

# **Oxidation von Zr-Pd-Gläsern**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr.-Ing.**

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Lioba Jastrow

aus

Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2004

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Köster

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-G. Schecker

**Dortmund 2004**

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Werkstoffe & Korrosion des Fachbereichs Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Uwe Köster angefertigt.

Dieser Dank gebührt vor allem Prof. Dr. Uwe Köster für die Themenstellung, die intensive Betreuung und die vielen hilfreichen Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Monika Meuris, die mich bei den experimentellen Durchführungen und insbesondere bei der Elektronenmikroskopie unterstützt hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Studienarbeiterin Regina Palkovits, die mit wertvollen Ergebnissen zu dieser Arbeit beigetragen hat, und bei meinen studentischen Hilfskräften Fabian Hoffmann, Beate Heisterkamp und Markus Hahn, die mir insbesondere bei der Probenherstellung helfend zur Seite standen.

Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe Werkstoffe & Korrosion sowie am Lehrstuhl Werkstoffkunde, die mir durch ihre stete Diskussionsbereitschaft und die kollegiale Atmosphäre ein Umfeld für produktives wissenschaftliches Arbeiten ermöglicht haben, möchte ich an dieser Stelle ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Abschließend möchte ich mich besonders herzlich bei meiner Familie, bei Mirko Kajinowski sowie bei Michael Engemann und Claudia Pieper für ihre Geduld und ihre Unterstützung während dieser Zeit bedanken.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Metallische Gläser	4
2.2 Oxidation von Metallen	8
2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Oxidation	8
2.2.2 Oxidation von Legierungen	12
2.2.3 Oxidation kristalliner Zr-Basis-Legierungen	13
2.2.3.1 Sauerstoffdiffusion in kristallinem Zirkonium und in Zirkoniumdioxid	13
2.2.3.2 Oxidation von kristallinem Zirkonium	15
2.2.3.3 Struktur des Zirkoniumdioxids	18
2.2.4 Oxidation von Zr-Basis-Gläsern	19
2.3 Kristallisation metallischer Gläser	22
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>25</b>
3.1 Herstellung amorpher Zr-Basis-Legierungen	25
3.2 Einstellung grob- bzw. nano-/mikrokristalliner Gefüge	27
3.3 Oxidation der Zr-Basis-Legierungen	28
3.3.1 Thermogravimetrie	28
3.3.2 Oxidation im Trockenschrank/Ofen	28
3.4 Probencharakterisierung/mikrostrukturelle Analyse	29
3.4.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	29
3.4.2 Mikroskopie	29
3.4.2.1 Auflösungsvermögen verschiedener Mikroskope	29
3.4.2.2 Lichtmikroskopie (LM)	30
3.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	31
3.4.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	32
3.4.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	34
3.4.4 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)	35
3.5 Widerstandsmessung	35

<b>4 Ergebnisse</b>	<b>38</b>
4.1 Oxidation von Zr-Pd-Gläsern	38
4.1.1 Charakterisierung der Zr-Pd-Gläser	38
4.1.2 Morphologie der Oxidschicht	39
4.1.3 Gushaut	44
4.1.4 Kinetik	47
4.1.5 Einfluss der Feuchtigkeit	52
4.2 Einfluss der Struktur auf das Oxidationsverhalten von Zr-Pd-Legierungen	55
4.3 Einfluss von Legierungselementen auf die Oxidationskinetik von Zr-Basis-Gläsern	57
4.4 Oxidation von amorphem $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$ und $Zr_{70}Pd_{15}Ag_{15}$	60
4.5 Oxidation von $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläsern	63
4.6 Oxidation von amorphem $Zr_{70}Au_{30}$	66
<b>5 Diskussion</b>	<b>71</b>
5.1 Oxidationskinetik	72
5.2 Modell der Oxidation schnell oxidierender Zr-Basis-Gläser	74
5.3 Spaltung der Bänder	77
5.4 Einfluss von Platin auf die Oxidation von $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläsern	78
5.5 Einfluss der späten Übergangsmetalle auf die Oxidationsbeständigkeit	81
5.6 Einfluss der Struktur auf die Oxidation von Zr-Pd-Legierungen	82
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>84</b>
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>87</b>

## 1 Einleitung

Die Geschichte der Glasherstellung fand vor ca. 5000-6000 Jahren in Ägypten ihren Ursprung. Es wird vermutet, dass Glas zunächst nur als zufälliges Nebenprodukt (als Glasur) beim Brennen von Keramiken entstanden ist. Erst später (~1500 v.Chr.) gelang es, Glas als eigenständigen Werkstoff herzustellen. Über lange Zeit beschränkte sich die Entwicklung amorpher Materialien auf oxidische (meist silikatische) Gläser, da mit damaligen Herstellungsmethoden nur die für oxidische Gläser benötigten, relativ langsamen kritischen Abkühlraten realisiert werden konnten. Erst durch die Entwicklung neuer Verfahren, mit denen deutlich schnellere Abkühlraten erreicht werden konnten, wurde die Herstellung neuer Gruppen von Gläsern, wie z.B. den metallischen Gläsern, möglich. Die ersten metallischen Gläser wurden 1960 von Duwez und Mitarbeitern [1] durch schnelles Abschrecken einer Schmelze aus  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  hergestellt. Seitdem sind zahlreiche glasbildende Legierungen entdeckt worden. In den ersten Jahren war es nur möglich, metallische Gläser als Splats oder Bänder mit geringen Dicken (bis ~50  $\mu\text{m}$ ) herzustellen; nur so konnten die erforderlichen hohen Abschreckgeschwindigkeiten realisiert werden. Dickere Gläser konnten zunächst in den Systemen Pd-Si-Au, Pd-Si-Ag und Pd-Si-Cu (>1 mm) [2] und Ende der 80er Jahre aus  $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$  (Stäbe mit 1,2 mm Durchmesser) [3] produziert werden. Aufbauend auf den Legierungsentwicklungen von Inoue (an der Tohoku-Universität, Sendai/Japan) [4, 5] und Johnson (am California Institute of Technology, Pasadena/USA) [6, 7] konnten in den 90er Jahren metallene Gläser auf Zr-Basis entwickelt werden, die sich mit Dicken >10 mm als sogenannte „bulk-glasses“ produzieren ließen. Derzeit ist es möglich, Bulk-Gläser mit Dicken bis etwa 100 mm herzustellen.

Metallische Gläser und daraus herstellbare nanokristalline Legierungen auf Zr-Basis haben aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (insbesondere der mechanischen Eigenschaften) in den letzten Jahren beträchtliches Interesse geweckt. Um das Anwendungspotential metallischer Gläser genauer einschätzen zu können, ist auch die Kenntnis des Oxidationsverhaltens von zentraler Bedeutung. Es hat sich herausgestellt, dass abhängig von der Zusammensetzung metallene Zr-Basis-Gläser sowohl gute Oxidationsbeständigkeit als auch „katastrophale“ Oxidation bei Raumtemperatur aufweisen können [8-11]. Dieses unterschiedliche Verhalten eröffnet ein vielfältiges Spektrum für die Anwendung metallischer Gläser.

Die Bulk-Gläser  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$  [12] und  $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$  (Vitrelloy 1) [13] fanden aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften (hohe Zugfestigkeit, hohe Elastizitäts-

grenze und ein E-Modul, der um 20-40% kleiner ist als der entsprechender kristalliner Legierungen) Anwendung als Konstruktionsmaterial z.B. für Penetratoren oder Golfschläger. Das hohe elastische Limit dieser Gläser im Vergleich zu kristallinen Legierungen ermöglicht die Speicherung größerer elastischer Energie und damit weitere Schläge als mit herkömmlichen Stahl- oder Titanschlägern. Für einen längerfristigen Einsatz ist jedoch neben den mechanischen Eigenschaften und guter thermischer Stabilität auch eine gute Oxidationsbeständigkeit erforderlich. Es ist bekannt, dass Zr-Ti-Ni-Cu-Be-Gläser ausgesprochen oxidationsbeständig sind; nach einer vierstündigen Auslagerung bei 360°C kann noch keine Oxidschicht nachgewiesen werden. Die Be-freien Zr-Cu-Ni-Al-Gläser sind wesentlich oxidationsempfindlicher; Zulegieren geringer Mengen von z.B. Si oder Sn [10] erhöht ihre Oxidationsbeständigkeit allerdings beträchtlich.

Aufgrund ihrer hohen Speicherkapazitäten sind metallene Zr-Basis-Gläser auch als Wasserstoffspeicher von Interesse [14]. Da  $ZrO_2$  die Wasserstoffdurchlässigkeit bzw. verhindert, ist zur reversiblen Ab- und Desorption die Vermeidung einer Oxidschicht essentiell. Für eine Nutzung metallener Gläser anstelle von kristallinen Legierungen [15] z.B. als Endlager für Deuterium oder Tritium wäre dagegen die Ausbildung einer dichten Oxidschicht nach der Beladung notwendig, um ein Entweichen der gespeicherten Gase zu verhindern.

Ebenfalls von Interesse ist eine Nutzung metallischer Gläser in der Katalyse. Anwendung finden hier sowohl die as-quenched Legierungen als auch die oxidierten Gläser. Ziel der Oxidationsreaktion ist in diesem Zusammenhang die Ausbildung eines homogenen Gefüges aus Oxid und darin eingebettetem nanokristallinen Metall (bzw. einem zweiten Oxid) und dadurch die Herstellung eines Katalysators mit einer großen aktiven Oberfläche. Erste Untersuchungen zur Anwendung von metallischen Gläsern in der Katalyse wurden in den frühen 80er Jahren z.B. von Cocke et al. [16] und insbesondere von Kimura et al. [17-18] durchgeführt. Eine 1995 erstellte Übersicht von Baiker [19] zeigt, dass zahlreiche amorphe Legierungen katalytische Eigenschaften besitzen. Eine der Gruppen sind metallene Gläser auf Zr-Basis, z.B. Zr-Fe, Zr-Cu, Zr-Ni, Zr-Au oder Zr-Pd. Heutzutage gibt es eine Reihe amorpher Zr-Basis-Legierungen, die z.B. zur Hydrierung von CO [20-23], von  $CO_2$  [24] oder von Kohlenwasserstoffen [25-27] genutzt werden oder die die Oxidation von CO zu  $CO_2$  [28-31] oder die Reduktion von NO [32, 33] unterstützen.

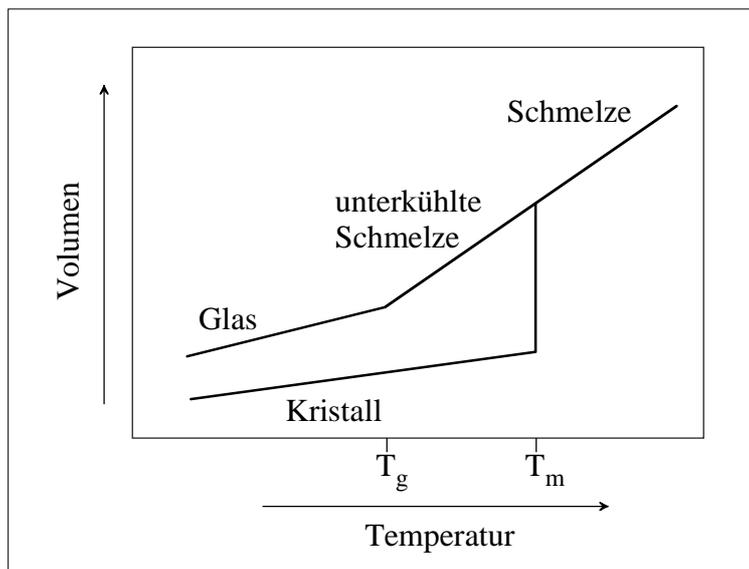
Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Oxidationsverhaltens schnell oxidierender Zr-Basis-Legierungen, insbesondere von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$ . Es soll geklärt werden, warum einige Gläser „katastrophale“ Oxidation zeigen, andere, scheinbar sehr

ähnliche aber nicht. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung zur sicheren technischen Anwendung dieser Materialgruppe. Besonderes Interesse gilt hierbei der Analyse der Mikrostruktur der entstehenden Oxidschichten und der Klärung des Oxidationsmechanismus. Auf diesem Weg können gegebenenfalls Strategien entwickelt werden, um das Oxidationsverhalten zu verbessern. Weiterhin soll untersucht werden, inwieweit die glasige Struktur im Vergleich zu nano- bzw. grobkristallinen Legierungen gleicher Zusammensetzung einen Einfluss auf das Oxidationsverhalten ausübt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Metallische Gläser

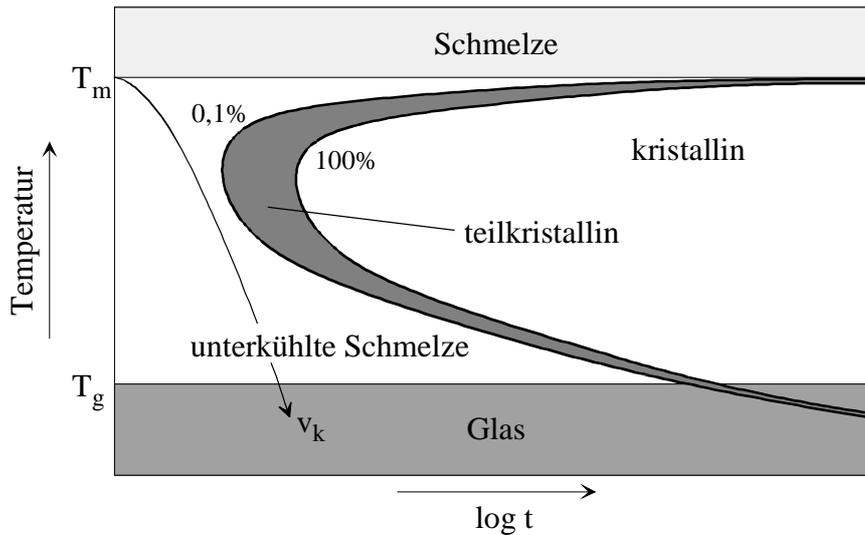
Gläser sind röntgen-amorphe Materialien, die einen Glasübergang aufweisen, d.h. eine Umwandlung, bei der ein Sprung in den abgeleiteten thermodynamischen Zustandsgrößen auftritt. Abb. 1 zeigt die Volumenänderung einer abkühlenden Schmelze in Abhängigkeit der von Temperatur.



**Abb. 1: Glasbildung: Volumenänderung bei Abkühlung einer Schmelze**

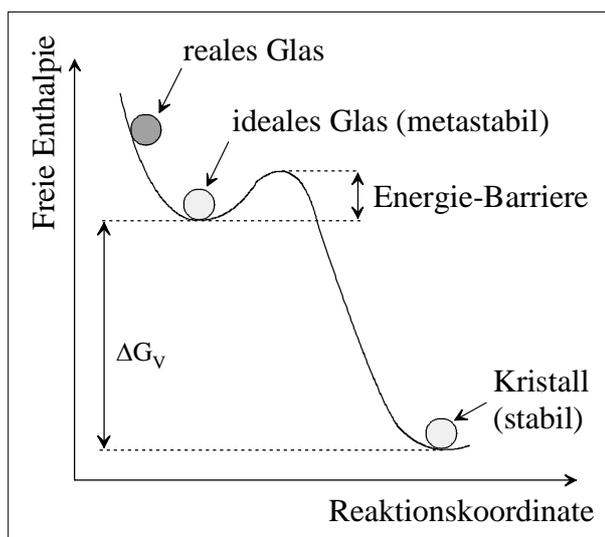
Grundsätzlich kann eine Schmelze beim Abkühlen entweder kristallin oder amorph erstarren. Im Allgemeinen kühlt eine Schmelze so langsam ab, dass bei Unterschreiten der Schmelztemperatur  $T_m$  sofort Kristallisation einsetzt. Die freiwerdende Kristallisationswärme verhindert weiteres Abkühlen und die Temperatur bleibt solange konstant, bis die Kristallisation vollständig abgeschlossen ist; erst dann kühlt das System weiter ab. Kennzeichnend für die Struktur von Kristallen ist die periodische oder quasiperiodische Anordnung der Atome (Gitteraufbau).

Damit aus einer Schmelze ein amorpher Feststoff entstehen kann, muss die Abkühlgeschwindigkeit  $v$  der Schmelze so hoch sein, dass die Kristallisationsprozesse unterdrückt werden und die Struktur der unterkühlten Schmelze eingefroren wird (Abb. 2). Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  hängt von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Je schneller eine Schmelze abkühlt, desto höher ist  $T_g$  und desto geringer ist die Dichte der eingefrorenen Schmelze.



**Abb. 2:** Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm für die Glasbildung bzw. die Kristallisation einer unterkühlten Schmelze

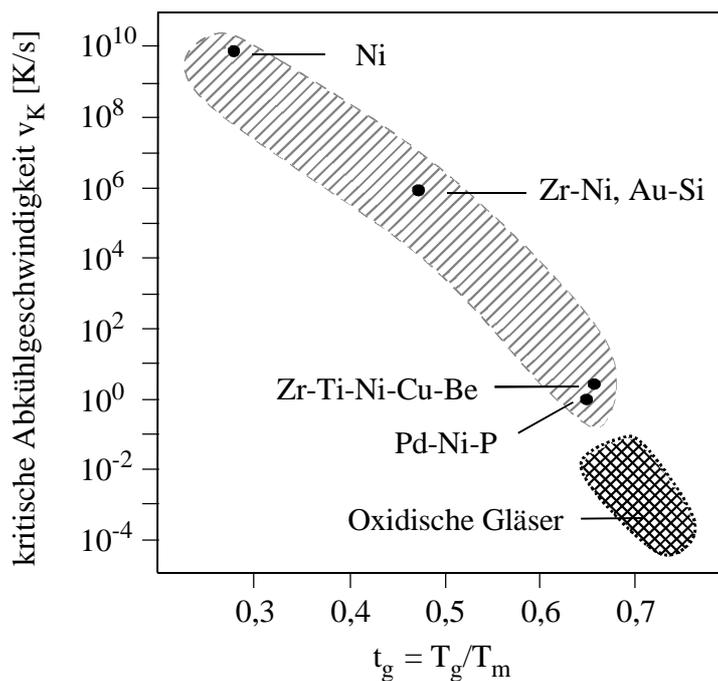
Der amorphe Zustand ist gekennzeichnet durch das Fehlen von Translations- und Rotationsfernordnung. Während im Kristall die Abstände und Winkel zwischen den Atomen periodisch gleich sind, weichen sie in amorphen Materialien geringfügig voneinander ab. Zur Beschreibung der Atomabstände in Gläsern definiert man einen mittleren Abstand, den sogenannten Nächste-Nachbar-Abstand.



**Abb. 3:** Schematische Darstellung der Freien Enthalpien von Gläsern und ihren Umwandlungsprodukten

Thermodynamisch betrachtet befindet sich ein reales Glas nicht im stabilen Gleichgewicht. Thermisch aktivierte Umordnungsprozesse können zu struktureller Relaxation (ideales Glas) oder zur Kristallisation führen. Treibende Kraft für diese Prozesse ist der Gewinn aus der Differenz der Freien Enthalpien (Abb. 3).

Wie gut das Glasbildungsvermögen eines Materials ist, lässt sich anhand der kritischen Abkühlgeschwindigkeit  $v_K$  ermitteln. Die kritische Abkühlgeschwindigkeit ist definiert als die geringste Geschwindigkeit, mit der eine Schmelze abgekühlt werden muss, um gerade noch vollständig amorph zu erstarren; langsames Abkühlen würde, zumindest teilweise, zur Kristallisation führen. Während die kritische Abkühlrate für silikatische Gläser bis zu  $10^{-4}$  K/s betragen kann, sind für die Herstellung von metallischen Gläsern je nach Legierung Abkühlgeschwindigkeiten von  $10^0$  bis  $10^{10}$  K/s erforderlich (Abb. 4).



**Abb. 4:** Kritische Abkühlgeschwindigkeiten verschiedener glasbildender Systeme [34]

Zur Herstellung metallischer Gläser wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die sich anhand des Arbeitsprinzips entsprechend einteilen lassen:

- Abschrecken aus der Schmelze
- Abscheidung aus der Gasphase
- Abscheidung aus wässriger Lösung

- Amorphisierung durch Interdiffusion
- extreme plastische Verformung (z.B. in einer Kugelmühle, ECAP (Equal Channel Angular Pressing))

Das gebräuchlichste Prinzip ist das Abschrecken aus der Schmelze, wobei die beiden wichtigsten Verfahren hierbei das Klatschprinzip (splat-quenching) [35, 36] und das Schmelzspinnen (melt-spinning) [37] sind. Beim Klatschprinzip wird ein Schmelztropfen mit Hilfe zweier Platten zusammengepresst. Dabei wird die Oberfläche sehr schnell vergrößert und so die notwendige Abkühlgeschwindigkeit erreicht. Beim Schmelzspinnen wird die flüssige Schmelze auf ein schnell rotierendes Rad gebracht und in Bandform ausgezogen. Die Wärmeabfuhr erfolgt bei beiden Verfahren in Wesentlichen durch Wärmeübergang; Wärmeleitung und Konvektion spielen eine untergeordnete Rolle.

Mit den meisten Herstellungsverfahren lassen sich jedoch nur Werkstücke mit geringer Dicke bzw. geringem Durchmesser z.B. Folien, Bänder oder Drähte realisieren. Für eine technische Anwendung als Strukturmaterial sind Gläser mit größeren Dicken erforderlich. Hierzu sind ein sehr gutes Glasbildungsvermögen und damit kritische Abkühlraten von weniger als 100 K/s notwendig. Diese Kriterien erfüllen die sogenannten Bulk-Gläser, die mit Dicken im Bereich von einigen Zentimetern herstellbar sind. Die Herstellung der ersten Bulk-Gläser auf Pd-Basis gelang Turnbull und Mitarbeitern [2] bereits in den späten 60er Jahren. Aufgrund der hohen Kosten des Palladiums hatten diese Legierungen für technische Anwendungen aber keine Bedeutung. Technisch bedeutsam wurden die Bulk-Gläser erst, als es 1989 Inoue [3] und Mitarbeitern gelang Massivgläser auf La-Basis mit konventionellen Methoden (durch Abschrecken der Schmelze in einer wassergekühlten Kokille) herzustellen. Seitdem wurden zahlreiche ternäre und quaternäre Massivgläser auf der Basis von z.B. Mg, Fe, Ni oder Zr entwickelt. Die Entwicklung neuer metallischer Gläser erfolgt heute nach sogenannten „Design“-Prinzipien. Inoue [38] formuliert drei Kriterien, die Stoffsysteme mit einem guten Glasbildungsvermögen erfüllen:

- die Legierung sollte aus mehr als drei Komponenten bestehen
- die Hauptelemente der Legierungen sollten einen Atomgrößenunterschied von mehr als 12% aufweisen und
- die Mischungsenthalpie der Komponenten sollte negativ sein.

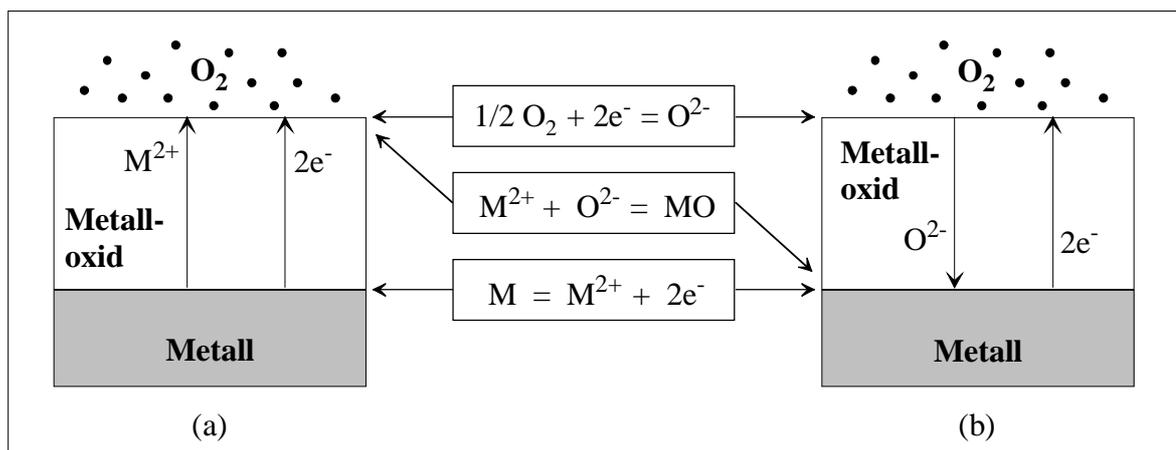
Eine andere Methode zur Entwicklung neuer Gläser wurde von Johnson [13] verfolgt, die von Greer [39] als „confusion by design“ bezeichnet wurde. Diese Methode beruht auf folgendem

Prinzip: durch Einbringen vieler chemisch unterschiedlicher Atome wird erreicht, dass das System nicht mehr in der Lage ist, diese Atome in einer kristallinen Struktur anzuordnen; seine Neigung zur Kristallisation wird somit deutlich verringert. Meistens handelt sich bei diesen Legierungen um Systeme mit tiefliegenden Eutektika (eutektische Schmelzen haben eine erhöhte Viskosität, was eine stärkere Unterkühlung erleichtert und die Kristallisation erschwert). Zu den bekanntesten Bulk-Gläsern gehören Legierungen auf Zr-Basis, insbesondere Zr-Cu-Ni-Al-Legierungen [5] entwickelt von der Inoue-Gruppe und Zr-Ti-Cu-Ni-Be-Gläser [13] hergestellt von der Johnson-Gruppe.

## 2.2 Oxidation von Metallen

### 2.2.1 Allgemeine Grundlagen der Oxidation

Unter der Oxidation eines Metalls oder einer Legierung versteht man ihre chemische Reaktion mit oxidierenden Gasen ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $S$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ , ...), bei der ein Elektronenaustausch stattfindet. Bei dieser Reaktion bildet sich eine Deckschicht auf der Metall- bzw. Legierungsoberfläche. Um die Reaktion aufrecht zu erhalten, d.h. ein Weiterwachsen der Schicht zu ermöglichen, müssen die metallischen und/oder die in der Umgebung befindlichen Reaktanten (im Weiteren am Beispiel Sauerstoff) durch die entstehende Schicht diffundieren (Abb. 5). Eine Eindiffusion von Sauerstoff in das Metall soll zunächst ausgeschlossen werden.



**Abb. 5:** Phasengrenzreaktionen und Transportvorgänge bei der Oxidbildung am Beispiel eines zweiwertigen Metalls

- (a) Oxidbildung an der  $O_2$ /Metalloxid Phasengrenze (Diffusion der Kationen):
- (b) Oxidbildung an der Metalloxid/Metall Phasengrenze (Diffusion der Anionen):  
 $O^{2-}$ , Elektronenstrom entgegengesetzt

### • Thermodynamik

Ob eine chemische Reaktion zwischen Metall und Sauerstoff abläuft, kann mit Hilfe der Thermodynamik ermittelt werden. Die Triebkraft chemischer Reaktionen wird durch die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  bestimmt. Es gilt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R$$

( $\Delta G_R$  = Freie Reaktionsenthalpie,  $\Delta H_R$  = Reaktionsenthalpie,  $\Delta S_R$  = Reaktionsentropie,  $T$  = Temperatur).

Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

- (1)  $\Delta G_R < 0 \quad \Rightarrow$  Reaktion läuft spontan und freiwillig ab
- (2)  $\Delta G_R = 0 \quad \Rightarrow$  System ist im Gleichgewicht
- (3)  $\Delta G_R > 0 \quad \Rightarrow$  Reaktion läuft nicht freiwillig ab.

Für eine beliebige chemische Reaktion wird die Änderung der Freien Enthalpie durch die folgende Beziehung beschrieben:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln K$$

( $\Delta G_R^\circ$  = Freie Standard-Reaktionsenthalpie [  $n_{O_2} = 1 \text{ Mol}$  und  $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$  ],  $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $K$  = Gleichgewichtskonstante).

Formuliert man folgende allgemeine Oxidationsreaktion:



dann ergibt sich für die Freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{a(M_x O_y)}{a^x(M) \cdot a^{y/2}(O_2)}$$

( $a$  = Aktivität).

Da die Aktivitäten von reinen Metallen und Oxiden gleich 1 sind und weiterhin für die Aktivität eines idealen Gases  $a_i = \frac{p_i}{p_0}$  gilt, ergibt sich mit  $p_0 = 1$  bar im Gleichgewichtszustand ( $\Delta G_R = 0$ ) die folgende Gleichung:

$$\Delta G_R^\circ = RT \ln p_{O_2}$$

Im Standardzustand sind die Freien Enthalpien der Elemente Null. Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie entspricht daher bei der Oxidation reiner Metalle der Freien Standard-Enthalpie des Oxids:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G^\circ(M_xO_y) - x \Delta G^\circ(M) - y/2 \Delta G^\circ(O_2) = \Delta G^\circ(M_xO_y)$$

Oxidation kann demnach erst bei Sauerstoffdrücken oberhalb des Bildungsdrucks des entsprechenden Oxids erfolgen.

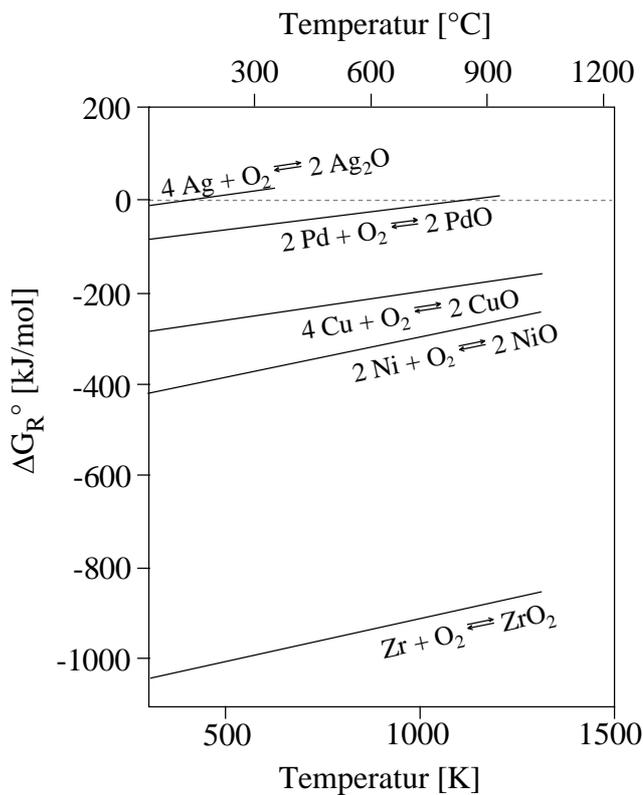


Abb. 6: Ellingham/Richardson-Diagramm für die Oxidbildung (basierend auf 1 mol Sauerstoff) [40, 41]

Ob eine Reaktion abläuft oder nicht, kann anhand sogenannter Ellingham/Richardson-Diagramme (Abb. 6), in denen die Freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für entsprechende Redoxsysteme aufgetragen ist, einfach abgelesen werden. Je negativer die Freie Enthalpie ist, d.h. je tiefer die Linie im Diagramm liegt, desto stabiler ist das Oxid.

### • Kinetik

Die Kinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion. In der Literatur werden verschiedene Zeitgesetze zur Beschreibung des Wachstums von Oxidschichten angegeben [42]. Die Gültigkeit der einzelnen Gesetze hängt von der Beschaffenheit der Schicht, der Temperatur, dem Sauerstoffdruck und der Oxidationszeit ab. Die wichtigsten Gesetze sind das lineare und das parabolische Zeitgesetz, außerdem können unter bestimmten Bedingungen auch kubische, logarithmische oder invers-logarithmische Gesetze auftreten.

#### ○ lineares Zeitgesetz:

Lineare Zeitgesetze werden beobachtet, wenn Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind. Dies ist bei Ausbildung dünner Oxidschichten, z.B. grundsätzlich zu Beginn einer Reaktion, sowie bei Ausbildung poröser Deckschichten der Fall. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist dann im Wesentlichen unabhängig von der Schichtdicke  $\Delta x$ , sodass gilt:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \text{konstant}$$
$$\Rightarrow \Delta x = k_1 \cdot t$$

( $k_1$ = lineare Geschwindigkeitskonstante).

Die Schichtdicke nimmt somit proportional mit der Zeit  $t$  zu.

#### ○ parabolisches Zeitgesetz:

Bei hohen Temperaturen verläuft die Oxidation von Metallen oft nach dem parabolischen Zeitgesetz. Parabolische Zeitgesetze werden beobachtet, wenn die Transportvorgänge durch eine kompakte, porenfreie, fest haftende Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend sind. In diesem Fall besteht zwischen dem Sauerstoff und der Metalloberfläche kein direkter Kontakt mehr, die Reaktanten müssen durch die Oxidschicht diffundieren, damit die Reaktion weiter

ablaufen kann. Der Diffusionsweg vergrößert sich dann mit wachsender Schichtdicke und die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht wird dadurch verlangsamt. Es gilt:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{k_p'}{\Delta x}$$

$$\Rightarrow (\Delta x)^2 = 2k_p' \cdot t = k_p \cdot t$$

( $k_p$  = parabolische Geschwindigkeitskonstante).

### 2.2.2 Oxidation von Legierungen

Da für die meisten technischen Anwendungen keine reinen Metalle verwendet werden und insbesondere eine Metallglasbildung nur für Legierungen bekannt ist, sollte die Betrachtung der Oxidation auf Legierungen ausgeweitet werden. Um eine Übersicht zu gewinnen, ist eine Beschränkung auf die Diskussion binärerer Legierungen (A, B) sinnvoll. Das Oxidationsverhalten einer Legierung wird durch mehrere Parameter bestimmt, insbesondere [43]:

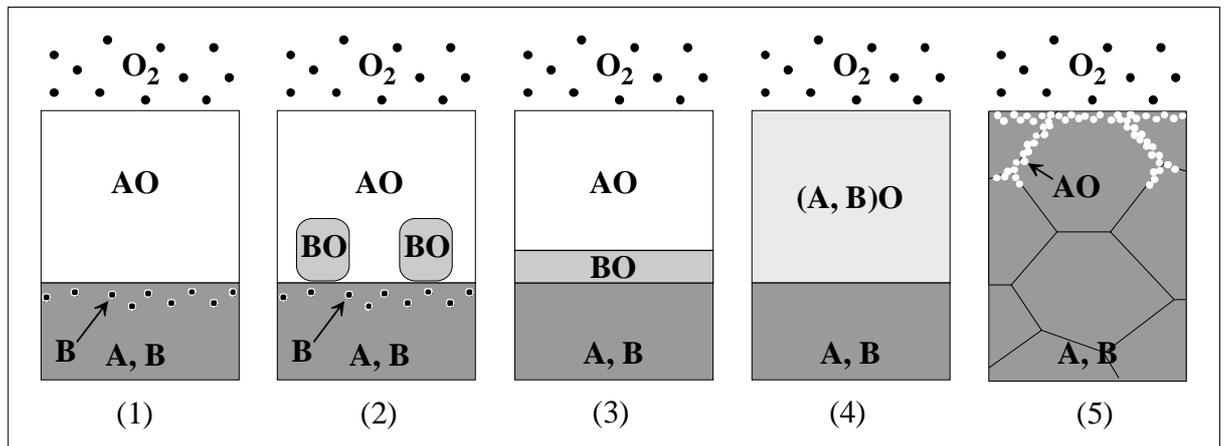
- die Zusammensetzung der Legierung
- die Affinität der einzelnen Elemente zum Sauerstoff
- den Diffusionsgeschwindigkeiten der beteiligten Elemente in der Legierung und im entstehenden Oxid
- die Zahl und Art der Verbindungen (im ternären Zustandsdiagramm A-B-O) sowie deren Freie Bildungsenthalpien.

Je nachdem welcher Parameter die Oxidation vorrangig beeinflusst, lassen sich verschiedene Grenzfälle der Oxidation formulieren (Abb. 7), so z.B.:

1. Selektive Oxidation: nur ein Element (A) bildet das Oxid (AO), das zweite Element (B) reichert sich in der Legierung vor der Phasengrenze zum Oxid an. Dies ist häufig der Fall, wenn die Legierung lückenlos mischbar, ein Element (B) aber wesentlich edler als das andere ist.
2. Eine zweiphasige Oxidschicht bildet sich: Die unter 1. beschriebene Anreicherung der Komponente B an der Phasengrenze ist so hoch, dass die Bildung von BO möglich wird. Ist die Nachdiffusion von B aus der Legierung nicht gewährleistet, kommt es in der Umgebung zu einer Verarmung an B. Eine weitere Bildung von BO ist dann nicht mehr möglich und BO wird in das sich bildende AO eingebettet.
3. Es bildet sich eine geschichtete Oxidanordnung aus: Es findet Keimbildung der Oxide AO und BO statt. Ist nun die Diffusion von Komponente A in AO schneller als die der

Komponente B in BO, ist ein seitliches Überwachsen von AO möglich. B reduziert anschließend AO an der gemeinsamen Oberfläche, sodass BO lateral auf der Legierungsoberfläche wachsen und eine Sperrschicht ausbilden kann.

4. Es bildet sich ein Mischoxid: Im Oxid sind beide Metalle entsprechend ihrem Verhältnis in der Legierung enthalten.
5. Innere Oxidation: dieses Phänomen tritt auf, wenn die Diffusion des unedleren Partners (A) im Vergleich zur Diffusion des Sauerstoffs in die Legierung langsam ist. Unterstützt wird die Neigung zur inneren Oxidation durch eine hohe Löslichkeit des Sauerstoffs in der Legierung und einen geringen Molanteil der unedleren Komponente. Diese Art der Oxidation verläuft oft bevorzugt entlang von Korngrenzen, da diese die Sauerstoffdiffusion erleichtern.



**Abb. 7:** Beispiele der Legierungsoxidation: 1) Selektive Oxidation: nur ein Element bildet das Oxid, 2) Bildung einer zweiphasigen Oxidschicht, 3) Ausbildung eines geschichteten Oxidwachstums, 4) Mischoxidbildung, 5) innere Oxidation

## 2.2.3 Oxidation kristalliner Zr-Basis-Legierungen

### 2.2.3.1 Sauerstoffdiffusion in kristallinem Zirkonium und Zirkoniumdioxid

Bevor an einer Metalloberfläche ein Oxid gebildet wird, kann es zum Eindiffundieren des Sauerstoffs in das Metall kommen. Das Ausmaß dieser Reaktion wird durch die Sauerstofflöslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Metall bestimmt. Das Zustandsdiagramm des Zr-O Systems (Abb. 8) zeigt, dass schon bei relativ niedrigen Temperaturen ~28,5 at. % Sauerstoff im  $\alpha$ -Zirkonium gelöst werden können.

