

Mechanische gedrag van metallische glazen

Maxime Vandersmissen

Promotor: prof. ir. Serge Claessens

Begeleider: Nele van Steenberge (OCAS)

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: materiaalkunde

Vakgroep Toegepaste Materiaalwetenschappen

Voorzitter: prof. dr. ir. Joris Degrieck

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur

Academiejaar 2010-2011



Voorwoord

Een masterproef is het einde van een lange rit aan de universiteit. De student moet een wetenschappelijk juist werk schrijven dat moet aantonen dat hij gestructureerd, creatief en zelfstandig kan werken. Hopelijk kan hij ook effectief een meerwaarde bieden aan het uitgevoerde onderzoek. Dat laatste is meteen mijn grootste wens: dat ik, naast de grote persoonlijke ontwikkeling die ik onderging, ook echt kon bijdragen aan de ontwikkeling van dit nieuwe materiaal. De toekomst zal het uitwijzen.

Ik leerde enorm veel bij over wetenschappelijk onderzoek in een professionele en geavanceerde R&D-omgeving, een compleet nieuwe wereld voor mij. Ik leerde dat je geduld moet hebben, dat je momenten hebt van zowel wanhoop als hoop. Ik leerde dat onderzoek teamwerk is en dat hiervoor gepassioneerde mensen nodig zijn en dat een negatieve test niet altijd negatief is, maar iets leert over hoe het *niet is*.

Maar ik leerde vooral veel over mezelf, over hoe ik een project moet aanpakken, mijn tijd indelen en op een gestructureerde manier moet communiceren wat ik allemaal deed, zodat anderen op mijn werk kunnen verder bouwen. Onderzoeken is kritisch denken en observeren, de juiste conclusies trekken en verbanden leggen. Het is intellectueel enorm uitdagend.

Mijn grootste dank gaat naar Professor Serge Claessens en OCAS NV, zij maakten dit onderzoek mogelijk door het onderwerp en de middelen ter beschikking te stellen. Vervolgens gaat mijn dank naar ir. Nele Van Steenberge voor de begeleiding van het onderzoek. Ik stel haar toegankelijk en flexibiliteit enorm op prijs. Haar diepe kennis en ervaring van het onderzochte materiaal waren van enorme meerwaarde.

In het algemeen wil ik alle medewerkers van OCAS NV bedanken, met speciale dank aan Sarah Steenbeke, Cynthia Roegiers en Nicolas Bernier voor het bijstaan en uitvoeren van testen.

Ook bedank ik de Universiteit Gent en in het bijzonder de vakgroep “Materials Science and Engineering” voor het ter beschikking stellen van middelen en mensen. In het bijzonder wil ik Peter Mast danken voor zijn advies en kennis op het gebied van materiaalkarakterisering.

Ik ben zeker mensen vergeten te vernoemen, ik excuseer me hiervoor en wil iedereen die mij hielp gedurende dit onderzoek van harte bedanken. Onderzoek is teamwerk en elke hulp, hoe klein die ook moge zijn, is cruciaal om succesvol te zijn.

Tenslotte bedank ik mijn familie, vrienden en vriendin voor hun aanwezigheid en steun. Het zijn zij die mij de energie en wilskracht geven om mijn dromen na te jagen. Als ik het geluk heb om af te studeren als ingenieur aan de Universiteit Gent, dan heb ik dat aan hen te danken.

Toelating tot bruikleen

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze masterproef.

Maxime Vandersmissen (auteur van deze masterproef)

Extended Abstract

Iron-based metallic glasses (BMGs) are characterized by high fracture strengths and elastic moduli, with some exhibiting fracture strengths near 4GPa, 2-3 times those of conventional high-strength steels. Despite these very impressive properties, these alloys show almost no plasticity and poor toughness. An Fe-C-Si-P-B-Mo alloy varying from fully amorphous to fully crystalline is cast in 2,5mm rods through copper mold casting. The casting parameters are analyzed for different masteralloys and as-cast rods are subjected to coercivity, DSC and XRD measurements to determine amorphicity. Next, microstructure is analyzed through optical and electron microscopy. The last phase of this work consists of Vickers measurements and indentation toughness calculations, followed by analysis of the fracture surface by hammetests and to conclude with compression testing. The alloys quality and homogeneity are found to be crucial for casting. Coercivity measurements are the fastest and cheapest method for testing amorphicity testing and seems to be correlated with the precise amount of crystallinity. It is thought crystals are spread inhomogeneously when samples are not fully amorphous. An indentation toughness of $4,4\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ is found for amorphous samples and drops with increasing crystal amount in the alloy. The fracture behavior of this Fe-based BMG is significantly different in comparison with the well-studied Zr-, Cu- or Ti-based good glass formers. Instead of veins, a high number of microcracks seems to develop. A fracture strength of 3,1 GPa at a strain of 2% was measured for fully amorphous rods of 2,5mm diameter. An attempt of nickel addition to the alloy system is made but no amorphous rods were obtained, however, the crystalline rods show remarkably high toughness up to $8,4\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ and fracture strength of 1,3Gpa.

Keywords: Metallic glasses, Mechanical testing, Iron based, coercivity

1. Experimental Procedures

Alloy ingots of $\text{Fe}_{82,65}\text{C}_{1,8}\text{Si}_{1,12}\text{P}_{6,2}\text{B}_{0,55}\text{Mo}_{7,68}$ and $\text{Fe}_{78,25}\text{C}_{1,78}\text{P}_{6,11}\text{Ni}_{5,79}\text{B}_{0,53}\text{Mo}_{7,57}$ were prepared by induction melting by OCAS. From the masteralloys, cylindrical rods of 2,5mm were prepared by copper mold casting under an argon atmosphere with varying pressure up to 1bar. Structure of the cast specimens was examined by coercivity measurements at 1Hz and X-ray diffractometry (XRD) with Mo-K α radiation from 20° to 80° for 2 θ . Thermal behaviors associated with glass transition, supercooled liquid region, crystallization and melting were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 20K/s till 1023K. Samples were cut, hot embedded in carbon containing polymer, grinded, polished and etched with Nital30 etchant. Microstructure was determined through optical microscopy and scanning electron microscopy with a W-filament at a 10kV accelerating voltage. HV2 was measured after repolishing the samples. Hammetests were performed and the fracture surface analysed with scanning electron microscopy at 25kV with the same W-filament. Finally, compressive tests were performed at a strain rate of 10^{-4}s^{-1} at room temperature on samples with length 5mm and a diameter of 2,5mm.

2. Results and discussion

A. Casting

Amorphous rods are found to be shiny and flat, whereas their crystalline counterparts are rough and grey and so brittle that they break by putting

pressure with human hands. The base alloy (FeCSiBMo) has been cast into amorphous as well as crystalline rods, whereas the Ni-base alloy (FeCPNiBMo) was always crystalline. For certain masteralloys, a sharp casting temperature is found, which seems to improve the casting results dramatically. This sharp casting temperature is related with the quality and homogeneity of the masteralloy. The most common issue during casting is the coagulation of the liquid metal at the outlet of the quartztube in which the alloy is melted. This can be resolved by adjusting the position of the quartztube in the coil of the levitation melter. Even though suggestions are made to improve the casting of the alloys, processing parameters were not deeply analyzed. From this moment on, samples are divided in 4 groups, depending on their coercivity and therefore by there crystallinity.

B. Amorphicity

Determining the amorphicity through coercivity measurements seems to be cheap, fast and precise. A measurement of a rod of 5cm length is finished in less then 10 minutes. However, nanocrystals cannot be measured with this method. Results of DSC-measurements in function of the coercivity are given in Figure1 (left). The FeCPNiBMo rods, with H_c always $\approx 100\text{A/m}$, never show glastransition and therefore are never amorphous. Samples of alloy FeCSiPBMo show an increase in %crystallinity with increasing H_c -value, as shown on Figure 1(left). The $H_c > 100\text{A/m}$ don't show glass transition and are therefore 100% crystalline. This correlation is not perfect which is

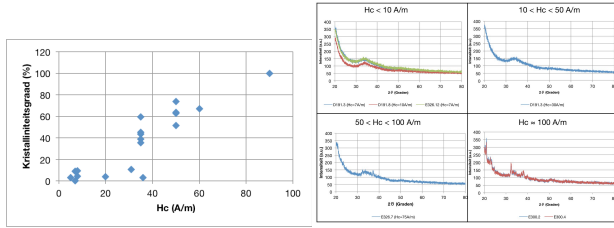


Figure 1: left: %crystallinity vs Hc; right: measured XRD-spectra

probably due to the inhomogeneous distribution of crystals in the amorphous matrix. Although this seems presumable from observations, it is not proved straightforwardly yet. DSC-samples are very thin and cover only a small fraction of the sample, measurements are long. This means DSC is a precise, local and slow measurement of amorphicity. XRD-spectra shows peaks from Hc-values of 75 A/m (Figure 1, right) for the FeCSiPBMo and peaks for all the samples of the FeCPNiBMo-alloy. Phases that are identified through peak analyses are Fe_3P , $\text{Fe}_3(\text{P,B})$ and Mo_5Si_3 for both alloys as well as $\gamma\text{-Fe}$ for the FeCPNiBMo-alloy. XRD-measurements with the available equipment demand long sample preparation and 4h measurements and seems less precise than coercivity measurements. The added value, from the perspective of amorphous characterisation only, to his research is thus small compared to the above methods. However, this method can give information about the containing phases.

C. Microstructure

The FeCSiPBMo samples are etched for 8 seconds with nital30 to reveal microstructure. No clear microstructure is revealed for amorphous samples, when the Hc-value increases crystals are visible with optical microscopy. EDX-analysis of crystals show higher concentration of Mo compared to the surrounding matrix. SEM-analyses with an ultra high resolution SEM reveal the fine eutectic structure of a metallic glass at a magnification of 20.000x (Figure 2, left). For FeCPNiBMo, only 2 seconds with nital2 are needed to reveal the eutectic structure.

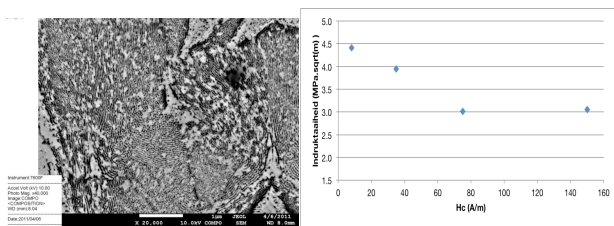


Figure 2: left: Eutectic structure amorphous alloy at 20.000x; right: decreasing toughness with increasing Hc-value for base material.

D. Mechanical properties

Vickers hardness measurements show that HV2 increases from the surface to the core of the rod, which is explained with the free volume theory. Slower cooling rates in the core means more relaxation and less free volume. Also, hardness increased with increasing Hc-value due to the intermetallic crystals formed in these samples. HV2 values reach values of 850 for fully amorphous FeCSiPBMo-alloys and 950 for crystalline samples. Amorphous samples show shear bands at the indent edges which tend to evolve to cracks with increasing Hc-value or at a certain load. Indentation toughness $K_{c,1}$ was calculated with the following formula:

$$K_{c,1} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$$

Values of 4,4MPa. $\sqrt{\text{m}}$ were calculated for the self-cast FeCSiPBMo-alloys and 8, 4MPa. $\sqrt{\text{m}}$ for FeCPNiBMo-samples. This last value is remarkable for a crystalline alloy of this kind. Fracture surface (Figure 3) observation with SEM reveals no veinlike structures but cleavage-like fracture that doesn't occur along a well-defined shear plane. Compression tests (Figure 3) reveal a maximum fracture strength of 3,1GPa for the base glassy alloy and 1,2GPa for the Ni-containing crystalline samples. After correction, fracture seems to occur at an elongation of 2% for amorphous samples, which is typical for these alloys. Yielding doesn't occur and thus the samples break at or before the yielding point.

3. Summary

This work offers a structured analysis of all discussed properties and reveals some interesting facts about this promising alloy which has remarkably high toughness and high fracture strength, combined with good glass forming ability.

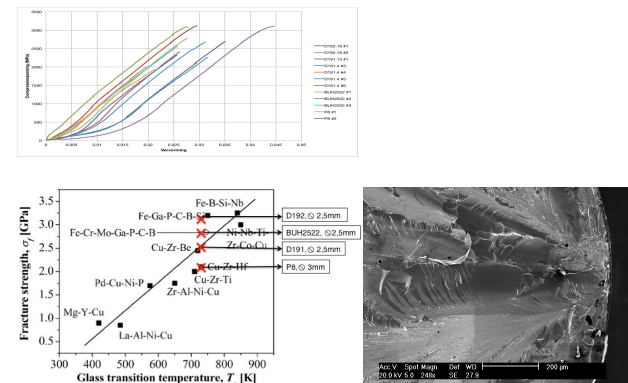


Figure 3: Above: compression curves amorphous FeCSiPBMo; Below left: fracture strength vs. T_g of investigated masteralloys; right: fracture surface tough amorphous FeCSiPBMo-sample.

Inhoudstabel

1	INTRODUCTIE	1
1.1	ONDERWERP	1
1.2	DOEL.....	1
2	LITERATUURSTUDIE	3
2.1	GESCHIEDENIS	3
2.2	PROCESSING EN GLASS-FORMING ABILITY.....	4
2.3	STRUCTUUR VAN BMG'S	6
2.4	MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN	8
2.4.1	MECHANISCHE STERKTE.....	9
2.4.2	HETEROGENE VERVORMING	9
2.4.3	PLASTICITEIT	10
2.5	TOEPASSINGEN.....	15
3	GIETEN VAN DE LEGERING	18
3.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	18
3.2	RESULTATEN EN BESPREKING	21
3.3	PROBLEMEN EN SUGGESTIES BIJ HET GIETEN MET DE KLEINE LEVITATIESMELTER	25
3.4	CONCLUSIES	26
4	AMORFICITEIT	28
4.1	COËRCITIVITEIT	28
4.1.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	29
4.1.2	RESULTATEN EN BESPREKING	30
4.1.3	CONCLUSIES	30
4.2	DSC	30
4.2.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	31
4.2.2	RESULTATEN EN BESPREKING	33
4.2.3	ONDERZOEK NAAR VERDELING VAN DE KRISTALLEN IN HC2-GROEP	35
4.2.4	BEREKENINGEN GFA-PARAMETERS	37
4.2.5	CONCLUSIES	38
4.3	X-RAY DIFFRACTION	39
4.3.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	40
4.3.2	RESULTATEN EN BESPREKING	40
4.3.3	PIEKANALYSE	41
4.3.4	CONCLUSIES	42
5	MICROSTRUCTUUR	44
5.1	METALLOGRAFIE	44
5.1.1	SAMPLEPREPARATIE	44
5.2	OPTISCHE MICROSCOPIE	47
5.2.1	RESULTATEN EN BESPREKING	47
5.2.2	CONCLUSIES	48
5.3	SCANNING ELEKTRONEN MICROSCOPIE	53
5.3.1	METHODE	53
5.3.2	RESULTATEN EN BESPREKING	54

5.3.3	CONCLUSIES	59
6	MECHANISCHE TESTEN	60
6.1	HARDHEID	60
6.1.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	60
6.1.2	RESULTATEN EN BEREKENINGEN	61
6.1.3	INDRUK TAAIHEID.....	67
6.2	HAMERTEST	74
6.2.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	74
6.2.2	RESULTATEN EN BESPREKING	74
6.2.3	SEM-ANALYSE BREUKOPPERVLAK	76
6.2.4	CONCLUSIES	79
6.3	COMPRESSIETESTS.....	87
6.3.1	EXPERIMENTELE BESCHRIJVING	87
6.3.2	RESULTATEN EN BESPREKING	88
6.3.3	CONCLUSIE	95
7	CONCLUSIE	96
	BIJLAGEN	97
	BIJLAGE A: LIJST VAN UITGEVOERDE GIETINGEN.....	97
	MOEDERLEGERINGEN MET BASISSAMENSTELLING.....	97
	MOEDERLEGERINGEN MET VERANDERDE SAMENSTELLING	97
	BIJLAGE B: SERIE-DSC-METINGEN	98
	BIJLAGE C: XRD-SPECTRUM EPOXYHARS.....	99
	BIJLAGE D: PIEKANALYSE XRD-SPECTRA	100
	BIJLAGE E: OVERZICHTSFOTO'S OM.....	105
	BIJLAGE F: SEM-FOTO'S D191.5 (Hc=95 A/m)	106
	BIJLAGE G: BEELDEN ULTRA HOGE RESOLUTIE SEM	107
	BIJLAGE H: COMPRESSIECURVES STALEN SAMPLES	110
	REFERENTIES	111

1 Introductie

1.1 Onderwerp

Metallische glazen zijn momenteel het onderwerp van intens onderzoek in de internationale metaalgemeenschap. Behalve voor hoge-temperatuur toepassingen, vertonen deze amorfe metalen veelbelovende eigenschappen voor een breed toepassingsgebied (zie hoofdstuk 2).

De glastoestand wordt bereikt wanneer een gekoelde vloeistof stolt zonder kristallisatie en is geassocieerd met het fenomeen van een glastransitie. Ze vertonen geen typische kristalstructuur zoals de klassieke metalen, maar hebben een amorfe structuur die vergelijkbaar is met die van vloeistoffen.

Meer in het bijzonder wordt hier een ijzer gebaseerde legering onderzocht die ontwikkeld werd door OCAS NV.

OCAS is een joint venture tussen het Vlaams Gewest en ArcelorMittal. Een van hun sleutelexpertises is de marktgerichte ontwikkeling van metaallegeringen en de processing ervan. Het uitgevoerde onderzoek kadert in een breder project dat al enkele jaren loopt bij OCAS. Dit is meteen ook de grote meerwaarde van deze masterproef: er werd in een professionele en geavanceerde R&D omgeving gewerkt.

Zoals later wordt uitgelegd, waren de eerste metallische glazen gebaseerd op veel duurdere metalen zoals Pd en Zr. Dat het onderzoek gericht is op Fe-gebaseerde legeringen hoeft dus, met het oog op commercialisatie, niet te verbazen. Ijzer is overvloedig aanwezig op de aarde en dus een vele malen goedkoper dan Pd en Zr. Hoewel deze materialen nog in de ontwikkelingsfase zitten, vertonen de metallische glazen veelbelovende eigenschappen om door te breken op de verschillende markten. Deze eigenschappen worden verder uitgebreid toegelicht.

1.2 Doel

Het doel is om een bijdrage te leveren aan het begrijpen van de mechanische eigenschappen en de microstructuur van de Fe-gebaseerde glasachtige legeringen. Hiervoor worden verschillende Fe-gebaseerde legeringen onderzocht.

Het onderzoek begint bij het gieten van de glasachtige legeringen. De amorfe samples werden zelf gegoten in een levitatie oven. De volgende stap omvat de controle van het al dan niet amorf zijn van het materiaal door:

- Coërcitiviteitsmetingen
- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- X-straal diffractie (XRD)

Vervolgens wordt de microstructuur van de amorfe toestand geanalyseerd door:

- Optische microscopie
- Elektronenmicroscopie
- Chemische analyse

De laatste stap is het testen van de mechanische eigenschappen door:

- Hardheidsmetingen
- Hamertest
- Compressietesten
- Ultrasonische metingen (deze werden niet zelf uitgevoerd)

Het is het samenspel van al deze testen die informatie zal leveren en bijdragen tot het begrijpen van de materiaalkundige aspecten van deze glasachtige legeringen.

Naast de puur technische aspecten zoals het uitvoeren en analyseren van bovenstaande testen, is het doel van deze masterproef het gestructureerd en wetenschappelijk juist rapporteren van de resultaten.

2 Literatuurstudie

In onderstaande literatuurstudie volgt een algemene bespreking over de geschiedenis, de structuur, de mechanische eigenschappen en de mogelijke toepassingen van deze materialen. In het bijzonder worden enkele recente Fe-gebaseerde legeringssystemen vermeld en geïllustreerd.

2.1 Geschiedenis

Het best gekende natuurlijk glas is lavaglas, dat ontstaat door stolling na vulkanische activiteit. De mogelijkheid om dit lavaglas te bewerken tot extreem scherpe snijkanten van messen, speren en pijlpunten maakte dit glas aantrekkelijk voor onze verre voorouders.

Men gaat ervan uit dat de menselijkheid begon aan het maken van glas in Mesopotamië (het huidige Irak) rond 2500 voor Christus met het vervaardigen van kralen als imitatie van edelstenen. Dit toont aan dat metallische glazen slechts *parvenus* zijn tegenover hun goed ingeburgerde neven.

Het vormen van het eerste metallisch glas werd in 1960 gerapporteerd door Duwez, bij Caltech in de USA [1] en tartte de verwachting dat vaste metalen altijd kristallijn zijn, door de aard van de metallische binding. Zij koelden vloeibaar metaal met snelheden van $10^5 - 10^6$ K/s. Daarna volgde interesse wat betreft vorming, structuur en eigenschappen van metallisch glas door de interessante fundamentele wetenschappelijke aspecten en de ingenieurstoepassingen. Door de methode van smelten en afschrikken werd het mogelijk een brede waaier aan metallische glazen te ontwikkelen.

