of a Zr-based bulk metallic glass on its corrosion behaviour*. Corrosion Science, 2010. 52: p. 1711-1720.
185. Gilbert, C.J., R.O. Ritchie, and W.L. Johnson, *Fracture toughness and fatigue-crack propagation in a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass*. Applied Physics Letters, 1997. 71: p. 476-478.
186. Grell, D., F. Dabrock, and E. Kerscher, *Cyclic cryogenic pretreatments influencing the mechanical properties of a bulk glassy Zr-based alloy*. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2018. 41: p. 1330-1343.
187. Slipenyuk, A. and J. Eckert, *Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr55Cu30Al10Ni5 metallic glass*. Scripta Materialia, 2004. 50(1): p. 39-44.
188. Grell, D., et al., *Influence of shot peening on the mechanical properties of bulk amorphous Vitreloy 105*. Surface Engineering, 2017. 33(9): p. 721-730.
189. Sun, P.-L., G. Wang, and P.K. Liaw, *Characterization of shear bands/cracks induced by fatigue experiment in a Zr-Cu-Al bulk metallic glass*. Scripta Materialia, 2012. 66: p. 443-446.
190. Grell, D., et al., *Corrosion Fatigue Studies on a Bulk Glassy Zr-Based Alloy under Three-Point Bending*. Frontiers in Materials, 2017. 3(60).
191. Mudali, U.K., et al., *Pitting corrosion of bulk glass-forming zirconium-based alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. 377: p. 290-297.
192. Suresh, S., G.F. Zamiski, and R.O. Ritchie, *Oxide-induced crack closure: an explanation for near-threshold corrosion fatigue crack growth behavior*. Metallurgical Transactions A, 1981. 12A: p. 1435-1443.

9. Betreute studentische Arbeiten

M. Krämer

Aufbau einer Messeinrichtung zur Untersuchung der Rissausbreitung in Vit-105 mittels resistometrischer und optischer Verfahren, 2014

Y. Wilkin

Ermüdung und Schwingungsrisskorrosion an unterschiedlichen amorphen Metallegierungen unter Dreipunkt-Biegebeanspruchung, 2015

F. Dabrock

Einfluss von Tieftemperaturbehandlungen auf die quasistatischen Eigenschaften und das Ermüdungsverhalten von Vitreloy 105 unter Dreipunkt-Biegebeanspruchung, 2016

E. Schnitzler

Einfluss von thermischer und mechanischer Vorbehandlung auf die Schlagzähigkeit Zr-basierter metallischer Gläser, 2016

P. Poltorak / J. Seegmüller

Künstliche Oberflächendefekte und deren Einfluss auf das Ermüdungsverhalten von Vitreloy 105 unter Dreipunkt-Biegebeanspruchung, 2017

M. Hofmann

Untersuchung des Risswachstums an künstlichen Defekten im massiven metallischen Glas Vitreloy 105, 2017

10. Vorträge & Poster

D. Grell (V), P.F. Gostin (V), E. Kerscher, A. Gebert:

Stress-corrosion and corrosion-fatigue of Zr-based bulk metallic glasses.

DFG-SPP 1594 – Summerschool & Symposium “Ultrastrong Glasses”, Wildbad Kreuth,

18. September 2013

D. Grell (V), P.F. Gostin, A. Gebert, E. Kerscher:

Analysis of the damage mechanisms in Zr-based bulk metallic glass under quasi-static loading.

15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Shanghai,

24.-28. August 2014

P.F. Gostin (V), D. Grell, M. Uhlemann, J. Eckert, E. Kerscher, A. Gebert:

Stress-corrosion cracking of the bulk glassy $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$ alloy.

15th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Shanghai,

24.-28. August 2014

P.F. Gostin (V), D. Grell, M. Uhlemann, J. Eckert, E. Kerscher, A. Gebert:

Mechanical stress-corrosion interactions in Zr-based bulk metallic glass.

6th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses, Weimar, 07.-10.

Oktober 2014

P.F. Gostin (V), D. Grell, M. Uhlemann, J. Eckert, E. Kerscher, A. Gebert:

Stress corrosion of the bulk glassy $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$ alloy.

TMS 2015 - 144th Annual Meeting & Exhibition, Orlando, 15.-19. März 2015

D. Grell, P.F. Gostin, A. Gebert, E. Kerscher:

In situ electrochemical testing during deformation of bulk glassy $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$ alloy: a sensitive tool revealing early shear banding. (Poster)

TMS 2015 - 144th Annual Meeting & Exhibition, Orlando, 15.-19. März 2015

D. Grell (V), P.F. Gostin (V):

Stress corrosion interactions of Ti-based BMGs for biomedical applications.