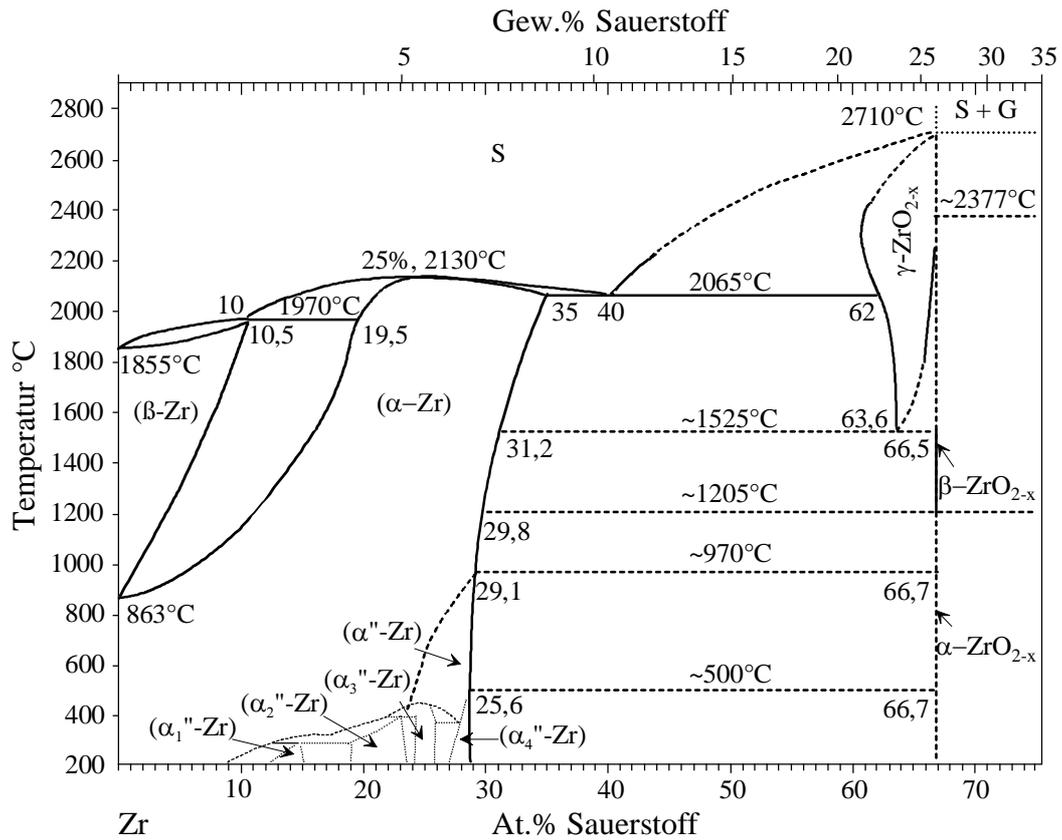


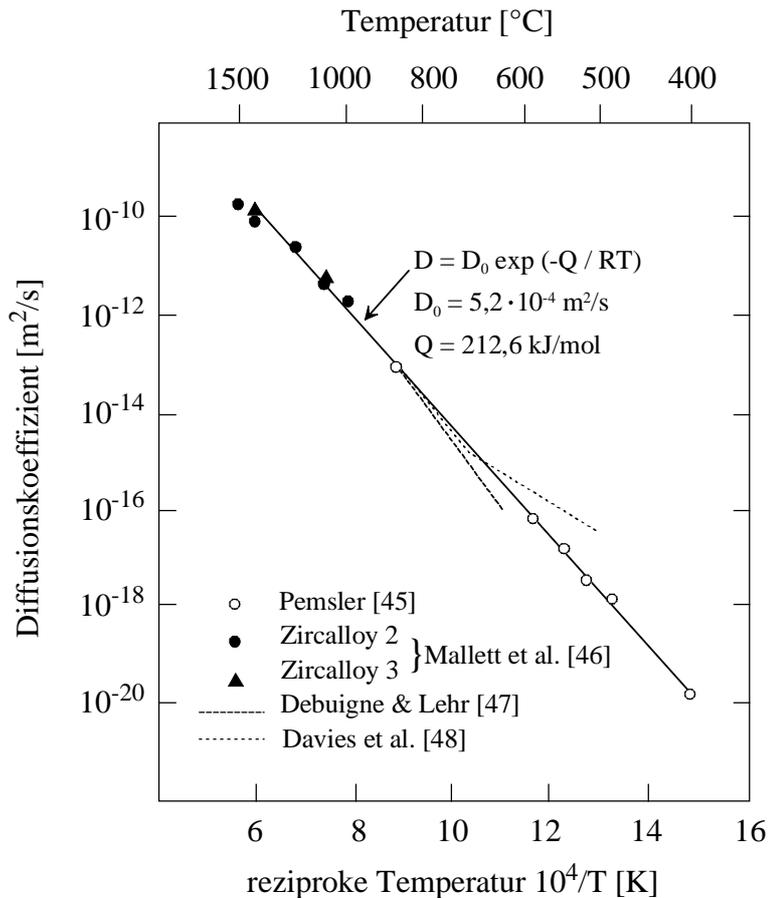
Abb. 8: Phasendiagramm Zirkonium-Sauerstoff [44]

Die Sauerstoffdiffusion in kristallinem Zirkonium wird in Abb. 9 gezeigt. Für die relativ niedrige Temperatur von 360°C (obere Grenze der Oxidationsuntersuchungen an metallenen Zr-Basis-Gläsern) lässt sich aus diesen Daten ein Diffusionskoeffizient von  $\sim 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  abschätzen. Die Eindringtiefe für Sauerstoff in kristallines Zirkonium lässt sich unter der Annahme dieses Diffusionskoeffizienten ermitteln:

$$\bar{x} = \sqrt{D \cdot t}$$

( $\bar{x}$  = Eindringtiefe des Sauerstoffs,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $t$  = Zeit).

Nach vier Stunden (maximale Oxidationszeit bei 360°C) ergibt somit sich eine maximale Eindringtiefe von etwa 4 nm.



**Abb. 9: Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in  $\alpha$ -Zirkonium [49]**

### 2.2.3.2 Oxidation von kristallinem Zirkonium

Die Oxidation von kristallinem Zirkonium ist seit den 40er Jahren von vielen Autoren beschrieben worden u.a. von Gulbransen und Andrew [50], Belle und Mallett [51], Cubicciotti [52], Porte et al. [53], Östhagen und Kofstad [54], Hussey und Smelzer [55, 56] und Westermann [57]. Ein Vergleich der Messergebnisse zeigt unterschiedliche Resultate (siehe Tab. 1). Zum Beispiel wurden bei der Untersuchung der Oxidationskinetik sowohl parabolische und kubische als auch lineare Gesetze gefunden. Von einigen Autoren wurde während der Oxidation sogar eine Änderung der Kinetik beobachtet [58, 59]. Gulbransen und Andrew [50] zeigten, dass sich die Oxidation von Zirkonium bei Temperaturen zwischen 200 und 425°C durch ein parabolisches Gesetz beschreiben lässt. Cubicciotti [52] berichtete, dass auch bei Temperaturen zwischen 593 und 880°C die Kinetik durch ein parabolisches Gesetz dargestellt werden kann. Belle und Mallett [51] hingegen fanden im Temperaturbereich zwischen 575 und 950°C, dass sich ihre Messergebnisse am besten mit einem kubischen Wachstumsgesetz beschreiben ließen. Porte et al. [53] erhielten bei ihren Oxidations-

versuchen im Temperaturbereich zwischen 400 und 900°C ebenfalls ein kubisches Wachstumsgesetz. Untersuchungen verschiedener Autoren [52, 56] zum Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidation von Zirkonium ergaben, dass die Reaktion nicht oder nur wenig vom Druck beeinflusst wird. Levitan et al. [60] hingegen berichteten über einen beträchtlichen Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Oxidationskinetik bei Temperaturen oberhalb von 500°C und niedrigen Drücken zwischen  $0,1333$  und  $3,33 \cdot 10^{-7}$  bar. Beim Vergleich aller vorgestellten Resultate muss jedoch beachtet werden, dass die Untersuchungen jeweils mit unterschiedlichen Materialien (Reinheit und Zusammensetzung des Zirkoniums), Präparationsmethoden, Reinheit des Oxidationsmittels sowie mit verschiedenen Messmethoden durchgeführt wurden. So zeigte z.B. eine weitere Studie von Gulbransen und Andrew [50] den Einfluss der Präparationsmethode auf die Oxidation. Die Oxidation von mechanisch polierten Zirkoniumproben folgt einem kubischen Gesetz und weist eine schnellere Kinetik auf als die chemisch polierter Proben, deren Kinetik einem parabolischen Gesetz folgt. Tab. 1 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse verschiedener Oxidationsstudien. Alle Untersuchungen zum Mechanismus der Zirkoniumoxidation ergaben, dass die Reaktion an der Grenzfläche Metall/Oxid stattfindet [53, 55, 56, 61]. Die Oxidationsreaktion ist durch die Diffusion des Sauerstoffs durch die entstehende Zirkoniumdioxidschicht kontrolliert. Die Sauerstoffdiffusion erfolgt über Leerstellen im Oxiduntergitter (n-type) [56, 62, 63] (siehe Abb. 10).

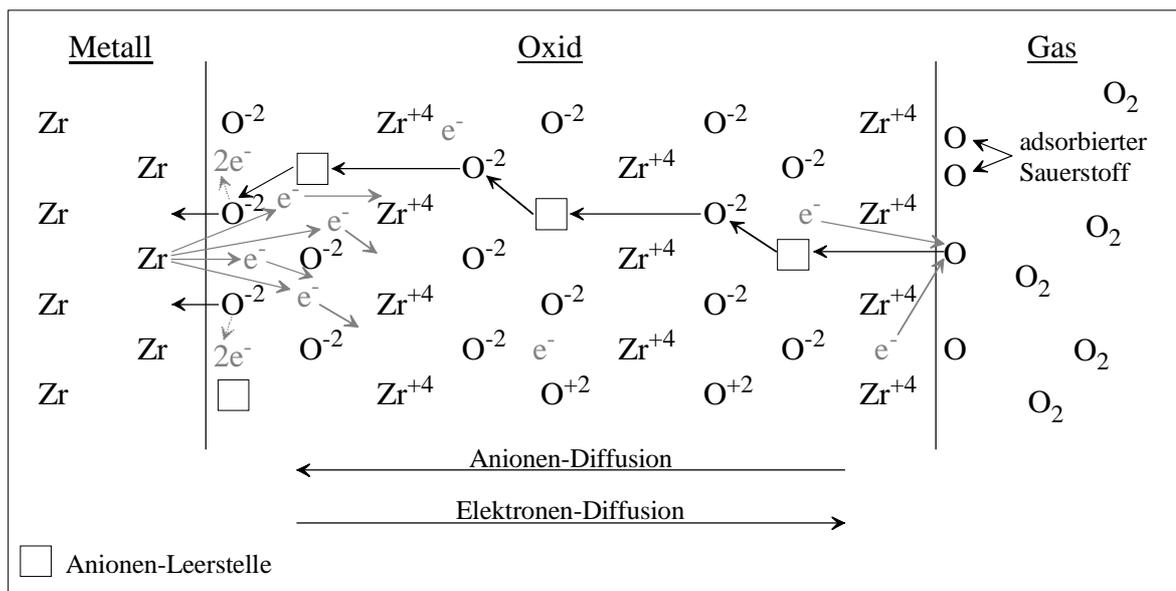


Abb. 10: Mechanismus der Sauerstoffdiffusion durch eine ZrO<sub>2</sub>-Schicht [62]

Autoren	Temperatur [°C]	Sauerstoff partialdruck [bar]	Probengeometrie [mm]; Quader	Gesetz	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Oberflächenbehandlung	Messmethode
Gulbransen, Andrew [50]	450-550	0,101	1200-1300 mm <sup>2</sup> ; 650 mm <sup>2</sup> ; 250 mm <sup>2</sup> x 0,128	kubisch	76,19 (200-525°C) 119,7 (525-750°C)	geschliffen	gravimetrisch
	600-750			sowohl kubisch, als auch parabolisch zeigen Abweichungen			
	400-600			parabolisch			
	700			sowohl kubisch als auch parabolisch zeigen Abweichungen			
Charles et al. [64]	350, 400	1,013	30 x 20 x 0,12	kubisch	159,1	geschliffen	gravimetrisch
Schmelzer, Hussey [55]	400-850	0,133	15 x 10 x 7,62	parabolisch	223,5 (550-850°C)	geschliffen und chemisch poliert	gravimetrisch
Hussey, Smelzer [56]	400-600	0,133; (0,667; 0,133; 0,013; 3,33*10 <sup>-3</sup> )	20 x 10; 15 x 10 x 7,62	parabolisch	133,5	angelassen (650°C, 1h, 1,33 <sup>9</sup> bar) (geschliffen und mechanisch poliert), geschliffen und chemisch poliert angelassen (650°C, 1h, 10 <sup>9</sup> bar)	gravimetrisch
Belle, Mallett [51]	575-950	1,013	Zylinder D ~7 x 40; D ~14 x 50	kubisch	197,6	geschliffen angelassen (>800°C, 1h, Vakuum)	O <sub>2</sub> -Verbrauch
Cubiccioni [52]	593-880	1,33*10 <sup>3</sup> -0,267	3 x 15 x ~1,4	parabolisch	134	gereinigt	O <sub>2</sub> -Verbrauch
Östham, Kofstad [54]	800	1,013	10 x 20 x 0,5	kubisch	-	angelassen (1200°C, 18h, Hochvakuum)	gravimetrisch
Porte et al. [53]	400-900	0,067; 0,267; 1	10 x 15 x 20 Parallelepiped	kubisch	178,7	geschliffen, mechanisch poliert (chemisch poliert)	volumetrisch
Wallwork et al. [65]	850	0,533; 0,933	20 x 10 x 2	parabolisch	-	geschliffen, mechanisch poliert	volumetrisch gravimetrisch
Westermann [57]	600-800	0,033	12,7 x 5,08 x 0,762	kubisch	215,2	geschliffen und geätzt angelassen (850°C, 1/2 h, <10 <sup>8</sup> bar)	gravimetrisch
Smelzer, Akram [58]	800, 850	1,066	1,02 x 3,18 x 3; 1,02 x 3,18 x 1	parabolisch => linear	-	geschliffen angelassen (800 bzw. 850°C, 2h, 10 <sup>9</sup> bar)	gravimetrisch

Tab. 1: Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren zur Oxidation von Zirkonium

Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff durch eine  $\text{ZrO}_2$ -Schicht wurden von mehreren Autoren bestimmt [61, 66-71]. Eine detailliertere Zusammenstellung der Sauerstoffdiffusion wurde 1999 von Brossman et al. [72, 73] gegeben. Die Sauerstoffdiffusion entlang der Korngrenzen in nanokristallinem monoklinen  $\text{ZrO}_2$  (Abb. 11) ist um vier Zehnerpotenzen schneller als die Diffusion durch das Volumen. Bei einer Temperatur von  $360^\circ\text{C}$  (obere Grenze der Oxidationsuntersuchungen an metallischen Zr-Basis-Gläsern) lässt sich ein Diffusionskoeffizient zwischen  $\sim 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  (Korngrenzen) und  $\sim 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$  (Volumen) abschätzen. Eine Dotierung des Zirkoniumdioxids mit Elementen, deren Wertigkeit von der des Zirkoniums (vierwertig) abweicht, führt zu einer Veränderung der Leerstellenkonzentration im Sauerstoffuntergitter. Dotiert man das Zirkoniumdioxid z.B. mit Yttrium (dreiwertig), so führt das zu einer höheren Anzahl an Leerstellen. Dies wiederum ermöglicht dem Sauerstoff eine schnellere Diffusion. Bei diesem Beispiel mit hochdotiertem Y-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  erreicht man einen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten ( $D_{\text{YSZ}} \sim 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ), der (bei  $360^\circ\text{C}$ ) den im reinen Zirkoniumdioxid um mehr als vier Zehnerpotenzen übersteigt.

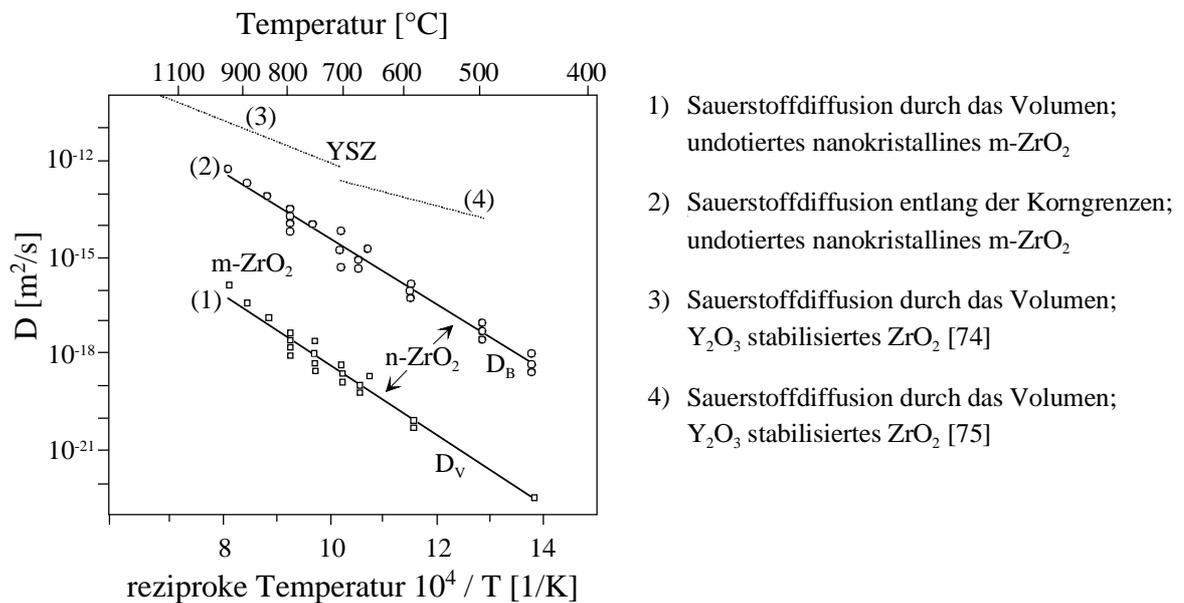
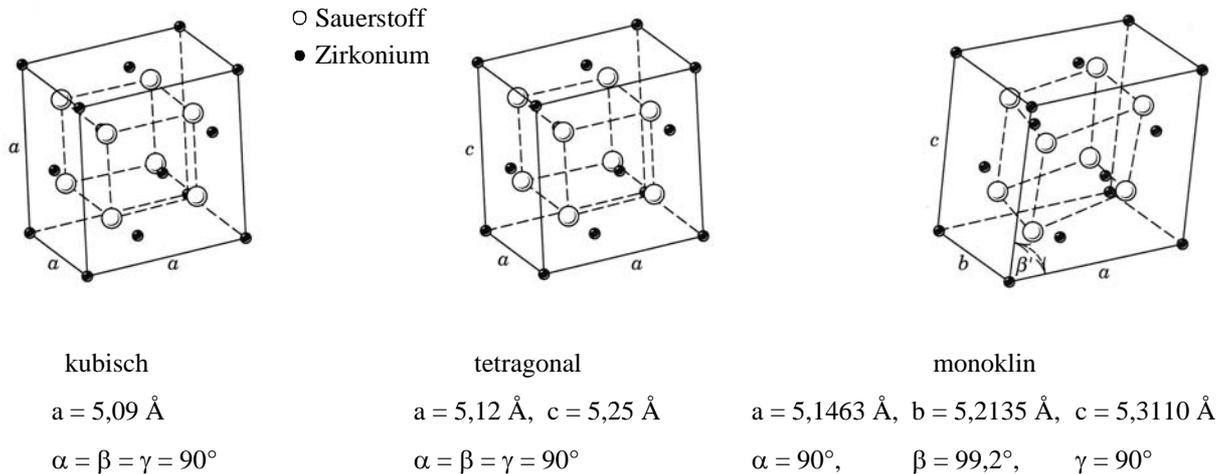


Abb. 11: Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in  $\text{ZrO}_2$  [73]

### 2.2.3.3 Struktur des Zirkoniumdioxids

Zirkoniumdioxid existiert abhängig von der Temperatur unter atmosphärischen Bedingungen in drei unterschiedlichen Modifikationen. Die monokline Struktur ist unterhalb von  $\sim 1240^\circ\text{C}$  stabil. Die Phasenumwandlung in die tetragonale Struktur ist mit einer Volumenabnahme von  $\sim 4,7\%$  verbunden. Oberhalb von  $\sim 2370^\circ\text{C}$  bis zur Schmelztemperatur von  $\sim 2680^\circ\text{C}$  liegt  $\text{ZrO}_2$

kubisch vor. Die drei Kristallstrukturen unterscheiden sich geringfügig in den Abständen der Atome und den Winkeln zwischen den Netzebenen (Abb. 12). Durch Zulegieren (z.B. von  $Y_2O_3$  oder  $MgO$ ) ist eine Stabilisierung der tetragonalen oder der kubischen Phase zu niedrigeren Temperaturen möglich.



**Abb. 12:** Modifikationen von  $ZrO_2$  [76]

Bei der Oxidation von kristallinem Zirkonium wurden in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen Oxide aller drei Modifikationen gefunden. Östham und Kofstad [54], Belle und Mallett [51] sowie Wallwork et al. [65] identifizierten das bei ihren Untersuchungen entstandene Oxid als monoklines Zirkoniumdioxid. Valot et al. [77] fanden monoklines und tetragonales  $ZrO_2$  und Korobkov et al. [78] zeigten, dass in Abhängigkeit von der Temperatur alle drei Modifikationen auftreten können.

#### 2.2.4 Oxidation von Zr-Basis-Gläsern

Das Oxidationsverhalten metallischer Zr-Basis-Gläser wurde bereits von einigen Autoren an einer Reihe binärer, ternärer und auch komplexeren amorphen Legierungen untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass einige dieser Gläser sehr gute Oxidationsbeständigkeit aufweisen, wohingegen andere, selbst bei relativ niedrigen Temperaturen, mit nahezu „katastrophaler“ Geschwindigkeit oxidieren. Untersuchungen von Kimura et al. [9] haben gezeigt, dass amorphes  $Zr_{70}Au_{30}$  bereits bei Raumtemperatur eine extrem hohe Oxidationsneigung aufweist. Die Analyse des entstandenen Oxids mittels Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie zeigte die Bildung einer nanokristallinen Mikrostruktur aus monoklinem  $ZrO_2$  und Goldpartikeln. Das Anfangsstadium der Oxidation wurde mittels Licht- und

Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei beobachteten die Autoren die Bildung von Oxidhügeln, nicht die Ausbildung einer deckenden Oxidschicht. Eine genauere mikrostrukturelle Charakterisierung dieser Oxidhügel erfolgte jedoch nicht.

Die thermogravimetrische Analyse verschiedener  $Zr_{65}M_{35}$ -Gläser ( $M = Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Au$ ) bei  $300^{\circ}C$  an Luft [8] zeigte, dass Gold- oder Palladium-haltige Gläser deutlich schneller oxidieren, als Rhodium-, Kupfer- oder Nickel-haltige. Die Autoren vermuteten, dass die Oxidationsgeschwindigkeit mit der Atomgröße der zulegierten Elemente korreliert ist. Die Röntgenanalyse der oxidierten  $Zr_{65}Fe_{35}$ ,  $Zr_{65}Co_{35}$  und  $Zr_{65}Ni_{35}$ -Gläser (75 h bei  $280^{\circ}C$ ) zeigte neben einer amorphen Restphase monoklines und tetragonales  $ZrO_2$ . Oxidationsuntersuchungen an Zr-Cu-Gläsern ergaben, dass kupferreiche Legierungen schneller oxidieren als zirkoniumreiche. So wurde z.B. bei der Oxidation von  $Zr_{37}Cu_{63}$  (bei Raumtemperatur) nach sieben Jahren monoklines  $ZrO_2$ ,  $Cu_2O$  sowie Cu detektiert, wohingegen bei  $Zr_{70}Cu_{30}$  nach neun Jahren nur ein sehr geringer Anteil an monoklinem  $ZrO_2$  gefunden wurde.

Untersuchungen zum Oxidationsverhalten amorpher Zr-Ni-Legierungen [79] zeigten, dass analog zur Oxidation von Zr-Cu die zirkoniumreichen Legierungen beständiger gegen Oxidation sind als die nickelreichen. Vergleicht man mittels Röntgendiffraktogrammen die Anteile an monoklinem und tetragonalem Zirkoniumdioxid (nach 1 bzw. 5 h bei  $527^{\circ}C$ ), so stellt man fest, dass in der stabileren zirkoniumreichen Legierung ( $Zr_{65}Ni_{35}$ ) der Anteil der monoklinen gegenüber der tetragonalen Phase deutlich höher ist; auf der nickelreichen Legierung ( $Zr_{33}Ni_{67}$ ) bildet sich hingegen ein höherer Anteil an tetragonalem  $ZrO_2$ . Man muss aber wohl davon ausgehen, dass es bei einer Temperatur von  $527^{\circ}C$  vor der Oxidation zu einer Kristallisation kommt, es sich bei dieser Untersuchung also mehr um die Oxidation einer kristallinen Legierung als um die eines Glases handelt. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der oxidierten Oberfläche (nach 5 h bei  $527^{\circ}C$ ) zeigten in beiden Fällen einen lokalen Oxidationsangriff, wobei bei der  $Zr_{65}Ni_{35}$  Probe Oxidation nur an Rissen beobachtet wurde, wohingegen sich bei der schneller oxidierten  $Zr_{33}Ni_{67}$ -Legierung eine gleichmäßige Verteilung von „cocoon-like“ Oxidationsprodukten ausbildete; die Mikrostruktur dieser Oxidationsprodukte wurde aber nicht genauer charakterisiert. Mittels thermogravimetrischer Analyse untersuchten die Autoren außerdem den Einfluss der Struktur auf die Oxidationsgeschwindigkeit. Es stellte sich heraus, dass amorphe Zr-Ni-Legierungen deutlich schneller oxidieren als eine bei  $627^{\circ}C$  kristallisierte Legierung gleicher Zusammensetzung. Sen et al. [80] untersuchten ebenfalls den Einfluss der Struktur auf die Oxidationskinetik und kamen bei ihren Untersuchungen an amorphen und kristallinen Zr-Cu-Legierungen zu analogen Ergebnissen.

Yamasaki et al. [81] untersuchten die Oxidation von amorphem  $\text{Ni}_{40}\text{Zr}_{60}$  und  $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{60}\text{Sm}_5$  mittels Thermogravimetrie und Rasterelektronenmikroskopie. Die Autoren stellten bei beiden Gläsern nach fünfstündiger Oxidation bei  $500^\circ\text{C}$  einen selektiven Angriff der Oberfläche fest (auch bei  $500^\circ\text{C}$  kann davon ausgegangen werden, dass es vor der Oxidation zu Kristallisation gekommen ist), wobei die Samarium-haltige Legierung einen stärkeren Oxidationsangriff aufwies. Die Analyse der Oxidationsprodukte ergab, dass die Oxidation von Zr-Ni zur Bildung von Nickel, NiO, monoklinem und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  führt, wohingegen nach Zulegieren von Samarium neben Nickel und NiO bevorzugt die tetragonale Phase gebildet wird. Ein Vergleich von Röntgendiffraktogrammen oxidierter Zr-Ni-Gläser mit unterschiedlichen Ni-Gehalten ergab, dass der relative Anteil an tetragonaler Phase, im Vergleich zum Gesamtanteil des gebildeten Zirkoniumdioxids, mit steigendem Ni-Gehalt linear ansteigt.

Bei der Oxidation von  $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ -Gläsern bei Temperaturen zwischen  $310^\circ\text{C}$  und  $410^\circ\text{C}$  an trockener Luft wurde mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und Transmissionselektronenmikroskopie (im Querschnitt) von Sun et al. [82] im Anfangsstadium der Oxidation die Bildung eines amorphen Zr-Al-Oxids festgestellt; Nickel ist im Oxid verarmt und reichert sich im Glas in der Nähe der Grenzschicht an. In einem späteren Stadium der Oxidation wurde an der Grenzfläche Glas/amorphes Oxid die Bildung von nanokristallinem  $\text{ZrO}_2$  beobachtet.

Triwikantoro [83] stellte fest, dass die auf amorphem  $\text{Zr}_{69,5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}$  und  $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{19}\text{Ti}_{17}$  entstehenden Oxidschichten nach längeren Oxidationszeiten aus tetragonalem und monoklinem Zirkoniumdioxid bestehen; Aluminium bzw. Titan werden in die Oxide eingebaut, Nickel und Kupfer werden entgegen Beobachtungen anderer Autoren nicht an der Grenzfläche zum Oxid im Glas angereichert, sondern verbleiben in der Oxidschicht. Es wurde ein Modell für die Oxidation vorgeschlagen, in dem zwar eine Anreicherung von Kupfer und Nickel im Glas rund um die einzelnen sich bildenden  $\text{ZrO}_2$  Körner erfolgt, der Gehalt dieser Elemente in der gesamten Oxidschicht aber dem im Glas entspricht. Untersuchungen zum Einfluss der Struktur auf die Oxidationskinetik bestätigen die Beobachtungen anderer Autoren, dass Gläser im Vergleich zu quasikristallinen, grobkristallinen und nanokristallinen Legierungen gleicher Zusammensetzung weniger oxidationsbeständig sind. Zulegieren geringer Mengen an Silizium oder Zinn führt zu einer erheblichen Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit. Thermogravimetrische Untersuchungen an  $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ -Gläsern (Vitreloy 4) ergaben, dass diese eine ausgesprochen gute Oxidationsbeständigkeit zeigen.

Detailliertere Oxidationsuntersuchungen (bei Raumtemperatur und 300°C) an diesen Beryllium-haltigen Gläsern wurden insbesondere von Faupel et al. [84] mittels Auger-Spektroskopie in Kombination mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) durchgeführt. Alle untersuchten Proben wiesen jeweils eine äußere Oxid/Hydroxid-Schicht auf, die Zirkonium und Titan enthielt und mit Beryllium angereichert war; es wurde weiterhin festgestellt, dass diese Schicht an Kupfer und Nickel, welche nicht oxidieren, verarmt war. Unterhalb dieser Schicht wurde eine Oxidschicht bestehend aus mehr Zirkonium und weniger Beryllium sowie möglicher Ti-Suboxide detektiert. Für dickere Oxidschichten (>15 nm) wurde auch eine Anreicherung von Nickel und Kupfer im Glas an der Grenzfläche zum Oxid beobachtet.

### 2.3 Kristallisation metallischer Gläser

Metallische Gläser befinden sich nicht im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht; sie sind metastabil oder zumindest nahe einem metastabilen Gleichgewicht. Daher sind in einem Temperaturbereich, in dem thermisch aktivierte Prozesse ablaufen können, Relaxations- und Kristallisationsvorgänge zu erwarten. Triebkraft für die Kristallisation ist die Differenz in den Freien Enthalpien zwischen amorpher und kristalliner Phase. Die Kristallisation verläuft im Allgemeinen über Keimbildung und anschließendes Kristallwachstum:

#### • Keimbildung

Unter Keimbildung versteht man die Bildung überkritischer Cluster (Cluster, die einen Radius aufweisen, der größer ist als der kritische Radius ( $r_c = 2\sigma/G_V$ )). Zur Bildung eines Keims muss die Keimbildungsbarriere  $\Delta G_C$  überwunden werden. In der klassischen Keimbildungstheorie [43] gilt für einen kugelförmigen Keim:

$$\Delta G_C = \frac{16 \pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 \cdot \eta^2}{\Delta G_V^2}$$

( $\Delta G_C$  = kritische Keimbildungsenthalpie,  $\sigma$  = Grenzflächenenergie,  $\eta$  = Molvolumen,  $\Delta G_V$  = Änderung der Freien Enthalpie pro Volumeneinheit).

Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Keimbildung, der homogenen und der heterogenen Keimbildung. Die Keimbildungsraten können stationär oder transient sein. Bei transienter homogener Keimbildung wird angenommen, dass sich die Gleichgewichts-

verteilung der Cluster erst während einer Wärmebehandlung bildet; erst dann ist mit stationären Keimbildungsraten zu rechnen.

Basierend auf dem Konzept der klassischen Keimbildungstheorie gilt für die homogene Keimbildung:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_C}{R T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R T}\right)$$

( $I$  = stationäre Keimbildungsrate,  $I_0$  = Konstante,  $Q$  = Aktivierungsenergie für Diffusion,  $R$  = allg. Gaskonstante,  $T$  = Temperatur).

Bei der heterogenen Keimbildung wird die Bildung von Keimen an einer bereits bestehenden Grenzfläche angenommen. Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung ist dadurch die Grenzflächenenergie reduziert, was zu einer geringeren Keimbildungsbarriere und somit zu einer deutlich höheren Keimbildungsrate führt.

#### • Wachstum

Unter der Annahme, dass ein stabiler Keim gebildet wurde und das Wachstum mit konstanter Wachstumsrate  $u$  verläuft, ist die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$u \cong u_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_G}{R T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_V}{R T}\right)$$

( $u$  = Wachstumsgeschwindigkeit,  $u_0$  = Konstante,  $Q_G$  = Aktivierungsenergie für das Keimwachstum,  $R$  = allg. Gaskonstante,  $T$  = Temperatur).

$Q_G$  entspricht in etwa der Aktivierungsenergie für Diffusion. Für Temperaturen weit unterhalb der Schmelztemperatur gilt:  $\Delta G_V \gg RT$ . Damit wird der Term  $\exp(-\Delta G_V/RT)$  sehr klein und kann vernachlässigt werden, sodass gilt:

$$u \cong u_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_G}{R T}\right).$$

- **Kinetik der Kristallisation**

Nimmt man thermisch aktivierte Keimbildung mit stationärer Keimbildungsrate  $I$  und isotropes Wachstum mit der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit  $u$  an, so kann der umgewandelte Volumenanteil  $X$  bei konstanter Temperatur  $T$  in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Für kleine kristallisierte Volumenanteile gilt dann:

$$X(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\tau} I \cdot (u \cdot t)^3 \cdot dt = \frac{\pi}{3} I \cdot u^3 \cdot \tau^4$$

( $X(t)$  = kristallisierter Volumenanteil,  $t$  = Zeit).

Mit Hilfe dieser Beziehung lassen sich Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme erstellen, wie z.B. in Abb. 2 gezeigt.

Bei der Kristallisation von Zr-Basis-Gläsern [85] werden in der Regel stark transiente Effekte beobachtet, die zu einer deutlich verzögerten Keimbildung führen. Dies ist die Voraussetzung für das gute Glasbildungsvermögen dieser Gläser. Andererseits eröffnet dies für die Oxidationsuntersuchungen auch ein beträchtliches Temperatur-Zeit-Fenster, in dem noch keine Wechselwirkungen mit beginnender Kristallisation zu erwarten sind. Die Temperatur muss für alle Oxidationsuntersuchungen so gewählt werden, dass während der Wärmebehandlung im vorgegebenen Zeitintervall keine Kristallisation einsetzt. Nicht auszuschließen ist, dass während der Wärmebehandlung Relaxationsvorgänge ablaufen. Es ist allerdings nicht zu erwarten, dass diese einen signifikanten Einfluss auf die Oxidationsvorgänge haben.

### 3 Experimentelle Methoden

#### 3.1 Herstellung amorpher Zr-Basis-Legierungen

Die Herstellung der amorphen Zr-Basis-Legierungen erfolgte mit Hilfe des Schmelzspinnverfahrens. Die Fertigung gliederte sich in zwei Teilschritte:

1. Erschmelzen einer Vorlegierung mit der gewünschten Zusammensetzung
2. Herstellung der Bänder in der Schmelzspinnanlage.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Vorlegierung wurden ausschließlich Elemente hoher Reinheit (Tab. 2) verwendet. Da das Verhalten von Zr-Basis-Gläsern sehr empfindlich auf geringste Verunreinigungen reagiert, wurden für die Herstellung stets die

Element	Reinheit [%]	Hersteller
Zirkonium		Missauga Metals (Kanada)
Palladium	99,95	Chempur
Gold	99,90	Chempur
Silber	99,99	Chempur
Nickel	99,97	Balzers
Kupfer	99,99	Balzers
Platin	99,95	Balzers

**Tab. 2: Reinheit und Bezugsquellen der verwendeten Elemente**

gleichen Ausgangsmaterialien eingesetzt. Diese wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung (Tab. 3) eingewogen und in einem Lichtbogenofen aufgeschmolzen. Um eine Oxidation der Proben bei der Herstellung zu verhindern, erfolgte das Aufschmelzen der Legierungselemente in einer Argonatmosphäre (Argon 4.8) bei 500 mbar Überdruck. Zusätzlich wurde vor dem Aufschmelzen der Elemente eine Titanprobe aufgeschmolzen, um noch vorhandenen Sauerstoff zu binden. Mehrmaliges Umschmelzen der Proben gewährleistete die Homogenität der Legierungen. Die abgekühlten Vorlegierungen wurden anschließend abgeschliffen, um eventuell gebildete Oxide von der Oberfläche zu entfernen, und für die Weiterverarbeitung in der Schmelzspinnanlage zerkleinert. Die Herstellung der amorphen Legierungen erfolgte anschließend mit Hilfe des Schmelzspinnverfahrens (Abb. 13). Die zerkleinerten Vorlegierungen wurden in einer Kieselglasdüse unter Schutzgasatmosphäre (300 mbar Helium 4.9) induktiv aufgeschmolzen und mittels eines



Parameter	Größe	Wert
Kammerdruck	$p_K$ [mbar]	300
Auspressdruck	$p_A$ [mbar]	500
Temperatur	$T$ [°C]	1200 - 1280
Radumfangsgeschwindigkeit	$u$ [m/s]	40-45
Radius des Rades	$R$ [mm]	125
Düsendurchmesser	$d_D$ [mm]	0,7 - 0,8
Düsenabstand	$a$ [mm]	2
Winkel zum oberen Totpunkt	$\beta$ [°]	12 - 15
Düsenwinkel	$\alpha$ [°]	12 - 15

**Tab. 4: Herstellungsparameter beim Schmelzspinnverfahren**

Mit dem Schmelzspinnverfahren ist es möglich, Abkühlgeschwindigkeiten von bis zu  $10^6$  K/s zu erreichen. Die Abfuhr der Wärme erfolgt primär durch den Wärmeübergang zwischen Kupferrad und Schmelze und sekundär durch konvektiven Wärmeübergang zwischen Schmelze und umgebender Heliumatmosphäre. Die resultierenden Bänder wiesen eine Dicke von ca. 30  $\mu\text{m}$  und eine Breite von 1,5-3 mm auf.