In de jaren 1970 en 1980 volgde een explosie wat betreft wetenschappelijk onderzoek en industriële research. Het was toen mogelijk om stroken, linten en vellen van metallisch glas te produceren op een industriële manier. Dikkere toepassingen waren niet aan de orde, doordat heel hoge afkoelingssnelheden vereist waren.

Turnbull en medewerkers [2] hadden op academisch gebied een cruciale invloed in de ontwikkeling van metallische glazen. Zij toonden de gelijkenissen aan tussen metallisch glas en andere niet-metallische glazen zoals silicaten, keramische glazen en polymeren. Turnbull toonde aan dat er een welbepaalde glastransitietemperatuur T_g is die slechts weinig verandert met variërende opwarmsnelheid en voorspelde dat een ratio, de gereduceerde glastransitietemperatuur $T_{rg} = T_g/T_m$, met T_m de smelttemperatuur of de liquidustemperatuur van de legering, gebruikt kan worden om de GFA te bepalen van die legering. Turnbull's criterium voorspelt dat vanaf $T_{rg} = 2/3$, de kristallisatie heel traag verloopt en enkel binnen een nauw temperatuursinterval plaatsvindt. Dit criterium [3] geldt nog steeds als vuistregel voor het voorspellen van de GFA van een legering.

Indien "bulk" arbitrair wordt gesteld op een schaal van enkele millimeters, dan was de eerste BMG een ternaire legering van Pd-Cu-Si, gemaakt door Chen in 1974 [4]. Met koelsnelheden van 10^3 K/s maakten zij millimeter-diameter staafjes door eenvoudige gietmethodes. In 1982 maakten Turnbull

et al. [5] het bekende Pd-Ni-P-BMG door de booroxide fluxmethode, waardoor de smelt gezuiverd werd en heterogene nucleatie geëlimineerd. Zij bewaarden een gietstuk van grootteorde centimeters door koelsnelheden in het 10 K/s-gebied. Een interessante doorbraak, maar het is duidelijk dat men niet verder ging op dit spoor door de hoge prijs van Pd.

Het is in de late jaren 1980 dat Inoue *et al.* [6], aan de Tohoku Universiteit in Japan, erin slaagden om een multicomponenten legering te ontwikkelen op basis van vooral “gewonere” metalen waarmee men lage kritische koeltemperaturen kon bereiken. Zij bestudeerden ternaire legeringen van zeldzame elementen met Al en ferrometalen, zoals bijvoorbeeld La – Al – Ni en La – Al – Cu. Ze gieten volledig amorfe staafjes van enkele millimeters diameter door de gesmolten legering af te schrikken in een koperen mal. Op dit werk baseerden andere onderzoekers zich om quartaire vijftallige amorfe legeringen te ontwikkelen met kritische koelsnelheden onder de 100 K/s.

De huidige aandacht voor deze materialen is er vooral omdat nu verschillende legeringen gekend zijn die veel lagere koelsnelheden vereisen, wat doorsnedes van 1mm tot 1cm mogelijk maakt. Deze *Bulk Metallische Glazen* (BMG's) zijn het onderwerp van dit onderzoek.

Metallische glazen bieden aantrekkelijke voordelen, waarbij sommige wenselijke eigenschappen van de conventionele kristallijne metalen en de oxideglazen. Zo is bijvoorbeeld, door de afwezigheid van goed gedefinieerde dislocatiedefecten die alomtegenwoordig zijn in kristallijne legeringen, de sterkte van de metallische glazen bij kamertemperatuur veel dichterbij de theoretische sterkte van het materiaal dan bij de kristallijne tegenhangers. Daarenboven kunnen precisie gietprocessen worden uitgevoerd door het exploiteren van de viskeuze stroming in het supergekoelde vloeibare regime van de smelt. Gegoten glaslegeringen vertonen een glanzend oppervlak en hebben een uitzonderlijke dimensionale stabiliteit terwijl krimp, die gepaard gaat met kristallisatie, wordt vermeden. De afwezigheid van korrelgrenzen in de metallisch glas draagt bij tot een combinatie van magnetische, elektrische, chemische en tribologische eigenschappen.

2.2 Processing en Glass-Forming Ability

Geen enkel zuiver metaal en slechts enkele metallische legeringen zijn natuurlijke glasvormers. De grote uitdaging bestaat erin legeringen te ontwikkelen die het mogelijk maakt metallische glazen in bulkvorm te bekomen door een eenvoudig proces als gieten. De kritische grootte van *Bulk Metallische Glazen* (vanaf hier: BMG's) is gedefinieerd als de maximaal haalbare grootte van de minimumdimensie (zoals de diameter van een staaf) waarbij het sample 100% glasachtig is. Dit is binnen het jargon gekend als de *Glass-Forming Ability* (GFA).

Het was doorheen de jaren moeilijk om BMG's te verkrijgen; ondanks bemoedigende resultaten begin jaren 1980 [7], was het pas vanaf 1990 [8] [9] dat BMG-vormende legeringen werden ontwikkeld. Systematisch onderzoek identificeerde de doorslaggevende thermodynamische en kinetische factoren

die leiden tot een goede GFA. Om goede glasvormers te bekomen, moeten legeringssysteem voldoen aan volgende voorwaarden,

- Multicomponentensysteem met belangrijke verschillen in onderlinge atoomgroottes. Dit heeft als gevolg:
 - *Thermodynamisch*: er zijn weinig “multicomponent” kristallen gekend, de reden hiervoor is dat $\Delta G_x = \Delta H_x - T\Delta S_x \gg 0$. Dit heeft als gevolg dat de drijvende kracht voor kristallisatie zeer laag is.
 - *Kinetisch*: lage atomaire mobiliteit geassocieerd met een hoge viscositeit die weinig temperatuursafhankelijk is, wat de kristallisatiesnelheid afremt.
- Sterk negatieve vrije mengenthalpie ($\Delta G_{mix} \ll 0$) die de drijvende kracht voor mengen zo groot mogelijk maakt.

Merk op dat $\Delta G_{mix} \neq \Delta G_x$, de mengenthalpie is verschillend van de kristallisatie-enthalpie.

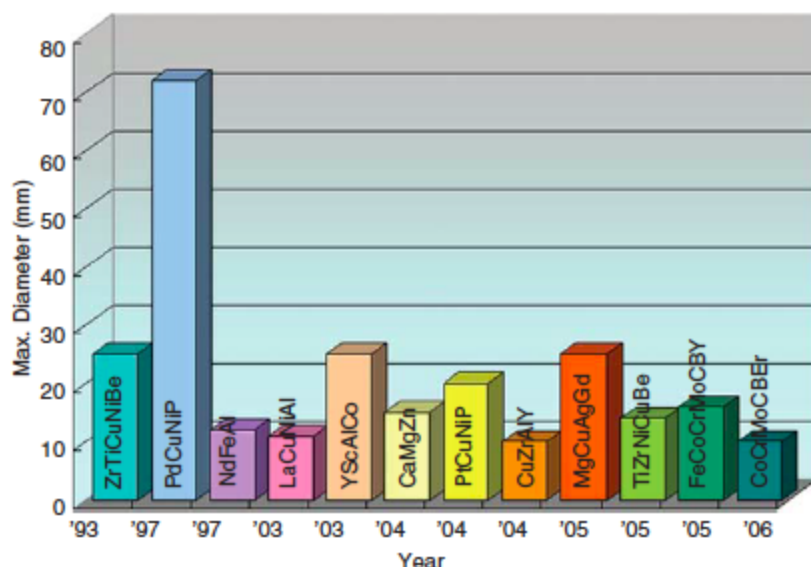
Deze factoren zijn verbonden doordat ze allebei het gevolg zijn van een dichtgepakte vloeibare structuur met uitgesproken korte en middellange ordening (in het Engels: *short and medium-range order*).

Met deze inzichten en gewapend met de kennis van fase-evenwichten uit metingen en berekeningen, werden de samenstellingen van BMG's op fasediagrammen ontwikkeld in recent onderzoek. Deze resultaten worden samengevat in Tabel 2.1 [10].

System	Alloy	Critical Size, D_c (mm)	Method	Year
Pd-based	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	10	Fluxing	1984
	Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	72	Water quenching	1997
Zr-based	Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5}	16	Water quenching	1993
	Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	25	Copper mold casting	1996
Cu-based	Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₇ Y ₅	10	Copper mold casting	2004
	Cu ₄₉ Hf ₄₂ Al ₉	10	Copper mold casting	2006
RE-based	Y ₃₆ Sc ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	25	Water quenching	2003
	La ₆₂ Al _{15.7} Cu _{11.15} Ni _{11.15}	11	Copper mold casting	2003
Mg-based	Mg ₅₄ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	25	Copper mold casting	2005
	Mg ₆₅ Cu _{7.5} Ni _{7.5} Zn ₅ Ag ₅ Y ₅ Gd ₅	14	Copper mold casting	2005
Fe-based	Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Er ₂ C ₁₅ B ₆	12	Copper mold casting	2004
	(Fe _{44.3} Cr ₅ Co ₅ Mo _{12.8} Mn _{11.2} C _{15.8} B _{5.9}) _{98.5} Y _{1.5}	12	Copper mold casting	2004
	Fe ₄₁ Co ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Y ₂	16	Copper mold casting	2005
Co-based	Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₂	10	Copper mold casting	2006
Ti-based	Ti ₄₀ Zr ₂₅ Cu ₁₂ Ni ₃ Be ₂₀	14	Copper mold casting	2005
Ca-based	Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀	15	Copper mold casting	2004
Pt-based	Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁	20	Water quenching	2004

Tabel 2.1: Samenvatting van BMG-legeringen met kritische grootte ≥ 10 mm. [10]

Deze recent ontwikkelde BMG's kunnen gegoten worden tot staafjes met diameters van 1-2,5cm, het zijn vaak systemen gebaseerd op typische technische metalen als Mg, Ti, Cu en Fe. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 2.2.



Figuur 2.1: Record-groottes van ontwikkelde BMG's binnen bepaald legeringssysteem en hun jaar van ontdekking. Het eerste element is het baseelement van elke legering. Legeringssysteem waarvan de BMG-diameter minder dan 1cm was bij het gieten in een koperen mal staan hier niet in verwerkt. [11]

De nieuwe inzichten in de ontwikkeling van deze BMG's heeft enkele belangrijke gevolgen:

- BMG's kunnen nu worden vervaardigd uit veelgebruikte en betaalbare technische metalen, de tijd dat dure (zoals Pd) of toxische (zoals Be) elementen nodig zijn is voorbij [9]
- De hoge GFA geeft speelruimte voor de procesparameters en samenstellingen, wat belangrijk is voor reproduceerbaarheid op industriële schaal.
- Door de behaalde afmetingen van de BMG's opent zich een grote waaier aan toepassingen waar BMG's een beter alternatief zijn dan de kristallijne tegenhangers.
- Door met de samenstelling te spelen en GFA in te leveren, kunnen BMG-composieten worden gevormd voor een betere combinatie van eigenschappen

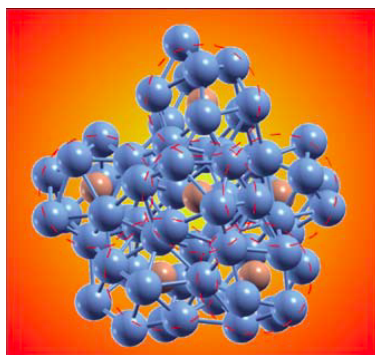
Er zijn echter nog grote vraagtekens wat op het gebied van voorspelling van de eigenschappen van een bepaald legeringssysteem. In het bijzonder blijft het een mysterie waarom de GFA drastisch veranderd bij de minste verandering in samenstelling of kleine toevoeging van legeringselementen.

2.3 Structuur van BMG's

Structuur bepaald de eigenschappen van materialen en BMG's vormen geen uitzondering. Omdat de BMG's de vaste toestand bereiken zonder te kristalliseren, vertonen ze geen ordening op lange afstand (LRO). Ordening

op korte (SRO) of middellange afstand (MRO) is wel mogelijk onder bepaalde kinetische voorwaarden, aangezien de atomen streven naar een configuratie met zo laag mogelijke energie. SRO ontwikkelt zich over enkele coördinatie schillen (typisch $<0,5\text{nm}$) terwijl MRO zich tot ongeveer 1nm ontwikkelt [11]. Men heeft het dan over inherente lokale structuren in de glastoestand, en niet over gedeeltelijk gekristalliseerde fases die ingevroren werden na stollen. Doordat het glijden van dislocaties onmogelijk is, wordt verwacht dat deze SRO en MRO eigenschappen, zoals de initiatie van vloeï, zullen controleren.

Voor BMG's is een dichte stapeling typisch, maar deze zal niet volledig random zijn omdat het efficiënt stapelen van atomen met verschillende stralen een zekere lokale orde vereist. Miracle *et al.* [12] bestudeerden de structurele aspecten van metallisch glas. Het begrijpen van de dichte stapelingen kan inzicht geven in het kiezen en het begrijpen van goede glasvormers. Voor lage concentraties aan opgeloste stof toont onderzoek [13] aan dat zich quasi-equivalente clusters vormen, met de opgeloste stof die gecentreerd is. In Figuur 2.3 is een simpel binair metallisch glas (Zr-Pt) geïllustreerd. De vlakken van de clusters delen vlakken, randen en hoeken.



Figuur 2.2: Model voor een simpel binair metallisch glas (blauwe bollen zijn het oplosmiddel Zr gecentreerd rond de opgeloste Pt atomen). [13]

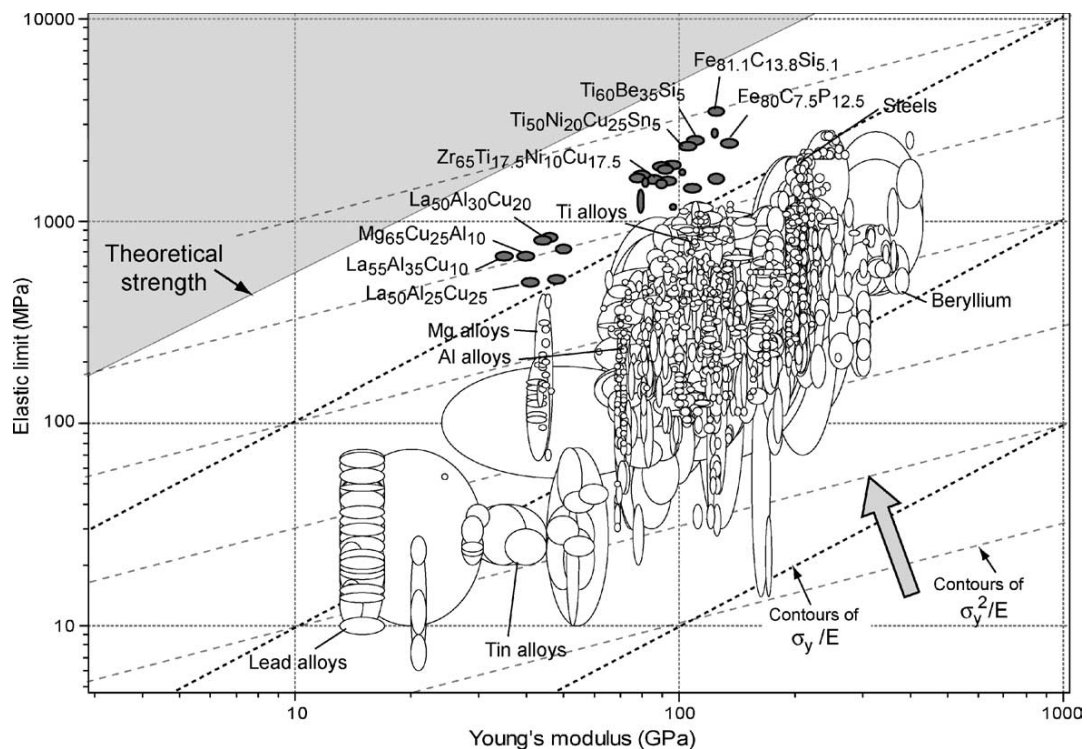
Deze structuur wordt bekomen door de neiging om zoveel mogelijk bindingen te vormen tussen verschillende soorten atomen, om de sterk negatieve mengenthalpie die gebruikelijk is voor glasvormers, te maximaliseren. De grootte en het type van de clusters is afhankelijk van de relatieve grootte van het oplosmiddel en de opgeloste stof. Indien Pt vervangen wordt door het veel kleinere Be, dan is het aantal mogelijke Zr-buren per Be-atoom kleiner en dus de concentratie aan opgeloste stof hoger. Deze clusters vertonen onderling ook een zekere ordening wat leidt tot MRO en een dichte stapeling in 3D.

De dichte stapeling is niet uniek, noch ideaal. Er is een distributie in cluster grootte en – type, en *sharing schemes*. Het concept van vrij volume [14] wordt gebruikt voor het verklaren van de afwijking van de ideale stapeling. Miracle *et al.* [12] berekenden dat die vrije volumes nogal onregelmatig verspreid zijn. De implicaties van deze structuur op de atomaire diffusie en plastische vervorming worden sinds kort onderzocht, diepe inzichten hierin zijn er nog niet.

2.4 Mechanische eigenschappen

Vroeg onderzoek concentreerde zich vooral op zachtmagnetisch Fe-gebaseerde glazen, terwijl huidig onderzoek zich meer toespitst op de mechanische eigenschappen. Deze masterproef is hier een voorbeeld van.

Omdat BMG's een elastische vervorming van ongeveer 2% vertonen (tegenover $\pm 0,2\%$ voor de kristallijne materialen), hebben zij de hoogst gekende performantie-index σ_y^2/E (energieopslag) en goede waarden voor de index $\sigma_y/\rho E$. Hierin zijn σ_y , ρ en E respectievelijk de vloeispanning, massadichtheid en de Young's modulus. Figuur 2 toont de vergelijking met conventionele kristallijne legeringen, waarin BMG's een uitzonderlijke combinatie van sterkte, elastische rek en energieopslag vertonen.



Figuur 2.3: Elastische limiet σ vs. modulus E voor meer dan 1500 metalen, legeringen, composieten met metaalmatrix en BMG's.

De grote Achilleshiel van de BMG's is hun quasi totale afwezigheid van ductiliteit in trek bij kamertemperatuur. Dit beperkt in sterke mate het toepassingsveld. In tegenstelling tot het merendeel van de keramische materialen en glazen zijn BMG's niet intrinsiek bros.

In conventionele metallurgie volstaat het vaak om een gepaste matrix te vormen, om dan de microstructuur en eigenschappen te optimaliseren door de dispersie van secundaire fasen. Dit geldt ook voor BMG's. Een interessant voorbeeld hiervan is de dispersie van gas (of lege ruimtes) als verspreide fase [15]. Voordelen van deze techniek is een reductie van de dichtheid, een hogere plasticiteit en een hogere energieopslag.

2.4.1 Mechanische sterkte

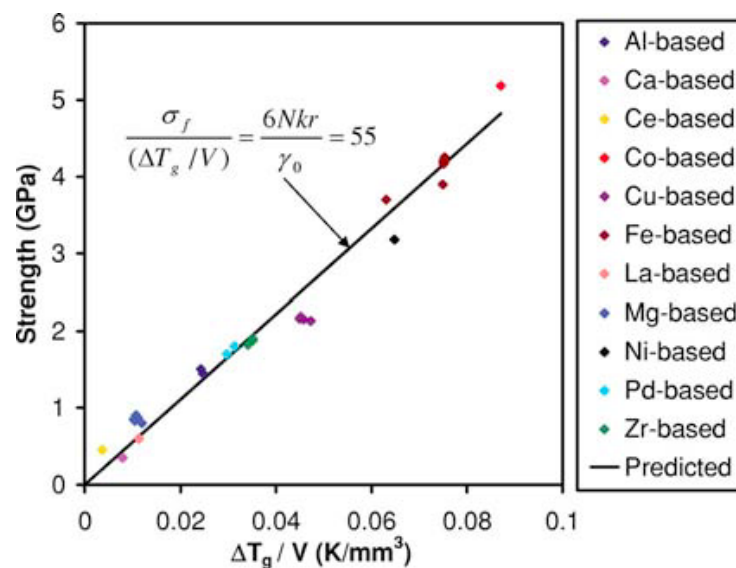
Er worden extreem hoge waarden gemeten voor de vloeispanning van sommige metallische glazen. De reden hiervoor is dat ze geen glijsystemen en roosterdislocaties bezitten zoals de kristallijne materialen in combinatie met een elastische rek van meer dan 2% voordat vloeit optreedt.

In Tabel 2.2 is een overzicht van de indrukwekkende sterktes die reeds werden gemeten voor BMG's met verschillende hoofdlegeringselement.

Hoofdlegeringselement	Behaalde sterkte (GPa)	Referentie
Co	5,5	[16]
Fe	4	[17]
Ni	3	[18]
Zr	2	[18]
Cu	2	[18]

Tabel 2.2: Overzicht behaalde sterktes volgens hoofdlegeringselement.