DFG-SPP 1594 – Minisymposium Starting Ramp Program, Jena, 16. Juni 2015

D. Grell, L. Böhme, S. Dietrich, J. Gibmeier, F. Silze, U. Kühn, V. Schulze, E. Kerscher (V):

Influence of shot peening on the mechanical properties of bulk metallic glass Vitreloy 105.

The 30th International Conference on Surface Modification Technologies, Mailand, 29.

Juni - 01. Juli 2016

D. Grell (V), E. Kerscher:

Mechanically induced surface modifications affecting the quasi-static and cyclic properties of bulk metallic glasses.

The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Bonn, 04.-09. September 2016

A. Gebert (V), P.F. Gostin, D. Grell, E. Kerscher:

Electrochemical properties of metallic glasses and related composites.

The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Bonn, 04.-09. September 2016

P.F. Gostin, D. Geissler, D. Grell, M. Uhlemann, E. Kerscher, J. Eckert, A. Gebert:

Mechanical stress-corrosion interactions in Zr-based bulk metallic glass. (Poster)

The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Bonn, 04.-09. September 2016

D. Geissler (V), H. Wendrock, P.F. Gostin, D. Grell, E. Kerscher, A. Gebert:

In-situ investigation of cracking and stress corrosion cracking in Zr-based bulk metallic glass.

The 16th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Leoben, Österreich, 27. August - 01. September 2017

11. Veröffentlichungen

P.F. Gostin, D. Eigel, D. Grell, J. Eckert, E. Kerscher, A. Gebert:
Comparing the pitting corrosion behavior of prominent Zr-based bulk metallic glasses.
In: Journal of Materials Research 30 (2015), S. 233-241

P.F. Gostin, D. Eigel, D. Grell, M. Uhlemann, E. Kerscher, J. Eckert, A. Gebert:
Stress corrosion cracking of a Zr-based bulk metallic glass.
In: Materials Science and Engineering: A 639 (2015), S. 681-690

P.F. Gostin, D. Eigel, D. Grell, M. Uhlemann, E. Kerscher, J. Eckert, A. Gebert:
Stress-corrosion interactions in Zr-based bulk metallic glasses. *(Review)*
In: Metals 5 (2015) 3, S. 1262-1278

D. Grell, P.F. Gostin, J. Eckert, A. Gebert, E. Kerscher:
In situ electrochemical analysis during deformation of a Zr-based bulk metallic glass: a sensitive tool revealing early shear banding.
In: Advanced Engineering Materials 17 (2015) 11, S. 1532-1535

D. Grell, Y. Wilkin, P.F. Gostin, A. Gebert, E. Kerscher:
Corrosion fatigue studies on a bulk glassy Zr-based alloy under three-point bending.
In: Frontiers in Materials 3 (2017) 60, S. 1-10

D. Grell, J. Gibmeier, S. Dietrich, F. Silze, L. Böhme, V. Schulze, U. Kühn, E. Kerscher:
Influence of shot peening on the mechanical properties of bulk amorphous Vitreloy 105.
In: Surface Engineering 33 (2017) 9, S. 721-730

D. Grell, F. Dabrock, E. Kerscher:
Cyclic cryogenic pre-treatments influencing the mechanical properties of a bulk glassy Zr-based alloy.
In: Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures 41 (2018), S. 1330-1343

12. Lebenslauf

Daniel Grell

Schulbildung

1993 – 1997	Grundschule Niederwürzbach
1997 – 2006	Albertus-Magnus-Gymnasium, St. Ingbert
2006	Abitur

Studium

2007 – 2013	Maschinenbaustudium (Grundlagen des Maschinenbaus) Technische Universität Kaiserslautern (TUK)
2013	Diplom

Berufliche Tätigkeit

2006 – 2007	Zivildienst, Kreiskrankenhaus St. Ingbert
2007	Grundpraktikum bei FESTO AG & Co. KG, St. Ingbert
2010 – 2012	Wissenschaftliche Hilfskraft, Lehrstuhl für Werkstoffkunde & Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung (AWP) der TUK
2012	Fachpraktikum bei ZF Friedrichshafen AG, Saarbrücken
2012 – 2013	Wissenschaftliche Hilfskraft bei der Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung (AWP) der TUK
2013 – 2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Arbeitsgruppe Werkstoffprüfung (AWP) der TUK
seit 2018	Konstruktionsingenieur bei im ² Ingenieurbüro Manfred Müller, St. Ingbert