### 3.2 Einstellung grob- bzw. nano-/mikrokristalliner Gefüge

Zur Klärung des Struktureinflusses auf das Oxidationsverhalten wurden neben amorphen auch grob-kristalline und nano- bzw. mikrokristalline Zr-Pd Legierungen hergestellt. Proben mit grob-kristallinem Gefüge konnten im Lichtbogenofen direkt aus den Elementen erschmolzen werden. Für die Oxidationsuntersuchungen wurden massive Proben mit einer Dicke  $<1$  mm, einer Breite von  $\sim 4$  mm und einer Länge von  $\sim 9$  mm herausgeschnitten. Die Einstellung des nano-/mikrokristallinen Gefüges erfolgte mittels gezielter Wärmebehandlung aus den mit dem Schmelzspinnverfahren hergestellten amorphen Bändern. Zu diesem Zweck wurden einzelne Bandstücke in einem Vakuumröhrenofen ( $<10^{-4}$  bar) ausgelagert. Auslagerungstemperatur und -dauer wurden entsprechend den verschiedenen Gefügen gewählt. Zum Schutz vor Oxidation wurden die Bandstücke vor der Auslagerung in Zr-Folie (Sauerstoffgetter) eingewickelt.

### 3.3 Oxidation der Zr-Basis-Legierungen

Die Durchführung der Oxidationsexperimente fand sowohl an Laborluft als auch an synthetischer Luft statt. Ein Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeiten verschiedener Legierungen oder unterschiedlicher Gefüge bei gleicher Zusammensetzung wurde mittels Thermogravimetrie durchgeführt. Da die Beschaffenheit der Probenoberflächen einen Einfluss auf die Oxidationsgeschwindigkeit hat, wurden alle Messungen zur Vereinheitlichung der Bedingungen an geschliffenen Proben (SiO<sub>2</sub>-Schleifpapier mit 1000er Körnung) durchgeführt. Die Oxidation im Anfangsstadium (Oxidhügelwachstum) wurde an den freien Oberflächen (nicht in Kontakt mit dem Rad) der unbehandelten Bänder untersucht.

#### 3.3.1 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) ermöglicht die Erfassung der Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit. Hierbei kann sowohl bei einer definierten Temperatur gemessen, als auch ein festgelegtes Temperaturprofil vorgegeben werden. Es können sowohl Gewichtszunahmen (z.B. Oxidationsreaktionen) als auch Gewichtsabnahmen (z.B. Verdampfen einer Komponente) in kontrollierter Atmosphäre z.B. in Stickstoff, Sauerstoff, synthetischer Luft oder auch im Vakuum verfolgt werden. Die mit der Oxidation verbundene Massenzunahme der Proben wurde bei konstanter Temperatur gemessen. Für die Experimente wurde synthetische Luft (20,5% O<sub>2</sub>, 79,5% N<sub>2</sub>), mit einer Durchflussrate von 30 cm<sup>3</sup>/min benutzt, wobei die Massenzunahme mit einer Thermowaage (Netzsch Typ STA 409C) aufgenommen wurde. Die Aufheizrate betrug jeweils 30°C/min.

#### 3.3.2 Oxidation im Trockenschrank/Ofen

Oxidation in Laborluft von amorphen bzw. mikro-/nanokristallinen Bändern als auch von massiven kristallinen Proben erfolgte isotherm in einem Trockenschrank. Eine Übersicht über Temperaturen und Oxidationszeiten zeigt Tab. 5.

Temperatur [°C]	Auslagerungszeiten
180	7-10 d
240	7-9 h
300	40-75 min
360	8-14 min

Tab. 5: Temperaturen und Zeiten für die Oxidation an Laborluft im Trockenschrank

### 3.4 Probencharakterisierung/mikrostrukturelle Analyse

#### 3.4.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Identifizierung auftretender Phasen anhand ihres charakteristischen Beugungsspektrums. Die Informationen werden für Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung aus einem Bereich bis ca. 5  $\mu$ m Tiefe erhalten. Die Analyse sehr dünner Oxidschichten ist mit dieser Methode kaum möglich.

Amorphe und kristalline Proben wurden sowohl vor als auch nach der Oxidationsbehandlung untersucht. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers der Fa. Philips (35 kV, 30 mA) mit Ni-gefilterter CuK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda_{\alpha 1} = 0,15406$  nm) im Bereich von  $2\theta = 20^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  mit einer Winkelgeschwindigkeit von  $1^{\circ} 2\theta/\text{min}$  durchgeführt. Die gezeigten Diffraktogramme werden nach einer  $\alpha_2$ -Korrektur dargestellt. Röntgendiffraktogramme kristalliner Proben zeigen infolge ihres periodischen Aufbaus scharfe Reflexe. Es gilt das Bragg'sche Gesetz:

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

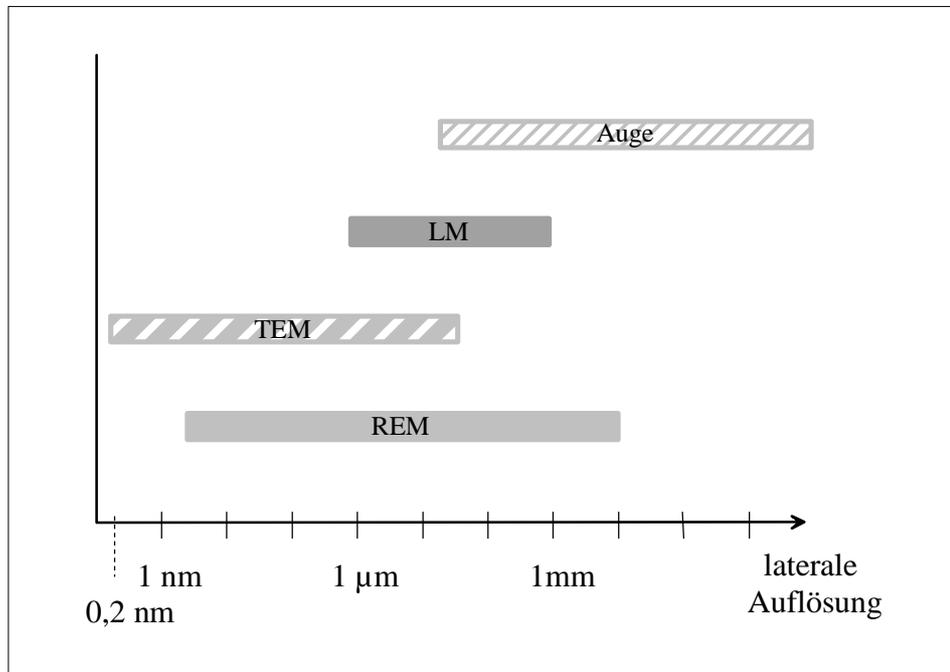
wobei  $d_{hkl}$  der zu dem Winkel  $\theta$  gehörige Netzebenenabstand,  $n$  die Beugungsordnung und  $\lambda$  die Wellenlänge ist. Die Identifikation der Phasen erfolgte durch Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände ( $d_{hkl}$ ) mit denen bekannter Phasen (z.B. mit Hilfe der ASTM-Kartei). Röntgendiffraktogramme von amorphen Proben weisen aufgrund der fehlenden Fernordnung üblicherweise mehrere breite Maxima auf.

#### 3.4.2 Mikroskopie

##### 3.4.2.1 Auflösungsvermögen verschiedener Mikroskope

Unter dem Auflösungsvermögen versteht man die Fähigkeit eines abbildenden Systems, räumlich voneinander getrennte Strukturen auch getrennt darzustellen. Abb. 14 zeigt das laterale Auflösungsvermögen verschiedener Mikroskope. Das Auflösungsvermögen lichtmikroskopischer Verfahren ist durch Beugungseffekte aufgrund der Wellennatur des Lichts begrenzt. Der minimale, noch auflösbare Abstand zweier Objekte  $\Delta x$  ist proportional zur Wellenlänge  $\lambda$  und umgekehrt proportional zur benutzten numerischen Apertur  $N_A$ . Mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 560$  nm (physiologisches Optimum) und einer Apertur von 1,4 (Ölimmersion) lässt sich eine laterale Auflösung von  $\Delta x = 0,24$   $\mu$ m erreichen. Eine deutlich bessere Auflösung wird durch die Verwendung von Elektronenstrahlen erreicht; hier wird das Auflösungsvermögen allerdings durch die Linsenfehler begrenzt. Im Vergleich zu Licht-

mikroskopen ist die laterale Auflösung mit Rasterelektronenmikroskopen ca. zwei Zehnerpotenzen, mit Transmissionselektronenmikroskopen in etwa drei Zehnerpotenzen besser.



**Abb. 14:** Laterales Auflösungsvermögen verschiedener Mikroskope (LM = Lichtmikroskop, TEM = Transmissionselektronenmikroskop, REM = Rasterelektronenmikroskop), zum Vergleich: Auflösungsvermögen des Auges

### 3.4.2.2 Lichtmikroskopie (LM)

Untersuchungen mit Auflichtmikroskopen ermöglichen die Darstellung der Oberflächenmorphologie und des Gefüges an der Probenoberfläche. Die Einsatzmöglichkeiten von Lichtmikroskopen werden jedoch durch die geringe laterale Auflösung (0,24 µm) und die geringe Tiefenschärfe (wenige µm) begrenzt. Ist aber das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops für die Charakterisierung einer Probe ausreichend, liegt ein Vorteil dieses Verfahrens darin, dass die Untersuchungen mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden können. Dieses Verfahren ist daher besonders gut geeignet, um einen ersten Eindruck vom Gefüge der Proben und einen Überblick über die gesamte Probenoberfläche zu erlangen. Ein weiterer Vorteil der Lichtmikroskopie ist die farbige Darstellung. Häufig ist dadurch z.B. eine leichtere Erkennung und Charakterisierung der Oxide möglich; Anlauffarben geben darüber hinaus Hinweise auf die Dicke einer Oxidschicht. Die Untersuchung des Probenmaterials wurde mit Auflichtmikroskopen der Firma Leitz (Orthoplan) und der Firma

Zeiss (Axioskop) durchgeführt. Die lichtmikroskopischen Untersuchungen dienten einerseits der Charakterisierung des Oxidwachstums (Oxidinseln) und andererseits der Untersuchung des grobkristallinen Gefüges. Die Untersuchung im Auflichtmikroskop erforderte eine Probenoberfläche mit geringer Rauigkeit, sodass mit Ausnahme der Untersuchung von Bandoberflächen, mechanisches Schleifen und anschließendes Polieren der Proben notwendig waren. Um die Unterschiede im Reflexionsvermögen der einzelnen Gefügebestandteile besser hervorzuheben (Kontrastierung) bzw. um Korngrenzen sichtbar zu machen, war für die Gefügeuntersuchungen nach dem Polieren ein zusätzliches Ätzen der Probenoberflächen (mit 1%iger wässriger Flusssäure) erforderlich.

### 3.4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die Analyse von Probenoberflächen mit guter lateraler und hoher Tiefenschärfe und eignet sich daher hervorragend zur Abbildung dreidimensionaler Strukturen. Neben der Darstellung der Topographie lassen sich durch Ausnutzung verschiedener Wechselwirkungen der Probe mit dem Elektronenstrahl weitere Informationen z.B. über die chemische Zusammensetzung erlangen. Die Untersuchung der Oxidinseln und Oxidschichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Hitachi (S-4500) mit integrierter energiedisperser Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt. Das Rasterelektronenmikroskop wurde üblicherweise mit Beschleunigungsspannungen zwischen 1 und 20 keV betrieben. Eine schlechte Elektronenableitung führt zur Aufladung des Probenmaterials und beeinträchtigt die Qualität der Abbildung. Bei schlecht leitenden Materialien kann entweder das REM mit niedrigen Beschleunigungsspannungen betrieben oder das Probenmaterial zur Verbesserung der Ableitung mit Gold besputtert werden. Die energie-disperse Analyse ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Probenmaterials. Bei EDX Untersuchungen ist allerdings zu beachten, dass Elemente mit Ordnungszahlen  $\leq 4$  nicht nachweisbar sind und leichte Elemente wie z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff nur qualitativ erfasst werden können. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Anregung des Probenmaterials in Form einer „Anregungsbirne“ (Abb. 15) erfolgt. Selbst wenn der Elektronenstrahl auf wenige nm fokussiert werden kann, erhält man Röntgenstrahlung aus einem mehrere  $\mu\text{m}^3$  großem Volumen. So können auch unter der betrachteten Oberfläche liegende unbekannte Gefügebestandteile zum Röntgenspektrum beitragen. Sehr dünne Schichten oder kleine Teilchen können nicht bzw. nur fehlerbehaftet analysiert werden.

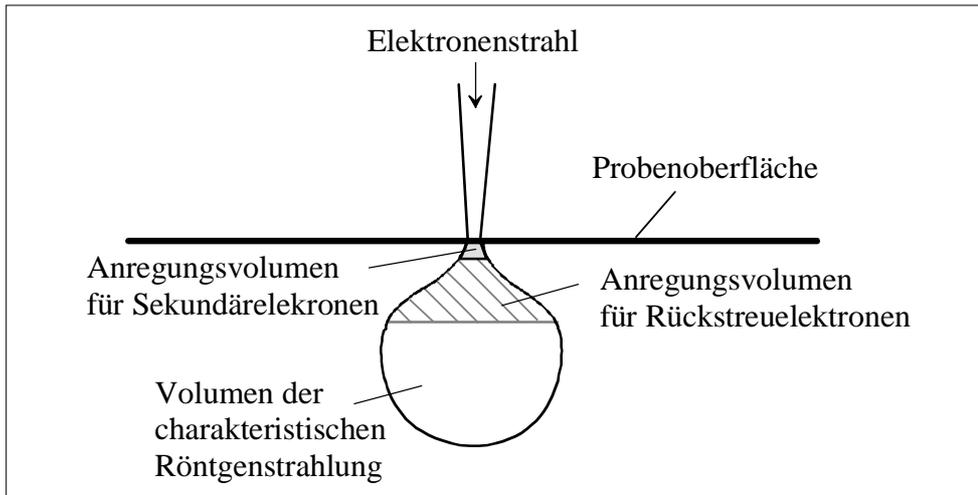


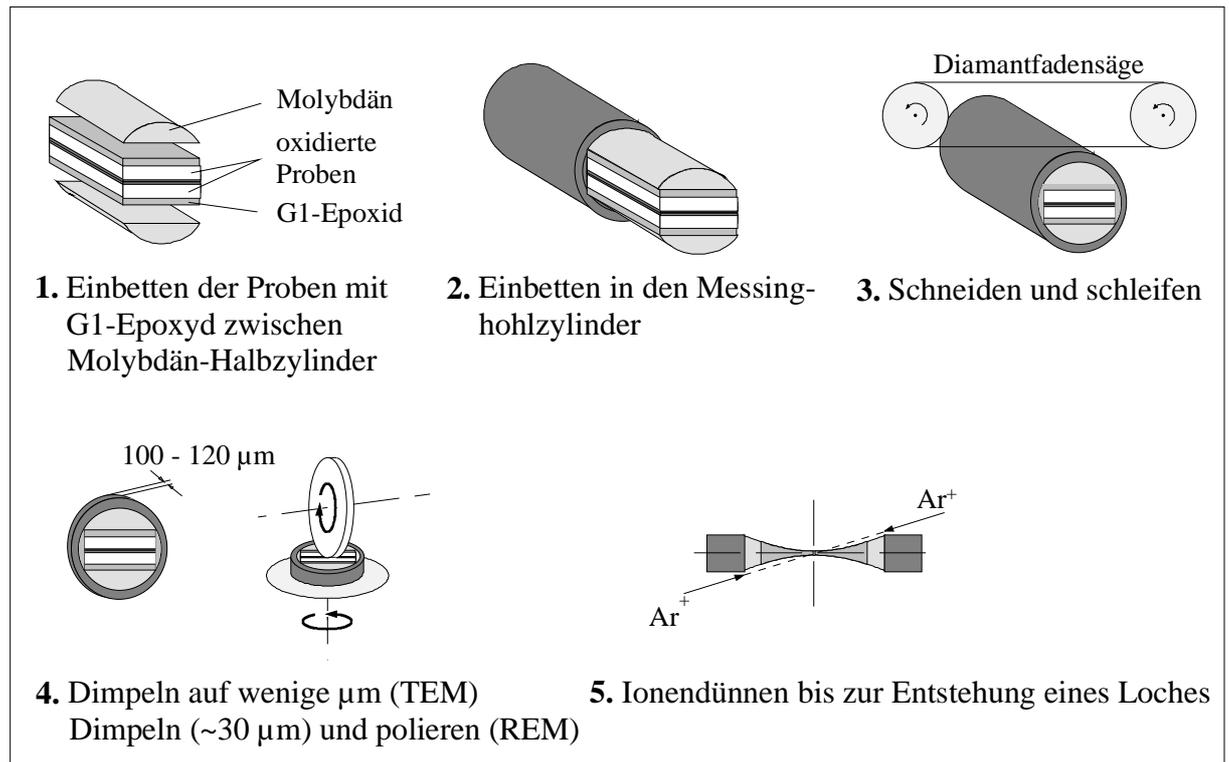
Abb. 15: Wechselwirkung: Elektronenstrahl-Probenoberfläche; Anregungsbirne

#### 3.4.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht eine detaillierte hochaufgelöste Analyse der Mikrostruktur des Probenmaterials. Neben der Darstellung des Gefüges (im Hell- oder Dunkelfeldmodus) können die auftretenden Phasen mittels Elektronenbeugung identifiziert werden. Die Untersuchung von Proben im TEM ist nur möglich, wenn der Elektronenstrahl das Probenmaterial durchdringen kann. Dieses ist erst bei Probendicken von weniger als 100 nm gewährleistet und erfordert daher im Allgemeinen eine aufwendige Probenpräparation.

Die Analyse der Proben erfolgte mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops der Firma Philips (CM 200). Die Untersuchung der Mikrostruktur der Matrix, der Oxidschichten und deren Grenzflächen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV durchgeführt. Die Identifizierung der vorhandenen Phasen konnte durch die Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen vorgenommen werden. Die Untersuchung der Oxidhügel bzw. -schichten wurde meist im Probenquerschliff vorgenommen (Abb. 16). Dazu wurden die Proben zur Stabilisierung mit Epoxidharz (Gatan, G-1) zwischen Molybdän-Halbzyindern in einen Messing-Hohlzylinder eingeklebt. Die Verwendung von Molybdän als Stabilisationsmaterial ist erforderlich, da Molybdän beim anschließenden Dünnen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit wie das Probenmaterial abgetragen wird; die meist für die Präparation eingesetzten austenitischen Stähle erfüllen diese Bedingungen nicht. Mit einer Diamantfadensäge wurden anschließend Scheiben mit einer Dicke von ca. 250  $\mu\text{m}$  herausgeschnitten. Für die Untersuchungen im REM wurden diese Proben danach geschliffen und poliert. Für

eine Verwendung im TEM wurden die geschnittenen Proben bis auf  $\sim 100 \mu\text{m}$  heruntergeschliffen und anschließend von beiden Seiten bis auf wenige  $\mu\text{m}$  Enddicke gedimpelt. Die anschließende Argon-Ionendünnung (Gatan, Duomill 600) erfolgte unter Stickstoffkühlung (Winkel:  $13\text{-}17^\circ$ , Spannung: 5 kV, Strom: 0,7 mA), um Gefügeänderungen durch den Dünnpfrozess zu vermeiden.



**Abb. 16: Querschliffpräparation für TEM (1-5) und REM (1-4)**

Nach vollständiger Oxidation lagen die Proben oft nur noch als Pulver vor. In diesem Fall musste für die Untersuchung im TEM eine andere Präparationsmethode gewählt werden. Das Oxid-Pulver wurde mit Ethanol aufgeschwemmt und auf Kupfernetze, welche mit einem Film aus Kohlenstoff beschichtet waren, aufgebracht. Diese Methode ermöglichte es, hinreichend dünne Oxidpartikel direkt ohne weitere Präparation im TEM zu untersuchen.

### 3.4.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)\*

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine Methode zur chemischen Analyse von Festkörperoberflächen und dünnen Schichten. Das Probenmaterial wird dabei mit hochenergetischen Elektronen beschossen (1-10 keV), wobei Elektronen aus inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Die entstandenen Lücken werden mit Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt. Bei diesem Vorgang werden charakteristische Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen emittiert (Abb. 17). Die Emission von Auger-Elektronen kann jedoch nur aus Oberflächenschichten von weniger als 3 nm Tiefe erfolgen; Auger-Elektronen aus tieferen Bereichen können den Festkörper nicht mehr verlassen. Die kinetische Energie von Auger-Elektronen hängt von der Ordnungszahl des Elements ab. Durch einen Vergleich des gemessenen Auger-Spektrums mit den Spektren von Referenzproben (mit bekannter Zusammensetzung) kann die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe ermittelt werden. Eine Verschiebung der Linien und eine Veränderung der Linienform liefert Informationen über die chemische Bindung.

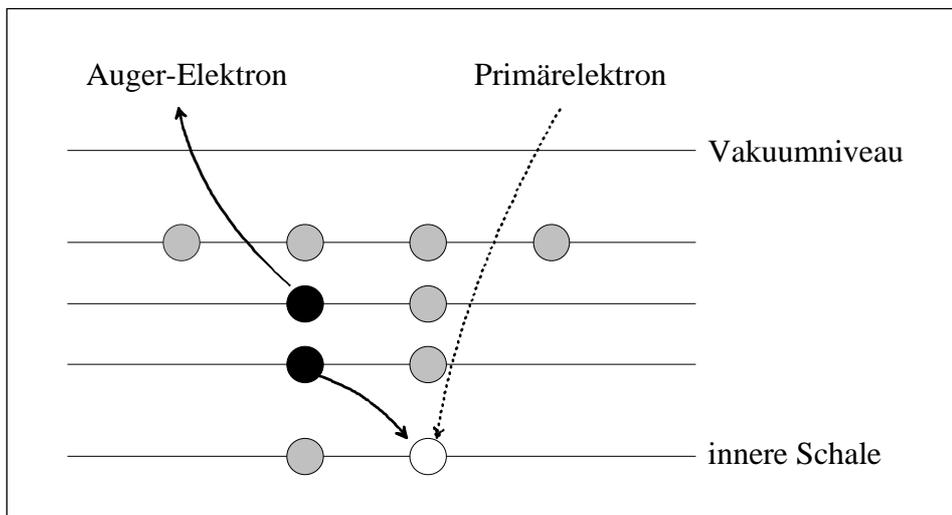


Abb. 17: Prinzip der Auger-Elektronen-Spektroskopie

\* Die Auger-Untersuchungen wurden von N. Froumin im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes am Mater. Dept. der Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheeva, Israel (Prof. D. Eliezer) durchgeführt.

### 3.4.4 Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)\*

Die Differential-Scanning-Calorimetrie liefert Informationen zur thermischen Stabilität amorpher Legierungen. Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Differenz in der Heizleistung (Wärmeströme) zwischen der zu untersuchenden Probe und einer Referenzprobe als Funktion der Temperatur gemessen. Probe und Referenz werden hierbei einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Profil unterworfen. Es lassen sich sowohl endotherme Reaktionen (Glasübergang oder Schmelzen) als auch exotherme Reaktionen wie Kristallisation in ihrer Temperaturabhängigkeit charakterisieren.

Die untersuchten Zr-Basis-Gläser wurden zu Beginn der Messung für einige Minuten bei 100°C gehalten, um eventuell vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen. Die Messkurve wurde mit einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgenommen und der Wärmefluss in einem Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen.

### 3.5 Widerstandsmessung

Der elektrische Widerstand R hängt von der Mikrostruktur eines Materials ab. Gefügeänderungen lassen sich also durch die Messung des Widerstandsverlaufes einfach verfolgen. Der elektrische Widerstand R ist nach dem Ohm'sche Gesetzes gegeben durch:

$$R = \frac{U}{I}$$

(U = Spannung, I = Strom).

Der elektrische Widerstand hängt vom spezifischen Widerstand  $\rho$  des Materials, von der Länge l und dem Querschnitt F des Probenkörpers ab:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{F}; \text{ mit } F = b \cdot d$$

(b = Breite, d = Dicke).

Die Oxidation einer Legierung führt in der Regel zu einer erheblichen Erhöhung des spezifischen Widerstandes, da Oxide meist schlecht leitende Materialien sind (Tab. 6).

---

\* Die DSC-Untersuchungen wurden von V. Huett im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes im Phys. Dept. der Washington University, St. Louis, Missouri, USA (Prof. K. Kelton) durchgeführt.

Elemente (20°C)		spezifischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]
Gold	[86]	$2,35 \times 10^{-6}$
Zirkonium	[86]	$40,0 \times 10^{-6}$
Nickel	[86]	$6,84 \times 10^{-6}$
Metallene Gläser (27°C)		
$\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$	[87]	$1,79 \times 10^{-4}$
$\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Ni}_{10}$	[88]	$2,07 \times 10^{-4}$
Oxid (20°C)		
$\text{ZrO}_2$		$> 10^{10}$

Tab. 6: Elektrischer Widerstand verschiedener Metalle und Verbindungen

Der elektrische Widerstand wurde nach der Vierpunkt-Methode bei konstanter Temperatur ( $19^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ) bestimmt [89]. Diese Methode hat den Vorteil, dass Leitungs- und Kontaktwiderstände vernachlässigbar sind. Abb. 18 zeigt das Messprinzip der Vierpunkt-Widerstandsmessung. Die Probe wurde mittels Gold-beschichteter Kontakte bei gleichbleibendem

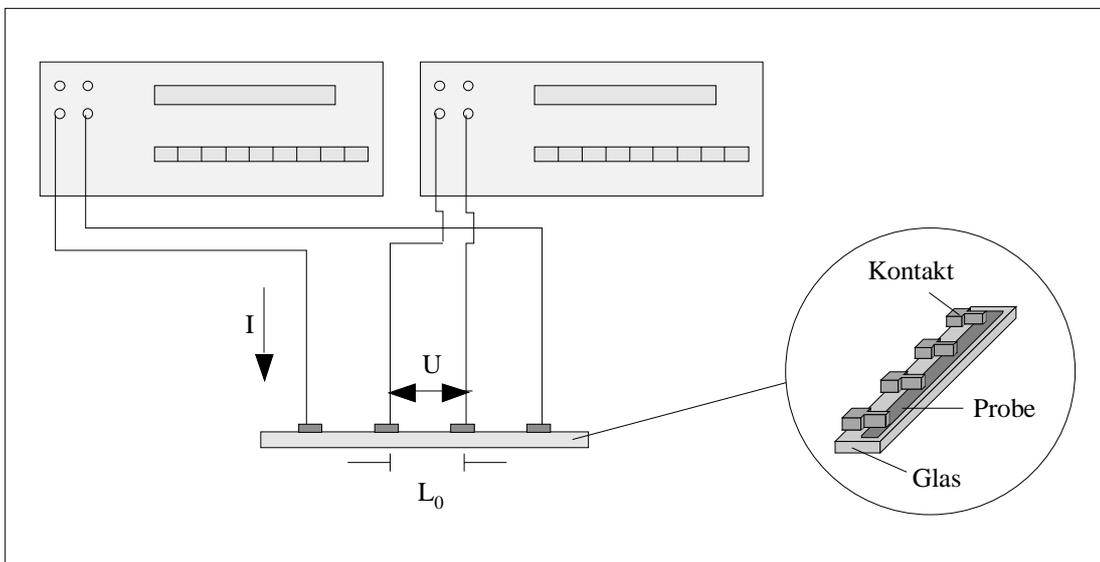


Abb. 18: Messprinzip der Vierpunkt-Widerstandsmessung

Abstand auf ein Glasplättchen gedrückt. An die äußeren Kontakte wurde ein konstanter Gleichstrom  $I$  gelegt, an den inneren der Spannungsabfall  $U$  gemessen. Die Messungen konnten direkt mit einem Digitalmultimeter der Firma Keithley (Modell 2000, Genauigkeit:

0,008% im Widerstandsbereich) durchgeführt werden, sodass die Stromzufuhr nicht über einen zusätzlichen Präzisionsstromgeber erfolgen musste.

Bei der Analyse der Kinetik ist zu berücksichtigen, dass die Oxidbildung zu einer Zunahme des Probenquerschnittes führt. Da aber der elektrische Widerstand von  $\text{ZrO}_2$  um ca. 14 Zehnerpotenzen größer ist als der des metallenen Glases, kann die Oxidationskinetik allein aus der Abnahme des Querschnitts des vergleichsweise gut leitenden Glases verfolgt werden. Der Einfluss der Metallpartikel im gebildeten Zirkoniumdioxid wird diesen Effekt bestenfalls mindern. Es wird angenommen, dass der Widerstand des Restquerschnitts unverändert bleibt, also kein Eindiffundieren von Sauerstoff und keine Anreicherung einer der Komponenten erfolgt, und dass die Abnahme der Dicke  $d$  des Restquerschnitts nach einer Inkubationszeit  $t_0$  proportional zu  $t^n$  erfolgt.

Dann gilt für den elektrischen Widerstand:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{b \cdot d_0 (1 - c_1 \cdot (t - t_0)^n)} ; \text{ für } t \geq t_0$$

$$\Rightarrow R = \frac{c_2}{1 - c_1 \cdot (t - t_0)^n}$$

(  $d_0$  = Anfangsdicke des Bandes,  $c_1$  = Konstante,  $c_2$  = Konstante).

## 4 Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit ist es, die schnelle Oxidation in einigen metallenen Zr-Basis-Gläser zu charakterisieren und die Gründe für dieses Verhalten zu ermitteln. Es erscheint sinnvoll, die systematischen Untersuchungen zunächst an einem dafür bekannten Glas durchzuführen. Amorphes  $Zr_{70}Pd_{30}$  erscheint in diesem Zusammenhang besonders interessant, weil die Oxidation erst bei Temperaturen um  $300^{\circ}C$  sehr schnell verläuft, bei Raumtemperatur jedoch noch keine Reaktionen auftreten. Diese Stabilität des Glases gegen Oxidation bei Raumtemperatur ist wichtig, weil dadurch gewährleistet ist, dass es während der Analyse der oxidierten Probe zu keiner weiteren Veränderung kommt. Andererseits ist bei diesen Temperaturen in den meisten Zr-Basis-Gläsern noch keine nennenswerte Kristallisation zu erwarten.

### 4.1 Oxidation von Zr-Pd-Gläsern

#### 4.1.1 Charakterisierung der Zr-Pd-Gläser

Die Herstellung der amorphen Zr-Basis-Legierungen erfolgte mit Hilfe des Schmelzspinnverfahrens. Abb. 19 zeigt das Röntgendiagramm eines as-cast  $Zr_{70}Pd_{30}$ -Bandes. Das Diagramm zeigt die für amorphes Material typische Röntgenbeugung mit zwei breiten Maxima.

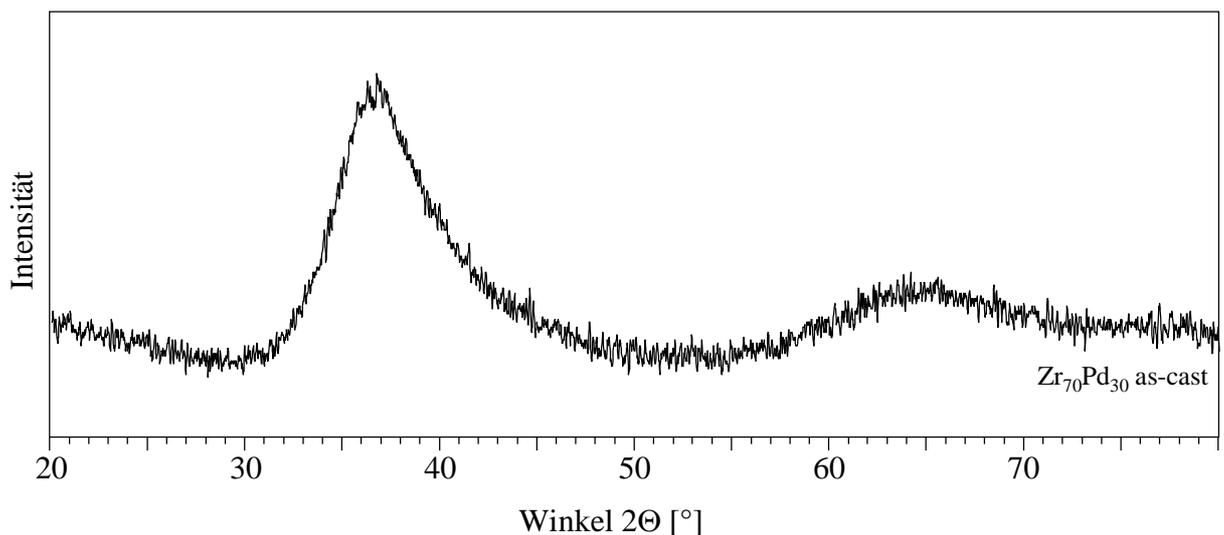


Abb. 19: Röntgenbeugung von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (schmelzgesponnenes Band)

Die thermische Stabilität des  $Zr_{70}Pd_{30}$ -Glases wurde anhand einer DSC-Analyse ermittelt. Abb. 20 zeigt, dass nennenswerte Kristallisation erst oberhalb von  $430^{\circ}C$  einsetzt. Da die Oxidationsuntersuchungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurden, kann

während dieser Behandlung eine Kristallisation der Proben ausgeschlossen werden. Der kontinuierliche Anstieg der Kurve oberhalb von 400°C ist vermutlich auf Oxidationsvorgänge in der DSC zurückzuführen.

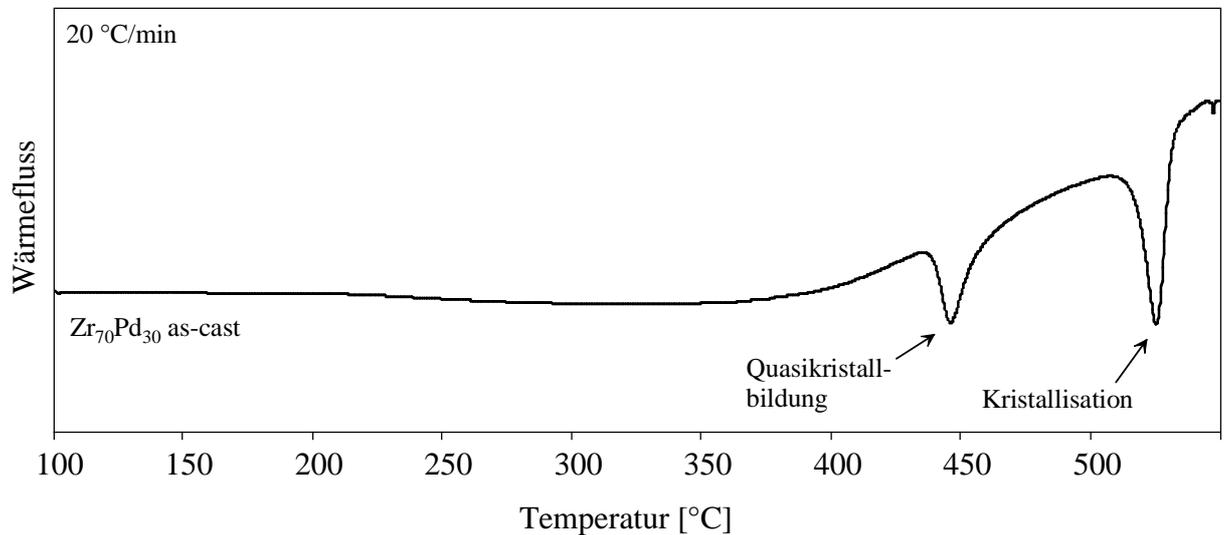
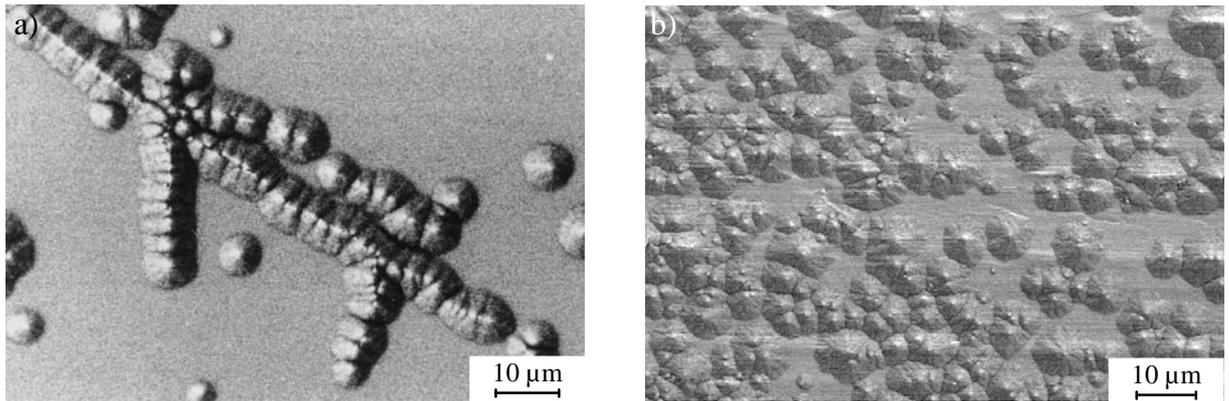


Abb. 20: DSC-Analyse\* von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$

#### 4.1.2 Morphologie der Oxidschicht

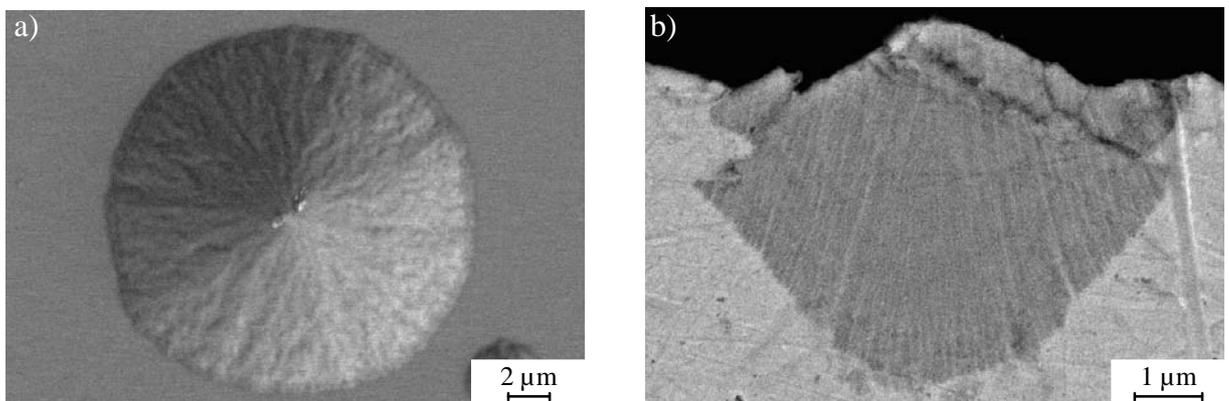
Bei der Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  im untersuchten Temperaturbereich zwischen 180°C und 360°C ist zu beobachten, dass auf beiden Seiten der schmelzgesponnenen Bänder (eine freie Oberfläche und eine Seite, die mit dem Rad in Kontakt war) ein lokaler Angriff der Oberfläche stattgefunden hat. Ein Vergleich der Bandseiten bei gleicher Temperatur zeigt einen beträchtlichen Unterschied in Zahl und Größe der Oxidinseln oder Oxidhügeln (Abb. 21); auf der Kontaktseite wurden bereits nach kürzerer Oxidationszeit deutlich mehr Oxidationsprodukte festgestellt als auf der freien Oberfläche. In der Anfangsphase der Oxidation bildeten sich die Oxidhügel auf der freien Oberfläche bevorzugt an Oberflächendefekten wie z.B. an Kratzern. Auf anscheinend unbeschädigten Oberflächen hingegen wurde das Wachstum von Oxidhügel nur vereinzelt beobachtet (Abb. 21 a). Die raster-elektronenmikroskopische Analyse der Kontaktseite (Abb. 21 b) zeigt, dass im Vergleich zur freien Oberfläche eine stark vermehrte Bildung von Oxidhügeln auftritt. Die Bildung erfolgte bevorzugt entlang der Riefen, die beim Schmelzspinnen durch den Kontakt des Bandes mit dem Rad entstanden sind.