De glastransitietemperatuur geeft een goede basis voor de normalisatie van de temperatuurschaal wanneer verschillende metallische glazen vergeleken worden, en is ook gecorreleerd met de elastische constanten [19] en met de vloeispanning (zie Figuur 2.6, [20]).



Figuur 2.4: Correlatie tussen uniaxiale sterkte met een genormaliseerde glastransitietemperatuur. [20]

2.4.2 Heterogene vervorming

Door de afwezigheid van kristallografisch glijden dankzij dislocaties, vindt vervorming plaats door dunne afschuifbanden van ± 10 nm dikte. Een scherpe daling in viscositeit treedt op in de vervormde zones en dit vergemakkelijkt bijkomende vloeit in bestaande afschuifbanden. Deze lokalisatie van de plastische vervorming leidt tot een breuk onder de vorm van een afschuiving, zonder significante plasticiteit.

Om de ductiliteit te verhogen is het basisprincipe het vergemakkelijken van de vorming van verschillende afschuifbanden zodat de vervorming niet geconcentreerd wordt in één enkele of een klein aantal afschuifbanden. In

compressie werden hoge ductiliteitsverbeteringen tot 50% gerealiseerd door methodes zoals het optimaliseren van elastische constanten of het partieel kristalliseren binnenin de amorfe matrix.

Deze hoge plasticiteit werd vastgesteld voor Pt-, Cu-, Pd-, Ti- en Zr-gebaseerde BMG's, maar nog niet bij Fe-gebaseerde. Het blijft een onbeantwoorde vraag waarom in deze plastische materialen sommige afschuifbanden ophouden te functioneren en er geen dramatische breuk vertonen door gelokaliseerde vervorming in één of enkele afschuifbanden.

Het begrijpen van de reologische eigenschappen van metallische glazen is over het algemeen gebaseerd op twee hypothetische vloeimechanismen. Zoals bij granulaire materialen ontstaat vervorming door vervorming geïnduceerde dilatatie, beschreven door de creatie van microstructureel vrij volume. Dit vrij volume is verantwoordelijk voor vloeilocalisatie en bijgevolg voor de verzachting [21]. In een alternatieve aanpak wordt vloeï gezien als het samen afschuiven van een groep atomen, wat dan de afschuifzone wordt genoemd [22].

Zoals besproken in de paragraaf “structuur” van dit hoofdstuk, heerst een zeker MRO (1-2nm) in de dichtgepakte structuur, de structuur is niet geheel willekeurig. Een verklaring voor het ontstaan van afschuifbanden is dat bij toenemen van de toegepaste belasting, er percolatie (interconnectie) optreedt van 1-2nm grote atomisch mobiele zones die transformatiezones worden genoemd ([22, 23]). Het lijkt erop dat de MRO, afschuif transformatiezones en kristallijne nucleï met kritische grootte voorkomen op dezelfde lengteschaal van 1-2nm [24]. Er wordt dus verwacht dat de plastische vervorming verband houdt met deze MRO evolueert met vervorming, meer precies: hoe beïnvloedt deze MRO het fenomeen percolatie en de afschuif transformatiezones en het mogelijke ontstaan van nanokristallen?

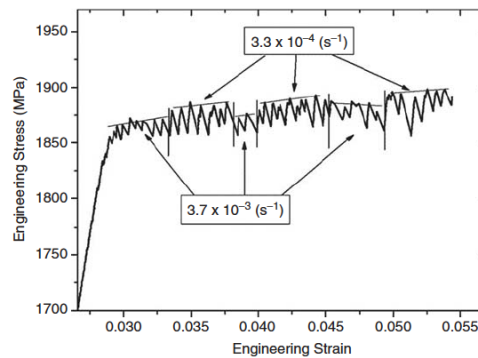
Er moet echter nog veel ontdekt worden wat betreft de vervorming van BMG's, waarvan de belangrijkste zijn:

- initiatie en percolatie van plastische vloeï bij ontbreken van dislocaties
- aard en werking van de afschuifbanden [25, 26]
- correlatie tussen plasticiteit en interne structuur
- rol van nano- en microheterogeniteiten in de nucleatie en propagatie van afschuifbanden [27]

2.4.3 Plasticiteit

Wanneer BMG's hoge plasticiteit vertonen op kamertemperatuur, verloopt de vloeï *schokkerig* [28] (schommelingen van $\pm 1\%$ in spanning, zie Figuur 2.5). Dit doet denken aan het Portevin-Le Chatelier effect in kristallijne materialen (schokken zijn het gevolg van de interactie tussen opgeloste atomen en dislocaties).

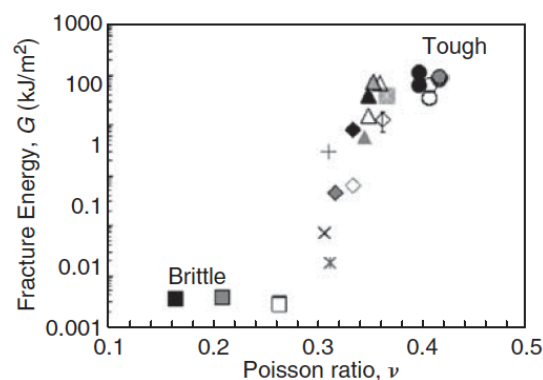
Iedere vertanding komt overeen met het initiëren van een nieuwe afschuifband die dan, om onbekende redenen, (tijdelijk) stopt met werken, ondanks de afschuifverzachting.



Figuur 2.5: Tandachtige plastische vervorming in een Zr-Ti-Cu-Ni-Al metallisch glas. [28]

Er zijn verschillende verklaringen voor factoren die een rol spelen in de intrinsieke ductiliteit van de BMG's:

- Een hoge Poisson-ratio ν [27, 29], zie Figuur 2.6
- Nano-kristallisatie gedurende vervorming [30, 31]
- Vloeistof-vloeistof fasescheiding [32, 33]
- Aanwezigheid van SRO of MRO [34, 35]
- Vorming van glasachtig martensiet in supergekoelde martensitische legeringen [36]



Figuur 2.6: Breukenergie (een maat voor de taatheid) toont een scherpe transitie tegenover de Poissonverhouding ν . [29]

Een hoge Poisson-ratio zou de scheurnucleatie en -propagatie afremmen. Lewandowski *et al.* [29] tonen een correlatie aan de kritische breukenergie G_f en een aantal metallische glazen en hun elastische constanten door de analyse van de competitie tussen afschuivings- en dilatatiebreuk. Dit wordt gerepresenteerd door de ratio μ/B , de op de bulkmodulus.

Lewandowski *et al.* [29] collecteerden data van vele jaren onderzoek in metallische glazen en vonden een duidelijk en universeel verband tussen de kritische breukenergie G_f en hun elastische constanten door de analyse van de competitie tussen afschuivings- en dilatatiebreuk. Dit wordt

gerepresenteerd door de ratio G/B (*afschuifmodulus/bulk modulus*). BMG's met

- $G/B > 0,41-0,43$ (of equivalent $\nu < 0,31-0,33$) zijn bros, i.e. vervormen niet plastisch, zie Figuur 2.6.
- Deze met $G/B < 0,41$ (of equivalent $\nu > 0,31-0,33$) zijn taai

Deze kritische G/B -ratio voor metallisch glas blijkt scherper als voor de kristallijne metalen, waar dezelfde overgang van bros naar taai wordt vastgesteld. Deze relatie geldt ook voor gegloeide samples, waar deze ν -waarde opschuift naar links, omdat het materiaal door gloeien relaxeert (er is minder vrij volume) en dus brosser wordt.

Dat een hoge afschuifmodulus een lage taaiheid impliceert, verklaren Demetriou *et al.* [37] door te stellen dat een hoge afschuifmodulus een hoge weerstand voor spanningsrelaxatie door afschuivingsvloei impliceert. Dit bevordert cavitatie en vroege breuk, wat een lage taaiheid verklaart.

Hajlaoui *et al.* [30, 31] rapporteerden de groei van nanokristallen in afschuifbanden tijdens compressie vervorming van Zr- en Cu-gebaseerde BMG's. Door een verhoging in excess vrij volume en een hoge lokale temperatuursverhoging die gepaard gaan met de gelokaliseerde afschuiving ontstaan en groeien deze nanokristallen. Deze kristallen blokkeren dan de propagatie van een scheuren en afschuifbanden. Dit kan een verklaring zijn voor de vervormingsverharding, omdat de schuifspanning moet worden vergroot voor het propageren van de scheuren en afschuifbanden. Dit fenomeen werd tot op heden niet vastgesteld bij Fe-gebaseerde legeringen.

Plasticiteit blijkt ook sterk afhankelijk van de geometrie van het sample en de belasting [38, 39], de oppervlakteruwheid [40] en residuele spanningen aanwezig op het oppervlak (bv. door shot peening [25]).

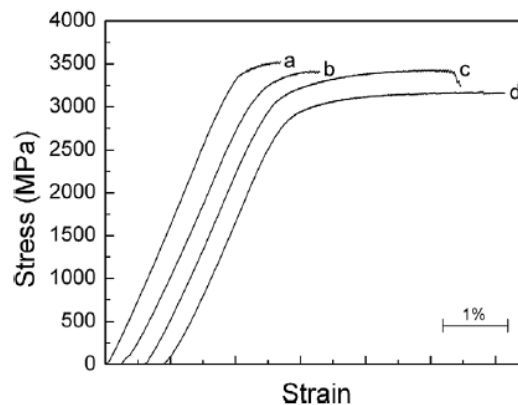
Bij hoge vervormingssnelheden (10^{-2}s^{-1}), die hoger kan zijn dan de relaxatietijd van één enkele afschuifband, zijn verschillende afschuifbanden nodig om de opgelegde vervorming te realiseren. Er werd vastgesteld dat meerdere afschuifbanden in het gehele sample de vervorming mogelijk maken, wat de plasticiteit bevordert [40].

Ductilisatie en vertaaiing van BMG's in trek werd aangepakt door het distribueren van de afschuifbanden via grote deeltjes en dendrieten [41], of verschillende lagen. Verder onderzoek is nodig naar deeltjesgrootte, volume fractie en eigenschappen van de fase die voor vertaaiing zorgt. Een optimale balans tussen sterkte, plasticiteit en taaiheid zijn vereist.

Zoals eerder gezegd, is er momenteel veel onderzoek naar de mechanische eigenschappen van de Fe-gebaseerde BMG's.

Gu *et al.* [42] onderzochten de invloed van de afschuif modulus en de elektronische structuur op de ductiliteit van een Fe-Cr-Mo-P-C-B.

De aanwezigheid van fosfor in de legering impliceert een verlaging van de afschuifmodulus. De conclusie is dat ductiliteit sterk verhoogd kan worden door het chemisch *tunen* van de elastische eigenschappen, die bepaald worden door de amorfe structuur en de chemische bindingen. Het wordt aangetoond [42] dat gedeeltelijk vervangen van elementen die ionische en covalente bindingen vormen door elementen die metallische bindingen bevorderen, de ductiliteit verbeteren. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 2.7.



Figuur 2.7: Uniaxiale compressie stress-strain curve voor 4 Fe-Cr-Mo-P-C-B BMGs; (a) Fe63-Cr3-Mo12-P10-C7-B5; (b) Fe64-Cr3-Mo10-P10-C10-B3; (c) Fe63-Cr3-Mo10-P12-C10-B2; (d) Fe71-Mo10-P12-C10-B2 [42].

De centra van atomische clusters zouden omringd worden door metalloïden (B, C, P). Deze atomische clusters zijn onderling verbonden door metaal-metaal bindingen of door het delen van metaalatomen. Vandaar dat de thermische stabiliteit en mechanische eigenschappen van Fe-gebaseerde BMGs bepaald worden door de wisselwerking tussen zowel intracluster metaal-metalloïde binding als de intercluster metaal-metaal binding in het amorfe netwerk.

Door gepaste metaal/metalloïde –verhoudingen te kiezen kan de afschuif modulus verkleind worden en de Poisson ratio vergroot, wat de ductiliteit ten goede komt [29].

Demetriou *et al.* [37] koppelde een legeringsstrategie met een beoordeling van de taaiheid en ultrasonische metingen. Deze Fe-gebaseerde legeringen vertonen een goede combinatie van GFA (6mm staafjes) en taaiheid (tot 50 MPa√m) die vrij uitzonderlijk is in Fe-gebaseerde systemen.

Johnson en Samwer [43] vonden een kwantitatieve uitdrukking voor de activatieënergie voor afschuivingsvloei, dit is de energiebarrière voor plastische vervorming. Er wordt een relatie voorgesteld tussen de afschuif vloeibarrière W en de afschuifmodulus G voor een ingevroren atoomconfiguratie bij T_g , gegeven door

$$W(T_g) \propto G(T_g) v_m(T_g) \text{ [43]},$$

met v_m het molair volume, dat vrij constant is binnen eenzelfde legeringsfamilie. Naast de hoge G , kan het brose gedrag van Fe-gebaseerde legeringen ook verklaard worden door de hoge T_g , die voor

sommige samenstellingen tot 600°C gaan. Dit laatste kan begrepen worden door de relatie

$$W(T_g) \approx 37RT_g.$$

De hoge G en T_g impliceren dus een hoge activatie-energie en dus hoge weerstand tegen spanningsrelaxatie door afschuivingsvloei. Dit impliceert bros gedrag.

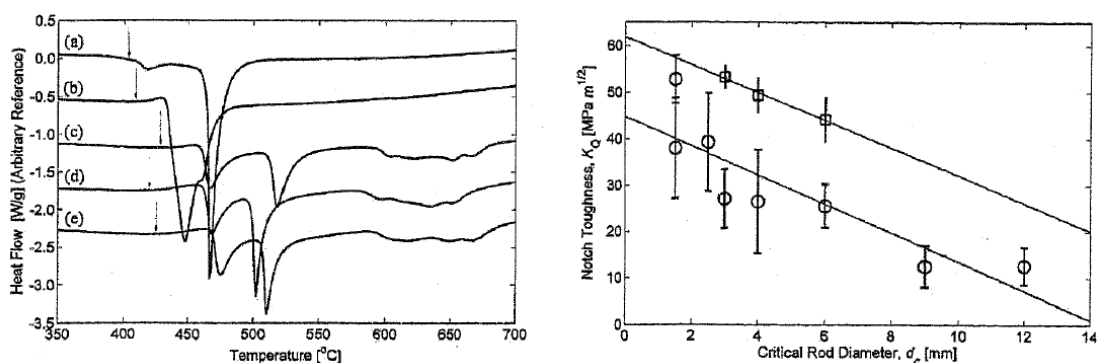
De samenstellingen werden rechtstreeks bepaald uit de $(\text{Fe}_{80}\text{P}_{12,5}\text{C}_{7,5})$ -legering, deze is taai maar een zwakke glasvormer (lage T_g en G).

Demetriou *et al.* legerden hun basislegering van $(\text{Fe}_{80}\text{P}_{12,5}\text{C}_{7,5})$, de basislegering) stapsgewijs tot 2,5%B; 5% Mo, 5% Ni en 2% Cr. Een overzicht is zichtbaar in Tabel 2.3. Door meer te legeren, verbetert de GFA maar verhogen G en T_g , waardoor de taaiheid verlaagd (zie Figuur 2.8).

Composition	T_g (°C)	d_c (mm)	v_m (m ³ /mol)	G (GPa)	B (GPa)	K_Q (MPa m ^{1/2})
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{12,5}\text{C}_{7,5}$	405	0.05 ^a	...	56 ^b	...	32 ^c
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{12,5}(\text{C}_5\text{B}_{2,5})$	412	0.5	...	...	...	...
$(\text{Fe}_{74,5}\text{Mo}_{5,5})\text{P}_{12,5}(\text{C}_5\text{B}_{2,5})$	429	3	6.85×10^{-6}	56.94 ± 0.09	145.0 ± 0.3	53.1 ± 2.4
$(\text{Fe}_{70}\text{Mo}_5\text{Ni}_5)\text{P}_{12,5}(\text{C}_5\text{B}_{2,5})$	423	4	6.89×10^{-6}	57.31 ± 0.08	150.1 ± 0.4	49.8 ± 4.2
$(\text{Fe}_{68}\text{Mo}_5\text{Ni}_5\text{Cr}_2)\text{P}_{12,5}(\text{C}_5\text{B}_{2,5})$	426	6	6.87×10^{-6}	57.94 ± 0.07	149.7 ± 0.3	44.2 ± 4.6

Tabel 2.3: Legeringssysteem toegepast door Demetriou *et al.* [37]

Ponnambalam *et al.* [44] stellen dat legeringenstrategieën berusten op het bereiken van een stijve vloeibare configuratie door zwaar te legeren. Het structureel versterken van de vloeibare toestand zorgt volgens hen voor het ontstaan van een “backbone” vloeibare structuur die zorgt voor een hogere T_g en G . Dus zorgt het zwaar legeren voor het drastisch verhogen van W .

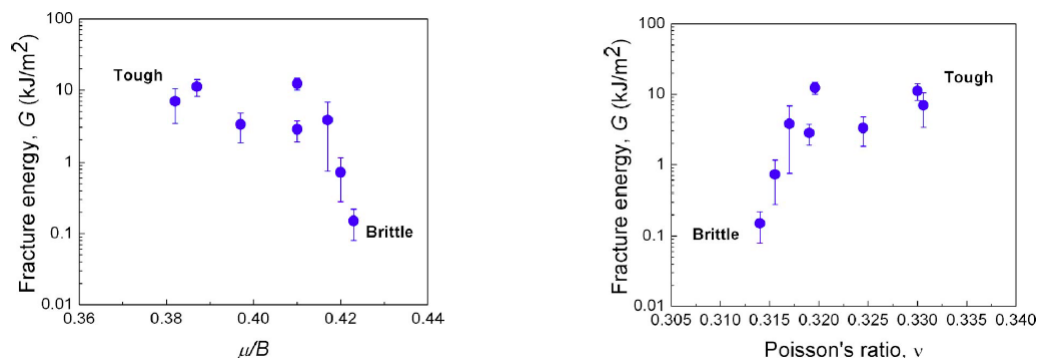


Figuur 2.8: Links: DSC-meting aan 20°C/min. (a) basislegering (b) basislegering+B (c) basislegering+B+Mo (d) basislegering+B+Mo+Ni+B (e) basislegering+B+Mo+Ni+Cr+B; rechts: taaiheid versus GFA [43]

Ook Lewandowski *et al.* [45] verhoogden de taaiheid van Fe-gebaseerde BMG's door het chemisch tunen en dus aanpassen van de elastische constanten, zoals hogerop werd uitgelegd. Dezelfde trends worden vastgesteld als hogerop uitgelegd voor BMG's in het algemeen, dit is bemoedigend voor de ontwikkeling van taai Fe-gebaseerde legeringen.

Alloy	B (GPa)	μ (GPa)	E (GPa)	ν	μ/B	K_c (MPa·m ^{1/2})	G_c (kJ/m ²)
Fe ₅₀ Mn ₁₀ Mo ₁₄ Cr ₄ C ₁₆ B ₆	180	76.1	200	0.314	0.423	5.7 ± 1.5	0.15 ± 0.07
Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₂	192	80.8	213	0.316	0.420	12.7 ± 4.1	0.72 ± 0.44
Fe ₄₉ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₁	200	81.9	215	0.319	0.410	25.6 ± 4.7	2.8 ± 0.9
Fe ₄₉ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₉ B ₂ Er ₁	199	78.8	209	0.325	0.397	27.1 ± 6.4	3.3 ± 1.5
(Fe _{0.9} Co _{0.1}) _{64.5} Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er _{0.5}	177	74.0	195	0.317	0.417	26.5 ± 11.2	3.8 ± 3.0
Fe ₆₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	192	73.2	195	0.331	0.382	38.0 ± 10.8	7.0 ± 3.5
Fe ₅₉ Cr ₆ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆	188	77.3	204	0.320	0.410	52.8 ± 5.1	12.3 ± 2.4
Fe ₆₆ Cr ₃ Mo ₁₀ P ₈ C ₁₀ B ₃	172	66.5	177	0.330	0.387	46.7 ± 6.0	11.1 ± 2.9

Tabel 2.4: Legeringen en bijhorende grootheden voor Fe-gebaseerd legeringssysteem [45].



Figuur 2.9: Correlatie tussen breukenergie G en elastische moduli ratio (links) en Poisson ratio (rechts) van de Fe-gebaseerde BMG's uit Tabel 2.4 tonen dezelfde trends aan als eerder besproken. [45]

2.5 Toepassingen

De glasachtige structuur impliceert:

- Istropie
- Afwezigheid van dislocaties
- Afwezigheid van korrelgrenzen
- Afwezigheid van precipitaten

Mechanisch is er een enorm goede balans tussen sterkte en elasticiteitsgrens.

De magnetische eigenschappen maken BMG's ideaal voor zachtmagnetische materialen door zeer lage coërcitiviteitswaarden, wat ervoor zorgt dat er quasi geen energieverlies optreedt. Ook de permeabiliteit lijkt sterk verhoogd.