\* Die DSC-Untersuchungen wurden von V. T. Huett im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes im Phys. Dept. der Washington University, St. Louis, USA (Prof. Dr. Kelton) durchgeführt.



**Abb. 21: Bildung von Oxidhügeln auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  ( $180^{\circ}C$ , Laborluft) (REM):**  
 a) freie Oberfläche, 7 Tage, b) Kontaktseite, 3 Tage

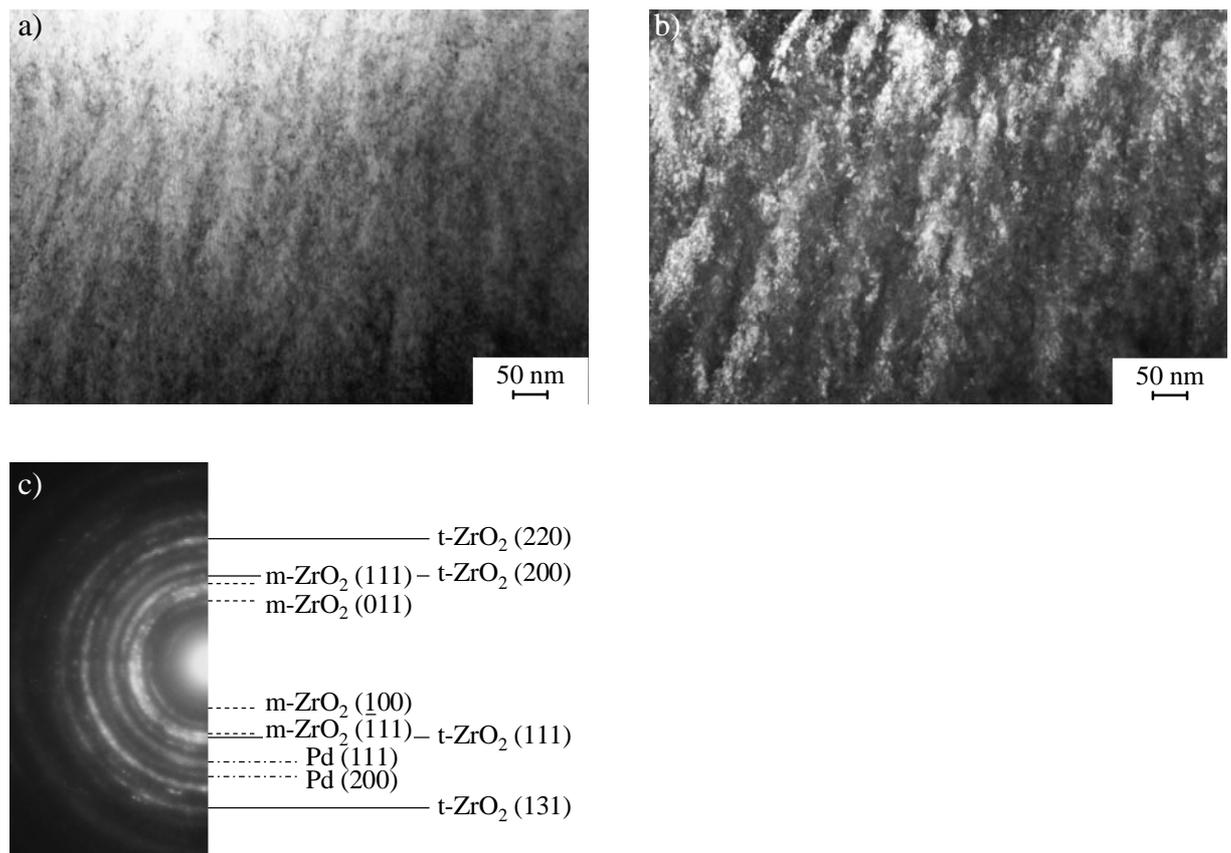
Die mikrostrukturelle Untersuchung der entstandenen Oxidhügel erfolgte mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie. Abb. 22 zeigt Oxidhügel in der Aufsicht und im Querschnitt, gewachsen auf der freien Oberfläche, nach einer Oxidationsbehandlung von 10 min bei  $360^{\circ}C$  in synthetischer Luft. Die unterschiedliche Größe ist Folge der Keimbildungszeit; außerdem ist zu berücksichtigen, dass der Querschliff in der Regel nicht genau in der Mitte des Hügels liegt. Man erkennt, dass das laterale Wachstum ausgehend von der Keimstelle in lateraler Richtung gleichmäßig verläuft, sodass eine kreisförmige Grundfläche entsteht. Des weiteren beobachtet man vom Zentrum nach außen einen steilen Abfall, sodass eine Kegelform entsteht. Der Querschliff eines Oxidhügels zeigt, dass das Oxid gleichmäßig nach außen sowie in die Matrix hineinwächst.



**Abb. 22: Einzelner Oxidhügel gewachsen auf der freien Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  ( $360^{\circ}C$ , 10 min, synthetische Luft) (REM):** a) Aufsicht, b) Querschnitt

Abb. 22 b zeigt, dass das Oxid von der Spitze des Hügels bis zur Grenzfläche Matrix/Oxid einen lamellaren Aufbau besitzt. Die Ausbildung einer Reaktionszone an der Grenzfläche Matrix/Oxid ist angedeutet. Da das Oxid ein größeres Volumen einnimmt als die Matrix, kommt es bei fortschreitender Oxidation zum Aufbau von Spannungen, die im weiteren Verlauf der Reaktion zur Bildung von Rissen und teilweise auch zum Herausbrechen von Oxidstücken führen.

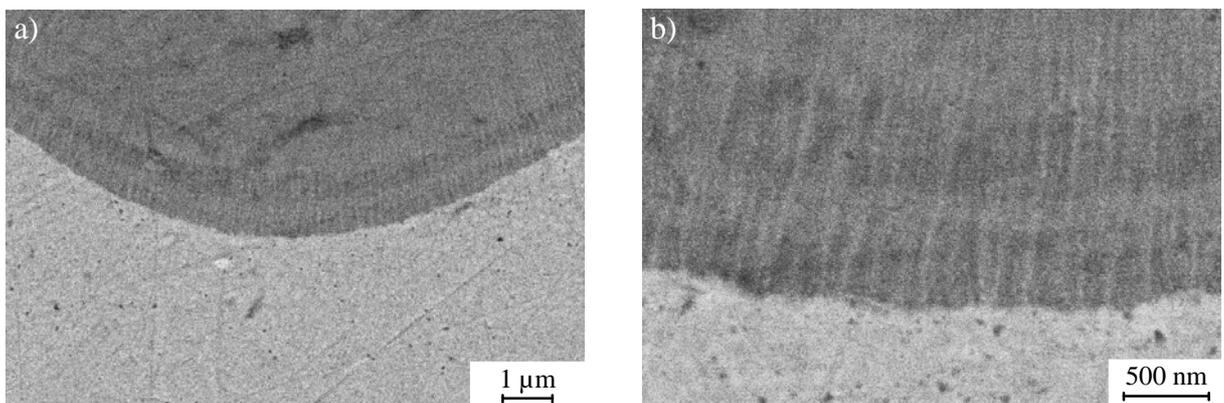
Eine detailliertere Untersuchung der lamellaren Mikrostruktur sowie die Analyse der auftretenden Phasen im gebildeten Oxid wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Abb. 23) durchgeführt. Die Überlagerung von Beugungskontrast und Massenkontrast (Pd-reichere Gebiete) verwischt den lamellaren Aufbau weitgehend. Die Auswertung der Beugungsaufnahmen (Abb. 23 c) zeigte, dass der Oxidhügel aus monoklinem und Pd-reicheren tetragonalem Zirkoniumdioxid sowie nanokristallinem Palladium besteht.



**Abb. 23: Lamellarer Aufbau eines Oxidhügels (300°C, 50 min, synthetische Luft) (TEM):**

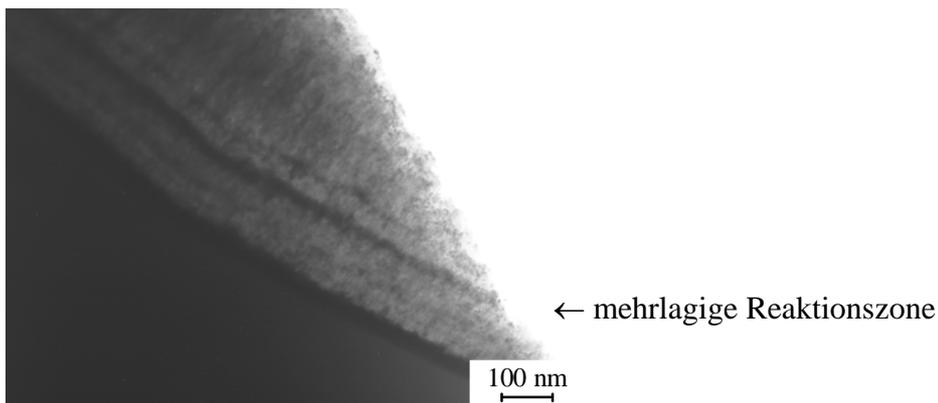
**a) Hellfeld, b) Dunkelfeld, c) Beugungsaufnahme**

Abb. 24 zeigt die Reaktionszone eines Oxidhügels, der sich auf der freien Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  nach 12 min bei  $360^{\circ}C$  an synthetischer Luft gebildet hat. Die Reaktionszone bemisst  $\sim 1 \mu m$ . Der mehrlagige Saum könnte auf unterschiedliche Pd-Konzentration deuten. Man erkennt weiterhin, dass die Reaktionszone eine gröbere lamellare Struktur aufweist, als die im Inneren des Oxidhügels. Mit Hilfe der EDX-Analyse wurde die Zusammensetzung der Matrix, des Oxidhügels und der Reaktionszone untersucht. Die Zusammensetzung des Oxids bezüglich der Metalle entsprach im Rahmen der Messgenauigkeit des EDX-Verfahrens der der Matrix und auch bei der Untersuchung der Reaktionszone konnte keine Abweichung in der Zusammensetzung festgestellt werden. Eine Analyse der Zusammensetzung einzelner Lamellen ist aufgrund der vergleichsweise großen Anregungsbirne nicht möglich.



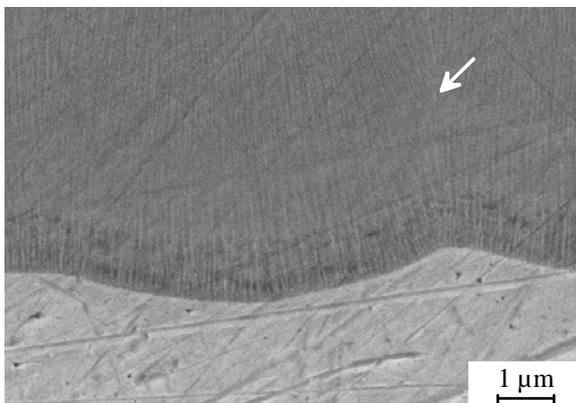
**Abb. 24: Reaktionszone: Querschliff eines Oxidhügels auf  $Zr_{70}Pd_{30}$  ( $360^{\circ}C$ , 12 min, synthetische Luft) (REM)**

Abb. 25 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Reaktionszone. Zu erkennen ist eine mehrlagige Front mit dem sich anschließenden lamellaren Gefüge. Die deutlich geringere Dicke der Reaktionszone könnte darin begründet sein, dass das Querschliffpräparationsverfahren für TEM nur die Untersuchung relativ kleiner, d.h. junger Oxidhügel ermöglicht, da die größeren bei der Präparation herausbrechen. Die Dicke der Reaktionszone nimmt im Laufe des Oxidationsprozesses zu; bei sehr kleinen Oxidhügeln ist im REM die Reaktionszone nicht mehr aufzulösen. Die Analyse der Feinbereichsbeugung im Bereich der Reaktionszone ergibt monoklines und tetragonales  $ZrO_2$ , sowie Palladium; eine eindeutige Lokalisierung gelingt jedoch nicht.



**Abb. 25:** Reaktionszone eines Oxidhügels auf  $Zr_{70}Pd_{30}$  (360°C, 10 min, synthetische Luft) (TEM)

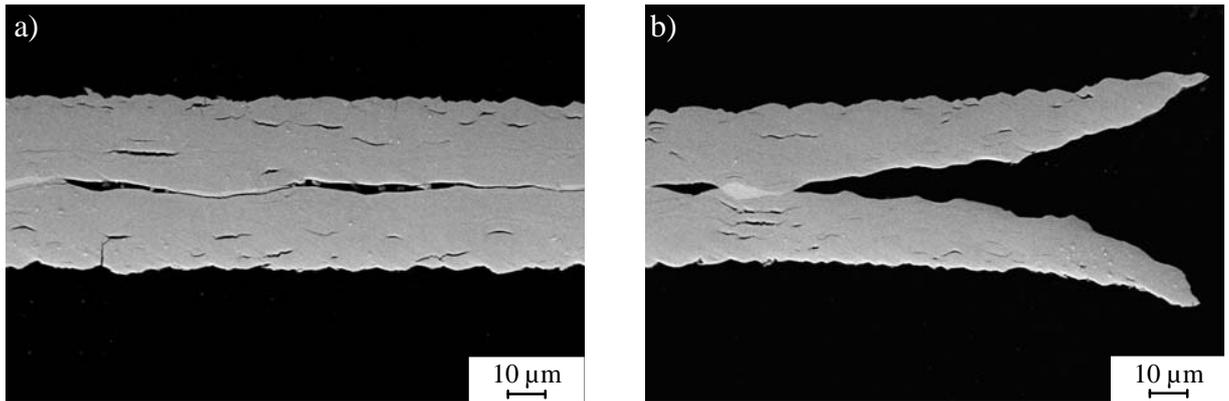
Abb. 26 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer amorphen  $Zr_{70}Pd_{30}$  Probe nach 2-stündiger Oxidation bei 300°C an synthetischer Luft. Auch im weiter fortgeschrittenen Stadium der Oxidation bleibt der lamellare Aufbau des Oxids erhalten; der Pfeil kennzeichnet hier die Grenze zweier zusammengewachsener Oxidhügel. Es tritt keine Teilung oder besondere Grenzschicht auf.



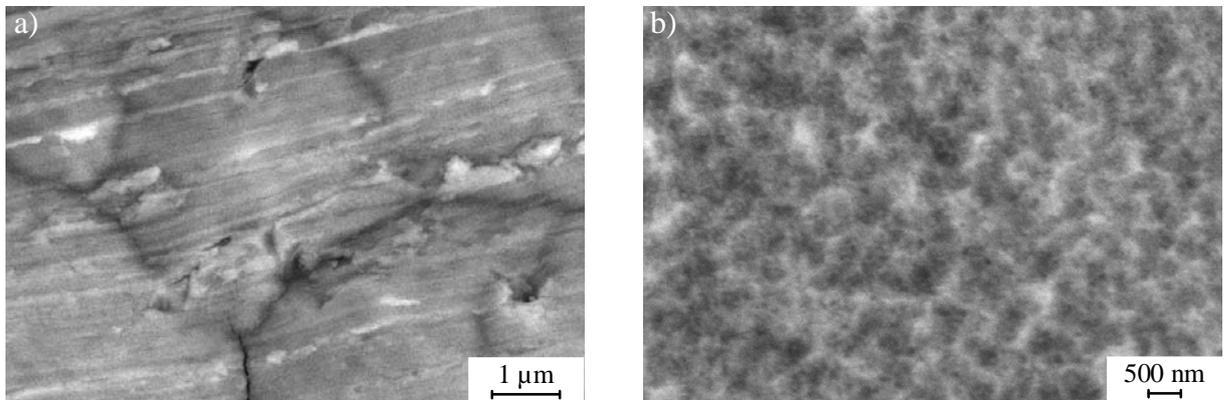
**Abb. 26:** Oxidationsfront in amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (300°C, 2 h, synthetische Luft) (REM)

Treffen bei fortgeschrittener Oxidation die von beiden Oberflächen ausgehenden Reaktionsfronten aufeinander, kommt es zu einer Spaltung des Bandes (Abb. 27). Bei der Betrachtung der äußeren und der neugeschaffenen inneren Bandoberflächen fällt auf, dass die innere Fläche blau-grau erscheint, wohingegen die äußere Oberfläche eine deutlich dunklere schwarz-graue Färbung aufweist. Das Auseinanderklaffen der Randbereiche ist Folge der geringeren Banddicke. Während der äußere Bereich bereits durchoxidiert ist, kommt es weiter Innen infolge von Oxidationsvorgängen zu einer weiteren Dickenzunahme und damit

verbunden auch zu Spannungsfeldern. Abb. 28 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der äußeren Bandoberfläche und der neu geschaffenen Innenfläche nach einer Oxidationszeit von drei Stunden bei 300°C an synthetischer Luft. Auf der Bandoaußenseite findet man das typische Oxidhügelwachstum. Auf der Innenseite ist eine deutlich feinere, netzartige Oxidstruktur zu erkennen.



**Abb. 27: Oxidation von  $Zr_{70}Pd_{30}$  (300°C, 150 min, synthetische Luft) (REM): Spaltung der Bänder**

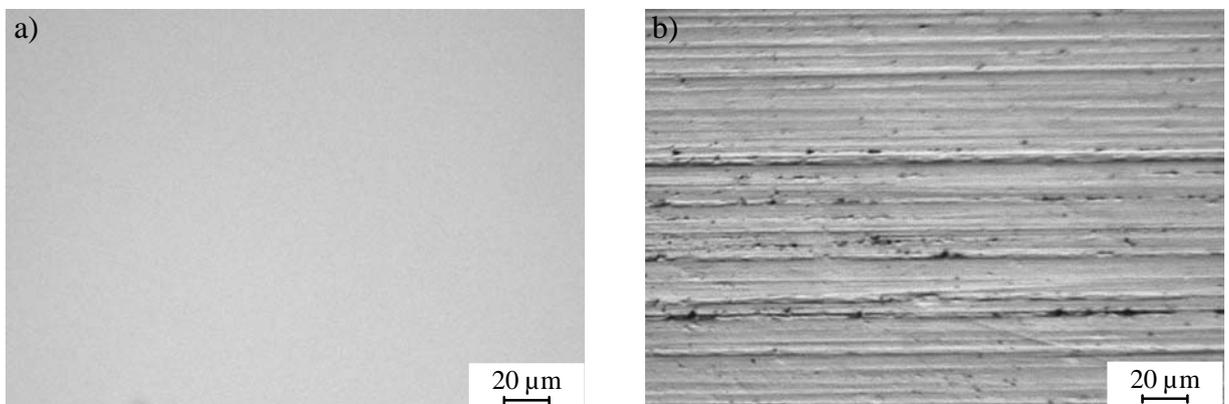


**Abb. 28: Oxidation von  $Zr_{70}Pd_{30}$  (300°C, 3 h, synthetische Luft) (REM): Spaltung der Bänder:  
a) Bandoaußenseite, b) Innenseite**

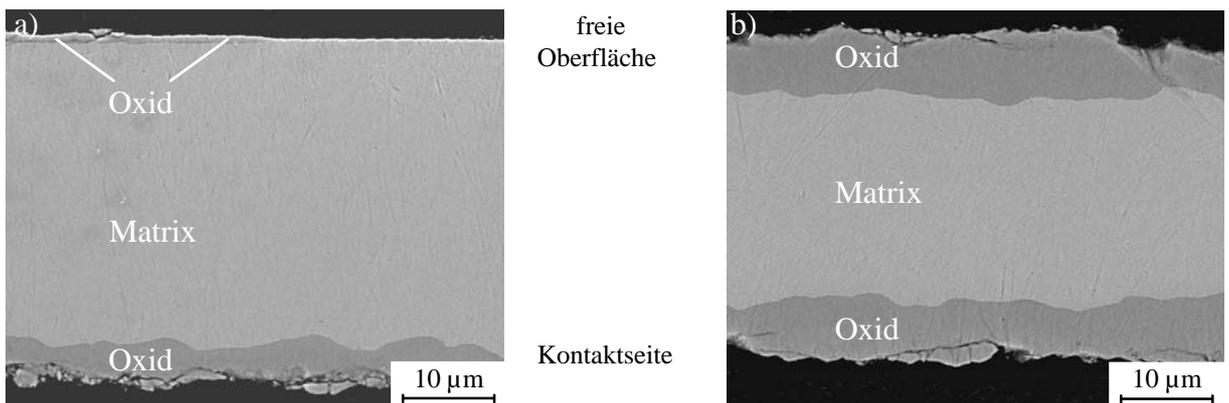
#### 4.1.3 Gusshaut

Der unterschiedlich schnelle Oxidationsbeginn (Abb. 21) der beiden Seiten eines Bandes lässt vermuten, dass die freie Oberfläche durch eine während des Schmelzspinnens entstandene Gusshaut deutlich besser vor dem Oxidationsangriff geschützt wird als die Kontaktseite. Abb. 29 zeigt die beiden unterschiedlichen Oberflächen. Während die freie Oberfläche völlig glatt ist, erkennt man auf der Kontaktseite die typischen Riefen, die durch die Wechsel-

wirkung der erstarrenden Schmelze mit der geschliffenen Radoberfläche entstanden sind. Eine Beschädigung der Gushaut durch den Kontakt mit dem Rad oder durch Kratzen bzw. Abschleifen führt vermutlich zu einer Beschleunigung der Keimbildung. Abb. 30 zeigt den Querschliff einer unbehandelten sowie einer geschliffenen amorphen  $Zr_{70}Pd_{30}$ -Probe nach vierstündiger Oxidation bei  $240^{\circ}C$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass die freie Oberfläche erheblich stabiler gegen Oxidation ist als die Kontaktseite. Weiterhin wurde festgestellt, dass das Abschleifen der Proben auf beiden Probenoberflächen zu einer Beschleunigung des Oxidationsprozesses führt. Dies bestätigt die Annahme einer schützenden Gushaut als Erklärung für das unterschiedliche Keimbildungsverhalten der Oxidhügel.



**Abb. 29:**  $Zr_{70}Pd_{30}$  as-cast Oberflächen: a) freie Oberfläche, b) Kontaktseite



**Abb. 30:** Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  ( $240^{\circ}C$ , 4h, synthetische Luft) (REM):  
a) unbehandelte Probe, b) geschliffene Probe

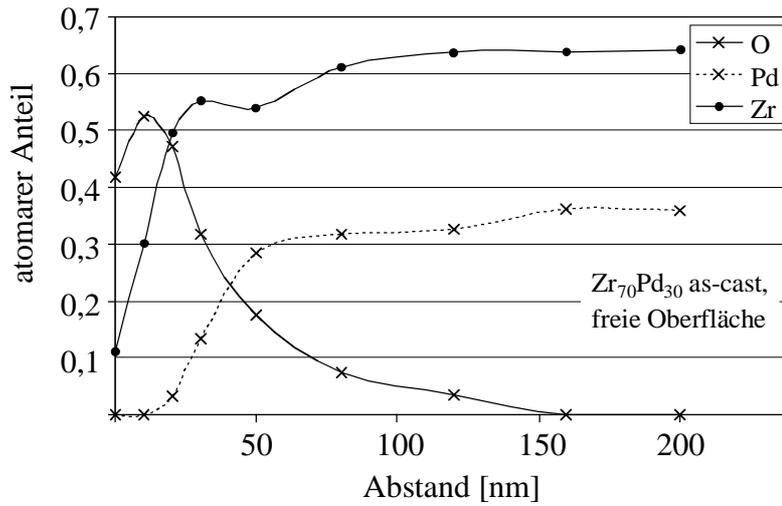


Abb. 31: Auger-Elektronen-Spektroskopie der freien Oberfläche eines unbehandelten  $Zr_{70}Pd_{30}$ -Bandes

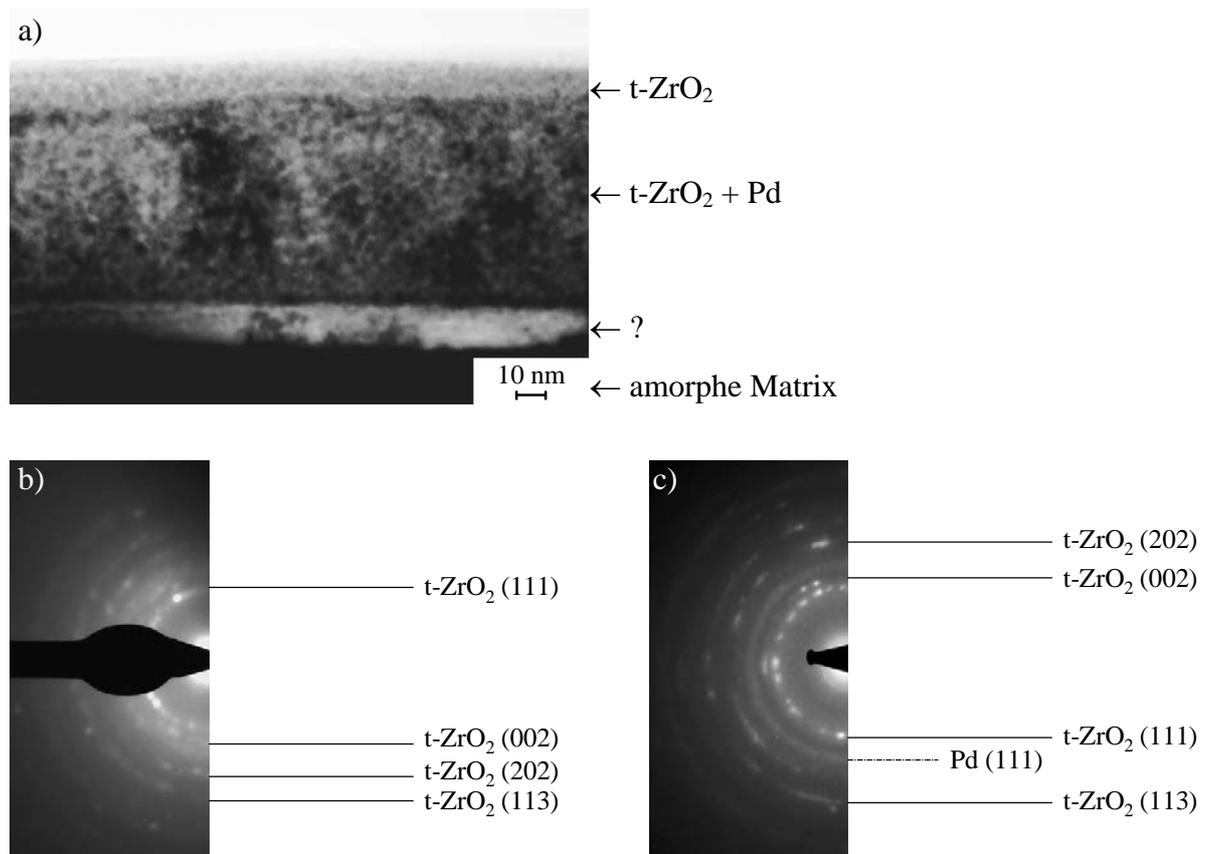
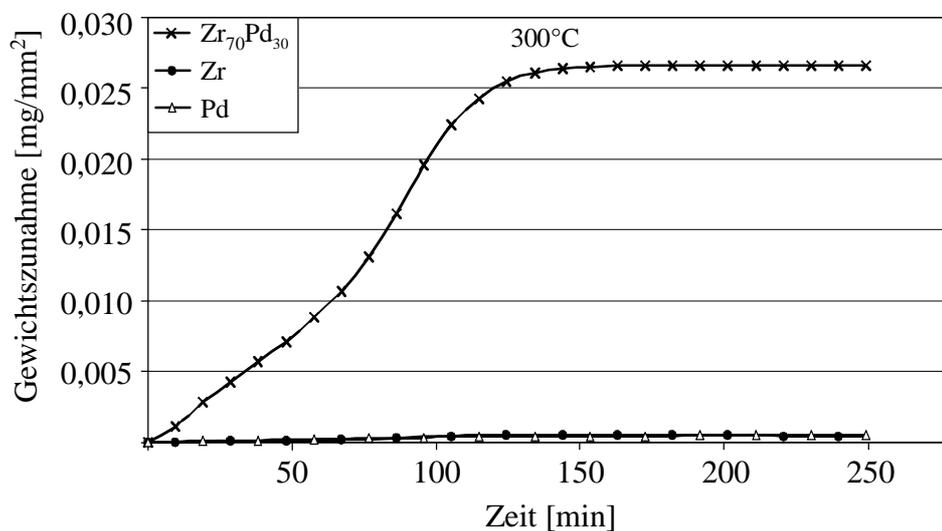


Abb. 32: Aufbau der Gushaut: unbehandelte Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (TEM):  
 a) Gefügeaufnahme (Querschliff), b) Beugungsaufnahme der äußeren Schicht, c) Beugungsaufnahme der zweiten (breiten) Schicht

Zur weiteren Analyse der Gushaut wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen sowie Auger-Elektronen-Spektroskopie\* durchgeführt. Abb. 31 zeigt das Auger-Tiefenprofil der freien Oberfläche eines unbehandelten as-cast Bandes. Die Ergebnisse lassen auf die Existenz einer weitgehend Pd-freien Zirkoniumdioxidschicht von 10-20 nm schließen. Eine detailliertere Analyse des Aufbaus der Gushaut erfolgte mittels TEM Untersuchungen im Querschliff. Die Gushaut scheint aus insgesamt drei einzelnen Schichten (Abb. 32) zu bestehen. Die Feinbereichsbeugung (Abb. 32 b&c) der einzelnen Schichten ergab, dass es sich bei der dünnen äußeren Schicht um tetragonales  $ZrO_2$  handelt. Darunter befindet sich eine breitere Schicht, die aus tetragonalem  $ZrO_2$  und darin eingebettet nanokristallinem Palladium besteht. Die dritte Schicht ist wiederum 10-20 nm breit, jedoch war eine Analyse dieser dünnen Schicht mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich.

#### 4.1.4 Kinetik

Dass amorphes  $Zr_{70}Pd_{30}$  sehr schnell oxidiert, zeigt der Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeiten von  $Zr_{70}Pd_{30}$  mit denen von kristallinem Zirkonium und Palladium z.B. bei  $300^\circ C$  (Abb. 33). Man erkennt, dass Zirkonium und Palladium innerhalb der Versuchsdauer



**Abb. 33: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  sowie kristallinem Zirkonium und Palladium (Folien, Dicke: Pd = 47  $\mu m$ , Zr = 50  $\mu m$ ) ( $300^\circ C$ , synthetische Luft)**

\* Die Augeruntersuchungen wurden von N. Froumin im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes am Dept. Mater. der Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheeva, Israel (Prof. Dr. Eliezer) durchgeführt.

keine nennenswerte Oxidation aufweisen, wohingegen bei amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  eine deutliche Massenzunahme zu beobachten ist. Die Oxidationsbehandlung bei  $300^{\circ}C$  führt bei  $Zr_{70}Pd_{30}$  bereits innerhalb von  $\sim 140$  min zur vollständigen Oxidation des  $\sim 30$   $\mu m$  dicken Bandes.

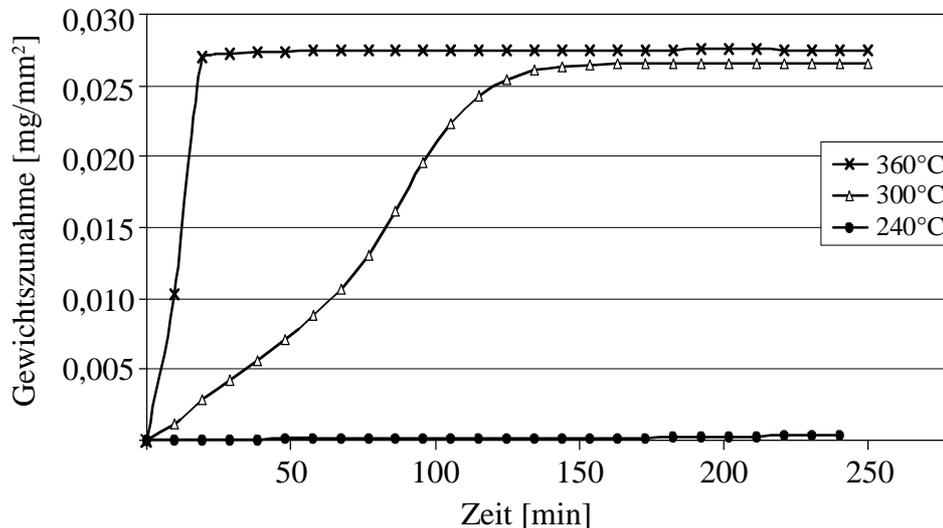


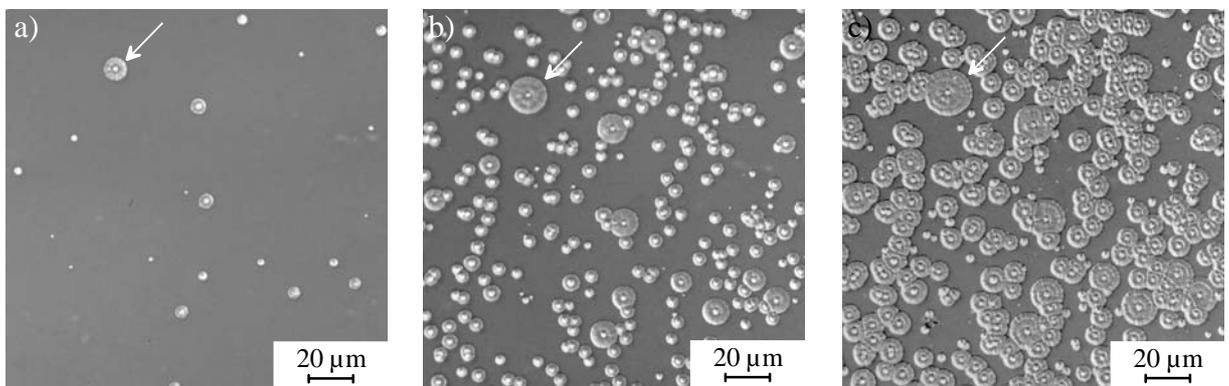
Abb. 34: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (synthetische Luft)

Abb. 34 zeigt die thermogravimetrische Analyse amorpher  $Zr_{70}Pd_{30}$ -Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Insbesondere bei  $300^{\circ}C$  ist ein komplexes Oxidationsverhalten zu erkennen, das nicht über eine einfache Gesetzmäßigkeit (linear oder parabolisch) beschrieben werden kann.

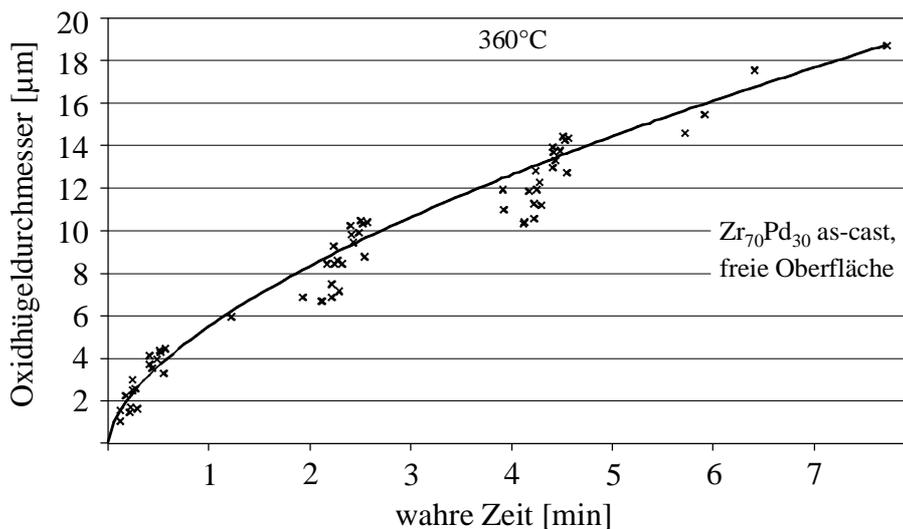
Die Röntgenbeugung der entstandenen Oxidschichten auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  nach unterschiedlicher Behandlungsdauer bzw. Temperatur (Abb. 35) spiegelt dieses komplexe Oxidationsverhalten wieder. Analysiert man z.B. die bei  $300^{\circ}C$  entstandene Oxidschicht, so stellt man fest, dass nach 50 min neben monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$  kristallines Palladium vorliegt. Zu einem späteren Zeitpunkt, z.B. nach einer Oxidationsdauer von zwei Stunden, wurde anstelle des Palladiums Palladiumoxid detektiert. Zieht man die übrigen Röntgendiagramme zu den Betrachtungen hinzu, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass im frühen Stadium der Oxidation zunächst nur das Zirkonium oxidiert und erst zu einem deutlich späteren Zeitpunkt auch PdO gebildet wird.



beschreiben lässt. Abb. 38 zeigt die Größenverteilung von Oxidhügeln bei 180°C nach verschiedenen Wachstumszeiten. Die verwendete Analyseverfahren erforderte wegen der schlechten Auflösung des Lichtmikroskops eine Mindestgröße der Oxidhügel von 1-2 µm. Eine zu hohe Anzahl von Oxidhügeln wiederum, und das damit verbundene Zusammenwachsen, machten eine korrekte Größenbestimmung einzelner Hügel nach langen Oxidationszeiten unmöglich. Die Bildung der ersten Oxidhügel konnte nach etwa 4 Tagen beobachtet werden. Diese verzögerte Entstehung von Keimen lässt auf einen transienten Keimbildungsmechanismus schließen.



**Abb. 36: Oxidation auf der freien Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (360°C, Umgebungsluft) (LM): laterales Wachstum nach a) 10, b) 12 und c) 14 Minuten**



**Abb. 37: Wachstum von Oxidhügeln (Kurve angepasst mit  $t^{0,6}$ ) in Abhängigkeit der wahren Zeit (360°C, Umgebungsluft)**

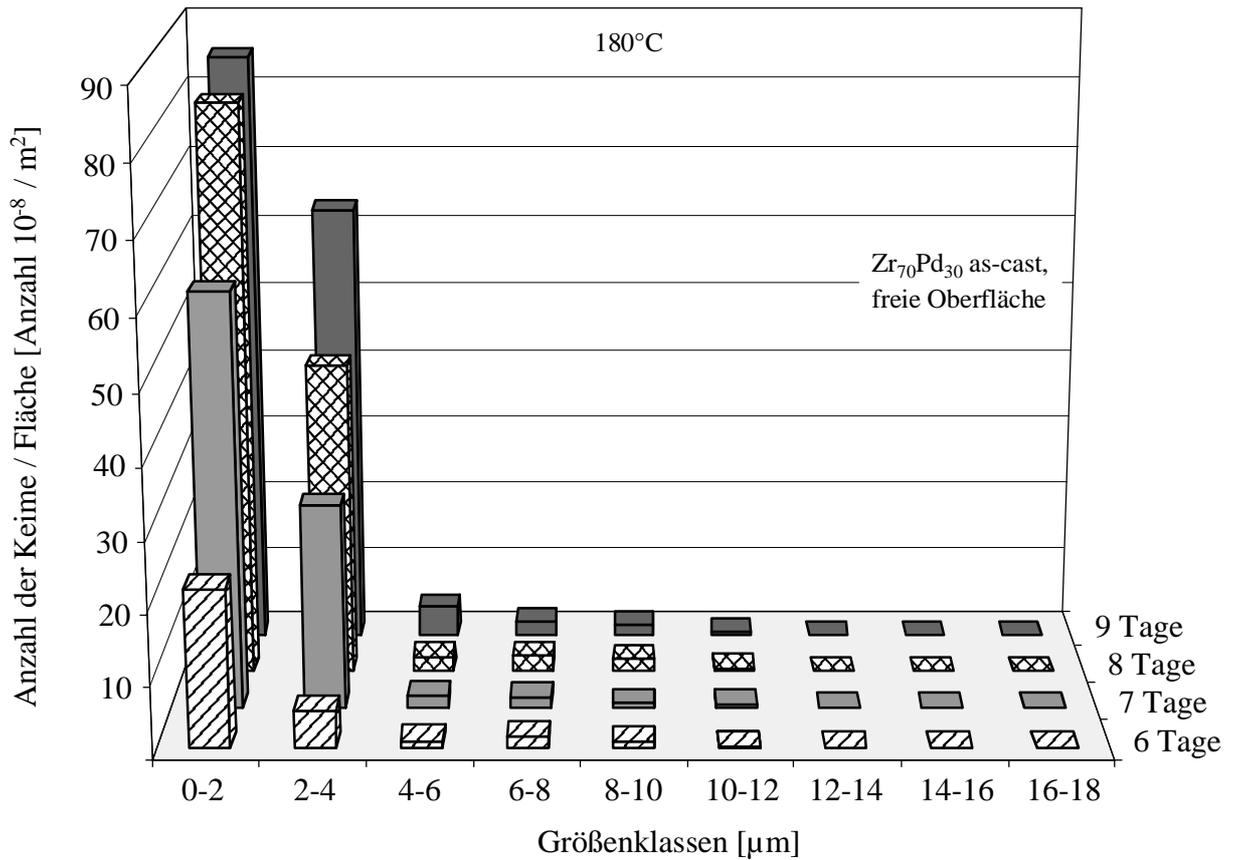


Abb. 38: Größenverteilung der Oxidhügel auf der freien Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (180°C, Laborluft)

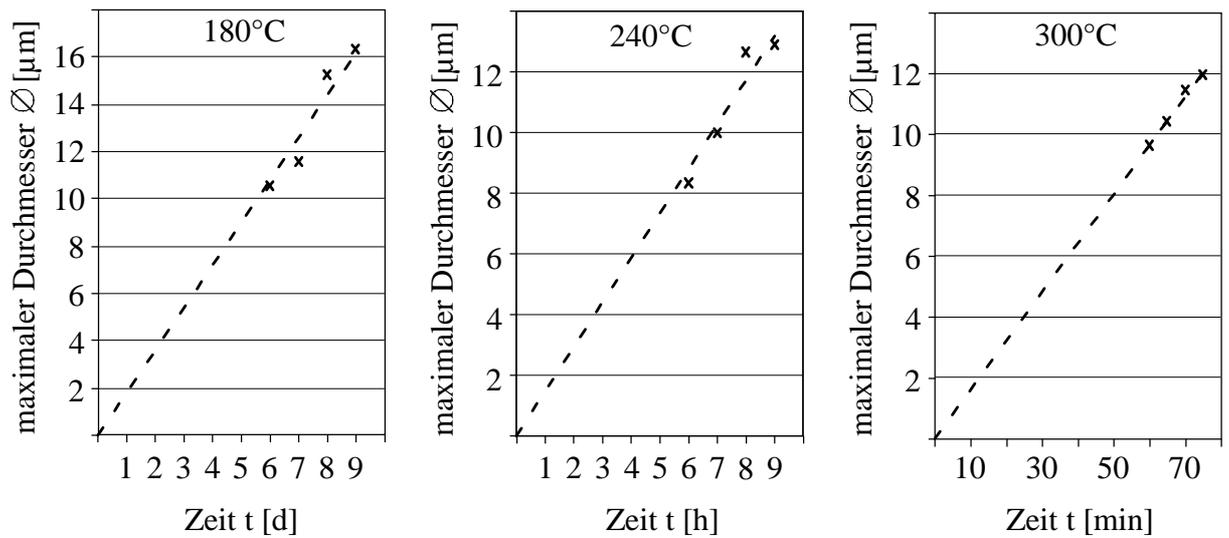


Abb. 39: Einfluss der Oxidationstemperatur auf das Wachstum von Oxidhügeln: Auftragung der jeweils maximalen Durchmesser je Messreihe (180°C, 240°C und 300°C, Laborluft)

Ausgehend von der sicherlich berechtigten Annahme, dass die jeweils größten Oxidhügel sofort nach Erreichen der entsprechenden Temperatur gebildet werden, kann mit einer Auftragung der maximalen Durchmesser gegen die Oxidationszeit die Oxidationskinetik bestimmt werden. Abb. 39 zeigt die Auftragung der maximalen Durchmesser von Oxidhügeln bei 180°C, 240°C und 300°C nach den verschiedenen Auslagerungszeiten. Daraus ergaben sich die folgenden lateralen Wachstumsgeschwindigkeiten: für 180°C:  $2,08 \cdot 10^{-11}$  m/s, für 240°C:  $4,05 \cdot 10^{-10}$  m/s und für 300°C:  $2,68 \cdot 10^{-9}$  m/s. Trägt man die so ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten gegen die reziproke Temperatur auf (Abb. 40), so erhält man eine Aktivierungsenergie von ca. 88 kJ/mol.

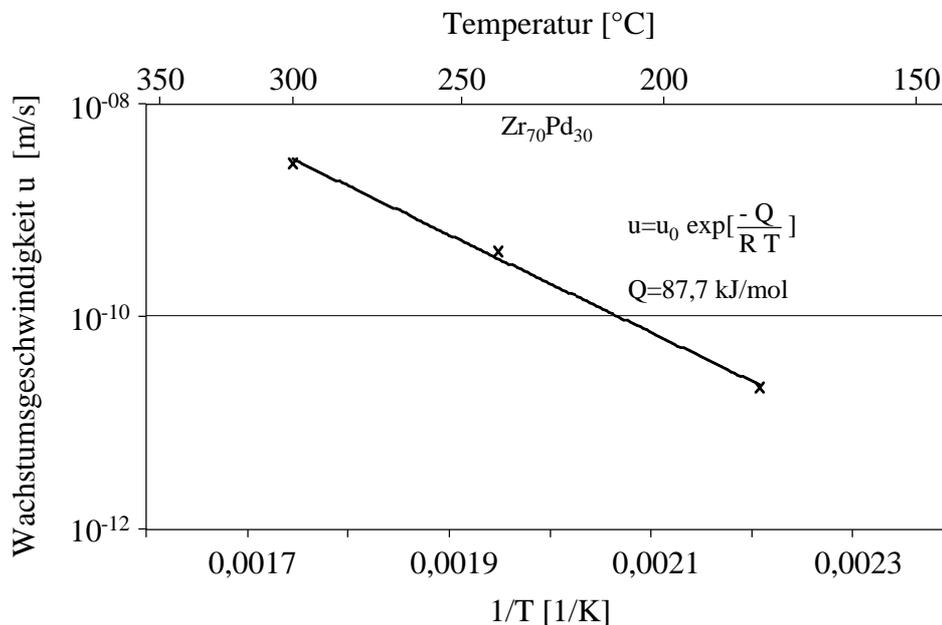
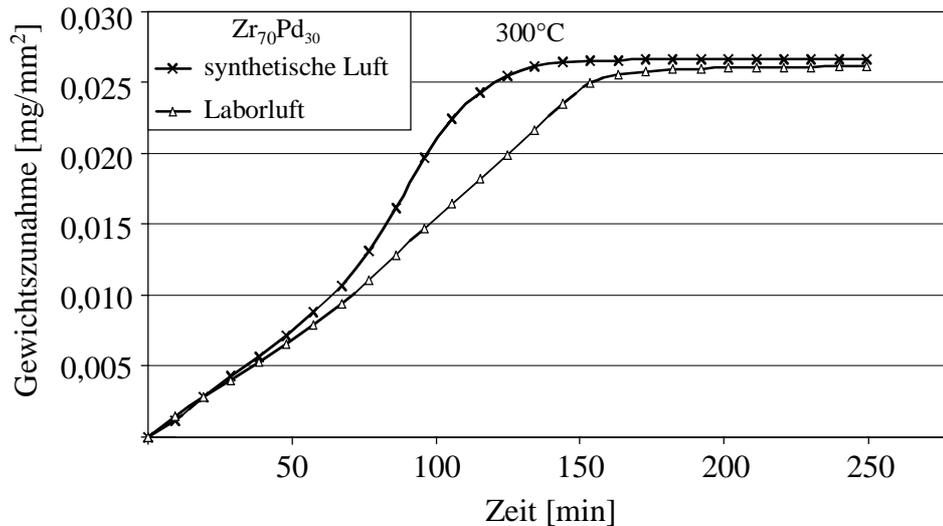


Abb. 40: Temperaturabhängigkeit der lateralen Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidhügel

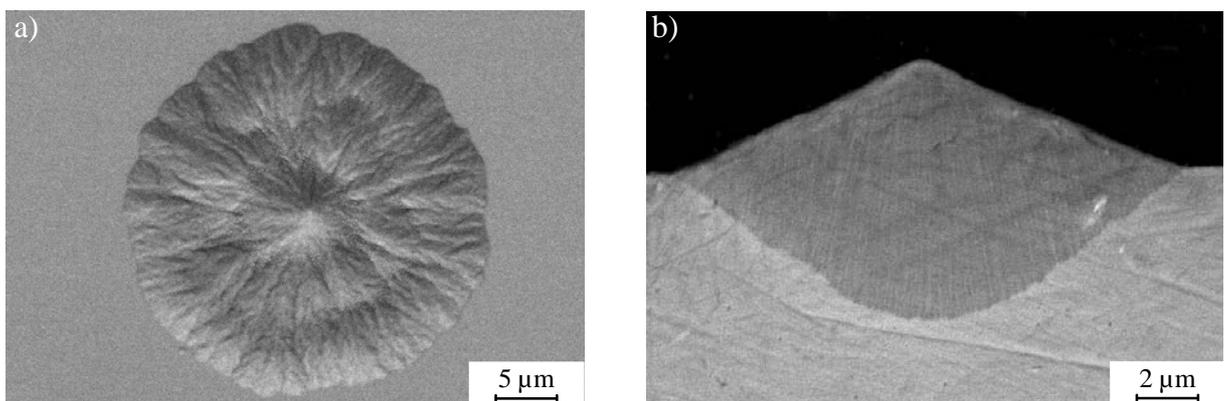
#### 4.1.5 Einfluss der Feuchtigkeit

Vergleichende Untersuchungen an Laborluft und an synthetischer Luft ergaben, dass bei der Oxidation offensichtlich die Luftfeuchtigkeit eine Rolle spielt. Abb. 41 zeigt die thermogravimetrische Analyse von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  bei 300°C in synthetischer und in Laborluft. An synthetischer Luft wird der bereits erwähnte komplexe Verlauf der Gewichtszunahme beobachtet. Die Oxidation an Laborluft ist geringfügig langsamer; die Kinetik nahezu linear.

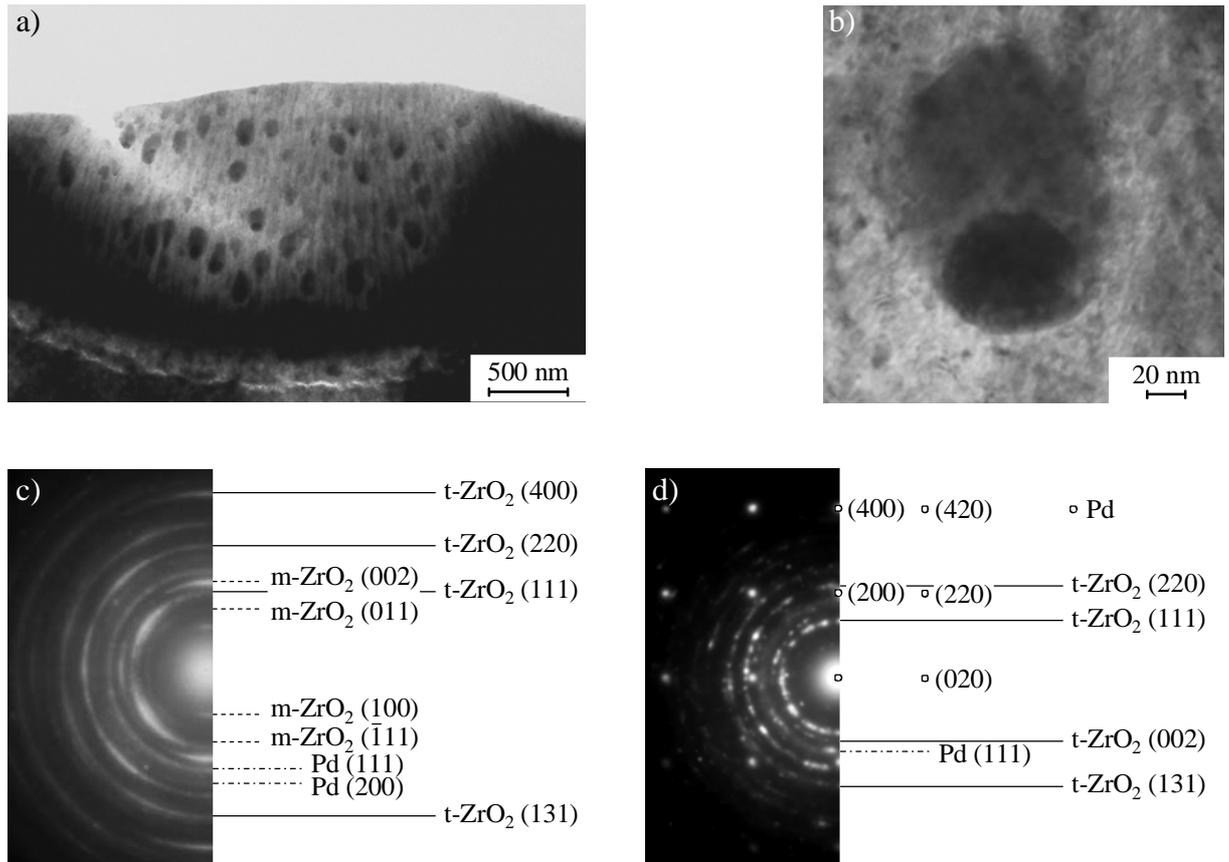


**Abb. 41: Thermogravimetrische Analyse von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (300°C, synthetische Luft und Laborluft)**

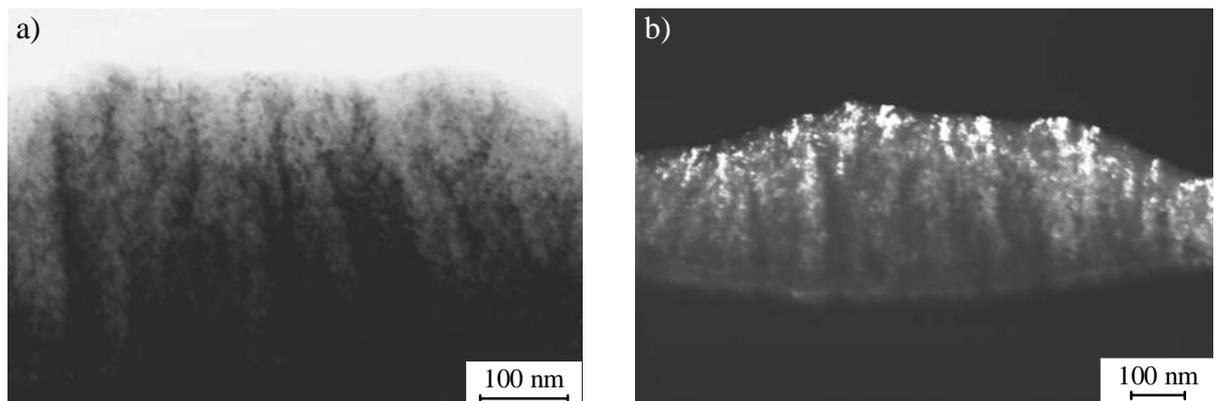
Abb. 42 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nach 12 min bei 360°C in Laborluft auf der freien Bandoberfläche gewachsenen Oxidhügels. Vergleicht man das laterale Wachstum von Oxidhügeln, die unter diesen Bedingungen entstanden sind, mit dem von Hügeln in synthetischer Luft (siehe Abb. 22), so stellt man in beiden Fällen ein von der Keimstelle ausgehend gleichmäßiges Wachstum fest. In Laborluft verläuft das Wachstum ausgehend von einem spitzen hügelförmigen Zentrum nach außen hin allerdings in flach abfallenden Wellen.



**Abb. 42: Einfluss der Feuchtigkeit auf die Morphologie einzelner Oxidhügel gewachsen auf der freien Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  (360°C, 12 min, Laborluft) (REM): a) Aufsicht, b) Querschnitt**



**Abb. 43: Oxidhügel auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  ( $360^{\circ}C$ , 12 min, Laborluft) (TEM): a) Gefügebild, b) Gefügebild des ovalen Einschlusses, c) Beugungsaufnahme des lamellaren Oxids, d) Beugungsaufnahme des ovalen Einschlusses**



**Abb. 44: Lamellarer Aufbau eines Oxidhügels auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  ( $360^{\circ}C$ , 10 min Laborluft) (TEM): a) Hellfeld, b) Dunkelfeld**

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 43 zeigen den inneren Aufbau eines an Laborluft gewachsenen Oxidhügels. Man erkennt, dass auch das in Laborluft

gewachsene Oxid lamellar aufgebaut ist. Bei einigen Oxidhügeln finden sich zusätzlich im Zentrum ovale Einschlüsse, die einen Kern zu besitzen scheinen. Die Beugungsaufnahmen bestätigen, dass das lamellare Oxid aus monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$  aufgebaut ist. Der Kern im ovalen Bereich konnte als Palladium identifiziert werden. Bei weiterer Oxidation zerfallen diese Einschlüsse, sodass nach vollständiger Oxidation nur noch eine lamellare Oxidanordnung mit eingebettetem nanokristallinen Palladium gefunden wird (Abb. 44).

## 4.2 Einfluss der Struktur auf das Oxidationsverhalten von Zr-Pd-Legierungen

Von größtem Interesse ist die Frage, ob die Struktur einen Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit besitzt; es ist also zu klären, wie kristallines  $Zr_2Pd$  oxidiert. Zum Vergleich wurden Oxidationsuntersuchungen bei  $300^\circ C$  an synthetischer Luft mittels thermogravimetrischer Analyse (Abb. 45) an amorphem und feinkristallinem (hergestellt aus den amorphen Proben; Wärmehandlung  $480^\circ C$ , 30 min)  $Zr_{70}Pd_{30}$ , sowie grobkristallinem  $Zr_2Pd$  durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigen, dass die amorphe Legierung eine deutlich höhere Oxidationsneigung besitzt als die kristallinen Proben. Die größte Oxidationsbeständigkeit zeigt grobkristallines  $Zr_2Pd$ . Der Oxidationsangriff (Abb. 46) bei der amorphen und der feinkristallinen Proben erfolgt relativ gleichmäßig von der Oberfläche ausgehend. Bei der grobkristallinen Probe kommt es ebenfalls zu einer Oberflächenoxidation, wenn auch mit deutlich

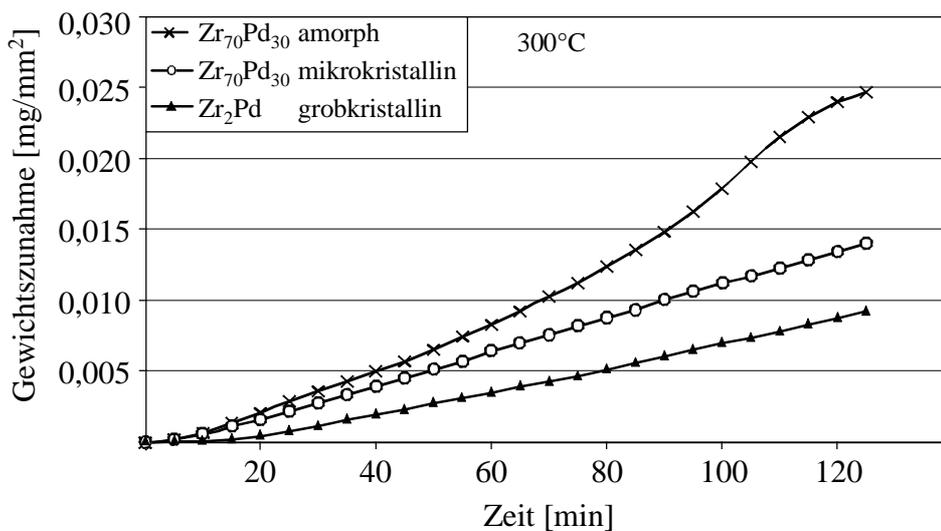
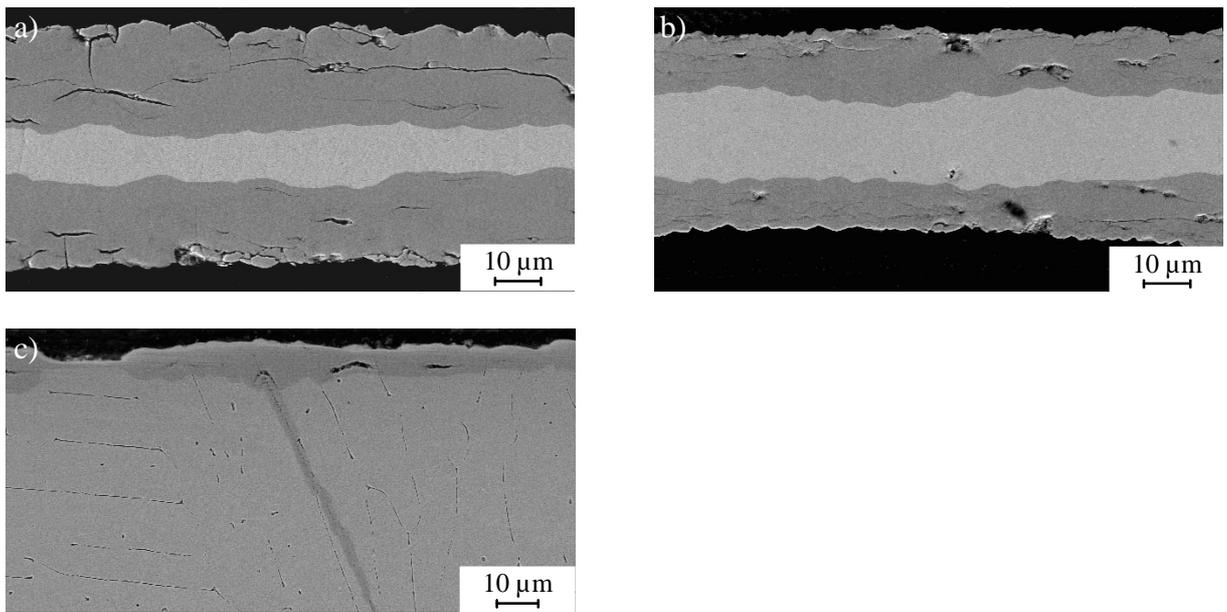
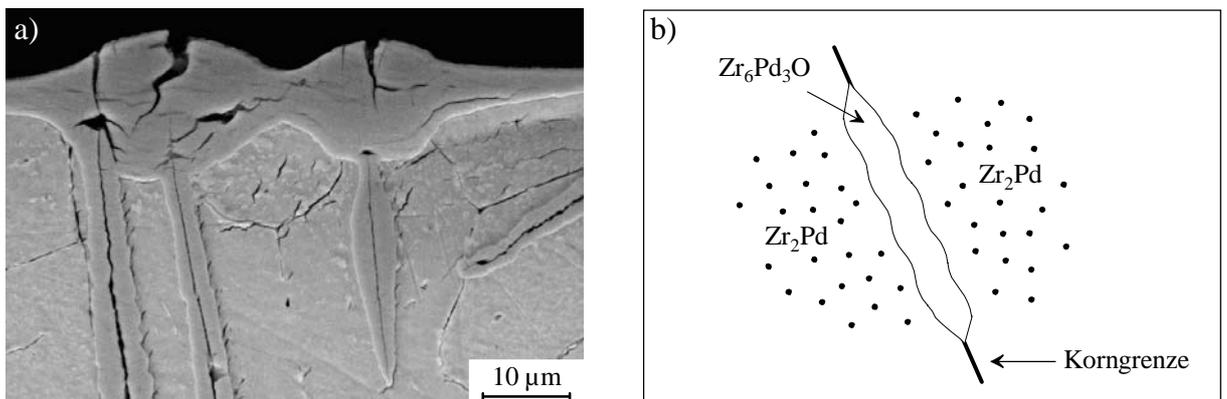


Abb. 45: Einfluss der Struktur auf die Oxidationskinetik: thermogravimetrische Analyse von amorphem und feinkristallinem  $Zr_{70}Pd_{30}$  sowie grobkristallinem  $Zr_2Pd$  ( $300^\circ C$ , synthetische Luft)

langsamerem Verlauf; insbesondere beobachtet man aber die Bildung massiver Oxidphasen entlang von Korngrenzen (Abb. 46 c und Abb. 47) bis tief in die Probe hinein. Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der grobkristallinen Probe (Abb. 48) zeigt auf der Korngrenze zwischen zwei  $Zr_2Pd$  Körnern eine Nadel, bei der es sich vermutlich um  $Zr_6Pd_3O$  handelt. Aus der Dunkelfeldaufnahme kann man entnehmen, dass zu einem gewissen Grad in Korngrenznähe auch innere Oxidation auftritt.

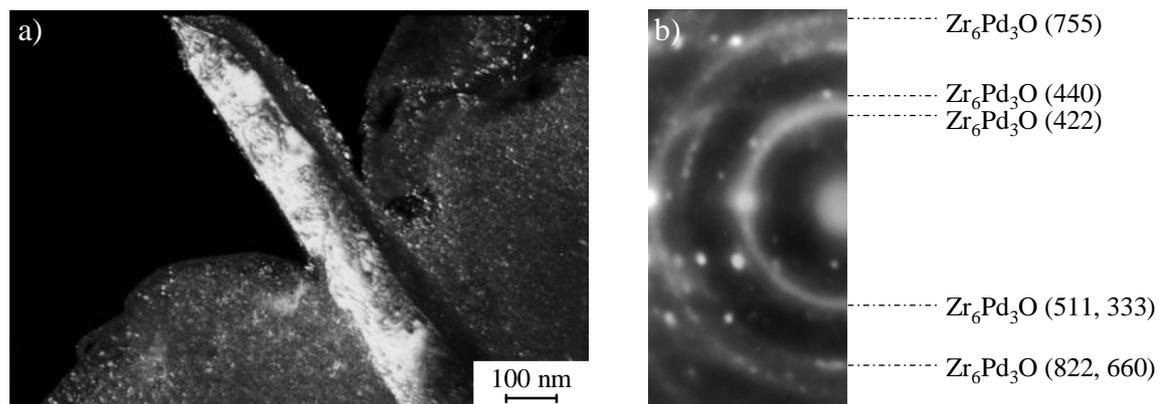


**Abb. 46: Einfluss der Struktur auf die Oxidation von Zr-Pd (300°C, 2 Stunden, synthetische Luft) (REM): a) amorphes  $Zr_{70}Pd_{30}$ ; b) mikrokristallines  $Zr_{70}Pd_{30}$ ; c) grobkristallines  $Zr_2Pd$**



**Abb. 47: Oxidation entlang der Korngrenzen: grobkristallines  $Zr_2Pd$  (300°C, 4 Stunden, synthetische Luft) a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme b) Schemazeichnung**

Die Röntgenbeugung eines späteren Oxidationsstadiums detektiert allerdings nur tetragonales und monoklines  $\text{ZrO}_2$  sowie Pd und PdO. Hierbei ist aber zu beachten, dass die Röntgenbeugung Informationen aus oberflächennahen Bereichen liefert, d.h., dass mit dieser Methode Oxidgefüge untersucht werden die aus einem „späteren“ Stadium der Oxidation stammen, bzw. über einen anderen Mechanismus gebildet wurden. TEM-Proben zeigen dagegen in der Regel Bereiche tief im Inneren der Probe, wo man wahrscheinlich ein „früheres“ Stadium der Oxidation beobachtet.



**Abb. 48:** Oxidation entlang einer Korngrenze in grobkristallinem  $\text{Zr}_2\text{Pd}$  ( $300^\circ\text{C}$ , 2 h, synthetische Luft) (TEM): a) Dunkelfeld, b) Beugung

### 4.3 Einfluss von Legierungselementen auf die Oxidationskinetik von Zr-Basis-Gläsern

Es hat sich gezeigt, dass einige Zr-Basis-Gläser sehr gute Oxidationsbeständigkeit zeigen, andere dagegen zu extrem schneller Oxidation neigen. Durch systematische Untersuchung verschiedener Zr-Basis-Gläser bzw. durch den partiellen Austausch von Palladium durch andere Übergangselemente in  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  soll daher der Einfluss der verschiedenen Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten geklärt werden.

Zu diesem Zweck wurden thermogravimetrische Analysen einiger binärer und ternärer Gläser durchgeführt. Abb. 49 zeigt die Gewichtszunahme von amorphem  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ ,  $\text{Zr}_{70}\text{Au}_{30}$  und  $\text{Zr}_{80}\text{Pt}_{20}$ , jeweils bei  $300^\circ\text{C}$  in synthetischer Luft oxidiert. Man erkennt, dass unter diesen Bedingungen Zr-Pd und Zr-Au sehr schnell oxidieren, wohingegen bei Zr-Pt keine nennenswerte Oxidation festzustellen ist. Auffällig ist der unterschiedliche Kurvenverlauf für Zr-Au und Zr-Pd: die gleichmäßige Steigung für  $\text{Zr}_{70}\text{Au}_{30}$  und das bereits erwähnte komplexe Verhalten für  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ . Nach ~140 bzw. ~90 min erreichen die Oxidationskurven von Zr-Pd und Zr-Au

Plateaus; die Bänder sind jetzt bereits vollständig oxidiert. Die Gewichtszunahme durch die vollständige Oxidation ist bei  $Zr_{70}Au_{30}$  geringer, obwohl dieses Band ca. 10% dicker war, als das  $Zr_{70}Pd_{30}$  Band. Gold wird im Gegensatz zu Palladium unter den herrschenden Bedingungen nicht oxidiert; daraus resultieren die beobachteten Unterschiede in der Gewichtszunahme.

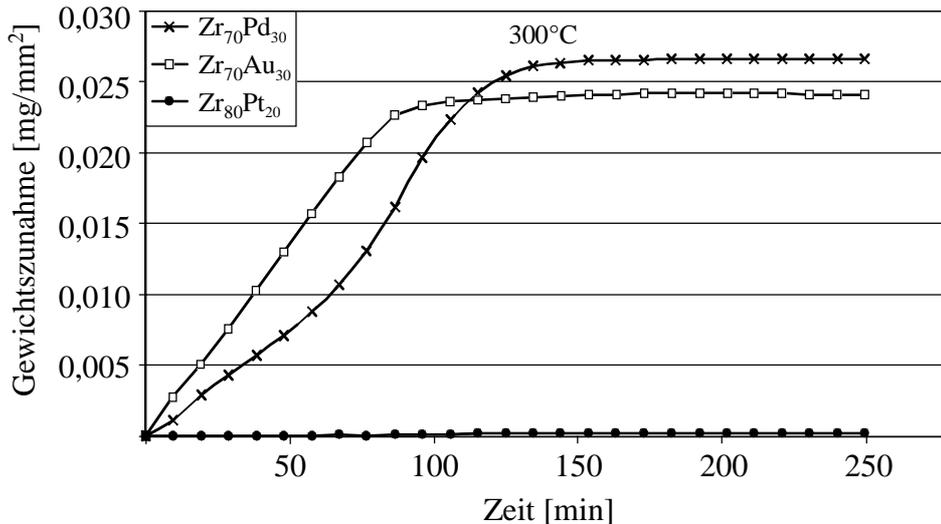


Abb. 49: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation einiger binärer Zr-Basis-Gläser (300°C, synthetische Luft)

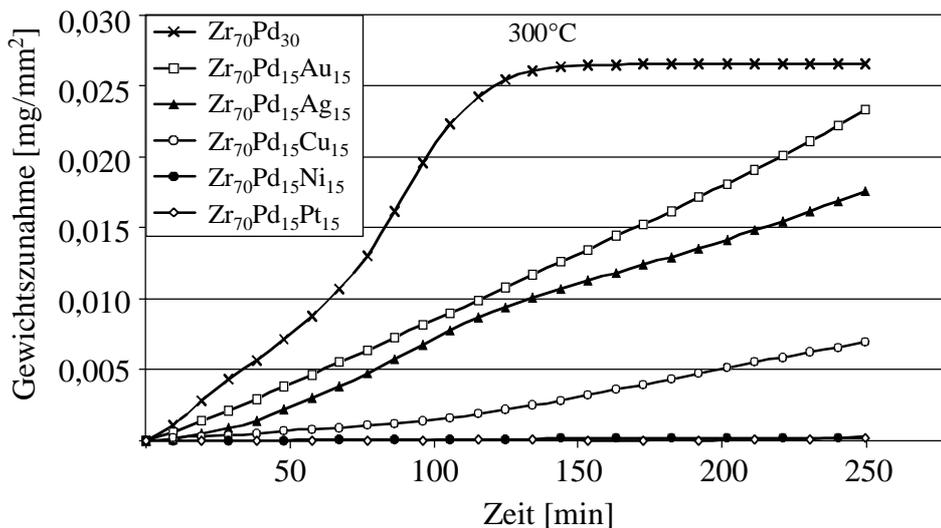


Abb. 50: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation von  $Zr_{70}Pd_{30}$  und  $Zr_{70}Pd_{15}M_{15}$ -Gläsern (M = Ag, Au, Cu, Ni, Pt) (300°C, synthetische Luft)

Zur weiteren Klärung des Einflusses einzelner Legierungselemente auf die Oxidationskinetik wurde, ausgehend von  $Zr_{70}Pd_{30}$ , die Hälfte des Palladiums jeweils durch Ag, Au, Cu, Ni bzw. Pt ersetzt. Abb. 50 stellt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der Oxidation der entsprechenden Gläser in synthetischer Luft dar:  $Zr_{70}Pd_{30}$  oxidiert am schnellsten. Das Zulegieren der anderen Elemente führt zur Verringerung der Oxidationskinetik. Die Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit erfolgt mit folgender Sequenz: Gold > Silber > Kupfer > Nickel.  $Zr_{70}Pd_{15}Pt_{15}$  erwies sich von den untersuchten Gläsern am stabilsten, allerdings kaum besser als  $Zr_{70}Pd_{15}Ni_{15}$ .