De corrosieweerstand is door zijn structurele eigenschappen ook uitzonderlijk.

Door de lage krimp bij het gieten en hoge kwaliteit in oppervlakteafwerking, is het mogelijk om afgewerkte gietingen uit te voeren die geen post-processing vergen.

Sinds 1988 ten minste, kunnen metallische glazen in bulkvorm gemaakt worden door de smelt af te koelen aan relatief lage koelsnelheden. Spijtig

genoeg waren deze legeringen met hoge GFA beperkt tot La-, Mg-, Zr-, of Pd-gebaseerde systemen. Recent ontwikkelde men legeringen op basis van Fe, Co, Ni of Cu, waarvan de kritische diameter D_c voor glasvorming (i.e. de maximale diameter voor een staafje dat volledig amorf kan worden gemaakt) 1cm overschrijdt. Dit verhoogde het belang van deze materialen als technisch materialen enorm. De recentelijk ontwikkelde BMG's vertonen niet enkel een hoge GFA maar ook unieke technische eigenschappen en er wordt dus verwacht dat deze materialen meer zullen worden ingezet dan de BMG's die vroeger werden ontwikkeld.

Typische industriële toepassingen zijn:

- Magnetische toepassingen zoals lineaire actuatoren, magnetische kernen, smoorspoelen en hoogfrequente magnetische afschermingsbladen.
- Chemische toepassingen zoals brandstof
- Structurele toepassingen zoals sportartikelen, optische precisie-instrumenten, precisietandwielen voor micromotoren, tubes voor Coriolis massastromingsmeters, vliegtuigonderdelen, diafragma's voor druksensoren, klepveren in wagens, enz.

In Tabel 2.5 is een overzicht gegeven van de eigenschappen van BMG's die meer dan 1cm zijn in diameter en hun jaar van publicatie.

Composition (at.%)	D_c (mm)	Reported Properties	Published Year
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni _{10.0} Be _{22.5}	...	...	1993
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	30	None mentioned	1996
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	25	High fracture strength (1700 MPa)	1996
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	72	High fracture strength (1680 MPa)	1996
Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5}	12	High fracture strength (1470 MPa) Compressive ductility (20%)	2004
Pd ₃₅ Pt ₁₅ Cu ₃₀ P ₂₀	30	High fracture strength (1410 MPa)	2006
Mg ₆₅ Y ₁₀ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅	12	None mentioned	2001
Mg ₅₆ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	25	High fracture strength (1000 MPa)	2005
Fe ₄₈ Cr ₁₆ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Er ₂	12	None mentioned	2004
Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Tm ₂	10	High fracture strength (4000 MPa) Nonmagnetic	2006
Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	21	High fracture strength (1780 MPa) Compressive ductility	2007
Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₇ Y ₅	10	None mentioned	2004
Cu _{44.25} Zr ₃₆ Ti ₅ Ag _{14.75}	10	High fracture strength (1970 MPa)	2006
Cu ₄₀ Zr ₄₄ Ag ₈ Al ₈	15	High fracture strength (1850 MPa) Compressive ductility	2006

Tabel 2.5: Typische BMG's met voldoende hoge GFA om volledig glasachtige vormen te gieten met $D_c > 1$ cm in diameter [46]

Nieuwe BMG's zijn gebruikt voor innovatieve producten in verschillende industriële toepassingen, overeenstemmend met de vereiste eigenschappen. De commercialisatie van BMG-producten was al succesvol in de volgende

toepassingsgebieden: (door het Amerikaanse bedrijf *Liquidmetals® Technologies*, te California USA)

- Wolfraam-houdende BMG-composieten voor legertoepassingen zoals schilden en submunitie componenten.
- Dunnere omhulsels voor mobiele telefoons, smartphones en camera's.
- Medische onderdelen
- Afgewerkte horloges
- Juwelen

In het bijzonder zijn toepassingen in micro-elektronische mechanische systemen (MEMS) interessant. Dit vanwege de verschillende eigenschappen die nodig zijn voor deze toepassingen, zoals hoge sterkte, uitzonderlijk hoge hardheid, slijtage- en corrosieweerstand en de mogelijkheid om precieze gietingen uit te voeren.

De lage ductiliteit bij kamertemperatuur wordt irrelevant voor kleine onderdelen, aangezien hun afmetingen kleiner zijn dan de grootte van de plastische zone van vele metallische glazen [47].

Door de hoge elastische vervorming van de BMG's is een grote mechanische energieopslag en reversibele afwijking mogelijk, wat ideaal is voor sommige nichetoepassingen zoals sportartikelen, manometers en veren). Ze mogen niet voorbij het elastische regime, want dan treedt breuk op bij zeer kleine macroscopische plastische vervorming [47].

De grote uitdaging is nu om betere GFA's te bekomen en dit met goedkope legeringen gebaseerd op metalen zoals Cu, Ni, Fe, Mg en Al te ontwikkelen. De grootste drijfkracht hierachter is de groeiende ontwikkeling van de toepassingen voor deze materialen.

3 Gieten van de legering

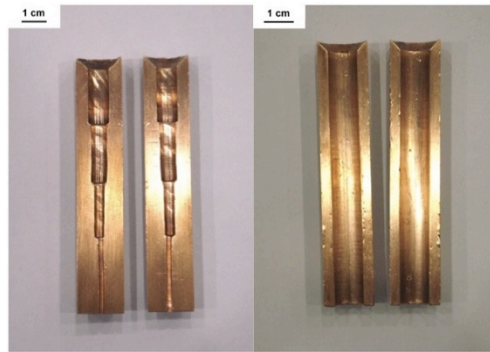
3.1 Experimentele beschrijving

De amorfe staafjes worden bekomen door gieten in een kleine levitatiesmelter. OCAS maakt gebruik van zowel een kleine als een grote levitatiesmelter. Algemeen is een levitatiesmelter een oven die werkt op het principe van magnetische inductie. Het te smelten materiaal is omringd door een inductiespoel, waarbij het zich al dan niet in een kroes of kwartsbuis bevindt. Wanneer de koperen spoel stroom voert, worden Foucaultstromen in het materiaal geïnduceerd. Dit zijn stromen die ontstaan in een geleider wanneer deze onderworpen is aan een veranderend magnetisch veld [48]. Door Ohmse verwarming smelt het materiaal. Bovendien zorgt de wisselwerking met het magnetisch veld voor een afstotende kracht, zodat de smelt binnen de spoel gaat zweven. Er heerst een krachtenevenwicht; horizontaal zorgt de cilindrische symmetrie voor een compensatie van de krachten, verticaal is de zwaartekracht in evenwicht met de Lorenzkracht. Dit maakt het mogelijk om het materiaal ook zonder kroes in te smelten, en zo minimale contaminatie van de smelt te verkrijgen. Bij gebruik van een conische spoel zorgen plaatsafhankelijke magnetische krachten voor een roereffect, zodat de smelt gehomogeniseerd wordt.

Voor het bereiden van de moederlegering wordt bij OCAS gebruik gemaakt van de grote levitatiesmelter. Output van de grote smelter zijn staafjes met een diameter van ongeveer 1cm en een massa van $\pm 20g$, *vingers* genoemd.

Deze *vingers* worden gebruikt als input voor de kleine levitatiesmelter. Een overzicht van de grote en kleine levitatiesmelter met hun belangrijkste eigenschappen en voordelen is gegeven in Figuur 3.2. Voor het gieten van de legering wordt 5 tot 8 gram legering afgewogen en in een kwartsbuis geplaatst. Deze buis wordt verbonden met een rubberen tube en hermetisch afgesloten met een riem. Deze rubberen tube maakt het mogelijk de kwartsbuis met argon te spoelen. Vervolgens wordt de kwartsbuis in de oven geplaatst – het in te smelten materiaal moet in de inductiespoel zijn - en afgesloten van de omgeving met metalen ringen. Er worden rubberen dichtingen gebruikt om vacuüm te kunnen bereiken. Een koperen, watergekoelde mal wordt vastgemaakt op enkele millimeters van de uitlaat van de kwartsbuis.

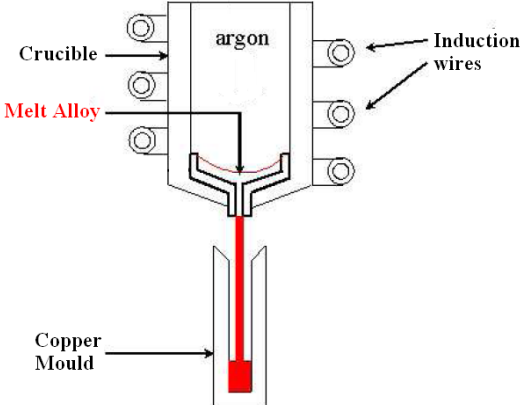
Deze koperen mal is beschikbaar in verschillende diameters, voor dit werk worden staafjes met een diameter van 2,5mm gegoten. Een illustratie van zo'n mal is gegeven in Figuur 3.1. Koper is door zijn hoge thermische geleidbaarheid het ideale materiaal want hoge koelsnelheden zijn vereist (zie hoofdstuk “Literatuurstudie”). De mal wordt met aceton gereinigd en met diamantpasta gepolijst om een perfect zuiver en glad oppervlak te bekomen. Dit is belangrijk om onzuiverheden en ruwheid te vermijden aan het oppervlak van de BMG-staafjes. Deze kunnen de mechanische eigenschappen sterk beïnvloeden. Een kras kan aan het oppervlak voor een lokale stressconcentratie zorgen, onverwachte en plotse brose breuk waarschijnlijker wordt.



Figuur 3.1: Voorbeelden van Cu-mallen.

De oven wordt 3 maal vacuüm getrokken en met argon gespoeld. Uiteindelijk wordt opgewarmd bij een lichte overdruk aan argon (0,3 tot 0,4bar). De oven wordt aangezet en het materiaal warmt snel op. De temperatuur wordt opgemeten door een infrarood-meter die de temperatuur meet van het zichtbare materiaal. Wanneer het materiaal volledig vloeibaar is – typisch na ongeveer 40 seconden, afhankelijk van het gebruikte vermogen en te smelten materiaal - valt het niet door de uitlaat door de hoge viscositeit (dit is één van de nodige voorwaarden voor het vormen van metallisch glas). Er wordt dan aan een knop gedraaid en met een in te stellen druk van bvb. 1 bar wordt het materiaal naar beneden gestuwd door het argon. Vervolgens komt het vloeibare materiaal via de uitlaat van de kwartsbuis de watergekoelde koperen mal binnen, waar het snel stolt en (hopelijk) een amorf staafje vormt.

Deze opstelling vergt ervaring en gevoel om uiteindelijk amorse staafjes te bekomen. Er kan veel mislopen, zo stolt het materiaal vaak al in de uitlaat van de kwartsbuis, zodat het gesmolten materiaal in de buis onmogelijk de koperen mal kan bereiken. De procedure wordt dan opnieuw uitgevoerd en zo nodig aangepast om amorse staafjes te gieten. Wanneer een staafje gegoten is, wordt het gecontroleerd op amorficiteit. Dit wordt uitgebreid besproken in het hoofdstuk “Amorficiteit”.

	Grote Levitatie-smelter	Kleine Levitatie-smelter
Illustratie:		
Schema-tisch overzicht:		• Zelfde principe, maar zonder kroes.
Eigen-schappen	• Vermogen: 100 kW • Secundair vacuüm • Capaciteit: $\pm 1\text{ kg Fe}$	• Vermogen: 12 kW • Primair vacuüm • Capaciteit: tot 80g Fe
Voor-delen:	• Snelle <i>throughput</i>: meerdere gietingen per uur mogelijk • Geen contaminatie van de smelt door het kroesmateriaal ($< 5\text{ ppm}$ in elektrolytisch Fe) • Homogeniteit van de legering door krachtige elektromagnetische agitatie • Mogelijkheid om materialen met hoog smeltpunt te smelten ($> 2000^\circ\text{C}$) • Hoge flexibiliteit in gietvorm en koeling	• Snelle <i>throughput</i>: meerdere gietingen per uur mogelijk • Hoge flexibiliteit in gietvorm en koeling • Mogelijkheid tot overdruk van 0,5bar • Volledige registratie procesparameters $\rightarrow$ mogelijkheid tot automatisering

Figuur 3.2: Overzicht Grote versus Kleine Levitatie-smelter

3.2 Resultaten en bespreking

Bij de aanvang van deze masterproef was de bedoeling om volgende legeringen te onderzoeken.

Request	C	Si	P	Ni	B	Mo	
E325/E326/ D191/D192	1,80	1,12	6,20		0,55	7,68	Basislegering
E163	1,75		6,03		0,53	11,21	Basislegering zonder Si
E164	1,16		7,50		0,52	10,22	Meer P/minder C
E165	1,19	1,12	7,70		0,54	6,68	Meer P/minder C+Si
E299	1,75		6,02	5,70	0,52	11,18	Basislegering zonder Si+Ni
E300	1,78		6,11	5,79	0,53	7,57	Meer P/minder C+Ni

Tabel 3.1: Overzicht van te onderzoeken legeringen, gegeven door OCAS.

Er zijn dus 4 moederlegeringen (E325, E326, D191, D192) met de basissamenstelling, later in dit werk steeds de “basislegering” genoemd. Veranderingen in legeringselementen zijn zichtbaar in Tabel 3.1. Legering E300 zal de “met Ni toegevoegde basislegering” genoemd worden vanaf hier. Deze 2 samenstellingen zijn in het grijs aangeduid in tabel 3.1, omdat uiteindelijk het gehele onderzoek op deze materialen zal gevoerd worden.

Hieronder volgt een bespreking en overzicht van de zelf uitgevoerde gietingen.

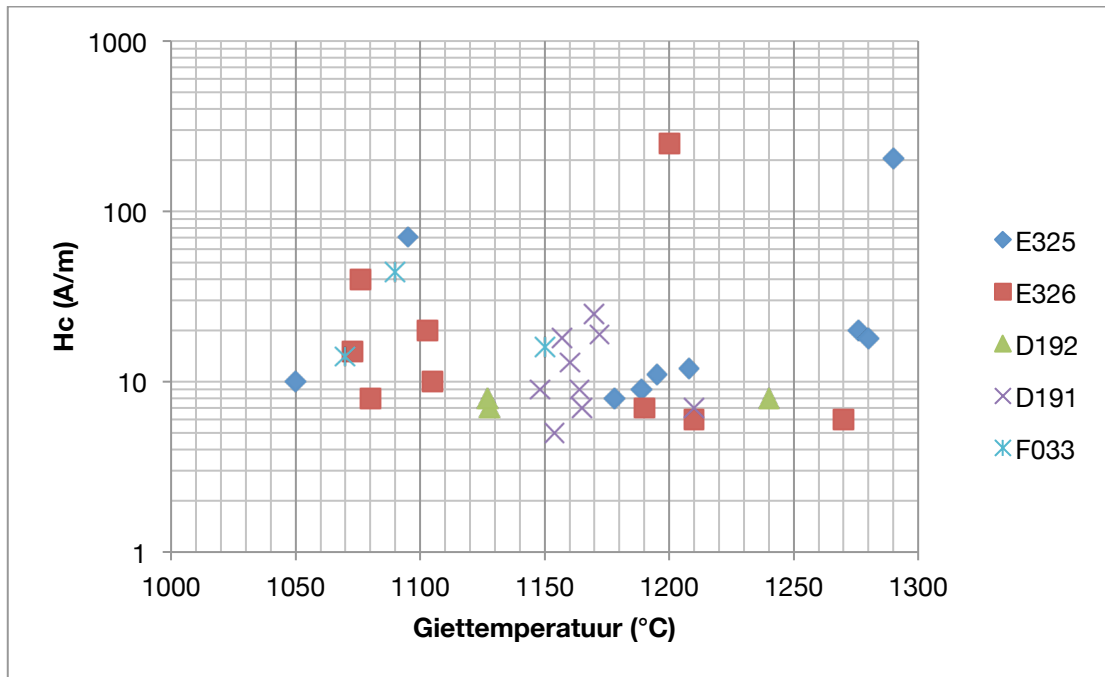
Aangezien de bedoeling is om de mechanische eigenschappen te vergelijken tussen de verschillende legeringen uit tabel 1, werd met de kleine levitatie-smelter gegoten om amorf staafjes te bekomen. Amorfe Fe-gebaseerde staafjes zijn vrij gemakkelijk te onderscheiden van de kristallijne met het blote oog en de handen. Hieronder zijn enkele puur gevoelsmatige feiten die de gieter kunnen helpen om een eerste ruwe, visuele controle te doen, die verassend efficiënt blijkt te zijn:

Amorf	Kristallijn
• Blinkend, perfect vlak, spiegelachtig oppervlak • Na breken is breukoppervlak is spiegelachtig • Niet breekbaar zonder hamer	• Vaak al (deels) verbrokkeld in mal teruggevonden • Grijs, mat oppervlak met rimpels • Breekt door met de hand druk uit te oefenen

Tabel 3.2: Vuistregels voor bepalen of Fe-gebaseerde staafje amorf is.

Een overzichtstabel van alle verrichte gietingen is gegeven in Bijlage A. Gedurende het onderzoek werden samples toegevoegd, naargelang de noden. Deze werden niet altijd zelf gegoten maar door de medewerkers van OCAS ter beschikking gesteld voor dit onderzoek.

In Figuur 3.1 is de coërcitiviteit H_c (zie hoofdstuk “Amorficiteit” voor gedetailleerde uitleg over deze grootheid) in functie van de giettemperatuur uitgezet. Voorlopig kan deze H_c -waarde geïnterpreteerd worden als “de graad kristalliniteit”. Een waarde van $H_c < 10$ A/m betekent dat het sample amorf is.



Figuur 3.3: Coërcitiviteit vs. Casting Temperatuur voor de moederlegering met basissamenstelling (zelf gegoten).

Belangrijke opmerking: de temperaturen in Figuur 3.3 en 3.4 zijn 35 graden te laag. Dit ligt aan een fout op de infraroodmeter.

- Voor de D191-moederlegering is het duidelijk dat amorfe staafjes worden bekomen tussen 1140°C en 1180°C.
- Voor de andere moederlegeringen zijn de resultaten verspreid en is het moeilijk om conclusies te trekken. Het algemeen beeld voor deze Fe-gebaseerde samenstelling is dat de beste resultaten worden bekomen rond de 1150°C.

Deze temperatuurdistributie leert veel over de homogeniteit en de kwaliteit van de moederlegering. Deze leert dat de moederlegering D191 homogener en van betere kwaliteit is als de andere moederlegeringen.

Uit de DSC-metingen (zie hoofdstuk “Amorficiteit” voor meer uitleg over deze methode) worden volgende smeltpunten T_m bepaald:

Moederlegering	Smeltpunt T_m (°C)	Gietbaarheid
D191	1020	Goed
D192	1017	OK
E325	1019	Moeilijk
E326	1040	Moeilijk
E163	994	Moeilijk/onmogelijk
E164	1033	Moeilijk/onmogelijk

Tabel 3.3: Smeltemperatures verschillende moederlegeringen, bepaald door DSC-meting, en hun gietbaarheid.

Voor deze smeltemperatuur wordt de temperatuur genomen waarbij het smelten afgelopen is tijdens de opwarmcyclus van de DSC-meting., d.i. de liquidus temperatuur.

Er zijn duidelijk verschillen in smelttemperatuur tussen D192, E325 en E326. Nochtans hebben deze dezelfde doelsamenstelling. Het blijkt ook dat in dezelfde moederlegering de smelttemperatuur varieert. Dit kan verschillende oorzaken hebben:

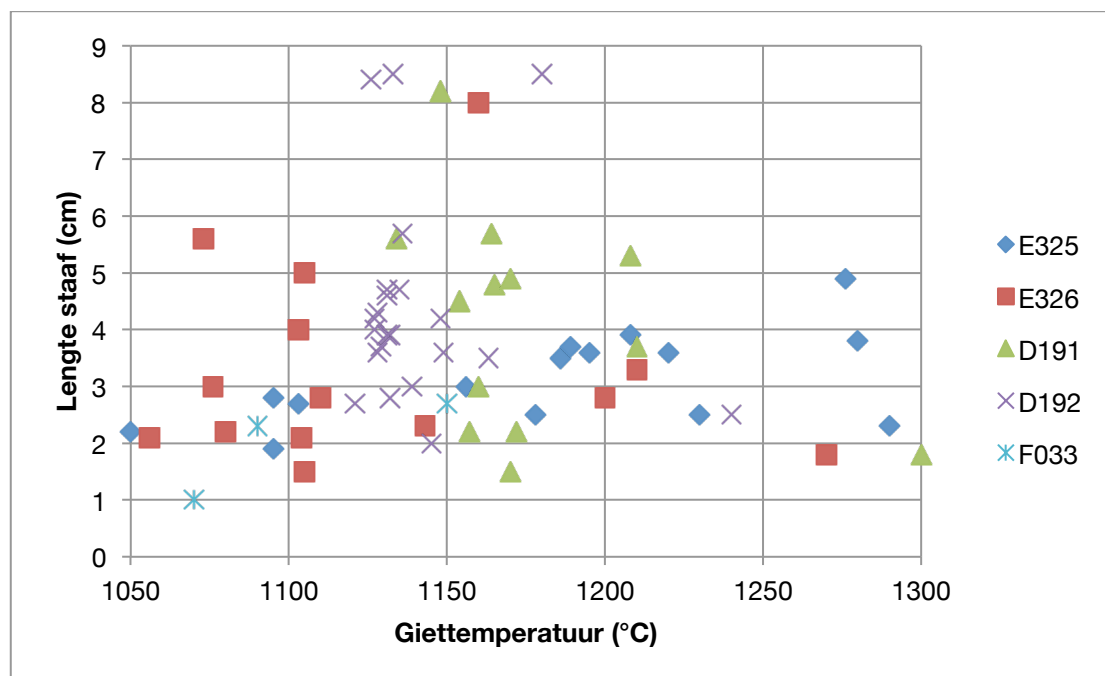
- De samenstelling van de moederlegeringen is niet homogeen.
- Er zit variatie op de gerealiseerde samenstellingen tussen verschillende moederlegeringen met dezelfde doelsamenstelling.

Het blijkt dat niet alle moederlegeringen van goede kwaliteit zijn, waardoor enorm veel tijd werd verloren met het (tevergeefs) gieten van staafjes.

Op het ogenblik van dit onderzoek waren geen snelle en accurate methodes beschikbaar om de samenstelling van de legeringen te controleren, waardoor grote onzekerheid bestond over de kwaliteit van de moederlegeringen.

Het is ideaal om 50°C boven de smelttemperatuur te gieten om amorf staafjes te bekomen. Vaak blijkt het materiaal echter niet altijd goed gesmolten, of te viskeus, waardoor het onmogelijk door de uitlaat van de kwartsbuis kan. Sommige moederlegeringen bleken heel moeilijk te gieten. De kwaliteit van de moederlegeringen is een belangrijke parameter in het gietproces.

Verder is het ook interessant om de bekomen staaflengtes uit te zetten tegenover de giettemperatuur. Hiervoor werden ook data gebruikt van staafjes gegoten door Sarah Steenbeke van OCAS.



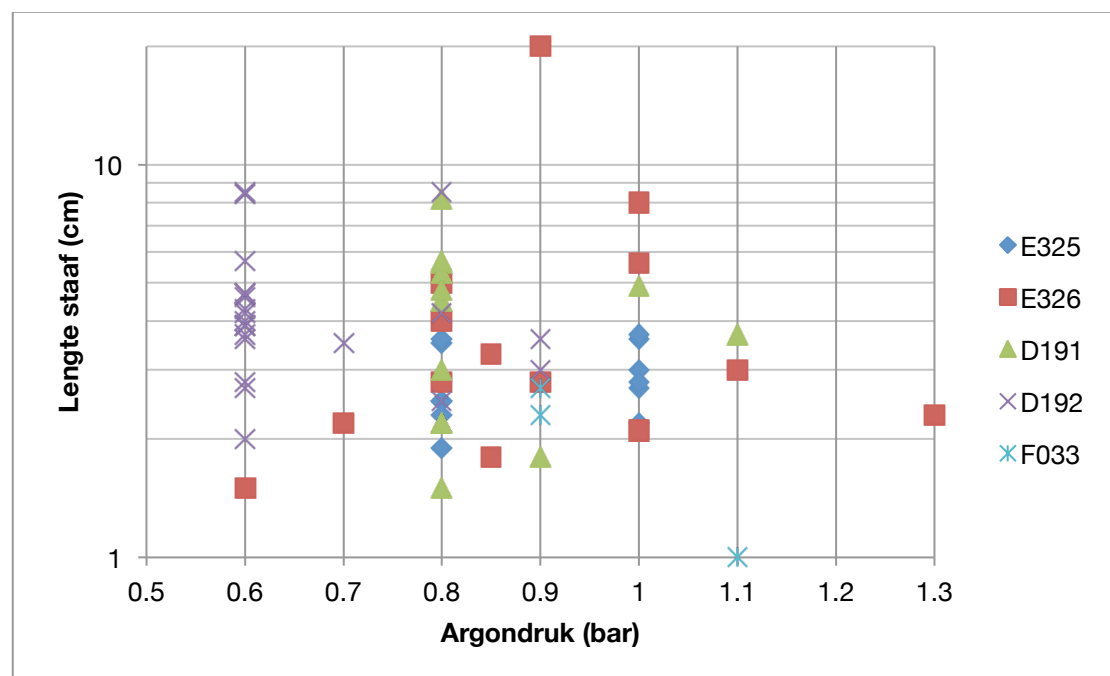
Figuur 3.4: Lengte staafjes vs. Casting Temperatuur voor moederlegeringen met basissamenstelling (zelf gegoten + data OCAS).

- Beste resultaten rond 1150°C (voor verschillende moederlegeringen).

- De E326-moederlegering geeft langere staafjes bij lagere temperatuur vergeleken met andere moederlegeringen.
- Opnieuw zijn de resultaten van de D191-moederlegering het scherpst rond 1150°C.

Het blijkt dat de goed te gieten moederlegering D191 goede resultaten geeft rond een scherpe temperatuur van 1150°C, zowel qua amorfiteit als qua lengte van de bekomen staafjes. Dit is gezien de fout op de infraroodmeter in werkelijkheid 1185°C en dus 165°C hoger dan de smelttemperatuur die bepaald werd met de DSC. Het blijkt praktisch niet haalbaar om bij lagere temperatuur te gieten, hoewel theoretisch gezien 50°C boven de smelttemperatuur de beste resultaten bekomen worden.

In Figuur 3.5 staat de lengte van de bekomen staafjes tegenover de argondruk die gebruikt werd bij het gieten. Het gaat om de druk die gebruikt wordt om het materiaal in de koperen mal te jagen.



Figuur 3.5: Lengte van de staafjes in functie van de opgelegde argondruk.

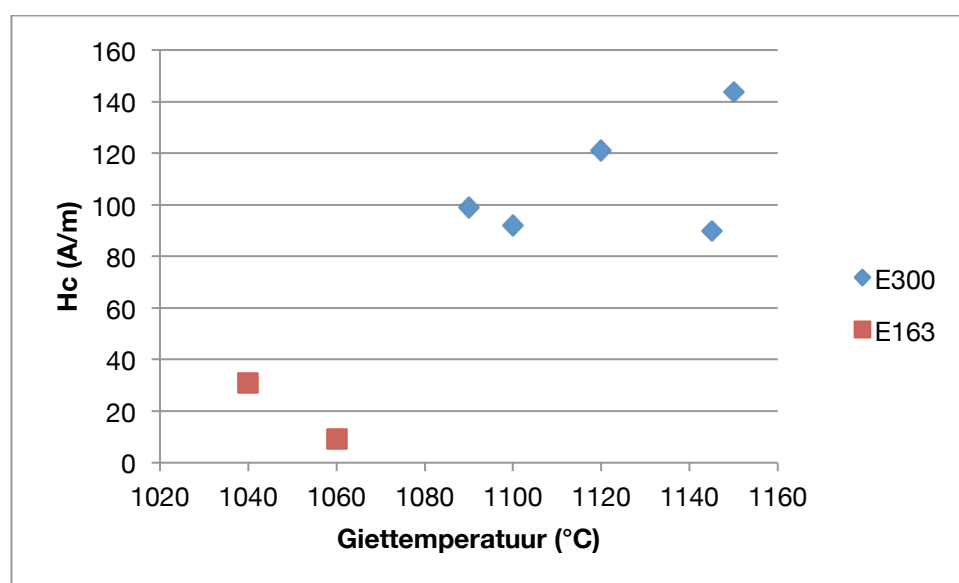
- Er lijkt geen duidelijk verband tussen druk en lengte.
- Het is mogelijk om staafjes te bekomen van aanvaardbare lengte, tussen 0,6 en 1,3 bar.
- Te hoge druk kan onbruikbare staafjes maken door *vleugelvorming*. Dit wil zeggen dat er tussen de 2 delen van de mal, vloeibaar metaal is gestold waardoor geen perfect ronde dwarsdoorsnede wordt bekomen.

Afhankelijk van de andere parameters (opwarmingsnelheid, materiaal, dikte kwartsbuis,...) kan de druk aangepast worden om een ideale lengte te bekomen.

Bij het gieten van het moederlegering E163 (basislegering zonder Si), is snel duidelijk dat het moeilijk is om amorse staafjes te gieten. Zo werden verschillende pogingen ondernomen, maar werden vaak kristallijne samples bekomen en traden dezelfde problemen op als bij het gieten van de basislegering.

Het gieten van E164 (meer P, minder C) lijkt nog moeilijker, er werden enkel heel brosse staafjes bekomen, die verbrokkelden bij het opendoen van de koperen mal.

Voor de E300 moederlegering (meer P, minder C, toevoeging Ni) lukt het om staafjes te gieten, maar deze blijken niet amorf.



Figuur 3.6: Coërcitiviteit vs. giettemperatuur voor de moederlegering met gewijzigde samenstelling (zelf gegoten).

Het is duidelijk dat veel moeilijkheden werden ondervonden tijdens het gieten. Conclusies trekken is moeilijk aangezien er onvoldoende bruikbare samples bekomen werden.

3.3 Problemen en suggesties bij het gieten met de kleine levitatie-smelter

Het meest voorkomende probleem is dat wanneer een voldoende hoge temperatuur wordt bereikt en het materiaal begint te smelten, een deel van de vloeibare legering door de uitlaat valt en stolt, waardoor de rest van het materiaal vastzit in de kwartsbuis. Dit stollen vindt plaats omdat het vloeibare materiaal sterk afkoelt aan de koudere uitlaat en niet meer smelt.

Door te spelen met het aantal rubberen ringafdichtingen en de hoogte van de inductiespoel, kan ervoor gezorgd worden dat het materiaal zo dicht mogelijk bij de koperen mal zit, zonder dat het zicht uit het magnetisch veld van de spoel bevindt. Daardoor wordt een homogeen smeltbad bekomen dat gelijkmatig opwarmt.

Een algemene opmerking voor het gieten is dat het materiaal dat ingesmolten wordt in de kwartsbuis, best uit 1 deel bestaat. Als dit niet het geval is, warmt eerst het grootste stukje moederlegering op (gevolg van de werking van een inductieoven), dat dan kan worden ingedrukt door een nog vast stukje daarboven, waardoor het in de uitlaat geduwd wordt en daar stolt.

Verder werd ook de afstand tussen de uitlaat en de koperen mal geminimaliseerd, om ervoor te zorgen dat de vloeibare legering zo snel mogelijk in de mal geperst wordt. Ook is het cruciaal dat de uitlaat precies in de opening van de mal spuit, wat niet altijd eenvoudig is met de huidige opstelling van de kleine levitatiesmelter. Zo gaat minder materiaal verloren en worden langere staafjes bekomen.

Meest voorkomende problemen	Mogelijke oplossingen/verbeteringen
1. Stollen vloeibare fase aan uitlaat kwartsbuis. 2. Verlies materiaal door slechte uitlijning kwartsbuis en koperen mal. 3. Onstabiel smeltbad door verschillende stukjes materiaal voor het insmelten. 4. Onstabiel smeltbad door inhomogene samenstelling van de moederlegering.	1. Aanpassen positie van de kwartsbuis in de spoel (positie oven, gebruik van rubberen afdichtingsringen) 2. Uitlaat goed positioneren t.o.v. ingang koperen mal: zo dicht mogelijk en in zelfde as 3. 1 <i>vinger</i> moederlegering → zorgt voor stabiel smeltbad dat homogener smelt. 4. Goede kwaliteit van moederlegering met gekend en constant smeltpunt.

Tabel 3.4: Korte analyse van gietproces BMG's met kleine levitatiesmelter.

Om de basissamenstelling en de verschillende variaties ervan te onderzoeken naar GFA, moeten de thermische eigenschappen uitgebreid geanalyseerd worden zoals F. Liu *et al.* [49] deden voor een materiaal met dezelfde legeringselementen als de basislegering in dit onderzoek.

3.4 Conclusies

In het algemeen was er in dit onderzoek een hoge onzekerheid over de kwaliteit van de moederlegeringen en een gebrek aan ervaring en voorkennis bij de onderzoeker. Dit zorgde voor een gebrek aan controle over het gietproces, waardoor moeizaam staafjes werden bekomen.

Omdat het veel tijd, analyse en expertise vergt om het gietproces te controleren en te optimaliseren voor de verschillende moederlegeringen- als dit met de gegeven überhaupt mogelijk is - en dit niet de focus is van dit werk, werd ervoor gekozen om het onderzoek te heroriënteren. Deze beslissing werd genomen in samenspraak met Prof. Serge Claessens en ir. Nele Van Steenberge van OCAS. Het is tenslotte de bedoeling om de mechanische eigenschappen en de microstructuur te bepalen van de legeringen.

De te onderzoeken materialen beperken zich vanaf dan tot de basissamenstellingen D191, D192, E325, E326 en F033.1. Hierbij wordt een indeling van de samples gemaakt in 4 arbitraire groepen die ingedeeld werden volgens hun coërcitiviteitswaarde H_c . Deze waarde stemt overeen met de graad van amorfiteit. Dit wordt schematisch voorgesteld in Figuur 3.7. Er wordt van uitgegaan dat samples met een H_c -waarde lager dan 10

A/m géén kristallen op microschaal bezitten, of deze al dan niet nanokristallen bevatten blijft voorlopig een open vraag. Hoe meer de coërcitiviteit stijgt, hoe meer kristallen aanwezig zijn. Een grens voor “volledige” kristalliniteit wordt bij 100 A/m gelegd en onderzocht.

De moederlegering E300 (i.e. de Fe-gebaseerde basislegering met Ni-toevoeging) wordt verder ook uitgebreid onderzocht, om de invloed van de toevoeging van het legeringselement nikkel te beschrijven.

Een van de doelen van dit onderzoek wordt om de invloed van een stijgende kristalliniteit op de eigenschappen van de legeringen in kaart te brengen en ook de invloed van nikkel te onderzoeken.

<u>Hc1-groep:</u> Hc_sample < 10 A/m AMORF (nanokristallen?)	<u>Hc2-groep</u> 10 < Hc_sample < 50 A/m Kristallen op microstructuur
<u>Hc3-groep</u> 50 < Hc_sample < 100 A/m Meer kristallen op microstructuur in amorfe matrix	<u>Hc4-groep</u> Hc_sample > 100 A/m Kristallijn

Figuur 3.7: Indeling onderzochte samples in arbitraire groepen volgens hun Hc-waarde.

4 Amorficiteit

Hoewel het al dan niet amorf zijn van een materiaal verband houdt met de microstructuur, wordt hieraan toch een apart hoofdstuk gewijd. Er wordt uitgelegd hoe de gegoten staafjes worden onderzocht naar amorficiteit. Hiervoor worden voor Fe-gebaseerde metallische glazen twee methodes gebruikt bij OCAS: bepaling van de coërcitiviteit en DSC-metingen. Er spelen een aantal factoren een rol in het kiezen van een gepaste methode voor het bepalen van de amorficiteit. Enkele van deze factoren zijn,

- Duurtijd
- Complexiteit
- Kostprijs
- Betrouwbaarheid

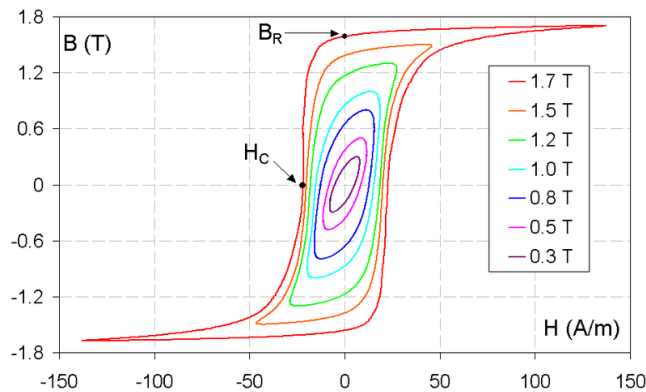
Deze methodes worden hieronder beschreven, samen met de bekomen resultaten. De bijdrage van XRD-metingen tot de bepaling van de amorficiteit wordt ook besproken in dit hoofdstuk.

4.1 Coërcitiviteit

In ferromagnetische materialen wordt de inwendige energie beïnvloed door spin-spininteractie [48]. Als de spins van de atomen gealigneerd zijn zorgt deze uitwisselingsinteractie voor een energieverlaging. Beneden de Curietemperatuur ontstaat daardoor spontaan een domeinenstructuur, waarbij zogenaamde Weissgebieden arbitrair ten opzichte van elkaar geïoriënteerd zijn bij afwezigheid van een extern magnetisch veld. Bij het aanleggen van een magnetisch veld volgt de magnetisatie van het materiaal eerst de initiële magnetisatiekromme. Deze kromme komt overeen met de reversibele verplaatsing van domeinmuren. Daarop volgt de irreversibele verschuiving van de Blochmuren door Barkhausensprongen van de ene naar de andere verankeringsplaats, waar domeinen aan defecten vastgepind zijn. Uiteindelijk vindt een rotatie binnen de domeinen zelf plaats tot alle domeinen volgens het extern veld gericht zijn. Saturatie treedt op.

Wanneer het extern veld vervolgens verminderd wordt, volgt de magnetisatie niet langer de initiële magnetisatiekromme. Er blijft bij een nulveld nog een remanente magnetisatie B_r over. Slechts bij een coërcitief veld H_c is het ferromagnetische materiaal opnieuw gedemagnetiseerd, hoewel de onderlinge oriëntatie nu niet meer arbitrair is. Dit is geïllustreerd in Figuur 4.1.

Plotten van de magnetisatie (of equivalent de magnetische inductie) in functie van het magnetisch veld levert daarom een hysteresiscurve in het AC-regime op. De hoeveelheid gedissipeerde energie wordt gegeven door de oppervlakte omsloten door de $B(H)$ -kromme.

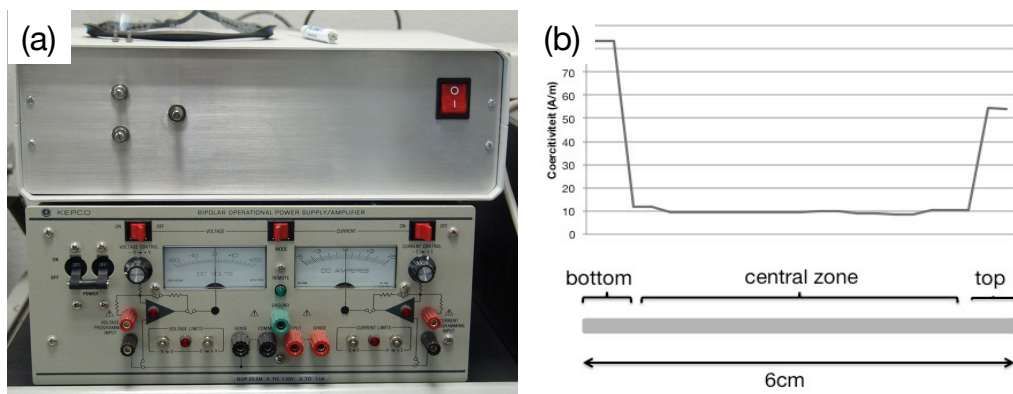


Figuur 4.1: Voorbeeld $B(H)$ —kromme voor typisch elektrisch staal. Remanente magnetisatie B_R en coërcief veld H_C . (bron: Wikipedia.com).

Bij zachtmagnetische materialen is de coërcitiviteit klein, net zoals de gedissipeerde energie. Hardmagnetische materialen worden daarentegen gekenmerkt door een brede hysteresislus. De reden waarom metallische glazen zachtmagnetisch zijn is dat ze geen precipitaten, noch korrelgrenzen hebben. Daardoor kunnen de domeinen zich zonder weerstand oriënteren volgens het magnetisch veld. Hierdoor gaat weinig (tot geen) energie verloren, waardoor het metallisch glas ook niet opwarmt.

4.1.1 Experimentele beschrijving

Bij OCAS wordt H_C met een eigen opstelling gemeten (zie Figuur 4.2a). Een enkele winding wordt aan een quasi-DC-generator gekoppeld. Het te onderzoeken staafje wordt dan in de lus (1cm lang) geplaatst en wordt in positie gehouden door een vorm die staafjes tot 4mm diameter kan klemmen. Dankzij het doorlopen van meerdere spanningscycli wordt een hysteresiscurve geschetst en wordt de coërcitiviteit H_C gemeten. Het staafje wordt gewogen, gemeten en dit wordt ingegeven in de software van het meettoestel. Per cm wordt een streepje getrokken met een stift, dit zijn de opeenvolgende zones die zullen worden opgemeten. De lus meet dus de coërcitiviteit over een lengte van 1cm, dit is een uitgemiddelde waarde. Zo wordt stapsgewijs de hele staaf opgemeten. Er wordt een frequentie van 1Hz gebruikt, één meting duurt een 5-tal seconden. Er worden per zone 3 metingen gedaan om zekerheid te hebben over de gemeten waarde.