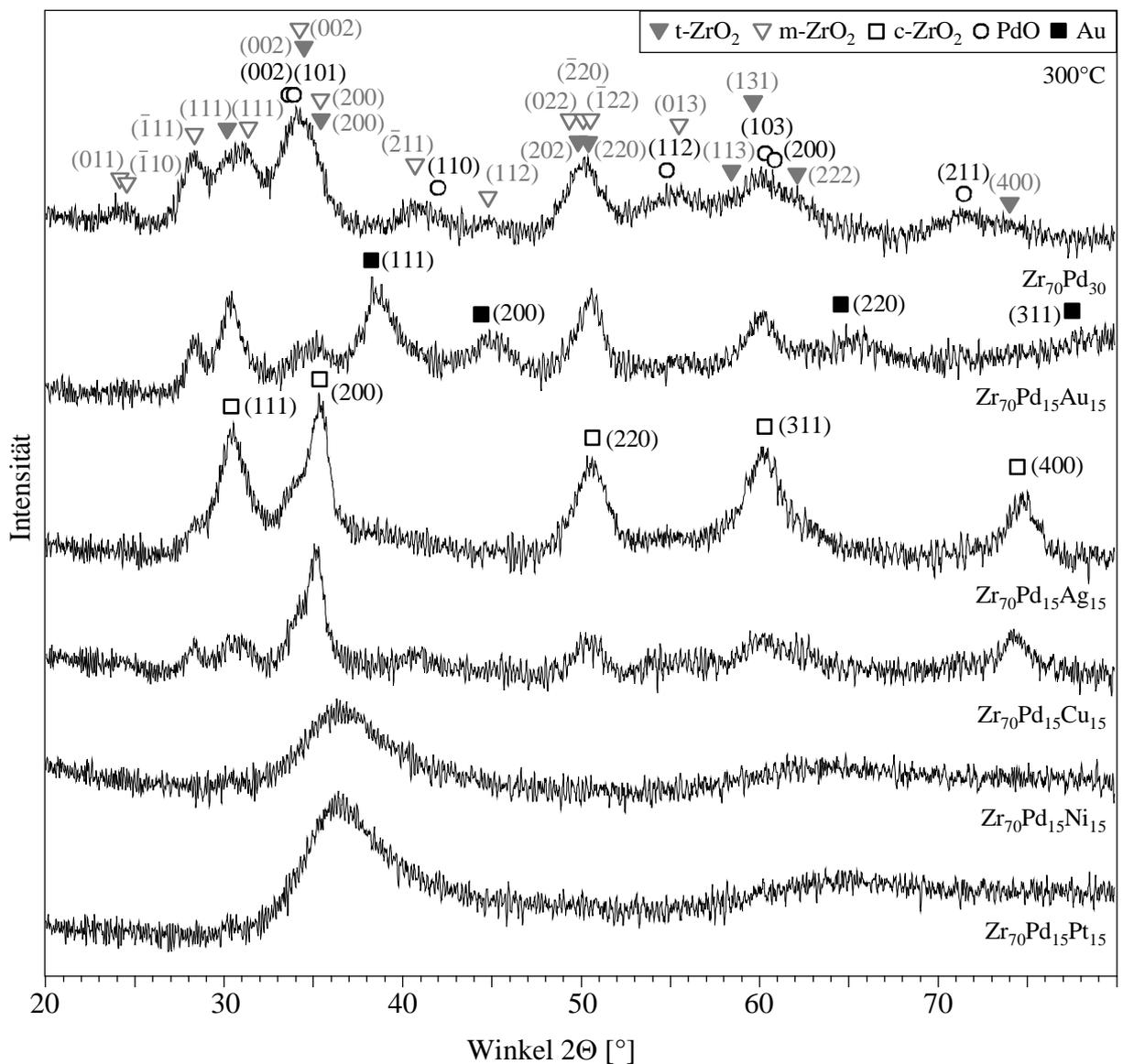
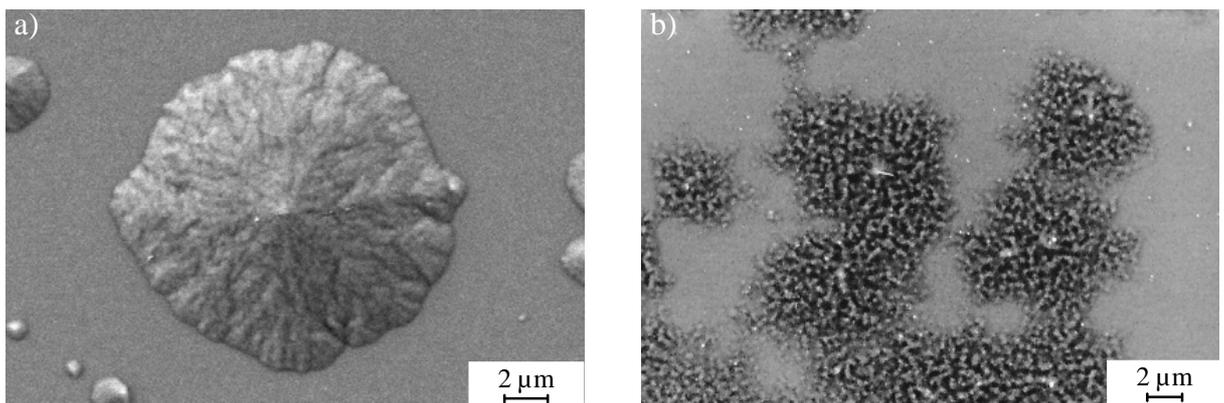


Abb. 51: Röntgenbeugung oxidierter  $Zr_{70}Pd_{30}$  und  $Zr_{70}Pd_{15}X_{15}$ -Gläser (X = Ag, Au, Cu, Ni, Pt) (300°C, 4 h, synthetische Luft)

Abb. 51 zeigt die Röntgenbeugung dieser Gläser nach vierstündiger Oxidation\*. Das Beugungsdiagramm für oxidiertes Zr-Pd lässt sich sehr gut mit monoklinem und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  sowie tetragonalem PdO indizieren. Die Reflexe des auf Zr-Pd-Ag bzw. Zr-Pd-Cu gebildeten Oxids lassen sich jedoch besser unter Annahme eines kubischen  $\text{ZrO}_2$  (mit  $a = 5,10 \text{ \AA}$  bzw.  $a = 5,12 \text{ \AA}$ ) und monoklinem  $\text{ZrO}_2$  beschreiben. Bei  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Ni}_{15}$  und  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Pt}_{15}$  ist aufgrund der geringen Oxidationsgeschwindigkeit und der damit verbundenen geringen Schichtdicke noch keine Aussage über das Oxid möglich.

#### 4.4 Oxidation von amorphem $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Au}_{15}$ und $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Ag}_{15}$

Wie in Kapitel 4.3 erwähnt, oxidieren  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Au}_{15}$  und  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Ag}_{15}$ -Gläser nur wenig langsamer als  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ . Diese Gläser eignen sich daher, um zu verifizieren, ob die bei der Oxidation von  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  gefundenen Charakteristika (z.B. lokaler Angriff der Oberfläche mit Bildung einzelner Oxidhügel, lamellare Mikrostruktur dieser Hügel bzw. Spaltung des Bandes nach vollständiger Oxidation) typisch sind für schnelle Oxidation. Auch auf den freien Oberflächen von  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Au}_{15}$  und  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Ag}_{15}$ -Gläsern beobachtet man im Anfangsstadium der Oxidation einen lokalen Angriff (siehe Abb. 52). Es fällt jedoch auf, dass die auf amorphem Zr-Pd-Au gewachsenen Oxidhügel keine gleichmäßig runde Grundfläche mehr aufweisen. Bei dem auf Zr-Pd-Ag gewachsenen Oxidhügel ist die typische Hügelform einem eher flächigen Wachstum mit einer unregelmäßigen Grundfläche gewichen.

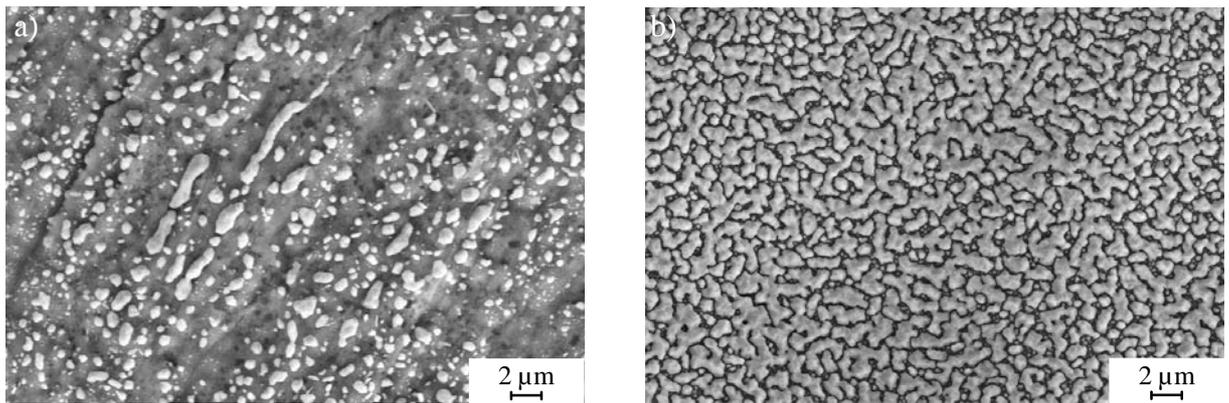


**Abb. 52: Oxidhügel auf der freien Oberfläche (synthetische Luft) (REM):**

**a)  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Au}_{15}$  (300°C, 50 min); b)  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Ag}_{15}$  (180°C, 8 Tage)**

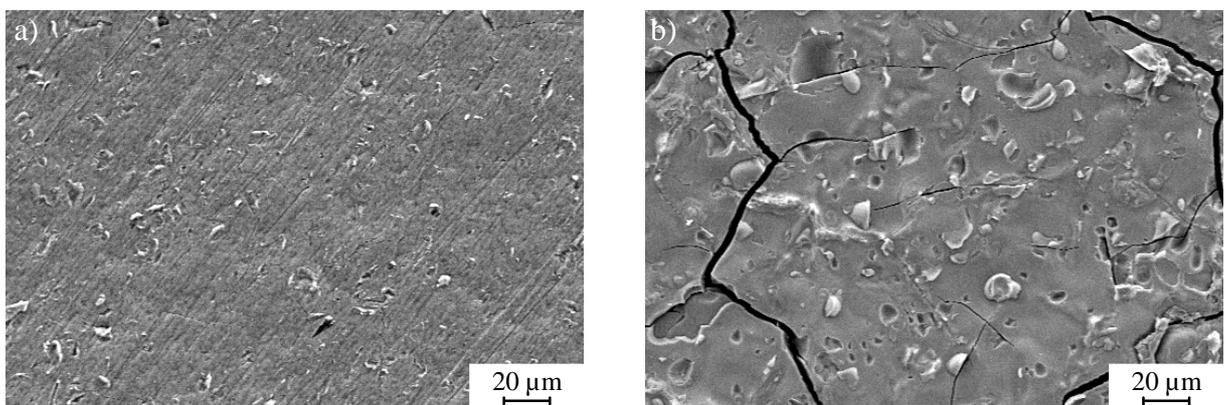
\* Eine Unterscheidung zwischen der tetragonalen und der kubischen Struktur ist sowohl in der Röntgenbeugung als auch in der Elektronenbeugung kaum möglich, da die Gitterkonstanten nahezu gleich sind. Eine hohe Intensität des Röntgenreflexes bei  $74,7^\circ$  wird als Indiz für das Vorliegen der kubischen Phase angesehen.

Sowohl bei  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$  als auch  $Zr_{70}Pd_{15}Ag_{15}$  ist nach vollständiger Oxidation ähnlich wie in  $Zr_{70}Pd_{30}$  eine Spaltung der Bänder zu beobachten. Auf der äußeren Oberfläche, also der ursprünglichen Bandoberfläche (Abb. 53 a), wurden Goldpartikel mit unterschiedlichen Durchmessern zwischen  $\sim 0,1$  und  $1 \mu m$  beobachtet. Die neugeschaffene Oberfläche hingegen weist eine sehr gleichmäßige Belegung mit eher flächigen Goldpartikeln auf (Abb. 53 b) (ähnliche Muster sind z.B. von spinodaler Entmischung bekannt).

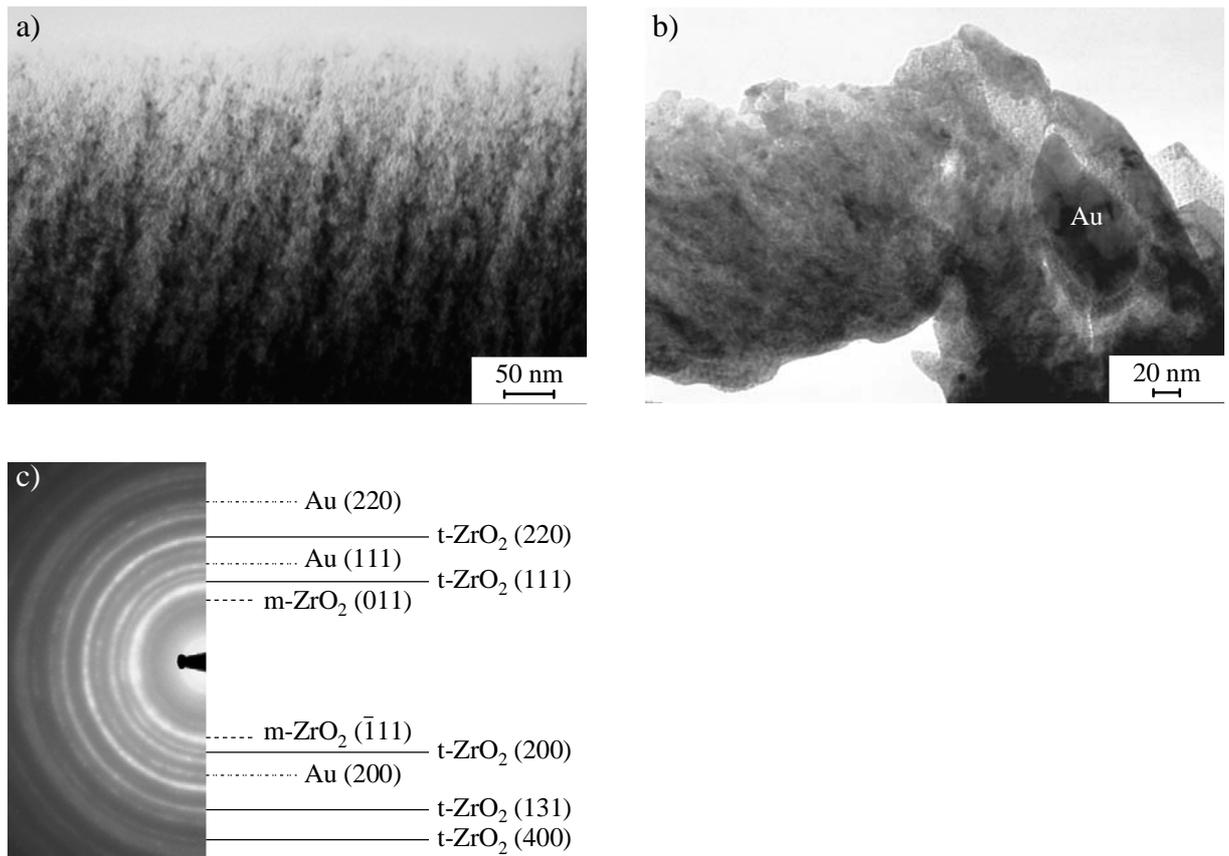


**Abb. 53: Äußere und innere Oberfläche nach Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$  (REM):**  
( $300^{\circ}C$ , 4 h , synthetische Luft)

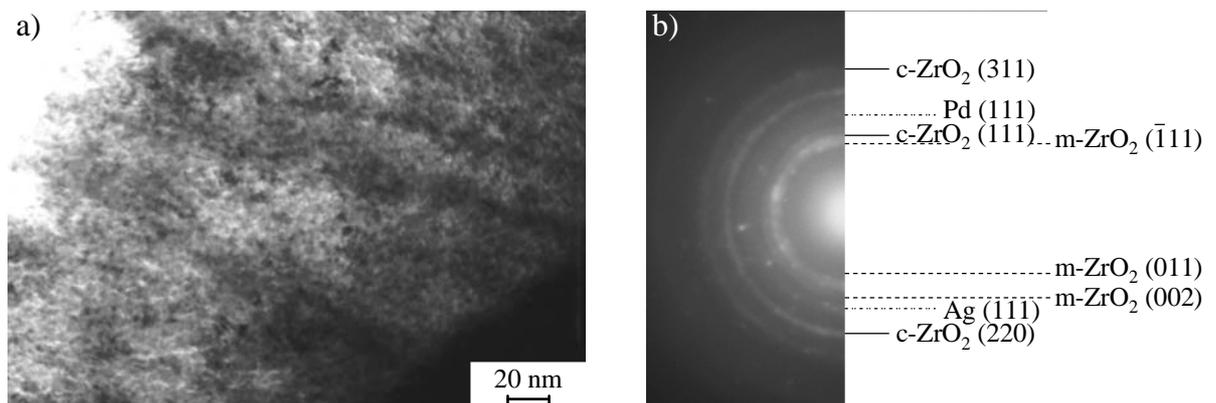
Die Oxidation von  $Zr_{70}Pd_{15}Ag_{15}$  verläuft im Prinzip ähnlich (siehe Abb. 54), allerdings auf einer sehr viel größeren Skala. Die bei  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$  gefundene gleichmäßige Belegung weicht einer Belegung mit Partikeln sehr unterschiedlicher Form und Größe.



**Abb. 54: Äußere und innere Oberfläche von nach Oxidation  $Zr_{70}Pd_{15}Ag_{15}$  (REM):**  
( $300^{\circ}C$ , 4h, synthetische Luft)



**Abb. 55: Oxidation von  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$  ( $360^{\circ}C$ , 20 min, synthetische Luft) (TEM): a), b) Gefügeaufnahme, c) Beugungsaufnahme**



**Abb. 56: Oxidation von  $Zr_{70}Pd_{15}Ag_{15}$  ( $360^{\circ}C$ , 4 h, synthetische Luft) (TEM): a) Gefügeaufnahme, b) Beugungsaufnahme**

Abb. 55 und 56 zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen von typischen Querschliffen der beiden ternären Gläser. Die Oxidhügel, die sich auf  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$  und  $Zr_{70}Pd_{15}Ag_{15}$  bilden, sind trotz unterschiedlicher Oberflächenmorphologie im Inneren ähnlich lamellar

aufgebaut (wie bereits für  $Zr_{70}Pd_{30}$  ausführlich beschrieben). Die Auswertung der Feinbereichsbeugung ergab, dass bei der Oxidation von Zr-Pd-Au monoklines und tetragonales  $ZrO_2$ , auf Zr-Pd-Ag dagegen monoklines und kubisches  $ZrO_2$  gebildet wird. Nanokristallines Gold bzw. Silber liegen jeweils eingebettet in der Oxidschicht vor. Auffällig sind bei dem oxidierten  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$ -Glas die zum Teil mehrere nm großen Gold-Kristalle (Abb. 55 b).

#### 4.5 Oxidation von $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläsern

Zr-Pt-Gläser sind deutlich stabiler gegen Oxidation als amorphe Zr-Pd-Legierungen. Während die Oxidhügel auf  $Zr_{70}Pd_{30}$ -Gläsern lamellar aufgebaut sind, beobachtet man auf  $Zr_{80}Pt_{20}$  die Bildung einer eher gleichmäßigen Oxidschicht. Um nun zu klären, warum Zr-Pd extrem schnell oxidiert bzw. Zr-Pt eine ausgesprochen gute Oxidationsbeständigkeit aufweist, wurde ausgehend von  $Zr_{70}Pd_{30}$  das Palladium teilweise durch Platin ersetzt. Diese Untersuchung sollte auch klären, wie die offensichtlich verschiedenen Oxidationsmechanismen ineinander übergehen. Zu diesem Zweck wurden thermogravimetrische Analysen, Röntgenbeugung, REM sowie TEM an einer Reihe von  $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläsern ( $x = 0; 2,5; 5, 10$  und  $15$ ) durchgeführt.

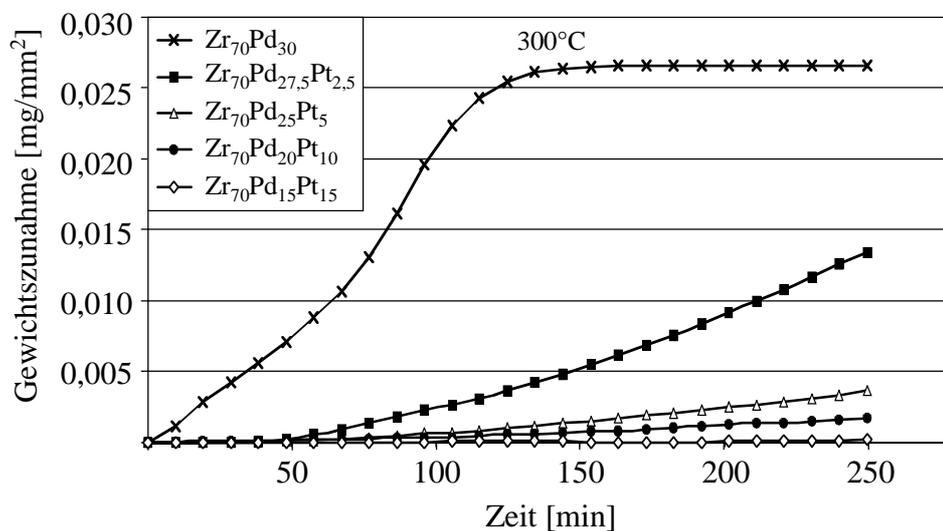
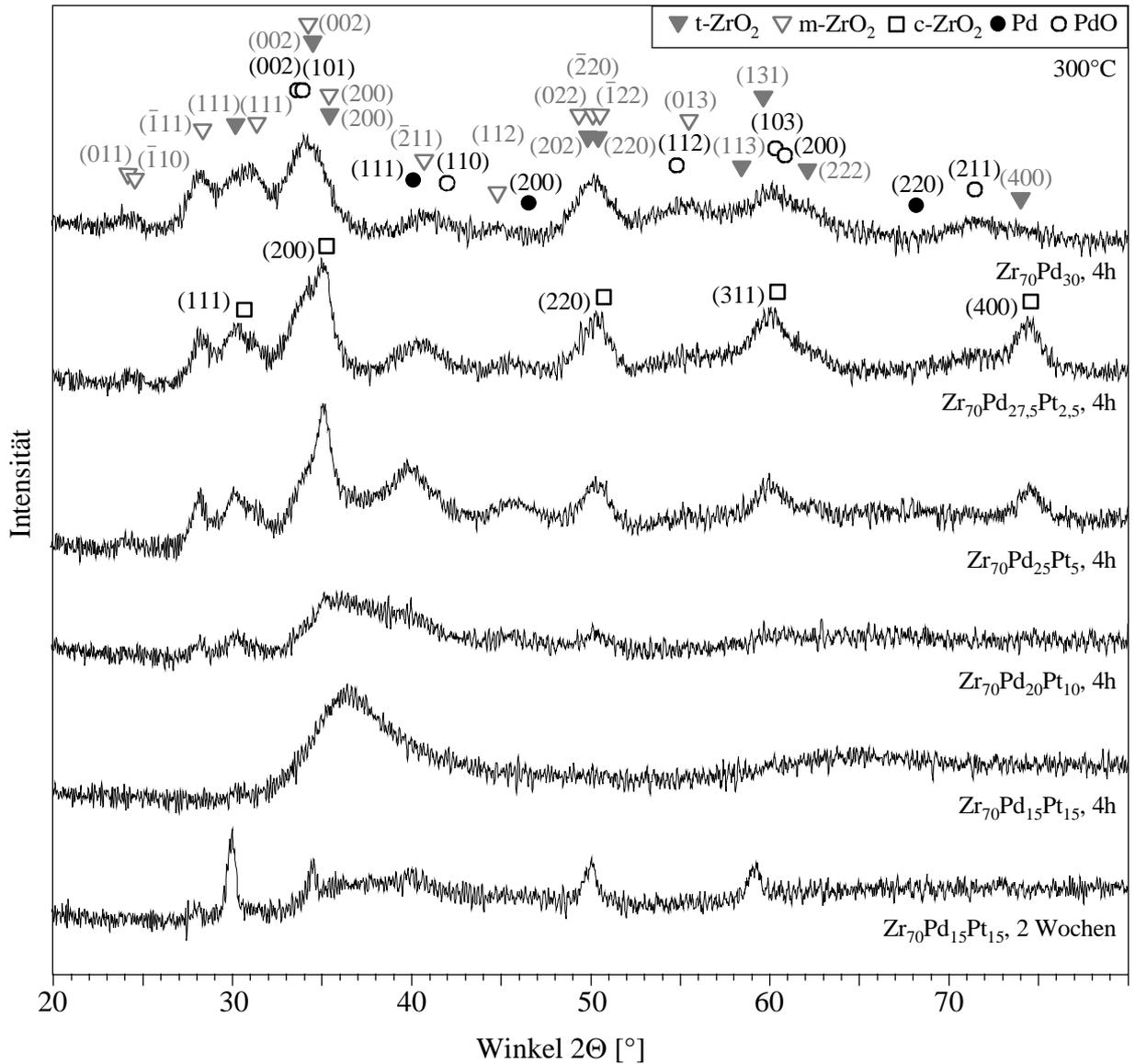


Abb. 57: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation verschiedener  $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläser (300°C, synthetische Luft)

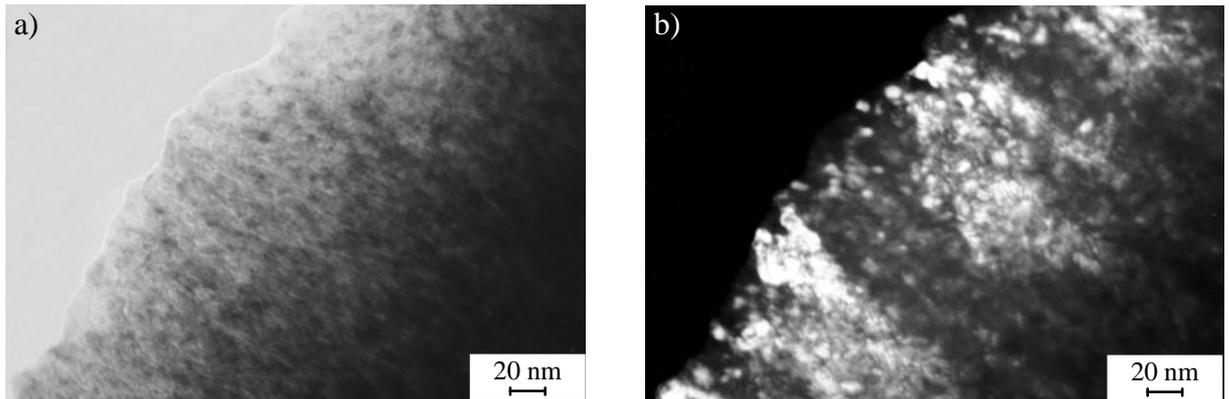
Abb. 57 zeigt die thermogravimetrische Analyse von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$ ,  $Zr_{70}Pd_{27,5}Pt_{2,5}$ ,  $Zr_{70}Pd_{25}Pt_5$ ,  $Zr_{70}Pd_{20}Pt_{10}$  und  $Zr_{70}Pd_{15}Pt_{15}$  bei 300°C nach vierstündiger Oxidation in synthetischer Luft. Man erkennt, dass je höher der Anteil an Platin ist, desto stabiler ist das Glas

gegen Oxidation. Bereits der geringe Gehalt von 2,5 at.% Platin verlangsamt die Oxidationsreaktion extrem.

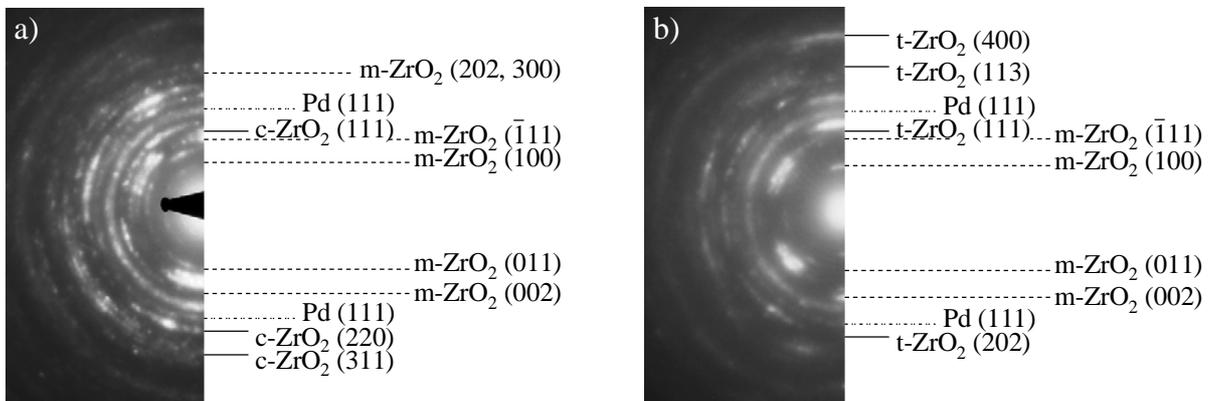
Die Analyse der Röntgenbeugung (Abb. 58) ergab, dass mit Zunahme des Platinanteils der Anteil an tetragonalem bzw. kubischen  $\text{ZrO}_2$  anstieg. Bei  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Pt}_{15}$  konnte nur noch ein sehr geringer Anteil an monoklinem  $\text{ZrO}_2$  detektiert werden.



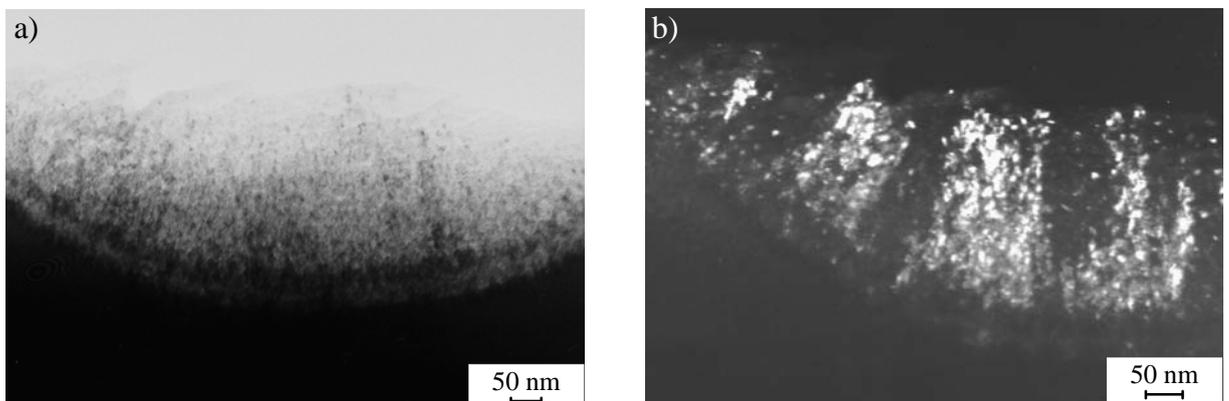
**Abb. 58:** Röntgenbeugung nach einer Oxidation von amorphem  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Pt}_x$  (300°C, 4 h, synthetische Luft, bzw. 300°C, 2 Wochen, Laborluft)



**Abb. 59: Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{25}Pt_5$  ( $300^\circ C$ , 4h, synthetische Luft) (TEM):**  
a) Hellfeld, b) Dunkelfeld

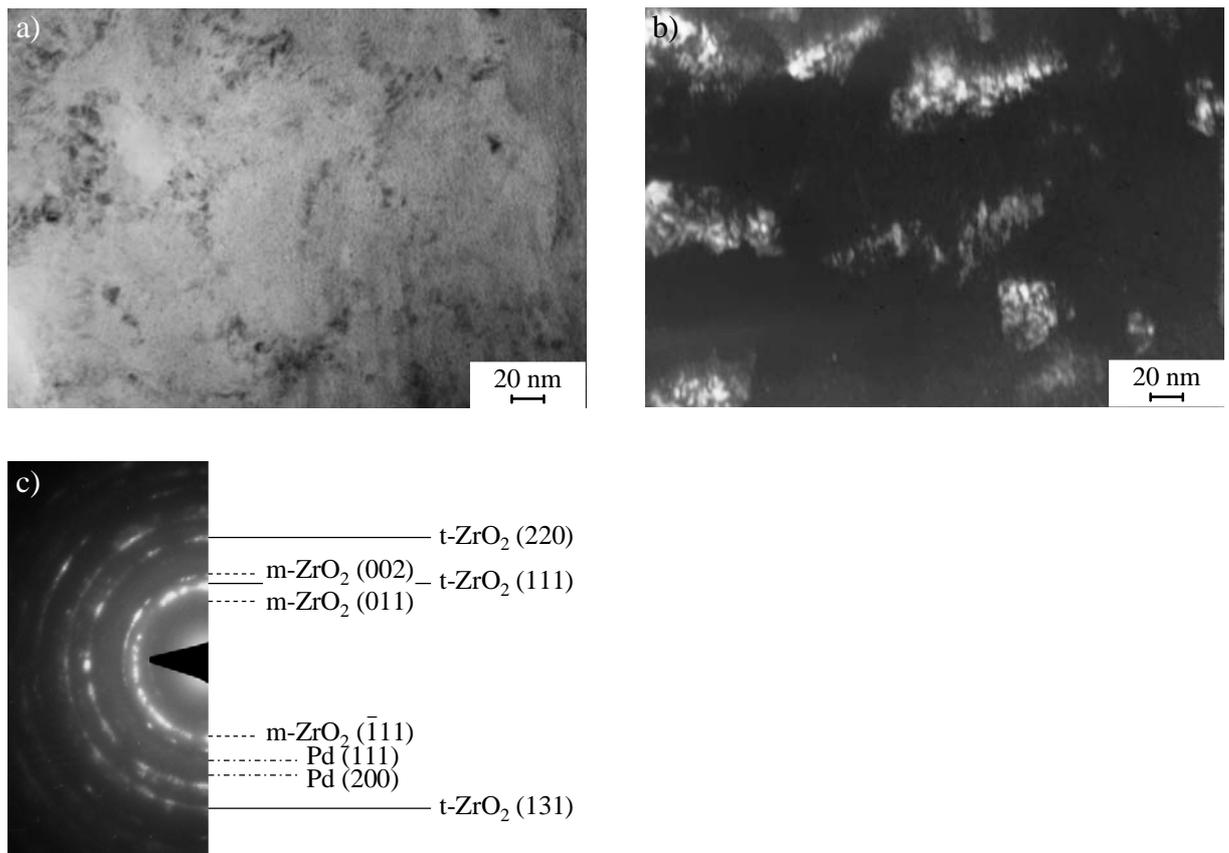


**Abb. 60: Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{25}Pt_5$  und  $Zr_{70}Pd_{20}Pt_{10}$  ( $300^\circ C$ , 4h, synthetische Luft) (TEM):**  
a) Beugung zu Abb. 59, b) Beugung zu Abb. 61



**Abb. 61: Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{20}Pt_{10}$  ( $300^\circ C$ , 4h, synthetische Luft) (TEM):**  
a) Hellfeld, b) Dunkelfeld

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 59-62) zeigen, dass ein höherer Platingehalt auch einen Einfluss auf die Mikrostruktur des gebildeten Oxidhügels hat. Je mehr Platin im Glas vorhanden war, desto breiter wurden die vom tetragonalen  $ZrO_2$  gebildeten Lamellen und desto schmaler die aus monoklinem  $ZrO_2$ . Bei  $Zr_{70}Pd_{15}Pt_{15}$  konnten aufgrund des zu geringen Anteils keine monoklinen  $ZrO_2$ -Lamellen mehr beobachtet werden (Abb. 62); der lamellare Aufbau wird durch eine nahezu globulare Anordnung ersetzt.

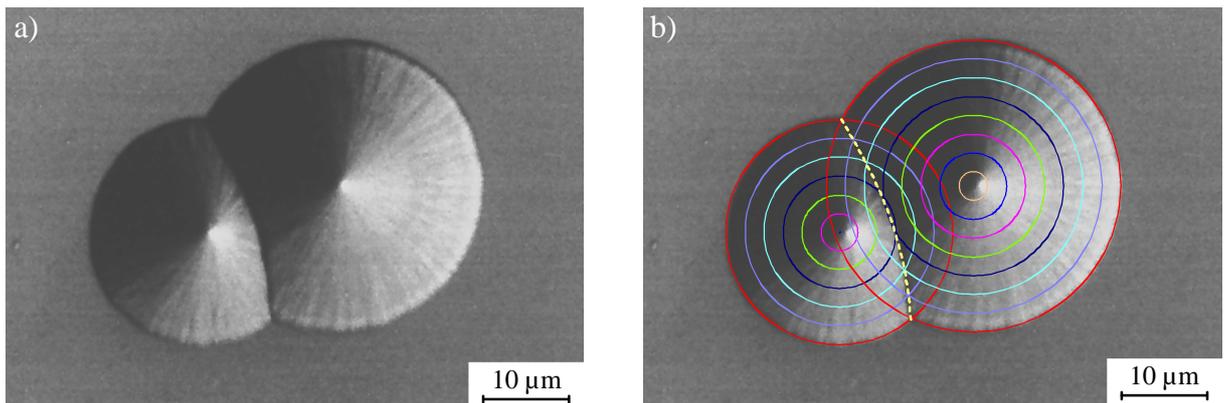


**Abb. 62:** Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Pd_{15}Pt_{15}$  ( $300^{\circ}C$ , 12 Tage, synthetische Luft) (TEM):  
a) Hellfeld, b) Dunkelfeld, c) Beugung

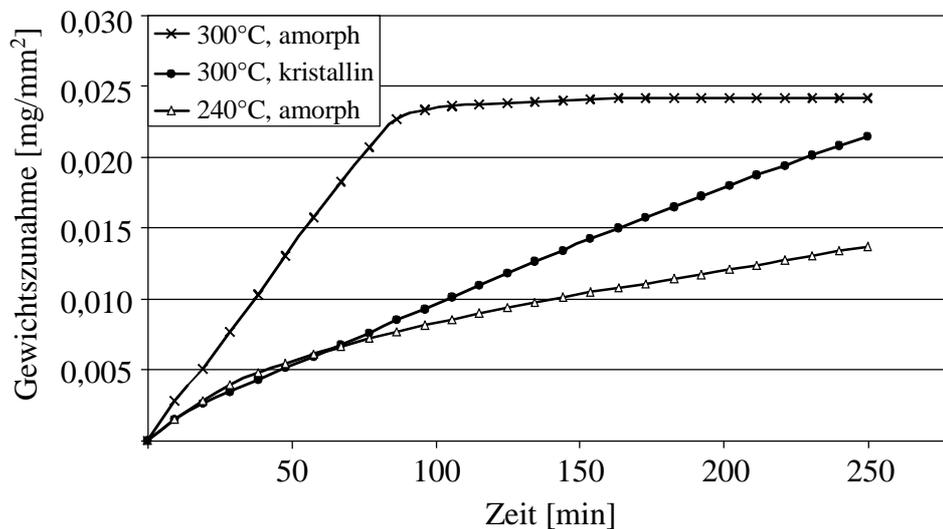
#### 4.6 Oxidation von amorphem $Zr_{70}Au_{30}$

Es hat sich gezeigt, dass von allen untersuchten Gläsern amorphes  $Zr_{70}Au_{30}$  mit Abstand am schnellsten oxidiert; sogar schon bei Raumtemperatur, sodass z.B. bei mikroskopischen Untersuchungen darauf geachtet werden muss, längere Zeiträume oder zusätzliche Erwärmung etwa beim Einbetten (auch beim Kalteinbetten kommt es zu geringfügiger Proben-erwärmung) zu vermeiden. In der Anfangsphase der Reaktion kommt es analog zu  $Zr_{70}Pd_{30}$  zu einem lokalen Angriff der Oberfläche. In Abb. 63 sind Oxidhügel dargestellt, die in vier

Tagen an Laborluft bei Raumtemperatur gewachsen sind. Die Oxidhügel weisen ein gleichmäßig laterales Wachstum auf; beginnend von der Keimstelle, stark abfallend nach außen. Dies führt zu der beobachteten konischen Form. Die Oxidhügel sind jedoch im Vergleich zu  $Zr_{70}Pd_{30}$  oder  $Zr_{70}Pd_{15}Au_{15}$  viel glatter. Die Analyse des Verlaufs der Schnittlinien zwischen den beiden Oxidhügeln in Abb. 63 b deutet darauf hin, dass das laterale Wachstum einem linearen Gesetz folgt.