Figuur 4.2: (a) Meettoestel coërcitiviteit bij OCAS; (b) Typisch verloop van H_C versus positie in een amorf staaf (sample: D191.8).

4.1.2 Resultaten en bespreking

In Figuur 4.2b is het typische Hc-verloop van een amorf staafje te zien. Het verloop van Hc in functie van de lengte van een staafje kan worden verklaard door de verschillende koelsnelheden bij het stollen van het materiaal in de koperen mal. De bodem van het staafje is meestal kristallijn omdat de koeling daar minder efficiënt is, net als aan de top van het staafje. Dit is te wijten aan de geometrie van de watergekoelde koperen mal.

Van alle gegoten samples werd de coërcitiviteit gemeten om de amorfiteit na te gaan. Volledige staafjes vertonen vaak een grotere variatie in Hc-waarde dan in Figuur 4.1b over de lengte van de staaf. Een volledige staaf indelen in één van de vier Hc-groepen is onmogelijk. Daarom worden samples afgezaagd uit een de 1cm-lange zones die aangeduid werden met stift. Deze hebben een welbepaalde Hc-waarde. Voor details i.v.m. de samplepreparatie wordt verwezen naar de eerste paragraaf van het hoofdstuk "Microstructuur".

De metingen worden niet meegegeven in dit werk omdat dit onnodig veel pagina's zou vullen. Bij elk onderzocht sample zal telkens duidelijk de Hc-waarde vermeld worden. Alle metingen zijn beschikbaar in de OCAS-database.

4.1.3 Conclusies

Een coërcitiviteitsmeting levert een snelle en goedkope informatie over de amorfiteit van het sample en is makkelijk uit te voeren. Een staaf van een vijftal cm is opgemeten in ± 10 minuten (als gemeten wordt bij 1Hz). Het blijkt onnodig om drie metingen per zone te doen, twee of zelfs één volstaan. Er is een verwaarloosbare fout van 1 tot 2 A/m op verschillende metingen over dezelfde zone, wat weinig invloed heeft op de conclusies wat betreft kristalliniteitsgraad. Dit wordt verder aangetoond. De duurtijd kan hierdoor nog verder worden ingekort.

Deze methode heeft ook nadelen. Nanokristallen worden via Hc-metingen niet gedetecteerd omdat deze geen invloed hebben op het magnetisch gedrag van het materiaal. Ook wordt een coërcitiviteitsmeting over een redelijk groot volume uitgemiddeld (de opstelling bij OCAS meet Hc over een lengte van ongeveer 1cm van de staaf).

Dat voor amorse staafjes vaak het Hc-verloop wordt bekomen zoals te zien is op Figuur 4.2b, maakt het mogelijk om vrij homogene staafjes te bekomen door de uitersten af te zagen.

Er wordt in dit hoofdstuk verder onderzocht wat de complementariteit tussen de verschillende methodes is en hoe ze elkaar kunnen ondersteunen.

4.2 DSC

Differential Scanning Calorimetry (DSC) is een veelgebruikte thermoanalytische techniek voor het bestuderen van faseovergangen van materialen. Het monster en de referentie worden ieder geplaatst in identieke, afsluitbare oventjes of meetcellen die van elkaar gescheiden zijn opgesteld

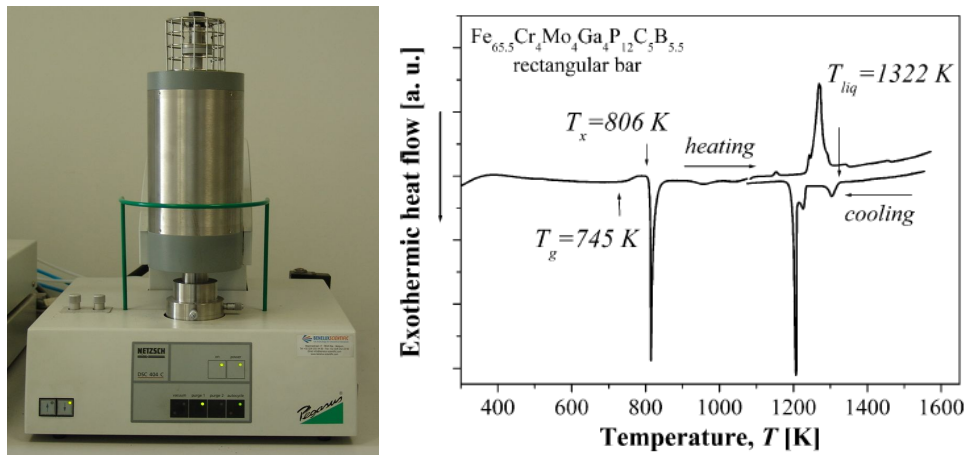
binnen een op vaste temperatuur gehouden metalen blok. De oventjes bevatten een interne verwarming én een temperatuurmeting. Ze worden met identieke constante snelheid van temperatuur veranderd, terwijl het temperatuurverschil tussen de oventjes door een apart regelsysteem zo klein mogelijk wordt gehouden. Als in het monster een reactie (fysisch of chemisch van aard) plaatsvindt, dan is daar extra energie voor nodig (de reactie is endotherm) of er komt energie vrij (de reactie is exotherm). Daardoor zal de temperatuur van dat oventje afwijken, maar het verschilregelsysteem corrigeert dat. Deze energiecorrectie is direct als meetresultaat beschikbaar.

4.2.1 Experimentele beschrijving

OCAS gebruikt een DSC-toestel van de UGent (zie Figuur 4.2, links) van het merk *Netsch* (Model: DSC 404C Pegasus). Voor dit werk werd als referentie een lege aluminakroes gebruikt, het sample wordt dus vergeleken met de lucht. Dat sample (tussen 20 en 20mg massa) wordt ook in een aluminakroes gehouden, nadat het precies afgewogen werd en afgespoeld met aceton. Het is belangrijk dat het sample geen stof of zweet bevat, omdat dit de metingen kan beïnvloeden. In de oven zijn twee houders: één voor de referentie en één voor het sample. Deze worden in een inerte argonatmosfeer met een voorgeprogrammeerd temperatuur programma, dat hier steeds lineair was. Er werd tot 750°C opgewarmd aan 20K/min, om vervolgens aan dezelfde snelheid te koelen tot kamertemperatuur. Er werd niet tot hogere temperaturen verwarmd om verschillende redenen:

- Door boven de smelttemperatuur op te warmen, treedt soms reactie op met de kroes waardoor de metingen afwijkingen vertonen en onbetrouwbaar zijn. Ook is de kroes dan mogelijk beschadigd en moet een nieuwe gebruikt worden (en gekalibreerd). Dit is duur en neemt kostbare tijd in beslag.
- Er wordt vooral onderzoek gedaan naar het al dan niet amorf zijn van de gegoten legeringen. Het volstaat om tot boven de eindtemperatuur van de kristallisatie te verwarmen om de nodige informatie te verkrijgen. Een meting duurt hierdoor tot een uur minder dan wanneer de volledige smelting en stolling doorlopen worden.

DSC laat toe de transitietemperatuur van verschillende faseovergangen te bepalen en transitie-enthalpieën kwantitatief te bepalen. Deze laatste wordt berekend door integratie van de curve over het volledige bereik van de overgang. Hiervoor is software beschikbaar. In Figuur 4.3 (rechts) is een typische DSC-curve gegeven, waarbij de exotherme zin zoals steeds aangeduid is (in dit werk, net zoals op de illustratie hieronder, naar beneden).



Figuur 4.3: : Links: DSC-oven van UGent; rechts: typische DSC-curve (20K/min) voor een BMG met de belangrijke transitietemperaturen [50].

Voor metallische glas zijn van volgende thermische parameters van belang:

- Glastransitietemperatuur T_g
- Kristallisatietemperatuur T_x
- Kristallisatie-enthalpie ΔH_x .

Voor het bepalen van de GFA zijn ook nodig:

- Smelttemperatuur T_m
- Liquidus temperatuur T_l

De aanwezigheid van een glastransitie is een noodzakelijke voorwaarde om van een metallisch glas te kunnen spreken. Deze transitie kan gevonden worden daar waar een verandering in warmtecapaciteit is, net voor de kristallisatietemperatuur. De aanwezigheid van een glastransitie is echter geen voldoende voorwaarde om van een amorf materiaal te kunnen spreken. Zo zal een composietmateriaal van een amorse matrix met ingebedde kristallen ook een glastransitie vertonen. Daarom wordt de kristallisatie-enthalpie berekend en vergeleken met die van een referentiemonster ΔH_{ref} dat 100% amorf is.

Er is een fout van 5% op ΔH -metingen.

De kristallisatiegraad kan eenvoudig worden berekend als,

$$\% \text{ Kristallijn} = \frac{\Delta H_{ref} - \Delta H_x}{\Delta H_{ref}} \quad (4.1)$$

met ΔH_{ref} de referentie-enthalpie en ΔH_x de kristallisatie-enthalpie van het onderzochte sample. Hierbij wordt er voorlopig van uitgegaan dat de kristallen homogeen verspreid zijn in het sample. Er heerst nog veel discussie over het al dan niet bestaan van deze nanokristallen in zowel de onderzochte legering, als andere BMG's.

4.2.2 Resultaten en bespreking

Er werden DSC-metingen uitgevoerd voor samples uit de verschillende Hc-groepen. De waarden van geslaagde metingen zijn terug te vinden in Tabel 4.1. Het is belangrijk om te weten dat op de %kristalliniteit, een fout bestaat van 5%. De glastransitietemperatuur T_g , kristallisatietemperatuur T_x en de kristallisatie-enthalpie ΔH_x werden bepaald aan de hand van de beschikbare software. De glastransitie werd op 2 manieren bepaald, omdat het niet altijd duidelijk is hoe deze precies moet worden bepaald. Bij de optie “glasstransition” van de Netzsch-software werd zowel de “ $T_{g,begin}$ ” als “ $T_{g,inflectie}$ ” berekend. Bij de eerstgenoemde methode wordt het beginpunt van de glastransitie gemeten, bij de laatstgenoemde wordt het buigpunt van de S-vormige glastransitie bepaald. Op zich maakt het niet uit welk punt genomen wordt. Het is wel belangrijk om de 2 temperaturen niet door elkaar te gebruiken, maar duidelijk een methode te kiezen. Hier wordt arbitrair verder gewerkt met $T_{g,begin}$.

Belangrijk is dat de twee methodes voor het bepalen van de glastransitietemperatuur dezelfde trend volgen. In het verleden gaf de eerste methode soms “vreemde” resultaten door verkeerdelijk plaatsen van de grenzen. Methode 2 is daar minder gevoelig aan maar praktisch waarschijnlijk minder interessant.

	Hc (A/m)	Tg,begin (°C)	Tg,inflectie (°C)	Tx (°C)	ΔH_x (J/g)	%krist all.
Hc<10A/m						
BUH2522	7	473	484	495	-70	0,00
D191.3	7	474	487	503	-64	8,82
D191.8	8	472	484	505	-67	4,29
D191.13	8	473	488	504	-63	9,16
E326.3	5	469	479	497	-68	2,87
10<Hc<50 A/m						
D191.2	20	474	479	502	-67	3,87
D191.4	31	471	486	504	-62	10,45
D191.5	36	472	488	501	-68	2,85
50<Hc<100 A/m						
F033.2	60	570	485	504	-23	66,81
E300.1	90	/	/	/	0	100,00
Hc>100 A/m						
E300.2	140	/	/	/	0	100,00
E326.11	250	/	/	/	0	100,00

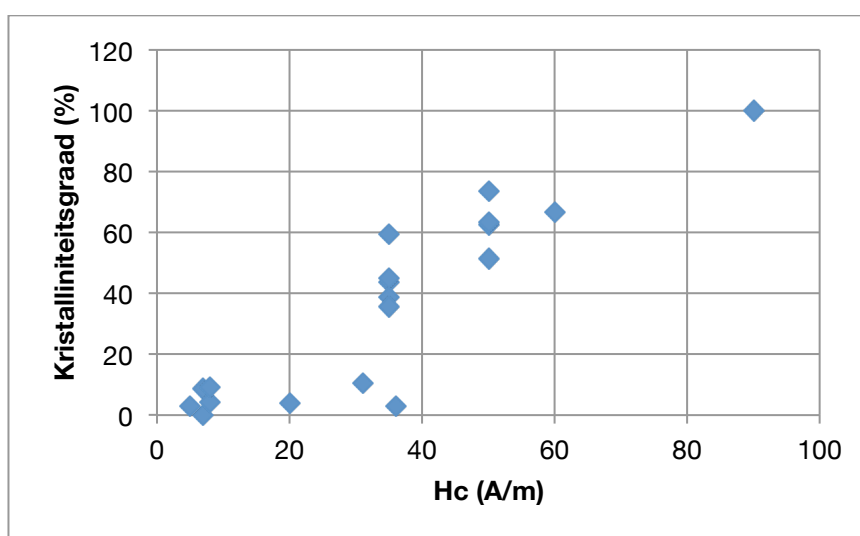
Tabel 4.1: Resultaten DSC-testen met Tg volgens 2 methodes (begin & inflectie methode). Opwarm snelheid = 20°C/min, piektemperatuur = 700°C.

Er wordt voor gekozen om als referentie-kristallisatie-enthalpie de hoogst gemeten kristallisatiewarmte te nemen. Dit geeft de waarde gemeten voor het sample BUH2522,

$$\Delta H_{ref} = -70 \text{ J/g}$$

Het %kristalliniteit, berekend met formule (4.1), van elk sample staat in de laatste kolom van Tabel 4.1. Het % kristalliniteit is uitgezet in functie van de Hc-waarde op Figuur 4.3 (resultaten uit onderstaande paragraaf zijn in rekening gebracht). Het is belangrijk te begrijpen dat deze % kristalliniteit relatief zijn t.o.v. een arbitrair gekozen referentiewaarde van een bepaalde moederlegering. Deze waarden zijn niet juist in absolute waarde en er is ook een fout van 5% op alle metingen.

In het hoofdstuk “Gieten van de legering” werd beargumenteerd dat de verschillende moederlegeringen geen constante samenstelling hebben of niet homogeen zijn. Daarom zou per moederlegering een referentiewaarde moeten worden gezocht om exacte waarden te bekomen voor het % kristalliniteit. De gebruikte methode zal echter wel semi-kwantitatieve informatie geven over de onderlinge relaties.



Figuur 4.4: % kristalliniteit in functie van de Hc-waarde voor de basislegering. Allemaal t.o.v. dezelfde referentiewaarde voor de kristallisatiewaarde van een 100% amorf sample.

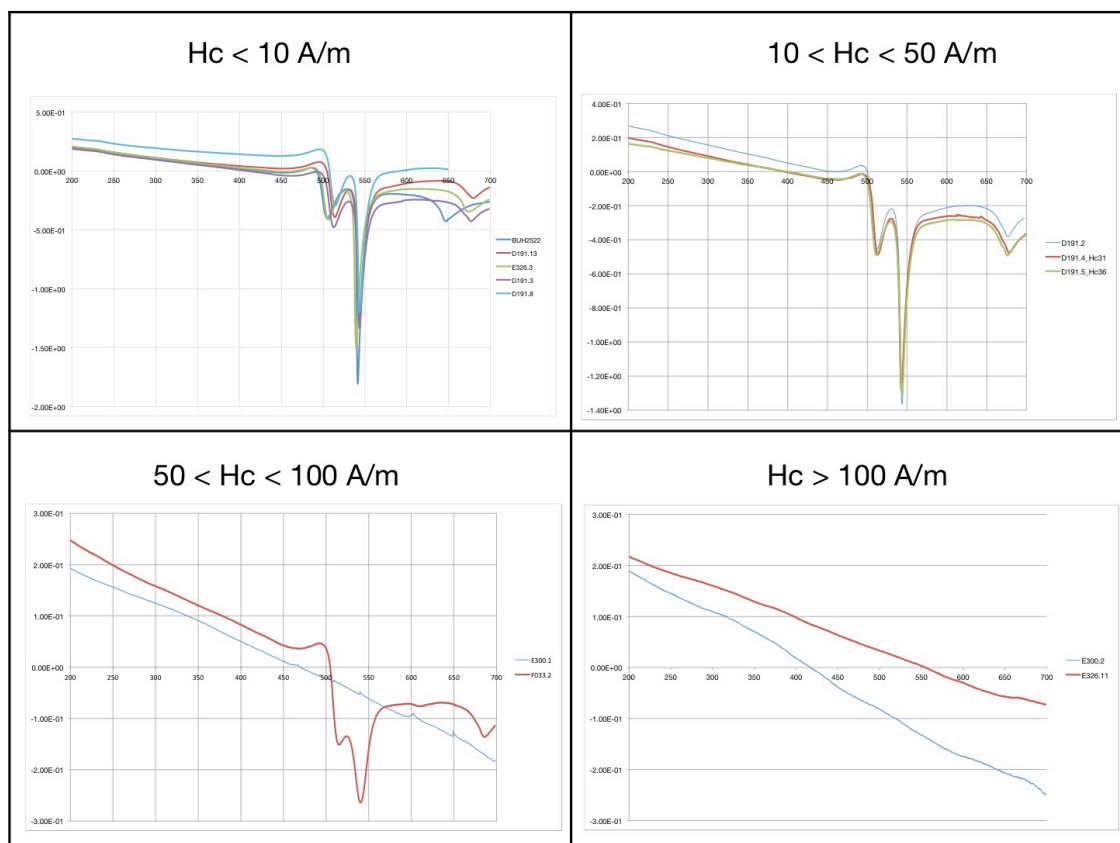
Uit de Figuren 4.4 en 4.5 en Tabel 4.1 volgt (de resultaten van een latere analyse werden in Figuur 4.3 geïntegreerd om meer data te verkrijgen) :

- Er is geen verschil in kristallisatiewaarde tussen de samples uit de Hc1 – en Hc2-groep voor de moederlegering D191.
- De samples uit de Hc4-groep ($H_c > 100$ A/m) vertonen geen glastransitie noch kristallisatietemperatuur en dus ook geen kristallisatie-enthalpie. Ze zijn niet amorf.
- De kristalliniteit lijkt lineair te stijgen met de coërcitiviteit.
- De nikkelhoudende basislegering vertoont, zelfs binnen de Hc3-groep, géén glastransitie en is dus zeker niet amorf.

Het onderzoek naar amorfiteit beperkt zich dus tot de basislegering. De moederlegering E300 is nooit amorf (in dit onderzoek).

Het werd eerder vermeld dat de coërcitiviteit wordt gemeten over een zone van 1cm. Bij deze zone hoort dus één welbepaalde Hc-waarde. Voor %kristalliniteit tussen 10% en 100% is er dus amorse fase aanwezig. De

volgende vraag dringt zich nu op: “hoe zijn de kristallen in de amorf matrix verdeeld?”. Hierboven werd vastgesteld dat de samples van de D191 moederlegering uit de Hc2-groep geen verschil in kristalliniteit vertonen met de samples uit de Hc1-groep. Het zou kunnen dat net een fijn schijfje zonder kristallen werd gemeten in DSC, waardoor geen kristallisatiewarmte werd geregistreerd.



Figuur 4.5: Grafische output van de uitgevoerde DSC-metingen. Opwarmingsnelheid = 20K/min, piektemperatuur = 700°C.

4.2.3 Onderzoek naar verdeling van de kristallen in Hc2-groep

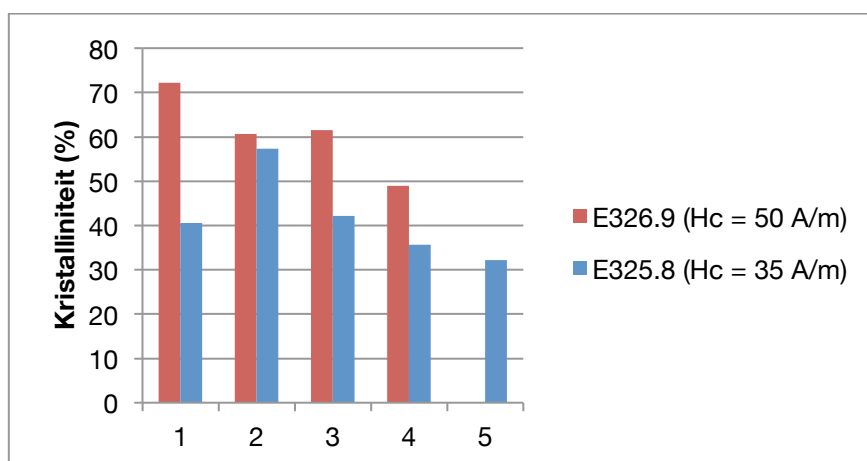
Het is belangrijk om te begrijpen hoe de kristallen zich lokaliseren in een metallisch glas. Kristallijne legeringen gedragen zich duidelijk brosser en dus zijn kristallen belangrijk in het kader van mechanische eigenschappen.

DSC-samples zijn schijfjes met diameter 2,5mm (het is de bedoeling om de hele doorsnede van het staafje te onderzoeken in 1 meting) en een dikte van ongeveer 0,5mm. Omdat de coërcitiviteit wordt bepaald voor een zone van ongeveer 1cm, wordt onderzocht wat de resultaten van 5 opeenvolgende DSC-metingen zijn in diezelfde Hc-zone van 1cm. Concreet wordt gekeken of er een sterk verschil is tussen de kristallisatiewarmtes van de verschillende schijfjes om informatie te verkrijgen over de eventuele spreiding van kristallen in een amorf matrix. Dit wordt een serie-meting genoemd. De resultaten staan in Tabel 4.3.

	Hc (A/m)	T _{g,onset} (°C)	T _{g,infect.} (°C)	T _x (°C)	ΔH _x (J/g)
Serie-meting 1					
E325.8_1	35	479,2	469,6	490	39,32
E325.8_2	35	471,1	471,6	490,1	28,24
E325.8_3	35	466,2	466,8	490,4	38,28
E325.8_4	35	472,1	461,3	489,9	42,62
E325.8_5	35	468,4	468,6	490,3	44,9
Serie-meting 2					
E326.9_1	50	470	475,4	494,6	18,36
E326.9_2	50	466,5	472,3	494,5	26,08
E326.9_3	50	467,4	478,8	494,2	25,46
E326.9_4	50	474,7	480,6	494,7	33,84

Tabel 4.2: Resultaten serie-DSC-testen van 2 Hc-zones. Tg volgens 2 methodes (begin & inflectie methode). Opwarmsnelheid = 20°C/min, piektemperatuur = 700°C.

De kristalliniteit van al deze samples wordt berekend via formule (4.1). Er werd een referentiewaarde van -66J/g gebruikt. Het resultaat is zichtbaar op Figuur 4.5. Merk op dat voor het E326.9 sample de 5e meting mislukte.



Figuur 4.6: Kristalliniteit van verschillende opeenvolgende schijfjes in zone met zelfde coërcitiviteit voor 2 verschillende staafjes. X-as: opeenvolgende schijfjes in de seriemeting.

Een korte en eenvoudige statistische analyse geeft (Tabel 4.4):

	Gemiddelde waarde (%)	Standaardafwijking (%)
E325.8 (Hc= 35 A/m)	41,62	8,64
E326.9 (Hc=50 A/m)	60,85	8,27

Tabel 4.3: Gemiddelde kristalliniteit en standaardafwijking van samples onderzocht in serie-DSC-meting

Er kunnen enkele besluiten getrokken worden uit deze beperkte resultaten en analyse:

- De moederlegeringen E325 en E326 met Hc-waardes tussen 10 en 50 A/m hebben, in tegenstelling met de samples van de moederlegering D191 uit dezelfde Hc-groep, een kristalliniteit die verschillend is van 0.

- Als de E325.8 vergeleken wordt met E326.9 geldt: hoe hoger de coërcitiviteit, hoe hoger de kristalliniteit.
- De standaardafwijking is voor beide serie-metingen ongeveer dezelfde en niet groot genoeg om te besluiten dat er wel degelijk schijfjes zijn die volledig amorf zijn of volledig kristallijn. Het onderzoek gevoerd in deze paragraaf komt niet overeen met de resultaten die werden bekomen voor de D191-samples uit dezelfde Hc2-groep. Er moeten meer samples onderzocht worden om juiste conclusies te kunnen trekken.

Momenteel geloven de onderzoekers van OCAS dat de kristallen waarschijnlijk niet homogeen verdeeld zijn. Hoewel dit niet werd aangetoond tijdens de bovenstaande analyse, zijn er wel duidelijke verschillen de moederlegering D191. Laatstgenoemde bleek van goede kwaliteit te zijn (zie hoofdstuk “Gietingen”). Dit staft het feit dat de kristallen niet homogeen verdeeld zijn.

In Bijlage B staan de DSC-curves van de serie-DSC-metingen (opwarmingsnelheid = 20°C/min, piektemperatuur = 700°C). Daar is o.a. op te zien dat meting E329.9_5 niet betrouwbaar is, meteen een verantwoording voor het weglaten hiervan uit de analyse.

4.2.4 Berekeningen GFA-parameters

Glass-forming ability (GFA) werd besproken in het hoofdstuk “Literatuurstudie”. De focus van dit werk is niet de bepaling van deze GFA, omdat hier slechts de basislegering systematisch amorf staafjes gaf bij het gieten.

Voor een onderzoek naar GFA wordt als volgt tewerk gegaan: staafjes worden gegoten bij kleine diameter (typisch 1mm). Als deze na analyse systematisch amorf blijken te zijn, wordt overgegaan tot het gieten van hogere diameters. Er wordt typisch gewerkt met stappen van 0,5-1mm om de diameter te vergroten. Zo wordt een bovengrens voor de diameter bekomen voor het bekomen van 100% amorf en dit is dan een maat voor de GFA.

De thermische parameters van de verschillende legeringen werden opgemeten via DSC-metingen en er zijn dan enkele indicatoren beschikbaar die een aanwijzing geven van de GFA (zie hoofdstuk “Literatuurstudie”).

Een hoge GFA gaat gepaard met een hoge gereduceerde glastransitietemperatuur T_{rg} (T_g/T_m of T_g/T_l), een grote supergekoelde vloeibare zone ($\Delta T_x = T_x - T_g$) en een hoge γ ($T_x/(T_g+T_l)$). F.Liu *et al.* [49] tonen aan dat vooral een hoge γ en hoge ΔT_x indicatoren zijn voor de GFA van het Fe-Mo-P-C-B-Si legeringssysteem.

Voor de volledigheid worden deze parameters berekend voor de gemeten samples. Moederlegering D192 ontbreekt hierin.

Moederlegering	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_m (K)	T_l (K)	T_g/T_m	T_g/T_l	γ
BUH2522	746	768	22	1203	1293	0,62	0,58	0,376
D191	746	776	30	1203	1293	0,62	0,58	0,381
E325	744	763	19	1203	1290	0,62	0,58	0,375
E326	742	768	26	1201	1295	0,62	0,57	0,377

Tabel 4.4: Thermische eigenschappen van de verschillende moederlegeringen Fe-gebaseerde basislegering.

De resultaten zijn in overstemming met F.Liu *et al.* [49] :

- De gereduceerde glastransitietemperatuur blijft constant voor de verschillende moederlegeringen.
- ΔT_x en γ zijn bepalend voor de GFA.

Als binnen de basislegering de verschillende moederlegeringen worden vergeleken, voorspellen de waarden in Tabel 4.4 een betere GFA voor de legering D191 en E326. Het is inderdaad zo dat deze legeringen, vooral D191, de beste resultaten gaf tijdens de gietingen op de kleine levitatiesmelter. Of dit te wijten is aan inherente verschillen tussen de moederlegeringen, of te maken heeft met de homogeniteit-en kwaliteitsverschillen tussen de moederlegeringen blijft onbeantwoord.

4.2.5 Conclusies

Wat betreft de Fe-gebaseerde basislegering kunnen enkele conclusies getrokken worden uit bovenstaande vaststellingen en analyses. Het sample uit de Hc4-groep vertoont geen glastransitie, waardoor er geen amorfe fase aanwezig is. Dit bewijst dat dit sample kristallijn is.

Het lijkt erop dat de kristalliniteit lineair stijgt met de Hc-waarde en dat samples met een Hc-waarde tussen 10 en 100 A/m een samenstelling hebben die partieel amorf is. Er zijn wel verschillen merkbaar tussen de verschillende moederlegeringen van dezelfde basissamenstelling. Dit hoeft niet te verbazen, aangezien geweten is dat deze samenstellingen en/of homogeniteit en/of kwaliteit niet overeenkomen. Het vermoeden dat kristallen niet homogeen verdeeld zijn wordt niet exact bewezen door de uitgevoerde analyse, maar algemeen wordt vastgesteld dat de kristallistiewarmtes sterk variëren naargelang de samples.

Het lijkt alvast bemoedigend dat (wanneer alle resultaten grafisch worden weergegeven) een eenvoudig verband lijkt te bestaan tussen de kristalliniteit en de amorficiteit. Dit zou het mogelijk maken om vanuit Hc-metingen rechtstreeks de exacte kristallisatiewarmte en % kristallijne fase te kennen wanneer de nodige referentiewaarden gekend zijn van die samenstelling. DSC-metingen geven met zekerheid aan of een sample al dan niet amorf is.

Als de kristallen homogeen blijken te zijn verdeeld, zou dit betekenen dat een Hc-meting over meerdere millimeters betrouwbaar is.

In deze paragraaf werd een aanzet gegeven, maar deze relatie moet uitgebreider worden onderzocht per samenstelling om betrouwbare conclusies te kunnen trekken.

Er werd ook aangetoond met een analyse van de thermische parameters, dat de moederlegering D191 de hoogste GFA, wat overeenstemt met de gietresultaten.

Voor het bepalen van de amorficiteit lijkt de DSC-techniek te lokaal. Er is een invloed van de verdeling van de kristallen, al is die bij de ene moederlegering meer aanwezig dan bij de andere. Er zijn meerdere metingen nodig per staafje om uitsluitsel te hebben over de amorficiteit. Deze metingen duren gemakkelijk 45 minuten per DSC-sample. Het is duidelijk dat coërcitiviteitsmetingen sneller zijn en een goede betrouwbaarheid geven.

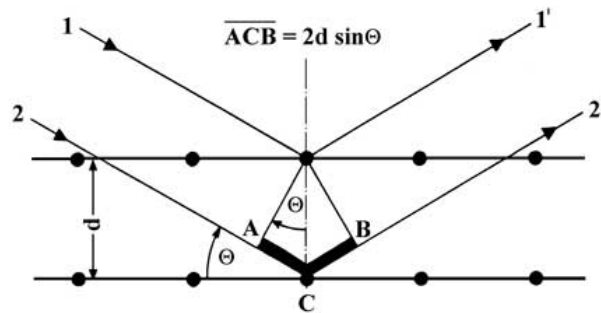
4.3 X-ray Diffraction

X-ray diffraction (XRD) is een niet-destructieve techniek die wordt gebruikt om kristallijne fasen en hun oriëntatie te identificeren. Structurele eigenschappen zoals roosterparameters, rek, korrelgrootte, identificatie van de fasen, thermische uitzetting en andere kunnen bepaald worden. In het kader van dit onderzoek en dit hoofdstuk in het bijzonder, is het de bedoeling om na te gaan wat de relatie is met XRD-metingen en de andere methodes om de amorficiteit te bepalen. Indien duidelijke en scherpe pieken waarneembaar zijn op het XRD-spectrum, is dit het bewijs dat kristallijne fasen aanwezig zijn in het sample.

X-ray diffraction is het fenomeen waar atoomvlakken van een kristal ervoor zorgen dat de invallende X-stralen met elkaar interfereren bij het verlaten van het kristal. Diffractie treedt enkel op als voldaan is aan Bragg's Wet,

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

met n een geheel getal, λ de golflengte van de invallende straling, d de afstand tussen 2 vlakken van eenzelfde kristaloriëntatie en θ de invalshoek van de straling. Dit is schematisch geïllustreerd in Figuur 4.7. Het wegverschil tussen twee invallende stralen moet een geheel aantal keren de golflengte zijn opdat constructieve diffractie optreedt. Op bepaalde hoeken ontstaan pieken, die informatie leveren over de kristalparameters van de aanwezige fasen. Door de gemeten spectra te vergelijken met databases van gekende fasen worden deze geïdentificeerd. De piekbreedte houdt onmiddellijk verband met de grootte van een bepaalde fase of korrel. Hoe breder de piek, hoe kleiner de geordende (kristallijne) fase of korrel.



Figuur 4.7: Schematische weergave Bragg's Wet.

4.3.1 Experimentele beschrijving

Er werd gebruik gemaakt van een *Siemens Diffraktometer D500 (Bruker)* met een molybdeen stralingsbron ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,07$). Typisch wordt voor amorphe samples gescand van 20° tot $80-90^\circ$ [17, 42, 49]. Hier werd gekozen voor scannen van 20° tot 80° , om de tijdsduur van een meting enigszins in te perken. Er werd stapgrootte van $0,02^\circ$ gebruikt, wat het aantal stappen op 3000 stelt. Na consultatie van de XRD-specialist van OCAS blijkt dat de beste resultaten worden bekomen met een tijdsduur per stap van 5 seconden. Deze instellingen impliceren dat de volledige duurtijd van één XRD-meting 4u10min is.

De samplepreparatie wordt toegelicht in het hoofdstuk "Microstructuur – metallografie". Het is belangrijk dat een voldoende groot oppervlak wordt gescand, omdat de invallende X-straalbundel te breed is voor 1 sample van 2,5mm diameter. Daarom worden 5 samples naast elkaar (koud) ingebed. XRD vergt dus een lange en moeilijke inbedding.

4.3.2 Resultaten en bespreking

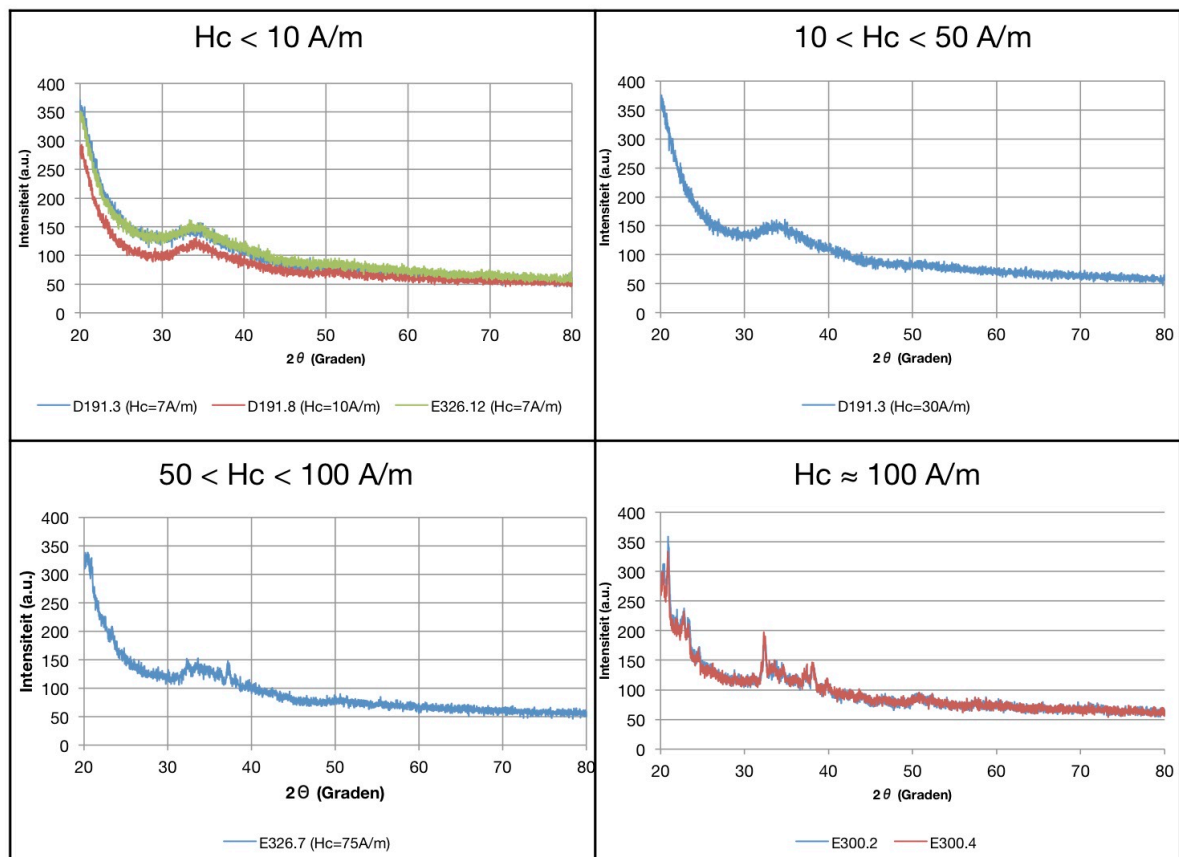
In Figuur 4.8 is een samenvatting van alle samples die getest werden met de spectra en bijhorende coërcitiviteit van de samples. Er werd ook een spectrum gemeten van de epoxyhars (zie Bijlage C) die als achtergrond kan dienen om de ruissignalen te elimineren. Deze bewerking wordt niet gedaan omdat de benodigde informatie zichtbaar is zonder de gecorrigeerde spectra en dit niet triviaal is.

Er werden geen samples van de basislegering getest uit de Hc-4 groep, hiervoor waren enkel E300-samples (basislegering met Ni-toevoeging) beschikbaar.

Volgende vaststellingen worden gedaan:

- Voor de amorphe samples (Hc1-groep) wordt het typische diffuse spectrum met een brede en uitgebreide piek teruggevonden, wat overeenstemt met wat in de literatuur wordt gevonden voor Fe-gebaseerde metallische glazen [17, 42, 49]. Deze uitgebreide, brede piek kan worden verklaard door de ordening op middellange afstand. Dit staat beschreven in de het hoofdstuk "Literatuurstudie".

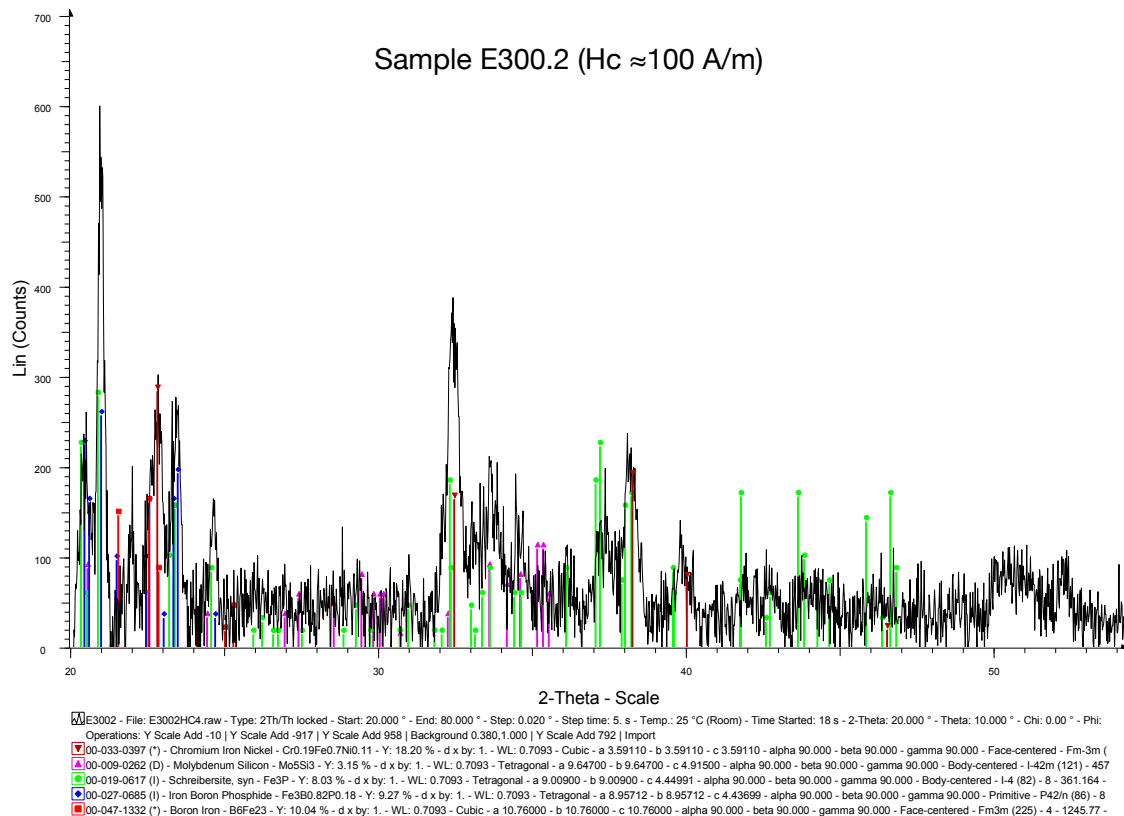
- Het sample D191.3 uit de Hc2-groep vertoont geen pieken, het sample E326.7 uit de Hc-3 groep vertoont wel pieken. Er is een duidelijke analogie met de DSC-metingen.
- De kristallijne basislegering met toevoeging van nikkel (E300) vertoont de verwachte pieken.
- Als er pieken zichtbaar zijn, situeren die zich tussen 0° en 40° voor 2θ .



Figuur 4.8: Overzicht XRD-metingen in functie van de coërcitiviteit H_c .