**Abb. 63: Oxidhügel auf amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$  (Raumtemperatur, 4 Tage, Laborluft):**  
a) REM-Aufsicht, b) Simulation für ein lineares Wachstum



**Abb. 64: Thermogravimetrische Analyse der Oxidation von  $Zr_{70}Au_{30}$  (synthetische Luft)**

Die thermogravimetrische Analyse (Abb. 64) amorpher sowie kristalliner  $Zr_{70}Au_{30}$ -Proben (hergestellt aus amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$ ) bei 300°C in synthetischer Luft bestätigt, dass

kristallines Zr-Au ebenso wie kristallines Zr-Pd beständiger gegen Oxidation ist als amorphe Proben gleicher Zusammensetzung.

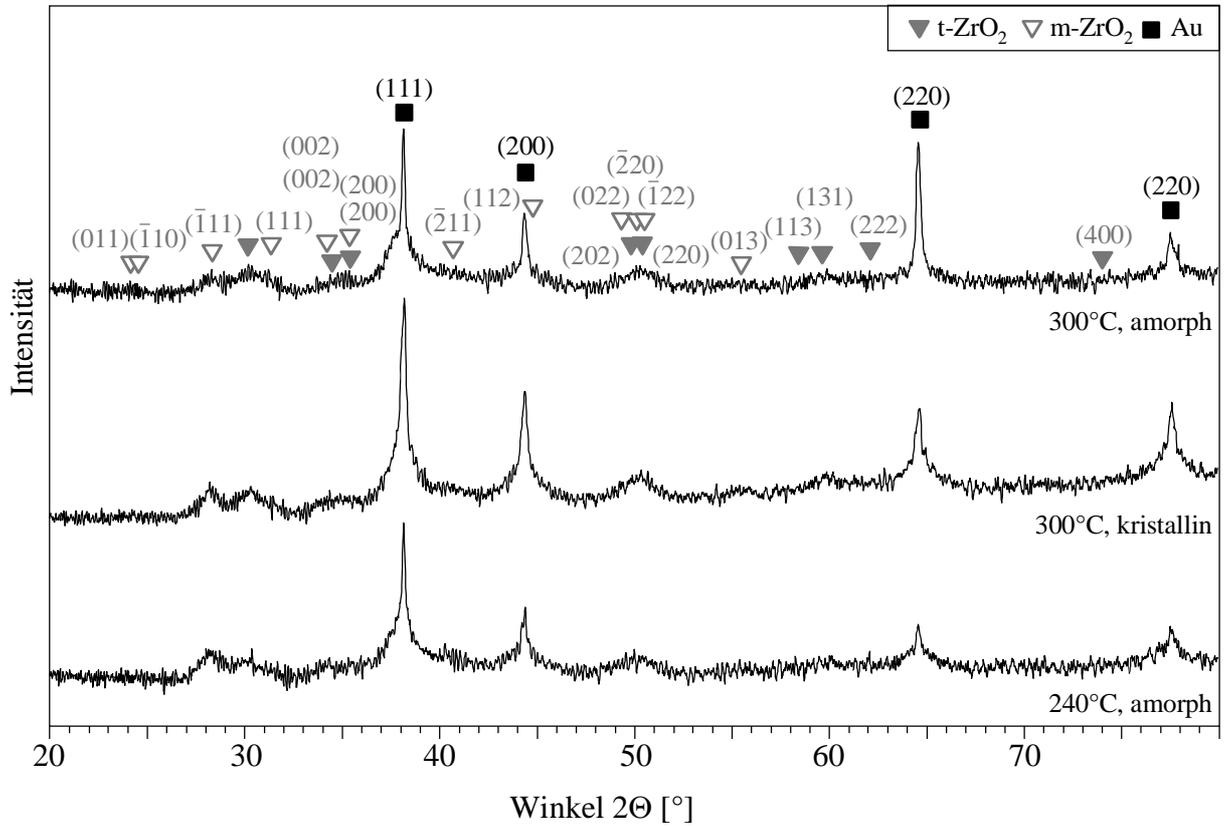


Abb. 65: Röntgenbeugung amorpher und kristalliner  $Zr_{70}Au_{30}$  Proben (4 h, synthetische Luft)

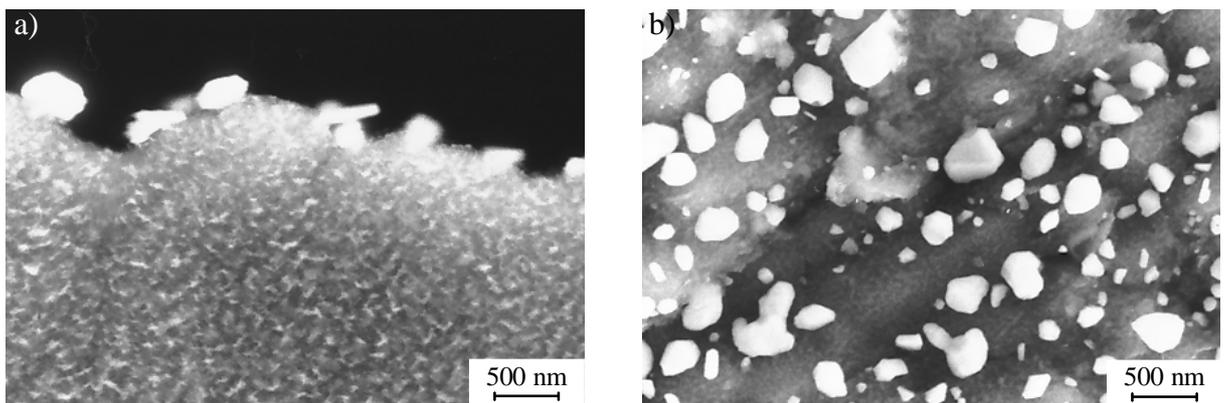
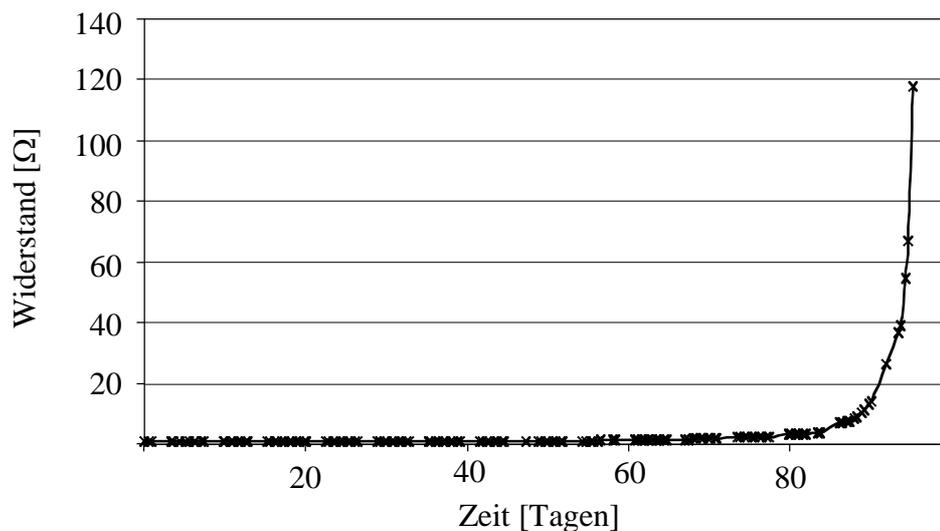


Abb. 66: Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$  (240°C, 4 h, synthetische Luft) (REM):

a) Querschliff, b) Aufsicht

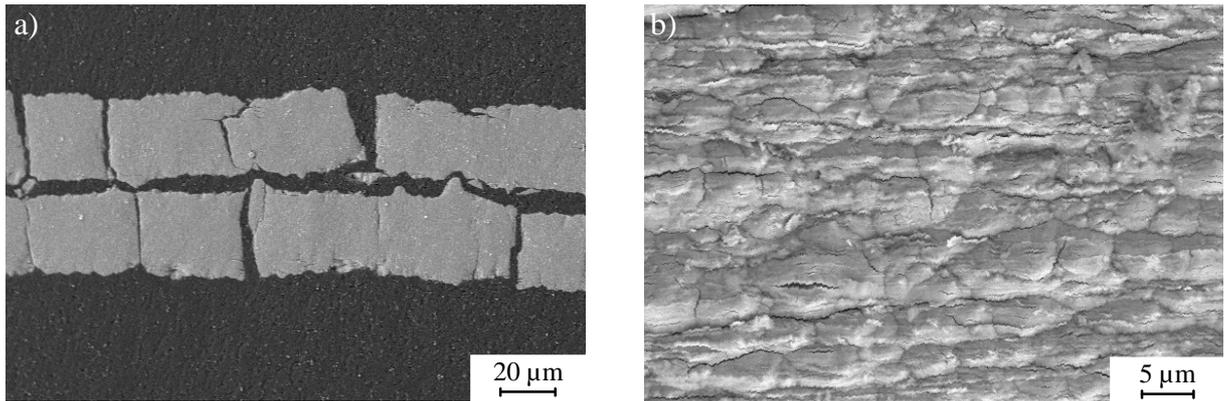
Die Auswertung der Röntgenbeugung (Abb. 65) identifiziert bei allen Proben monoklines und tetragonales  $ZrO_2$  etwa in gleichem Verhältnis sowie kristallines Gold. Abb. 66 a zeigt den Querschliff einer bei  $240^\circ C$  vollständig oxidierten Probe. Das entstandene Oxid ist gleichmäßig von Goldpartikeln durchzogen. Auf der geschliffenen Oberfläche (Abb. 66 a & b) findet man Goldpartikel mit Durchmessern zwischen  $\sim 50$  und  $500$  nm.

Die Oxidationskinetik der  $Zr_{70}Au_{30}$ -Gläser sollte sich auch über eine Messung des elektrischen Widerstandes (Abb. 67) verfolgen lassen. Man beobachtet zunächst einen sehr langsamen Anstieg des Widerstandes; nach ca. 85 Tagen kommt es zu einem exponentiellen Anstieg, nach 105 Tagen dann zum Versagen des Bandes. Der Widerstandsverlauf lässt sich zunächst unter der Annahme eines linearen Zeitgesetzes gut anpassen. Dies entspricht aber nicht unbedingt der Wachstumskinetik einer Oxidschicht, denn sowohl die Dickenzunahme einzelner Oxidhügel, laterales Wachstum und die Bildung neuer Oxidhügel werden zum Widerstandsverlauf beitragen.

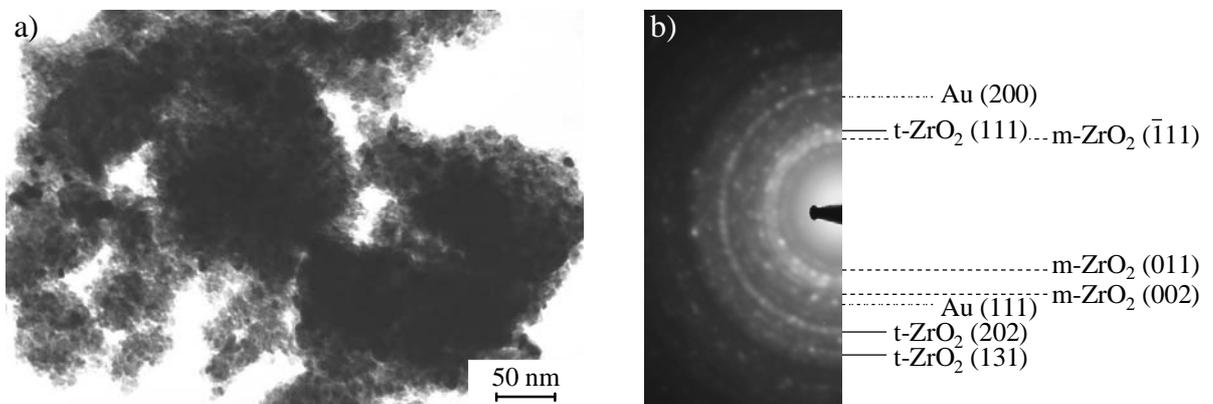


**Abb. 67:** Widerstandsmessung von amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$  bei  $18,9^\circ C (\pm 0,8^\circ C)$

Die rasterelektronenmikroskopische Analyse des Endstadiums (Abb. 68) ermöglicht die Erklärung des extrem schnellen Anstiegs des Widerstandes nach längeren Zeiten. Man erkennt, dass die Oxidation zunehmend zur Bildung von Rissen, später auch zur Spaltung des Bandes und zum Zerbrechen in  $20$ - $100 \mu m$  große Bruchstücke führt. Auf der äußeren Oberfläche erkennt man noch die ursprünglich gebildeten Oxidhügel. Die Auswertung der Röntgenbeugung des  $Zr_{70}Au_{30}$ -Bandes nach der Widerstandsmessung identifiziert Gold sowie



**Abb. 68: Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$  (Raumtemperatur, 105 Tage, Laborluft) (REM):**  
 a) Querschnitt, b) äußere Oberfläche



**Abb. 69: Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$  (Raumtemperatur, 105 Tage, Laborluft)**  
 (TEM-Pulverprobe): a) Hellfeld, b) Beugung

monoklines und tetragonales  $ZrO_2$ , wobei bei Raumtemperatur jedoch ein deutlich höherer Anteil an monokliner Phase festgestellt wurde als bei höheren Temperaturen. Die transmissionselektronenmikroskopische Analyse (Abb. 69) an aufgeschwemmten Pulverpartikeln des zerfallenen Bandes bestätigt dieses Ergebnis.



dadurch gewährleistet ist, dass es während der Analyse der oxidierten Probe zu keiner weiteren Veränderung kommt. Für die Charakterisierung der Oxidation von Zr-Pd-Gläsern ist es hilfreich, das ternäre Zustandsdiagramm Zr-Pd-O zu verwenden; ein derartiges Diagramm liegt jedoch nicht vor. Abb. 70 zeigt ein hypothetisches Diagramm, das allen Informationen aus den binären Phasendiagrammen [44] sowie den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit Rechnung trägt. Die Existenz der  $Zr_6Pd_3O$ -Phase ( $\epsilon$ -Phase, kfz:  $a=12,458 \text{ \AA}$ ) ist ebenfalls bekannt [90]. Der entsprechende Teil des Zustandsdiagramms wurde analog zu dem bereits bekannten Ausschnitt des Zr-Rh-O Diagramms [90] konstruiert. Dies erscheint plausibel, da Zr-Rh ähnliche Phasen wie Zr-Pd bildet.

## 5.1 Oxidationskinetik

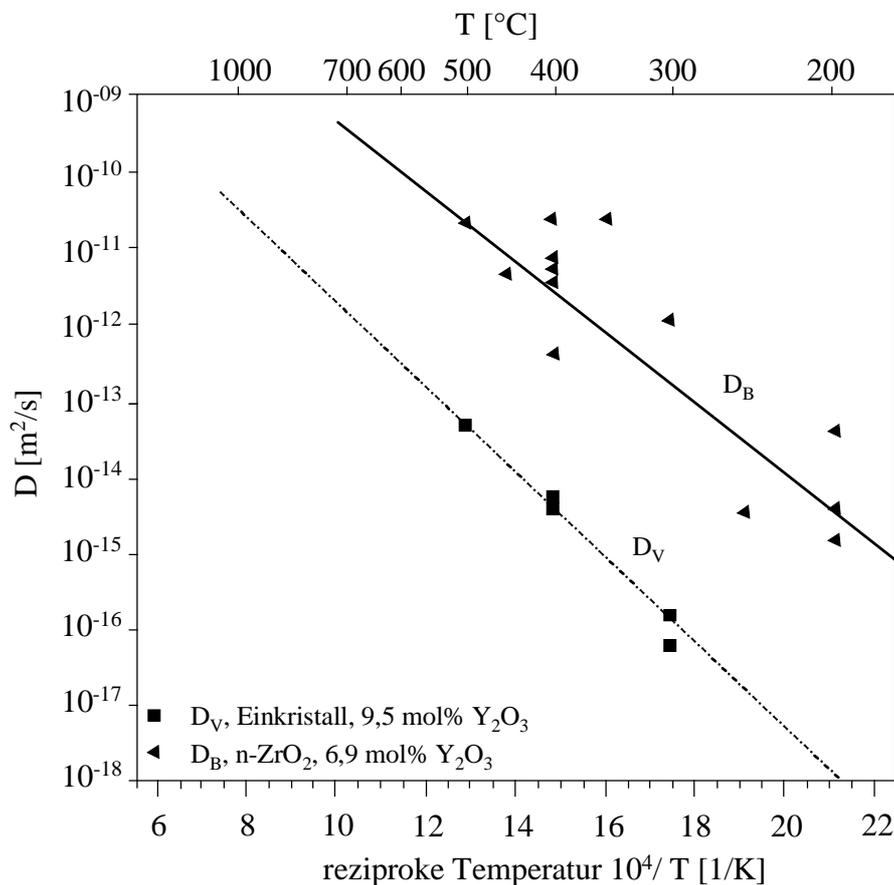
Zr-Pd-Gläser, und in noch höherem Maße Zr-Au-Gläser, zeigen eine bemerkenswert schnelle Oxidation. Die Oxidation von Zr-Basis-Legierungen ist üblicherweise durch die Sauerstoffdiffusion durch die entstehende  $ZrO_2$  Oxidschicht zur Grenzfläche Glas/Oxidschicht kontrolliert. Eine Abschätzung der Geschwindigkeit und somit ein Vergleich mit anderen Materialien ist anhand von Diffusionskoeffizienten für die Sauerstoffdiffusion möglich. Eine Abschätzung der Diffusionskoeffizienten kann mit Hilfe mikroskopischer Aufnahmen aus der Geometrie der Oxidschicht bzw. der Oxidhügel erfolgen. Nimmt man diffusionsgesteuertes Wachstum an, so kann der Diffusionskoeffizient aus der folgenden Beziehung ermittelt werden:

$$\bar{x}^2 = D \cdot t$$

( $\bar{x}$  = Dicke der Oxidschicht,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $t$  = Zeit).

Dies ist eine untere Grenze für den Diffusionskoeffizienten, auch wenn das Wachstum, etwa durch die Reaktion an der Grenzfläche bestimmt, einer anderen Gesetzmäßigkeit folgt. Der in Abb. 22 b gezeigte Oxidhügel, gewachsen auf der freien Oberfläche von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  mit einer Dicke von  $\sim 5,2 \mu\text{m}$ , wurde nach 10-minütiger Oxidationsbehandlung bei  $360^\circ\text{C}$  gefunden. Daraus ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von  $D \sim 4,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Da dieser Oxidhügel ( $\varnothing$ :  $6,8 \mu\text{m}$ ) jedoch wesentlich kleiner ist als der in Abb. 22a dargestellte und im selben Zeitraum gewachsene Hügel ( $\varnothing$ :  $17,5 \mu\text{m}$ ), muss wohl davon ausgegangen werden, dass dieser erheblich später gebildet wurde. Die wahre Wachstumszeit ist daher entsprechend kürzer. Der daraus resultierende Diffusionskoeffizient dürfte bei etwa  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  liegen. Für

geschliffene Bänder (siehe Abb. 27) ergibt sich bei 300°C ein Diffusionskoeffizient von  $\sim 4,9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , bei 240°C (siehe Abb. 30b) erhält man einen Wert von  $\sim 3,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . Führt man diese Berechnungen analog für  $\text{Zr}_{70}\text{Au}_{30}$  (siehe Abb. 68) durch, kann für die Oxidation bei Raumtemperatur ein Diffusionskoeffizient von  $9,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  abgeschätzt werden. Vergleicht man diese Daten mit den Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in nanokristallinem  $\text{ZrO}_2$  (Abb. 11), zeigt sich, dass die ermittelten Werte für die auf Zr-Pd- und Zr-Au-Gläsern entstehenden Oxidschichten um mehrere Zehnerpotenzen größer sind; ein Vergleich mit den Werten für hochdotiertes nanokristallines  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2 \cdot 6,9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ ) (siehe Abb. 71) ergibt durchaus vergleichbare Werte für den Diffusionskoeffizienten in Oxidschichten auf  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ , aber immer noch deutlich kleinere Werte verglichen mit denen in Oxidschichten auf  $\text{Zr}_{70}\text{Au}_{30}$ .



**Abb. 71: Sauerstoffdiffusion in hochdotiertem nanokristallinen  $\text{ZrO}_2$  [91]**

Die mikroskopische Analyse der Oxidschicht auf amorphem  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  ergab nanokristallines monoklines und tetragonales (bzw. kubisches)  $\text{ZrO}_2$ ; es konnten jedoch keine Angaben über den Gehalt an Palladium bzw. dessen Verteilung im  $\text{ZrO}_2$  gemacht werden. Die schnelle

Sauerstoffdiffusion könnte Folge eines Einbaus von Palladium auf Zirkonium-Plätze im  $\text{ZrO}_2$  und einer damit verbundenen erhöhten Konzentration struktureller Sauerstoffleerstellen sein (4-wertiges Zr wird gegen 2-wertiges Pd ausgetauscht). Für Zr-Pt und Zr-Ni wurde eine erheblich langsamere Oxidation beobachtet; demnach sollte auch die Sauerstoffdiffusion langsamer sein. Platin ist in der Regel 4-wertig; ein Einbau in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter würde die Leerstellenkonzentration kaum erhöhen und somit auch die Diffusionsgeschwindigkeit nicht sonderlich beeinflussen. Dies gilt aber nicht für das 2-wertige Nickel. In diesem Fall sollte die Sauerstoffleerstellenkonzentration und damit auch die Diffusion erhöht und die Oxidation beschleunigt sein. Dies ist allerdings nicht der Fall. Die langsamere Oxidation könnte in einem solchen Modell nur auf eine deutlich geringere Löslichkeit dieses Metalls im  $\text{ZrO}_2$  zurückzuführen sein.

Andererseits wurde beobachtet, dass die schnelle Oxidation mit der Bildung einer lamellaren Anordnung von monoklinem und tetragonalem (bzw. kubischem)  $\text{ZrO}_2$  verbunden ist. Entlang dieser auf die Reaktionsfront ausgerichteten Phasengrenzflächen könnte der Sauerstofftransport besonders schnell erfolgen. Dass Oxidgrenzflächen besonders günstige Diffusionspfade sind und dadurch eine bemerkenswert schnelle Oxidation ermöglicht, ist seit langem aus einem früher oft gezeigten Demonstrationsversuch zur Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bekannt [92, 93]. Bereits bei Raumtemperatur werden auf hochreinem Aluminium bei der Berührung mit Quecksilber spontan und mit hoher Geschwindigkeit mehrere Zentimeter lange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasern gebildet [93].

Um letztendlich zu klären, wie der schnelle Sauerstofftransport durch die Oxidschicht erfolgt, sind zumindest Informationen über die Löslichkeit der Metalle in  $\text{ZrO}_2$  sowie eine genaue mikroskopische Analyse der Grenzfläche zwischen den  $\text{ZrO}_2$ -Lamellen erforderlich.

## 5.2 Modell der Oxidation schnell oxidierender Zr-Basis-Gläser

In theoretischen Ansätzen zur Beschreibung von Oxidationsvorgängen werden planare Oxidationsfronten angenommen; Keimbildungsvorgänge werden dabei in der Regel nicht berücksichtigt. Für die Oxidation von amorphem  $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$  wurde von Sun et al. [82] in einem frühen Stadium eine Anreicherung von Ni unterhalb der sich bildenden Oxidschicht beobachtet. Eine solche Anreicherung wurde auch von Faupel et al. [84] für amorphes  $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$  beschrieben. Triwikantoro [83] hat bei seinen Untersuchungen späterer Oxidationsstadien in  $\text{Zr}_{69,5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7,5}$ ,  $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{19}\text{Ti}_{17}$  und einigen anderen Zr-Basis-Gläsern dies nicht bestätigen können. Die dicken Oxidschichten enthielten alle

Metalle - eingebaut im Oxid oder als zusätzliche Mischkristalle - in gleichem Verhältnis wie im Glas. Im Verlauf seiner Untersuchungen hat Triwikantoro ein Modell vorgeschlagen (Abb. 72), das beide Beobachtungen berücksichtigt. Demnach werden zunächst einzelne globulare  $ZrO_2$ -Kristalle auf oder in der Nähe der Grenzfläche Oxid/metallisches Glas gebildet. Bei fortschreitender Oxidation wachsen diese Kristalle und gleichzeitig reichern sich Kupfer und Nickel lokal im umgebenden Glas an. Dies entspricht durchaus den oben erwähnten Beobachtungen anderer Gruppen. Ist eine hinreichend hohe Metallübersättigung erreicht, kommt es zwischen den Oxidpartikeln zur Nanokristallisation von (Cu, Ni)-Mischkristallen. So wird in der entstehenden Oxidschicht der Legierungsgehalt aufrecht erhalten.

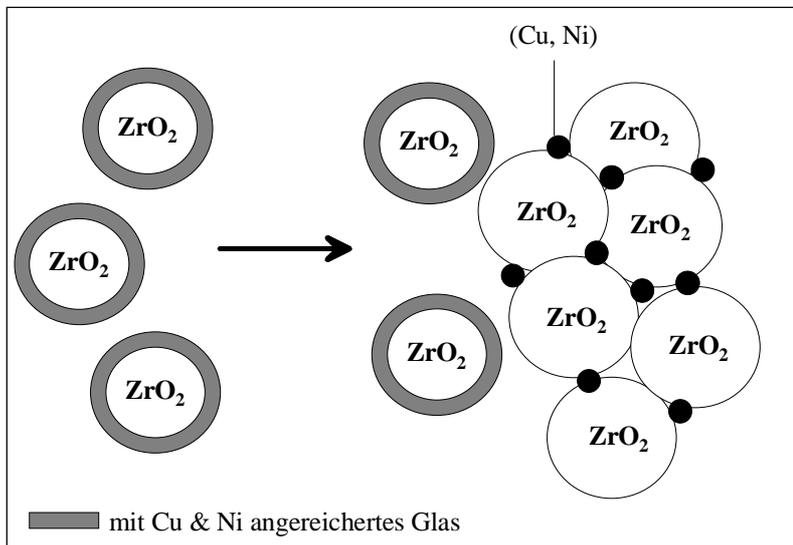


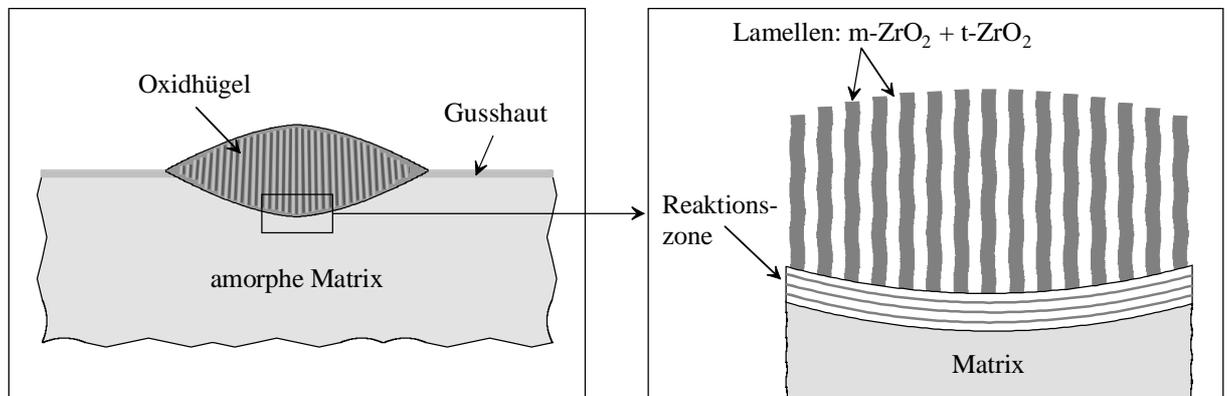
Abb. 72: Triwikantoro-Modell der Oxidation von  $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$  und  $Zr_{48}Cu_{16}Ni_{19}Ti_{17}$ -Gläsern [83]

Vergleicht man das im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Oxidationsverhalten schnell oxidierender Zr-Basis-Gläser mit den vorhandenen Modellen, stellt man fest, dass diese die auftretenden Phänomene nicht beschreiben können. Die gewonnenen Ergebnisse müssen daher in einem entsprechenden neuen Modell berücksichtigt werden. Folgende Punkte scheinen charakteristisch für die Oxidation der untersuchten schnell oxidierenden Gläser zu sein und werden im Folgenden am Beispiel von  $Zr_{70}Pd_{30}$  dargestellt:

- Die Oxidation erfolgt nicht als gleichmäßig flächiger Angriff, vielmehr wird lokal die Keimbildung von Oxidhügeln beobachtet; dieser Angriff erfolgt primär an Stellen, an denen die schützende Gusschicht Defekte aufweist.

- Die Oxidhügel sind weitgehend lamellar aufgebaut, und zwar aus monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$ ; die Lamellen verlaufen senkrecht zur Reaktionsfront. Ein ähnlicher Aufbau einer Reaktionszone wird bei der Oxidation von Zircaloy-4 [94] beobachtet. Die Autoren berichten über die Bildung einer  $ZrO_2$ -Oxidschicht, die sie mit „phase gradient“ bezeichnen. Darunter wird eine Variation der beiden Oxidphasen über der Dicke der Reaktionszone verstanden und angenommen, dass das tetragonale  $ZrO_2$  durch Spannungsfelder stabilisiert wird.
- Der unterschiedliche Kontrast deutet auf einen unterschiedlichen Palladium-Gehalt in monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$  hin.
- Palladium wird, soweit es nicht im  $ZrO_2$  gelöst vorliegt, in Form von Nanokristallen in das Oxid eingebaut; später oxidieren diese Kristalle ebenfalls.
- Zwischen amorpher Matrix und dem lamellaren Gefüge existiert eine mehrlagige Reaktionsfront mit komplexem Aufbau; man findet beide Modifikationen von  $ZrO_2$ , ohne dass jedoch eine eindeutige Lokalisierung gelingt.

Abb. 73 zeigt die schematische Darstellung eines entsprechend aufgebauten Oxidhügels.



**Abb. 73:** Schematische Darstellung der Oxidation schnell oxidierender Zr-Basis-Gläser

Ein auf den ersten Blick ähnlicher mikrostruktureller Aufbau ist von der Oxidation von kristallinem NiAl bekannt [95, 96]. Auch dieser Oxidationsvorgang wurde als sehr schnell eingestuft. In der Anfangsphase beobachteten die Autoren das Wachstum von „doppelten Kegeln“. Die Keimbildung erfolgte an Stellen, an denen die  $Al_2O_3$  Schutzschicht lokal aufgrund von Verunreinigungen und einer damit verbundener Al-Verarmung nicht gebildet werden konnte. Die Verarmung muss so stark sein, dass die Bildung von elementarem Nickel

ermöglicht wird. Nickel hat eine relativ hohe Sauerstofflöslichkeit, sodass der Sauerstoff in die Metallphase eindringen kann, und durch innere Oxidation  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet wird. Die dadurch gebildeten „Doppel-Kegel“ weisen eine lamellare Mikrostruktur aus Nickel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf. Unterhalb des lamellaren Gefüges wurde ein Saum aus  $\text{Al}_3\text{Ni}$  detektiert (Abb. 74). Die Grenzfläche  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sorgt für schnelles Eindiffundieren von Sauerstoff in den „Doppel-Kegel“. Der Aufbau erscheint ähnlich, jedoch kommt es bei der Oxidation von amorphem  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  nicht zur Ausbildung einer Metall/Oxidgrenzfläche. Des weiteren handelt es sich in der Reaktionszone nicht wie bei  $\text{NiAl}$  um eine an einer Komponente verarmte kristalline Phase.

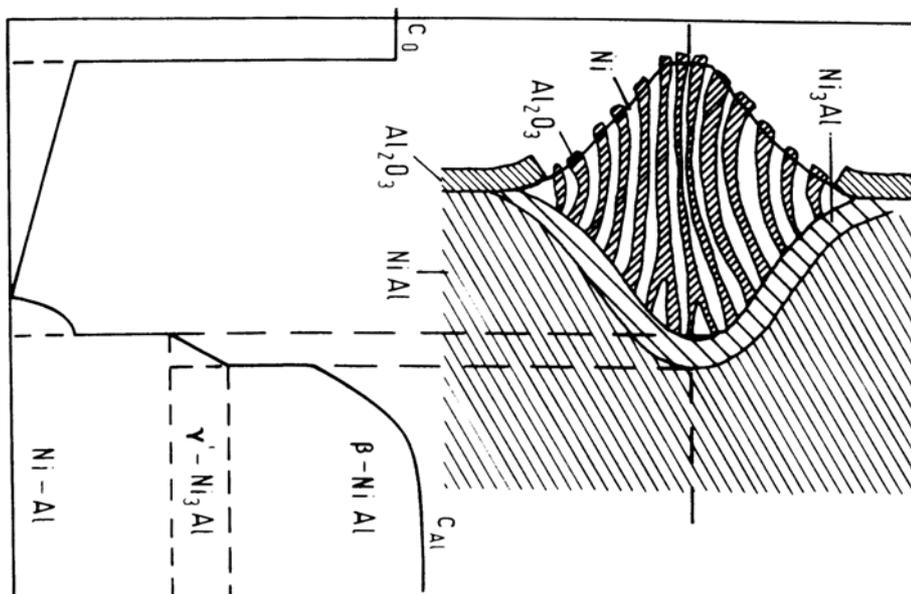


Abb. 74: Schematische Darstellung des „Doppel-Kegel“-Wachstums bei der Oxidation von  $\text{NiAl}$  [96]

### 5.3 Spaltung der Bänder

Die vollständige Oxidation von schnell oxidierenden Gläsern wie z.B.  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ ,  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Au}_{15}$ ,  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Ag}_{15}$  (bei  $300^\circ\text{C}$ ) sowie von  $\text{Zr}_{70}\text{Au}_{30}$  (bei RT) führt an den Stellen, an denen die Reaktionsfronten zusammentreffen, zunächst zu einer Bildung von Löchern und anschließend zur Spaltung der Bänder. In Abb. 27 erkennt man, dass diese Löcher an Stellen entstehen, an denen die Oxidation schon vollständig abgelaufen ist, wohingegen an anderen Stellen, an denen noch Matrix vorhanden ist, die beiden Bandhälften noch miteinander verbunden bleiben. Da die Oxidation mit einer Volumenzunahme einhergeht, deutet die Spaltung der Bänder daraufhin, dass es zu einer Ansammlung von Leerstellen ähnlich der Lochbildung

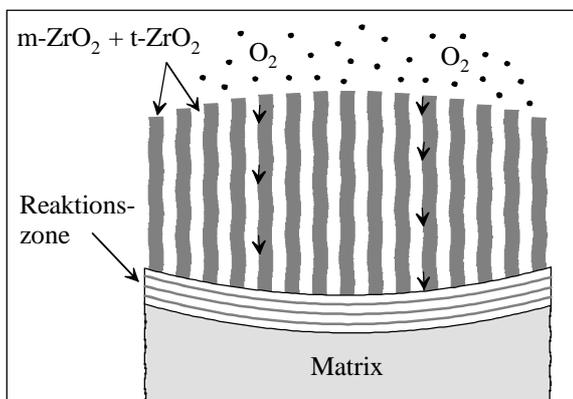
beim Kirkendall-Effekt gekommen ist. Eigentlich ist bei den niedrigen Temperaturen, insbesondere bei der Oxidation von amorphem  $Zr_{70}Au_{30}$ , keine Diffusion von Au oder Zr zu erwarten. Die Diffusionskoeffizienten bei  $300^{\circ}C$  für die Diffusion in amorphem  $Zr_{50}Ni_{50}$  liegen z.B. für Nickel bei  $318 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ , für Kupfer bei  $29,8 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$  und für Gold bei  $0,044 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$  [97]. Für die Diffusion von Zirkonium in amorphem  $Zr_{76}Fe_{24}$  ist bei  $300^{\circ}C$  ein Diffusionskoeffizient von  $\sim 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  ermittelt worden [98]. Vermutlich kommt es aber auf Grund der durch den Oxidationsprozess entstandenen Spannungen zur Diffusion von Gold weit in das Glas hinein, kompensiert durch einen entsprechenden Leerstellenfluss. Abb. 53 b zeigt die innere Oberfläche eines gespaltenen  $Zr_{70}Au_{30}$ -Bandes, wo man deutlich den hohen Anteil an Goldpartikeln (helle Flächen) erkennen kann.

#### 5.4 Einfluss von Platin auf die Oxidation von $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläsern

Ziel dieser Arbeit ist es auch, die wesentlichen Unterschiede im Oxidationsverhalten verschiedener Zr-Basis-Gläser zu ermitteln und den/die jeweils verantwortlichen Mechanismus/Mechanismen der Oxidationsreaktion aufzudecken. Besonders geeignet schien in diesem Fall eine Untersuchung von Zr-Pd-Pt-Gläsern, da Palladium und Platin in vielen Parametern wie etwa dem Atomradius oder dem Redoxpotential sehr ähnlich sind, sich das Oxidationsverhalten der entsprechenden binären Gläser jedoch grundlegend unterscheidet. Während Zr-Pd-Gläser entsprechend dem vorgeschlagenen Modell schnell oxidierender Zr-Basis-Gläser oxidieren, erfolgt die Oxidation von Zr-Pt-Gläsern relativ langsam entsprechend dem Triwikantoro-Modell.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass schon geringe Mengen Platin (2,5 at.% anstelle von Palladium) die Oxidationsgeschwindigkeit deutlich senken; je mehr Platin das Glas enthält, desto langsamer wird auch die Kinetik. Aus der Analyse der Röntgenbeugung (Abb. 58) der oxidierten Proben ergab sich, dass mit steigendem Platin-Gehalt der Anteil an tetragonalem gegenüber dem monoklinen  $ZrO_2$  zunimmt. Die Röntgenbeugung des oxidierten  $Zr_{70}Pd_{15}Pt_{15}$ -Glases zeigte nur noch einen sehr geringen Anteil monoklinen Zirkoniumdioxids. Zulegieren von Platin führte auch zu einer Veränderung des Gefüges der Oxidschicht. Während die Oxidschicht auf  $Zr_{70}Pd_{30}$  aus gleichmäßig großen Lamellen, abwechselnd monoklines und tetragonales  $ZrO_2$ , mit einer Breite von etwa 20-30  $\mu\text{m}$  besteht, nimmt mit steigendem Platin-Gehalt die Breite der tetragonalen Oxid-Lamellen zu und insgesamt wird eine Vergrößerung des Gefüges beobachtet. Die sich auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{25}Pt_5$  bildenden tetragonalen Lamellen haben eine Breite von 60-80  $\mu\text{m}$ , die

monoklinen Lamellen eine Breite von etwa 30-50  $\mu\text{m}$ . Auf  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}$  bilden sich bereits 100-150  $\mu\text{m}$  breite tetragonale Oxid-Lamellen und ca. 50-90  $\mu\text{m}$  breite monokline. In der Oxidschicht auf amorphem  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Pt}_{15}$ -Glases fehlt der lamellare Aufbau ganz. Es wird angenommen, dass der Sauerstofftransport entlang der Lamellen erfolgt (siehe Abb. 75). Das bedeutet, dass je weniger Grenzflächen aufgrund der Vergrößerung des Gefüges für den Transport zur Verfügung stehen, desto langsamer ist die Oxidationskinetik. Da tetragonales  $\text{ZrO}_2$  eine um etwa 4,7% geringere Dichte besitzt, könnte auch mit einer schnelleren Diffusion im Volumen zu rechnen sein.



**Abb.75:** Schematische Darstellung des angenommenen Sauerstofftransports entlang der Lamellen

Abb. 76 zeigt ein hypothetisches Phasendiagramm für  $\text{ZrO}_2\text{-(Pd,Pt)O}$ . Im thermodynamischen Gleichgewicht wird bei einer Oxidationstemperatur von 360°C oder weniger nur noch monoklines  $\text{ZrO}_2$  neben  $\text{PdO}$  vorliegen (siehe Abb. 70); tetragonales  $\text{ZrO}_2$  wird zwar durch viele Oxide wie z.B.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CaO}$  und vermutlich auch durch  $\text{PdO}$  stabilisiert, aber wahrscheinlich nicht bis auf die relativ niedrigen Oxidationstemperaturen. In das hypothetische Diagramm in Abb. 76 sind gestrichelt Löslichkeitslinien für eine metastabile Ausweitung des Existenzbereiches der tetragonalen Phase zu tieferen Temperaturen eingetragen. Ein solches metastabiles Gleichgewicht könnte sich z.B. für eine Legierung mit der Konzentration  $c_1$  einstellen, wenn die Keimbildung für die zweite Gleichgewichtsphase schwierig ist. Die Bildung des beobachteten Gefüges der entstehenden Oxidhügel auf  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  könnte wie folgt ablaufen: Man kann annehmen, dass sich in der Reaktionszone zunächst tetragonales  $\text{ZrO}_2$  bildet. Dieses tetragonale  $\text{ZrO}_2$  ist bei der Oxidationstemperatur  $T_{\text{Ox}}$  nicht stabil und könnte entsprechend dem metastabilen Zustandsdiagramm (im roten Diagramm) in ein lamellares Gefüge aus monoklinem und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  entmischen. Eine solche sequentielle Reaktion beginnend mit der Bildung des tetragonalen Hochtemperaturoxids

entspricht der Oswald'schen Stufenregel, die z.B. bei Kristallisationsvorgängen metallischer Gläser oft beobachtet wird. Der anschließende Zerfall des stark übersättigten tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  in ein lamellares Gefüge aus monoklinem und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  kann als diskontinuierliche Ausscheidung betrachtet werden.

Der unterschiedliche Einfluss von Palladium und Platin auf die Oxidationskinetik könnte möglicherweise aus einer unterschiedlichen Löslichkeit der beiden Elemente im  $\text{ZrO}_2$  resultieren. Geht man davon aus, dass Platin eine geringere Löslichkeit sowohl im monoklinen, als auch im tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  besitzt, dann führt die Entmischung entsprechend Abb. 76 (blaues Diagramm) zu einem höheren Anteil an tetragonaler Phase.

Genauere Einzelheiten eines solchen Reaktionsablaufs ließen sich vielleicht durch Hochauflösungs-TEM bzw. analytische TEM mit sehr hoher Auflösung verifizieren.

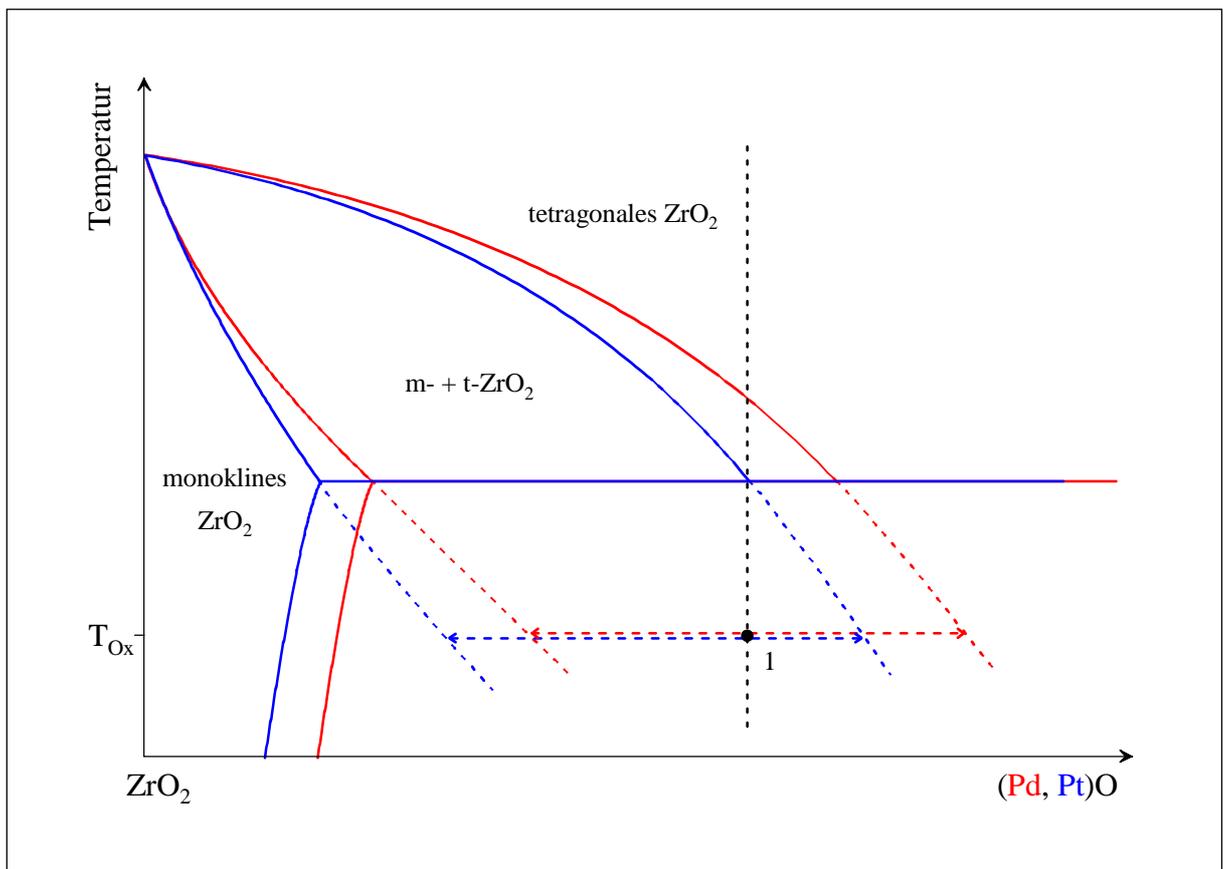


Abb. 76: Hypothetisches Phasendiagramm für das System  $\text{ZrO}_2$ - $(\text{Pd, Pt})\text{O}$

## 5.5 Einfluss der späten Übergangsmetalle auf die Oxidationsbeständigkeit

In der Literatur ist bereits von mehreren Autoren erwähnt worden, dass metallene Zr-Basis-Gläser abhängig von dem späten Übergangselement sowohl gute Oxidationsbeständigkeit als auch „katastrophale“ Oxidation bei Raumtemperatur aufweisen können [8-11]. Kimura et al. [8] nehmen an, dass bei der Oxidation binärer Zr-Basis-Gläser (Zr-Au, Zr-Pd, Zr-Rh, Zr-Cu und Zr-Ni) die Oxidationsgeschwindigkeit vom Atomradius des Übergangsmetalls abhängt. Je größer der Atomradius des zulegierten Elementes, desto größer ist das freie Volumen des metallenen Glases und desto schneller die Oxidation. Die Autoren nehmen ebenfalls an, dass die Oxidation durch die Sauerstoffdiffusion in dem jeweiligen Glas bestimmt wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurden, konnten diese These jedoch nicht unterstützen. Zr-Pd-Gläser oxidieren extrem schnell, wohingegen bei Zr-Pt noch keine nennenswerte Oxidation festzustellen war. Vergleicht man die Atomradien miteinander, muss man feststellen, dass diese nahezu gleich (Tab. 7) sind.

Einflussgröße	Pd	Au	Ag	Cu	Ni	Pt
Atomradius [pm]	137,6	144,2	144,5	127,8	124,6	137,3
Ionenradius [pm]	64	68	79	57	55	63
Wertigkeit	2 (4)	3 (1)	1	2 (1)	2 (3)	4 (2)
Schmelzpunkt [°C]	1554	1064	962	1083	1453	1772
Schmelzpunkt $Zr_2TM$ [°C]	1085	1100	1191	1000	1120	(1727)
Redoxpotential [V]	0,951	1,498	0,800	0,342	- 0,257	1,118
Dichte ( $Zr_{70}Pd_{15}TM_{15}$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	7,82	-	7,77	7,47	7,36	8,90
Löslichkeit in $ZrO_2$ [wt%]	?	?	?	?	?	?

Tab. 7: Einflussgrößen verschiedener Übergangselemente

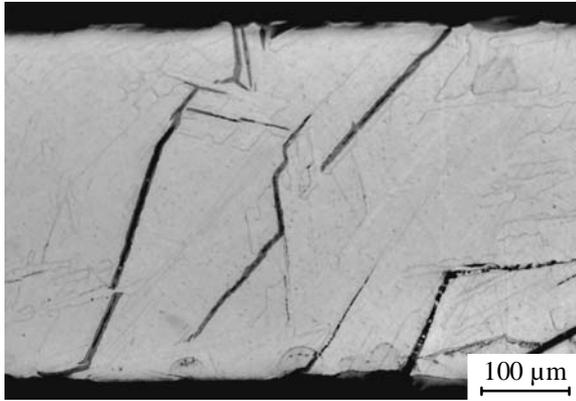
Zur Klärung der Frage, warum einige Zr-Basis-Gläser extrem schnell oxidieren, andere hingegen sehr beständig sind, wurde eine systematische Untersuchung des Einflusses von Übergangselementen auf die Oxidationskinetik durchgeführt. Ausgehend von  $Zr_{70}Pd_{30}$  wurde jeweils die Hälfte des Palladiums durch Ag, Au, Cu, Ni bzw. Pt ersetzt. Es zeigte sich, dass bei 300°C  $Zr_{70}Pd_{30}$  die schnellste Oxidation aufwies. Zulegieren der anderen Elemente führte zur Verringerung der Oxidationskinetik, wobei für die Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit folgende Sequenz ermittelt wurde: Gold > Silber > Kupfer > Nickel > Platin.

Ein Vergleich weiterer möglicher Einflussgrößen wie z.B. der Ionenradius der Elemente, die Wertigkeit oder das Redoxpotential lieferten ebenso wie der Vergleich der Atomradien keinen Hinweis zur Klärung dieser Frage. Gleiches gilt für die Schmelzpunkte der Elemente bzw. der Verbindung  $Zr_2TM$ , die als Maß für die Bindungsstärke dienen können. Die in der Literatur angegebenen spezifischen Dichten müssen für einen Vergleich zunächst auf die jeweiligen Atomgewichte umgerechnet werden, um als Maß für Packungsdichten dienen zu können. Aber auch dies führt zu keiner Korrelation mit den beobachteten Oxidationsgeschwindigkeiten. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Oxidationskinetik, insbesondere im Vergleich von Zr-Pd und Zr-Pt, könnte aus unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Übergangselemente im  $ZrO_2$  resultieren; dies wurde bereits beim Vergleich zwischen Zr-Pd- und Zr-Pt-Gläsern diskutiert wurde.

### **5.6 Einfluss der Struktur auf die Oxidation von Zr-Pd-Legierungen**

Die Oxidationsuntersuchungen an amorphem und mikrokristallinem  $Zr_{70}Pd_{30}$  sowie grobkristallinem  $Zr_2Pd$  haben ergeben, dass die Oxidationsgeschwindigkeit in der Reihenfolge: amorph – mikrokristallin – grobkristallin abnimmt. Diese Reihenfolge wird auch für amorphes und nanokristallines  $Zr_{70}Au_{30}$  beobachtet. Dieses Ergebnis entspricht genau dem bereits für eine Reihe anderer Zr-Basis Gläser beschriebenen Oxidationsverhalten [10, 83] und kann mit der geringeren Triebkraft kristalliner Legierungen für die Oxidation begründet werden. Die kristalline Phase besitzt eine deutlich niedrigere Freie Enthalpien als die amorphe Precursor-Phase; die Oxidationsprodukte und damit die Freie Enthalpie der oxidierten Proben sind die gleichen. Die mit Abstand größte Oxidationsbeständigkeit wurde entsprechend für das grobkristalline  $Zr_2Pd$  gefunden. Große Körner sind relativ stabil gegen Oxidation, wie auch die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 47 a zeigt; es tritt aber entlang bestimmter Korngrenzen bis sehr tief in die Probe hinein ein Oxidationsprozess auf, der zunächst zur Bildung der relativ sauerstoffarmen  $Zr_6Pd_3O$ -Phase führt. Das hypothetische ternäre Zustandsdiagramm in Abb. 70 zeigt, dass dies die sauerstoffärmste Phase entlang der Linie  $Zr_2Pd$  – Sauerstoff ist. Die Bildung dieser Phase wird allerdings weder im amorphen noch im mikrokristallinen Material beobachtet. Damit stellt sich die Frage, warum  $Zr_6Pd_3O$  im grobkristallinen gebildet wird, nicht aber im mikrokristallinen Material. Heterogene Keimbildung an Grenzflächen ist besonders leicht, da durch lokale Einsparung der Korngrenzenenergie die Keimbildungsbarriere erniedrigt wird. Korngrenzen sind aber im grobkristallinen und mit deutlich höherem Anteil im mikrokristallinen Material zu finden.

Vermutlich können aber entlang bestimmter Korngrenzen kohärente Phasengrenzflächen mit besonders niedriger Grenzflächenenergie aufgebaut werden. Eine genaue Analyse der Korngrenzen in Abb. 77 deutet darauf hin, dass es sich um Zwillingsgrenzen handelt. Die



**Abb. 77: Oxidation von grobkristallinem  $Zr_2Pd$  (300°C, 4h, synthetische Luft) (LM)**

Möglichkeit zur Bildung besonders günstiger Phasengrenzen wird bekräftigt durch die Beobachtung der parallel orientierten sägezahnartigen Auswüchse entlang der Phasengrenzfläche. Derartige Zwillingsgrenzen als heterogene Keimstellen stehen in dem mikrokristallinen Material offensichtlich nicht zur Verfügung. Eine vertiefte Analyse und Bestimmung der günstigsten Orientierungsbeziehungen für solche Grenzflächen soll aber nicht Inhalt dieser Arbeit sein.

## 6 Zusammenfassung

Metallene Zr-Basis-Gläser sind eine relativ neue Materialgruppe mit interessanten Eigenschaften. Um eine sichere technische Anwendung dieser Gläser gewährleisten zu können, ist die Kenntnis des Oxidationsverhaltens von zentraler Bedeutung.

In dieser Arbeit wurde die systematische Untersuchung des Oxidationsverhaltens schnell oxidierender Zr-Basis-Gläser, insbesondere von amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  vorgestellt. Ziel war die Analyse der Mikrostruktur der entstehenden Oxidschichten und die Klärung des Oxidationsmechanismus. Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

- Die mit dem Schmelzspinnverfahren hergestellten Zr-Basis-Gläser weisen hinsichtlich der Oxidation zwei unterschiedlich aktive Oberflächen auf; die glatte Oberfläche zeigt im Vergleich zur Kontaktseite eine deutlich geringere Oxidationsneigung, da sich beim Herstellungsprozess eine schützende Gusshaut ausbildet. Die Gusshaut auf  $Zr_{70}Pd_{30}$  besteht aus drei Schichten, die äußerste Schicht ist eine reine t- $ZrO_2$ -Schicht mit einer Dicke von 10-20 nm; die mittlere Schicht besteht aus t- $ZrO_2$  und darin eingebettetem nanokristallinen Palladium; eine eindeutige Analyse der dritten Schicht gelang noch nicht. Für die Untersuchung der Oxidationskinetik wurden meist angeschliffene Oberflächen eingesetzt.
- Zr-Basis-Gläser können sowohl ausgesprochen beständig gegen Oxidation sein, aber auch „katastrophale“ Oxidation bereits bei Raumtemperatur zeigen;  $Zr_{70}Pd_{30}$  oxidiert deutlich schneller als die meisten anderen Zr-Basis-Gläser.
- Die Oxidation auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  erfolgt nicht mit einem gleichmäßigen flächigen Angriff, stattdessen wird eine lokale Keimbildung von Oxidhügeln beobachtet. Diese Oxidhügel sind weitgehend lamellar aufgebaut, und zwar aus monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$ ; der Unterschied im Kontrast weist darauf hin, dass in den beiden  $ZrO_2$ -Modifikationen unterschiedlich viel Palladium gelöst ist. Palladium wird, soweit es nicht im  $ZrO_2$  gelöst ist, nanokristallin, zunächst in metallischer Form, später als PdO in das Oxid eingebaut. Zwischen amorpher Matrix und lamellarem Oxid existiert eine mehrlagige Reaktionsfront mit komplexem Aufbau; man findet darin beide Modifikationen des  $ZrO_2$  sowie Palladium.
- Die Bildung der Oxidhügel auf amorphem  $Zr_{70}Pd_{30}$  erfolgt über transiente Keimbildung. Während für das laterale Wachstum der Oxidhügel bei 360°C ein  $t^{0,6}$ -Gesetz erhalten wurde, lässt sich die Oxidationskinetik im Temperaturbereich von 180°C bis 300°C über

ein lineares Gesetz beschreiben; hierbei wurde eine Aktivierungsenergie von 88 kJ/mol ermittelt. Die vollständige Oxidation führt zu einer Spaltung der Bänder; vermutlich werden Diffusionsvorgänge des Metalls in das Glas durch einen entsprechenden Leerstellenfluss kompensiert. Dieser bei so niedrigen Temperaturen unerwartete Vorgang ist vermutlich auf entstehende Spannungsfelder zurückzuführen.

- Untersuchungen zum Einfluss der Struktur auf die Oxidationskinetik von Zr-Pd-Legierungen haben gezeigt, dass die Oxidation amorpher Legierungen am schnellsten abläuft. Kristalline Legierungen gleicher Zusammensetzung erweisen sich als deutlich stabiler, was vermutlich auf die geringere Triebkraft zurückzuführen ist. Am stabilsten gegen Oxidation hat sich grobkristallines  $Zr_2Pd$  erwiesen; allerdings verläuft die Oxidation bevorzugt entlang der Korngrenzen unter Bildung von  $Zr_6Pd_3O$ , was dazu führt, dass bereits in einem relativ frühen Oxidationsstadium Schädigungen tief im Inneren des Materials auftreten können. Es wird angenommen, dass im grobkristallinen  $Zr_2Pd$  die Bildung von  $Zr_6Pd_3O$  bevorzugt an Zwillingskorngrenzen auftritt; solche Grenzen stehen im mikrokristallinen Material als heterogene Keimstellen offensichtlich nicht zur Verfügung.
- Systematische Untersuchungen zum Einfluss von späten Übergangselementen auf die Oxidationsgeschwindigkeit von  $Zr_{70}Pd_{15}M_{15}$ -Gläsern ergaben, dass die Oxidationsbeständigkeit in der Sequenz  $M = \text{Gold} < \text{Silber} < \text{Kupfer} < \text{Nickel} < \text{Platin}$  zunimmt. Es wird angenommen, dass die Oxidationsgeschwindigkeit mit der Löslichkeit des Übergangsmetalls im Zirkoniumdioxid korreliert ist.
- Das von Triwikantoro vorgeschlagene Modell [83] zur Oxidation von Zr-Basis-Gläsern kann die Oxidation von schnell oxidierenden Zr-Basis-Gläsern nicht beschreiben. Auf der Grundlage der beobachteten Phänomene und der erhaltenen Messergebnisse wurde daher ein neues Modell vorgeschlagen: die schnelle Oxidation von Zr-Basis-Gläsern ist mit der Ausbildung der lamellaren Struktur aus monoklinem und tetragonalem  $ZrO_2$  verbunden. Der Sauerstofftransport zur Reaktionszone kann vermutlich sehr schnell entlang der Grenzflächen zwischen diesen Lamellen erfolgen.

Untersuchungen an  $Zr_{70}Pd_{30-x}Pt_x$ -Gläsern ( $x = 0; 2,5; 5; 10; 15$ ) haben gezeigt, dass es einen Übergang von dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell für schnell oxidierende Zr-Basis-Gläser zu dem Triwikantoro-Modell für die langsamere Oxidation der Gläser gibt. Bereits geringe Platin-Gehalte führen zu einer deutlichen Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit. Mit steigendem Platin-Gehalt nimmt auch der Anteil an tetragonalem  $ZrO_2$  im Verhältnis zum monoklinen zu; dies hat insgesamt eine Vergrößerung der lamellaren Struktur und insbesondere eine Verbreiterung der

tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Lamellen zur Folge. Die Häufigkeit der Lamellengrenzen wird vermutlich durch den Übergangsmetall-Gehalt, der im  $\text{ZrO}_2$  gelöst werden kann, bestimmt. Während bei Platin-Gehalten  $\leq 10$  at.% die Oxidation mit der Ausbildung von Lamellen verbunden ist, wird bei amorphem  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{15}\text{Pt}_{15}$  eine globulare Anordnung gefunden; die Oxidation verläuft entsprechend langsam und folgt nicht mehr dem Modell für schnelle Oxidation, sondern entsprechend dem Triwikantoro-Modell.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass auch scheinbar recht ähnliche Zr-Basis-Gläser wie z.B. Zr-Pd und Zr-Pt ein extrem unterschiedliches Oxidationsverhalten zeigen können. Dies veranschaulicht, dass die Kenntnis des Oxidationsverhaltens eines Material unbedingt erforderlich ist, um dessen Anwendungspotential einschätzen und einen sicheren Einsatz des Werkstoffs gewährleisten zu können.

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Klement, Jr., R. H. Willens, P. Duwez, *Nature* **187** (1960), 869-870
- [2] H. S. Chen, D. Turnbull, *Acta. Met.* **17** (1969), 1021-1031
- [3] A. Inoue, K. Kita, T. Zhang, T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM* **30** (1989), 722-725
- [4] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM* **31** (1990), 177-183
- [5] A. Inoue, *Mater. Sci. Forum* **179-181** (1995), 691-700
- [6] A. Peker, W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993), 2342-2344
- [7] A. Peker, W. L. Johnson, U.S. Patent Nr. 5.288.344, issued Feb. 1994
- [8] H. M. Kimura, K. Asami, A. Inoue, T. Masumoto, *Corr. Sci.* **35** (1993), 909-915
- [9] H. Kimura, A. Inoue, T. Masumoto, S. Itabashi, *Sci. Rep. Ritu.* **33** (1986), 183-195
- [10] U. Köster, Triwikantoro, *Mater. Sci. Forum* **360-362** (2001), 29-36
- [11] U. Köster, U. Schünemann, *Phase Transformations in Rapidly Solidified Alloys*, in: "Rapidly Solidified Alloys", ed. H.H. Liebermann, Marcel Dekker Inc. (New York 1993), S. 303-337
- [12] H. Kakiuchi, A. Inoue, M. Onuki, Y. Takano, T. Yamaguchi, *Mater. Trans., JIM* **42** (2001), 678-681
- [13] W.L. Johnson, *Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology*, in: "Bulk metallic glasses", eds. W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, *Mater. Res. Symp. Proc.* (Pittsburgh 1999), Vol. **554**, S. 311-339
- [14] D. Zander, "Wasserstoff in metastabilen Zr-Cu-Ni-Al-Legierungen", Dissertation, Dortmund 2001, Logos Verlag (Berlin 2001)
- [15] K. Ashida, Y. Hatano, W. Nishida, K. Watanabe, A. Amano, K. Matsuda, S. Ikeno, *J. Nucl. Sci. Tech.* **38** (2001), 952-958
- [16] D. L. Coke, C. Yoon, *Catalysis by amorphous metals*, in: "Rapidly Quenched Materials", eds. S. Steeb, H. Warlimont, Elsevier Science Publ. B.V. (Niederlande 1985), S. 1497-1504
- [17] H. Komiyama, A. Yokoyama, H. Inoue, T. Masumoto, H. Kimura, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* **A28** (1980), 217-221

- [18] A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto, H. Kimura, *J. Catal.* **68** (1981), 355-361
- [19] A. Baiker, *Glassy Metals in Catalysis*, in "Topics in Applied Physics", Vol. **72**, eds. Beck, Güntherodt, Springer-Verlag (Berlin/Heidelberg 1994), S. 121-162
- [20] A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto, H. Kimura, *Chem. Lett.* (1983), 195-198
- [21] A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto, H. Kimura, *J. Non-Cryst. Sol.* **61** & **62** (1984), 619-624
- [22] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. Kimura, *Chem. Lett.* (1985), 1605-1608
- [23] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. M. Kimura, *J. Catal.* **108** (1987), 263-267
- [24] A. Baiker, D. Gasser, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **85** (1989), 999-1007
- [25] T. Takahashi, Y. Nishi, N. Otsuji, T. Kai, T. Masumoto, H. Kimura, *Canad. J. Chem. Eng.* **65** (1987), 274-279
- [26] H. Yamashita, M. Yoshikawa, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **83** (1987), 2883-2893
- [27] T. Takahashi, T. Kai, *Mater. Sci. Eng. A* **267** (1999), 207-213
- [28] A. Baiker, D. Gasser, J. Lezner, A. Reller, R. Schlögl, *J. Catal.* **126** (1990), 555-571
- [29] R. Schlögl, G. Loose, M. Wesemann, A. Baiker, *J. Catal.* **137** (1992), 139-157
- [30] A. Baiker, M. Maciejewski, S. Tagliaferri, P. Hug, *J. Catal.* **151** (1995), 407-419
- [31] A. Baiker, D. Gasser, J. Lezner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987), 1750-1751
- [32] A. Armbruster, A. Baiker, H. J. Güntherodt, R. Schlögl, B. Walz, *Amorphous Metal Alloys as Precursors in Catalyst Preparation: Ammonia Synthesis Catalysts from Amorphous Ni-Zr Systems*, in: "Studies of Surface Science and Catalysis (Preparation of Catalysts IV)", eds. B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier (New York 1987) Vol. **31**, S. 389-400
- [33] R. Lamprecht, "Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit den Reaktanden CO oder H<sub>2</sub> an amorphen und kristallinen Legierungen", Dissertation, Basel 1987

- [34] H.-J. Fecht, W.L. Johnson, *Metastability and Thermodynamics of Bulk Metallic Glass Forming Alloys*, MMT 2000 (The First International Conference on Mathematical Modeling and Simulation of Metal Technologies, Ariel, Israel), S. 4-15
- [35] P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.* **31** (1960), 1136-1137
- [36] P. Duwez, R. H. Willens, *Trans Met. Soc. AIME* **227** (1963), 362-365
- [37] R. Pond, Jr., R. Maddin, *Trans. Met. Soc. AIME* **245** (1969), 2475-2476
- [38] A. Inoue, *Mater. Trans., JIM* **36** (1995), 866-875
- [39] A. L. Greer, *Nature* **366** (1993), 303-304
- [40] A. M. James, "A Dictionary of Thermodynamics", The Macmillan Press Ltd, (London/Basingstoke 1976)
- [41] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 3. Auflage, Verlag Chemie (Weinheim 1995), S. 1168 & 1734
- [42] F. Fromm, E. Gebhardt, "Gase und Kohlenstoff in Metallen", Springer-Verlag (Berlin/Heidelberg 1976)
- [43] H. Schmalzried, "Festkörperreaktionen - Chemie des festen Zustandes", Verlag Chemie (Weinheim 1971)
- [44] T. S. Massalski, J. L. Murray, L. Bennett, H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society of Metals (Metals Park, Ohio 1986)
- [45] J. P. Pemsler, *J. Electrochem.Soc.* **105** (1958), 315-322
- [46] M. W. Mallett, W. M. Albrecht, P. R. Wilson, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959), 181-184
- [47] J. Debuigne, P. Lehr, *Dry corrosion of nonalloyed zirconium*, Proc. IAEA Conf. on the Corrosion of Reactor Materials (Salzburg 1962), S. 105-128
- [48] M. Davies, K. R. Montgomery, J. Strandring, *J. Inst. Met.* **89** (1960-61), 172-174
- [49] P. Kofstad, "High-Temperature Oxidation of Metals", John Wiley & Sons, Inc. (New York 1966)
- [50] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *Trans. AIME* **209** (1957), 394-400
- [51] J. Belle, M. W. Mallett, *J. Electrochem. Soc.* **101** (1954) 339-342

- [52] D. Cubicciotti, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950), 4138-4141
- [53] H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel, D. F. Fischer, *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960), 506-515.
- [54] K. Östhagen, P. Kofstad, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962), 204-207
- [55] R. J. Hussey, W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964), 1221-1224
- [56] R. J. Hussey, W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964), 564-568
- [57] R. E. Westerman, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964), 140-147
- [58] K. H. Akram, W. W. Smeltzer, *Can. Met. Quart.* **1** (1962), 41-57
- [59] P. Kofstad, *Acta Chem. Scand.* **12** (1958), 701-707
- [60] J. Levitan, J. E. Draley, C. J. Van Drunen, *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 1086-1089
- [61] T. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 39-45
- [62] M. W. Mallett, W. M. Albrecht, *J. Electrochem. Soc.* **102** (1955), 407-414
- [63] D. L. Douglas, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966), 671-676
- [64] R. G. Charles, S. Barnartt, E. A. Gulbransen, *Trans. Met. Soc. AIME* **212** (1958), 101
- [65] G. R. Wallwork, W. W. Smelzer, C. J. Rosa, *Acta. Met.* **12** (1964), 409-415
- [66] B. Cox, J. P. Pemsler, *J. Nucl. Mat.* **28** (1968), 73-78
- [67] D. L. Douglass, *The Metallurgy of Zirconium*, in: "Atomic Energy Review", eds. Z. I. Turkov, D. Twersky, International Atomic Energy Agency (Wien 1971)
- [68] D. L. Douglass, *Corrosion Mechanism of Columbium, Zirconium and their Alloys: I. Diffusion of Oxygen in Columbium pentoxide and Zirconium dioxide*, Corrosion of Reactor materials, (Proc. IAEA Conf. on Corrosion of Reactor Materials (Salzburg 1962) 2, S. 223-253
- [69] S. Aronson, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961), 312-316
- [70] A. Madeyski, W. W. Schmelzer, *Mater. Res. Bull.* **3** (1968), 370-375
- [71] C. J. Rosa, W. C. Hagel, *Trans. Met. Soc. AIME* **242** (1968), 1293-1298
- [72] U. Brossmann, R. Würschum, U. Södervall, H.-E. Schaefer, *J. Appl. Phys.* **85** (1999), 7646-7654

- [73] U. Brossmann, G. Knöner, H.-E. Schaefer, R. Würschum, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **6** (2004), 7-11
- [74] B. K. Kim, S. J. Park, H. Hamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993), 2119-2121
- [75] D. S. Tannhauser, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Nucl. Instrum. Methods* **281** (1983), 504-508
- [76] Y. M. Ching, D. Birnie III, W. D. Kingery, "Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley & Sons Inc. (New York 1997)
- [77] C. Valot, D. Ciosmak, M. T. Mesnier, M. Lallemand, *Oxid. Met.* **48** (1997), 329-345
- [78] I. I. Korobkov, D. V. Ignatov, A. I. Evstyukhin, V. S. Emelyanov, *Electron Diffraction and Kinetic Investigations of the Oxidation Reactions of Zirconium and Some of its Alloys*, 2nd Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Paper 2054, United Nations (New York 1958)
- [79] K. Asami, H. M. Kimura, K. Hashimoto, T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM* **36** (1995), 988-994
- [80] P. Sen, D. D. Sarma, R. C. Budhani, K. L. Chopra, C. N. R. Rao, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984), 565-577
- [81] M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 4502-4506
- [82] X. Sun, S. Schneider, U. Geyer, W. L. Johnson, M.-A. Nicolet, *J. Mater. Res.* **11** (1996), 2738-2743
- [83] Triwikantoro, "Oxidation metallener Gläser auf Zr-Basis", Dissertation, Dortmund 2001, Cuvillier-Verlag (Göttingen 2001)
- [84] M. Kiene, T. Strunskus, G. Hasse, F. Faupel, *Oxide Formation on the Bulk Metallic Glass  $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$* , in: "Bulk metallic glasses", eds. W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, *Mater. Res. Symp. Proc.* (Pittsburgh 1999), Vol. **554**, S. 167-172
- [85] R. Janlewing, "Simulation der Quasikristallbildung in metallenen Zr-Basis-Gläsern", Dissertation, Dortmund 2002, Shaker Verlag (Aachen 2002)
- [86] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 57th Edition, ed. R. C. Weast, CRC Press (Ohio 1957-1977), F170-171

- [87] Y. Yamada, Y. Itoh, T. Matsuda and U. Mizutani, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** (1987), 2313-2322
- [88] O. Haruyama, T. Miyazawa, J. Saida, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001), 758-760
- [89] F. Kohlrausch, "Praktische Physik", B. G. Teubner (Stuttgart 1969), S. 304
- [90] M. V. Nevitt, J. W. Downey, R. A. Morris, *Trans. AIME* **218** (1960), 1019-1023
- [91] G. Knöner, K. Reimann, R. Röwer, U. Södervall, H.-E. Schaefer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **100** (2003), 3870-3873
- [92] J. H. L. Watson, A. Vallejo-Freire, P. de Souza Santos, J. Parson, *Kolloid-Zeitschrift* **154** (1957), 4-15
- [93] M. R. Pinnel, J. E. Bennett, *J. Mater. Sci.* **7** (1972), 1016-1026
- [94] T. Montesin, J. Favergeon, F. Desserrey, C. Valot, J. P. Larpin, G. Bertrand, *Def. Diff. Forum* **216-217** (2003), 19-28
- [95] M. W. Brumm, H. J. Grabke, B. Wagemann, *Corr. Sci.* **36** (1994), 37-53
- [96] H. J. Grabke, *Mater. Sci. Forum* **251-254** (1997), 149-162
- [97] H. Hahn, R. S. Averback, H.-M. Shyu, *J. Less-Comm. Met.* **140** (1988), 345-352
- [98] K. Pfahler, "Selbstdiffusion in amorphen FeZr-Legierungen", Dissertation (Stuttgart 1987)

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

**Name:** Jastrow  
**Vornamen:** Lioba Natascha  
**Wohnort:** Leythestr. 24  
44379 Dortmund  
**Geburtsdatum:** 10. März 1974  
**Geburtsort:** Dortmund

### Bildungsweg:

**1980-1984** Kreuz - Grundschule  
**1984-1993** Leibniz - Gymnasium  
**1993** Abitur  
**1993-2000** Studium der Chemietechnik an der Universität  
Dortmund  
**Mai 2000** Diplom; Thema der Diplomarbeit: "*Evaluation von  
Wasserstoffspeichern auf Basis metallener Zr-Gläser*"

### Berufserfahrung/Praktika

**1993-2000** Kassiererin (Total Service - Station)  
**1993** 8 Wochen Praktikum in der Metallverarbeitung  
(Anker Schroeder)  
**1997 und 1998** 12 Wochen Praktikum in einer Sickerwasserauf-  
bereitungsanlage (Deponie - Dortmund Nordost)  
**1999** 2 Wochen Praktikum im Bereich Bauchemie  
(Materialprüfungsamt NRW)  
**seit Juni 2000** Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der  
AG Werkstoffe & Korrosion, Fachbereich Bio- und  
Chemieingenieurwesen, Universität Dortmund