4.3.3 Piekanalyse

De spectra met zichtbare pieken (E326, E300.2 en E300.4) werden door OCAS geanalyseerd om de aanwezige fasen te identificeren. Voor E300.2 is het geanalyseerde spectrum weergegeven in Figuur 4.9. Er werd getest in functie van de fasen die mogelijk aanwezig zijn in deze legeringen en die gekend zijn uit huidige kennis en ervaring. De overige geanalyseerde spectra zijn terug te vinden in Bijlage D.



Figuur 4.9: XRD-piekanalyse van E300.3 (basislegering met Ni-toevoeging).

Uit de piekanalyses wordt vastgesteld:

- In beide legeringen (E326 en E300) zit duidelijk Fe₃P en Fe₃(P,B),
- In E300 zit ook hoogstwaarschijnlijk γ -Fe.
- Er wordt Mo₅Si₃ vastgesteld.

Dat in de E300-legering (basislegering met nikkel) γ -Fe wordt gevonden bevestigt wat dr. Stoica waarnam tijdens het kristallisatieproces van dezelfde basislegering. Deze informatie werd verkregen door het bijwonen van een presentatie door dr. Stoica en dr. Eckert in OCAS Zelzate, op 24 november 2010. Ook is het geweten dat nikkel deze γ -Fe-fase verder stabiliseert, wat deze waarneming verder bevestigt.

Mo₅Si₃ werd niet vastgesteld gedurende het SEM-onderzoek (zie Hoofdstuk "Microscopie") maar duikt tijdens deze analyse dus wel op, wat niet hoeft te verwonderen. Het is geweten dat deze fase opduikt in de onderzochte moederlegering.

4.3.4 Conclusies

Het is opvallend dat hetzelfde wordt waargenomen als tijdens de DSC-metingen: het D191-sample uit de Hc2-groep vertoont geen pieken op het XRD-spectrum en heeft dezelfde kristallisatiewarmte als samples uit de Hc1-groep. De D191-samples uit de Hc2-groep lijken na XRD- en DSC-analyse amorf.

Voor de uitgevoerde XRD-metingen treden pieken op vanaf 75 A/m (voor een sample uit E325 moederlegering, d.i. de Fe-gebaseerde basislegering). Deze waarde is echter indicatief en zeker niet accuraat, het toont aan dat met stijgende coërcitiviteit pieken tevoorschijn komen en dat er dus kristallen aanwezig zijn. Om de precieze Hc-waarde voor het optreden van pieken te bepalen moeten meer XRD-metingen worden uitgevoerd. .

De coërcitiviteitsmetingen blijken veel gevoeliger dan XRD om al dan niet kristallen te detecteren: Hc-metingen kunnen een onderscheid maken tussen bv. 7 A/m en 30 A/m, waar deze in XRD dezelfde lijken. In de literatuur gebruikt men vaak enkel XRD om na te gaan of het sample amorf is.

XRD geeft, concluderend uit dit onderzoek, hier vooral uitsluitel dat het monster *niet* amorf is, dit is als er pieken optreden, maar geeft dus niet noodzakelijk aan of het materiaal volledig amorf is.

Ook over de aanwezigheid van nanokristallen geven deze XRD-metingen geen informatie. Daarvoor kan naar een X-stralen bron zoals een synchrotron met veel hogere resolutie gebruikt worden, of eventueel *Transmissie Elektronen Microscopie* (TEM). Bij laatstgenoemde moet rekening gehouden worden met de complexe samplepreparatie.

Een volgende stap zou zijn om de inkomende X-straling te concentreren op 1 sample om zo het ruis te beperken en preciezere spectra te bekomen, in plaats van 5 samples naast elkaar in te bedden.

Er werd Fe₃P en Fe₃(P,B) en Mo₅Si₃ vastgesteld in de basislegering met en zonder nikkel. In de nikkelhoudende basislegering is ook hoogstwaarschijnlijk γ -Fe aanwezig.

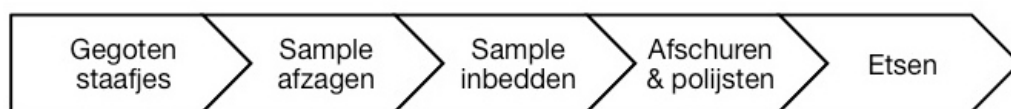
5 Microstructuur

5.1 Metallografie

Om de microstructuur van de gegoten staafjes te onderzoeken wordt gebruik gemaakt van de optische microscoop (OM) en de scanning elektronen microscoop (SEM). Om de chemische samenstelling van een zone te bepalen wordt gebruik gemaakt van EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), die in combinatie met de SEM wordt gebruikt.

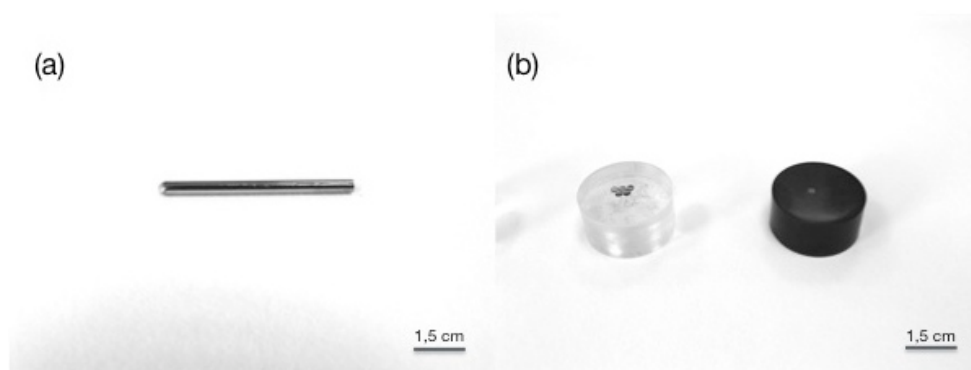
5.1.1 Samplepreparatie

In Figuur 5.1 is schematisch weergegeven hoe de samples werden geprepareerd uit de gegoten staafjes.



Figuur 5.1: Schematische weergave samplepreparatie.

De samples werden van de gegoten staafjes (zie Figuur 5.2a) afgezaagd en hebben de vorm van schijfjes met diameter 2,5mm en een dikte van 1-2mm. Er wordt gebruik gemaakt van een *Struers Minitom precision cut-off machine*.



Figuur 5.2 (a) gegoten BMG staafje; (b) links: koud ingebed, rechts: warm ingebed.

Vervolgens worden de samples warm ingebed in een *Struers Citopress* oven in *Struers Polyfast* polymeer (zie figuur 5.2b, rechts). Dit is bakeliet aangevuld met koolstof, die zorgt voor geleiding waardoor SEM-observatie mogelijk is.

Voor XRD-metingen worden de samples koud ingebed in een transparante epoxyhars door middel van een *Struers Epofix Kit* om goede metingen te bekomen (zie figuur 5.2b, links). De X-stralen bundel is te breed om een sample van 2,5mm diameter te analyseren, dus worden er 5 naast elkaar ingebed.

Na het inbedden werd het sample stapsgewijs afgeschuurd volgens de regels: van het grofste naar het fijnste schuurpapier en telkens het sample 90° draaien bij de volgende schuurpas.

Het polijsten gebeurde met een diamantdoek van 3µm gedurende 90 seconden. Zo werd, na inspectie in de OM, een perfect gepolijst oppervlak bekomen.

Het etsen verliep heel moeizaam. Dit is niet verwonderlijk aangezien het een eigenschap is van Fe-gebaseerde metallische glazen dat ze corrosiebestendig zijn, o.a. omwille van het ontbreken van korrels, korrelgrenzen en dislocaties [51]. Desondanks hangt de corrosieweerstand hoofdzakelijk samen met de samenstelling.

De samenstellingen bevinden zich dicht bij het eutecticum, waardoor een zeer fijne eutectische structuur wordt bekomen. Wel wordt een zekere zichtbare microstructuur verwacht, zeker voor de samples met hoge Hc-waarden, omdat daar kristallen worden verwacht. De manier waarop deze kristallen aanwezig zijn, is een open vraag. Eckert *et al.* [52] heeft het over (nano)kristallen in een amorfe matrix om composieten te bekomen, door een gecontroleerde afkoelingssnelheid en/of een gecontroleerde warmtebehandeling om de grootte, morfologie en volume fractie van tweede fase deeltjes te controleren.

Er werd gezocht naar een gepast etsmiddel door opzoekingswerk in de literatuur en consultatie van deskundigen (Prof. Kim Verbeken van de Universiteit Gent en ir. Nele Van Steenberge van OCAS), zonder reëel succes. Het bepalen van de etsparameters werd gedaan met een kristallijn sample. Zoals hierboven staat uitgelegd, wordt een meer zichtbare microstructuur verwacht in deze samples dan in de amorfe legeringen.

Uiteindelijk werd geopteerd voor aanetsen met Nital, een mengsel van salpeterzuur en alcohol. Dit werd gedaan door een gebrek aan beschikbare of gekende alternatieven, eerder dan uit gefundeerde wetenschappelijke argumenten.

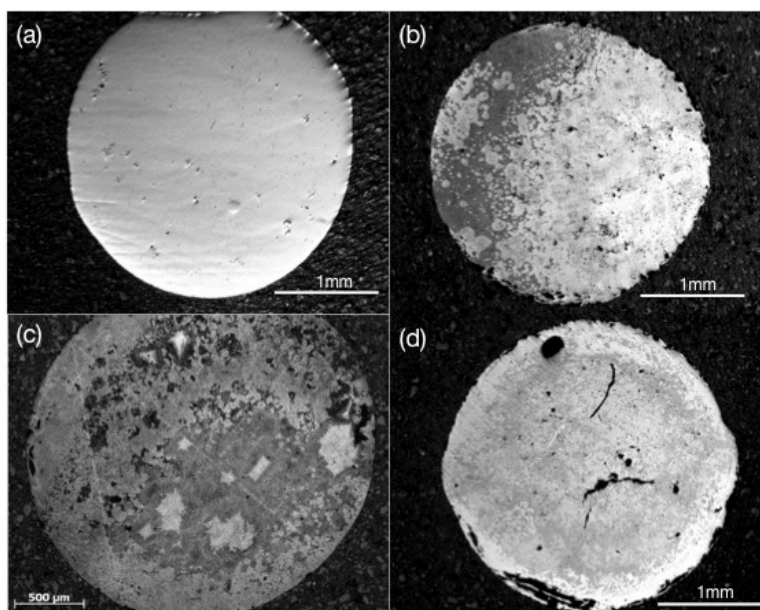
Eerst werd gewerkt met Nital2 (2% salpeterzuur, aangelengd met methanol) gedurende 2 seconden. Dit gaf geen resultaat na inspectie onder de OM. Vervolgens werd de etstijd stapsgewijs verhoogd (5 seconden, 10 seconden, 30 seconden). Voor de E300-moederlegering (basislegering met Ni-toevoeging) etste Nital2 aan na 10 seconden. Voor de basislegeringen (D191, E326 en F033) gaf dit nog steeds geen resultaat. Vervolgens werd overgegaan naar Nital4 (4% salpeterzuur, aangelengd met methanol) en werd dezelfde methode gebruikt. Nog steeds gaf dit geen bevredigend resultaat. Uiteindelijk werd de hulp ingeroepen van Cynthia Roegiers, labomedewerkster van OCAS.

Het besluit is dat voor de E300 moederlegering, aanetsen met Nital2 lukt na 8-10 seconden. Er is duidelijk een microstructuur zichtbaar, het blinkende gepolijste sample wordt mat. Voor de basislegeringen wordt met Nital30 geëtsd gedurende 8 seconden. Voor de basislegeringen (D191/D192/E325/E326/F033) is het moeilijk om de grens tussen een goede etsing en een overgeëtsd sample te onderscheiden. Het staat vast dat de amorfe samples, behalve het ontstaan van extra *kratertjes* niet aanetsen.

Voor de Hc2-groep werden enkel samples geprepareerd van de moederlegering D191 (op het ogenblik van onderzoek waren dit de enige beschikbare). Zoals zichtbaar is op Figuur 5.3b en 5.3c is een microstructuur zichtbaar. Er waren geen samples beschikbaar van deze D191-moederlegering met Hc-waarden die hoger liggen dan 50 A/m. De legering D191 bleek vaak amorf te zijn.

Voor de Hc4-groep is het zo de samples afkomstig van de E326 en F033 moederlegering niet méér aanetsen, maar eerder anders. Anderzijds waren voor deze moederlegeringen geen samples beschikbaar uit de Hc2-groep.

Of het etsgedrag afhankelijk is van de moederlegering of van de kristalliniteit blijft dus een open vraag en moet verder worden onderzocht.



Figuur 5.3: Alle foto's genomen met OM. (a) E326.3 (Hc=7A/m) gepolijst; (b) D191.5 (Hc=36A/m) 8sec Nital30; (c) D191.5 (Hc=95A/m) 8sec Nital30; (d) E300.4 (Hc=100A/m) 10sec Nital2.

Een overzicht van alle samples geprepareerd volgens bovenstaande methode is gegeven in Tabel 5.1. Er werd geprobeerd om voor elke Hc-groep voldoende representatieve samples voor te bereiden. Omdat het oorspronkelijke onderzoek zich richtte op het gieten van amorse staafjes, was het niet altijd eenvoudig om samples te vinden voor de Hc3- en Hc4-groep.

Nadat de samples geëtst zijn, kunnen ze microscopisch onderzocht worden. Een overzicht van deze onderzoeken volgt hieronder.

Een belangrijke opmerking is dat de samples voor de hardheidsmetingen (zie Hoofdstuk “Mechanische eigenschappen-Hardheid”) opnieuw gepolijst werden, omdat een perfect vlak en glad oppervlak vereist is voor hardheidsmetingen.

Hc < 10 A/m		10 < Hc < 50 A/m	
Sample	Hc (A/m)	Sample	Hc (A/m)
D191.13	7	D191.2	35
D191.8	8	D191.4	31
E326.3	7	F033.3	15
F033.1	6	D191.5	25
D191.3	7	D191.5	36
BUH2522	6		
50 < Hc < 100 A/m		Hc > 100 A/m	
Sample	Hc (A/m)	Sample	Hc (A/m)
F033.2	62	E326.11	250
D191.5	95	F033.1	150
E300.1	90	E300.4	100
E300.3	80	E300.5	120
		E300.4	135
		E300.2	140
		E300.4	110

Tabel 5.1: Overzicht van de ingebedde samples, geprepareerd voor microscopie en hardheidstesten. In het grijs aangeduid zijn samples uit moederlegering E300 (basislegering met Ni-toevoeging).

5.2 Optische microscopie

Een eerste analyse van de microstructuur werd gedaan met de optische microscoop van het merk *Carl Zeiss*.

Het is de bedoeling om de microstructuur te analyseren van de gegoten staafjes. Deze werden voorbereid zoals hierboven staat uitgelegd. Specifiek werd gezocht naar eventuele kristallen, insluitsels, verschillende fasen en andere microstructurele aspecten. Ook wordt getracht om in functie van de Hc-verdeling trends vast te stellen.

5.2.1 Resultaten en bespreking

Bij een eerste inspectie wordt naar de overzichtsfoto's gekeken. Het is duidelijk dat de legeringen poriën, onzuiverheden en (mogelijk) oxides, bevatten. In Bijlage E zijn alle overzichtsfoto's gegeven met bijhorende coërcitiviteitswaarde en moederlegering.

De basissamenstelling met Ni-toevoeging vertoont veel (grote) porositeiten, tot 0,5mm, die met het blote oog zichtbaar zijn. Dit zal gevolgen hebben voor de mechanische eigenschappen, aangezien aan een porie een stressconcentratie kan ontstaan bij belasting.

Voor de basissamenstellingen met moederlegeringen D191/D192/E325/E326 en F033 zijn representatieve overzichtsfoto's zichtbaar op Figuur 5.4. Het is duidelijk dat er op de aangeëtste samples uit de Hc-1-groep ($H_c < 10 \text{ A/m}$) niet veel zichtbaar is. Occasioneel, zoals in Figuur 5.4a, is een kristal zichtbaar, maar dit is meer uitzondering dan regel. Meestal zijn enkel heel kleine kratertjes zichtbaar en enkele zwarte stippen (dit zijn onzuiverheden).

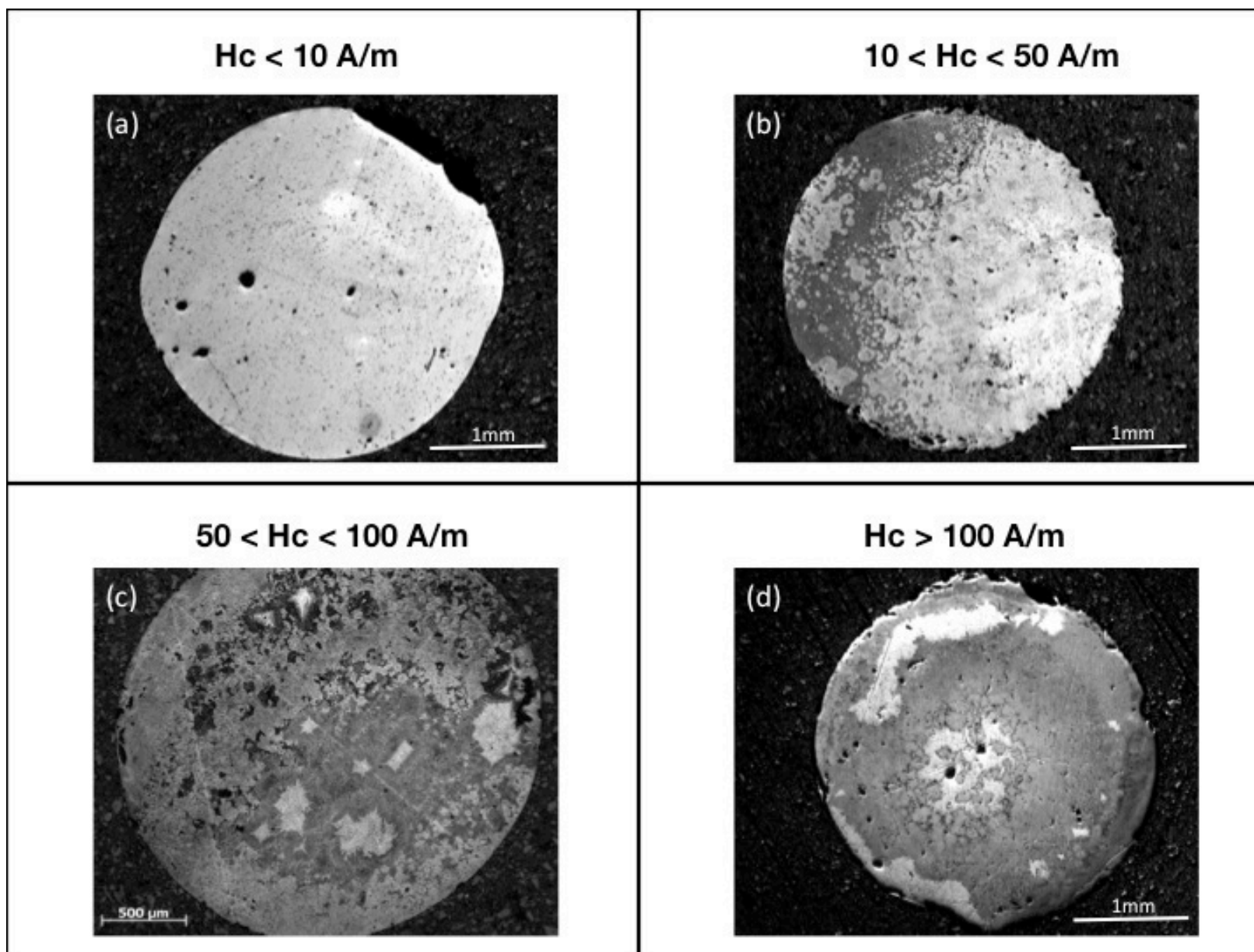
Als de Hc-waarde stijgt, ziet men dat het sample meer aangetast en dat een kristalstructuur zichtbaar wordt. Een duidelijk verband tussen een stijgende kristalliniteit en de zichtbaarheid van die kristallen is zeer moeilijk af te leiden uit het aantal geteste samples. Het blijkt duidelijk dat de kristallijne samples F033.1 ($H_c=150\text{A/m}$) en E326.11 ($H_c=250\text{A/m}$) een andere microstructuur vertonen dan de samples uit moederlegering D191 met iets lagere Hc-waarde (36 en 95 A/m). De microstructuur kan dus zowel afhangen van de moederlegering als van de kristalliniteit. Verder onderzoek moet gevoerd worden hieromtrent.

Voor de basissamenstelling met Ni-toevoeging is wel een duidelijke en consistente microstructuur aanwezig. Dit hoeft niet te verbazen, omdat slechts één moederlegering gebruikt werd (E300) en ze allemaal rond dezelfde coercitiviteitswaarde schommelen van 100 A/m. Het valt op dat de rand, die sneller koelde, een veel fijnere microstructuur heeft (zie figuur 5.7d en 5.7f). Bij hoge vergroting (Figuur 5.7i) is de eutectische microstructuur zichtbaar met de verschillende fasen.

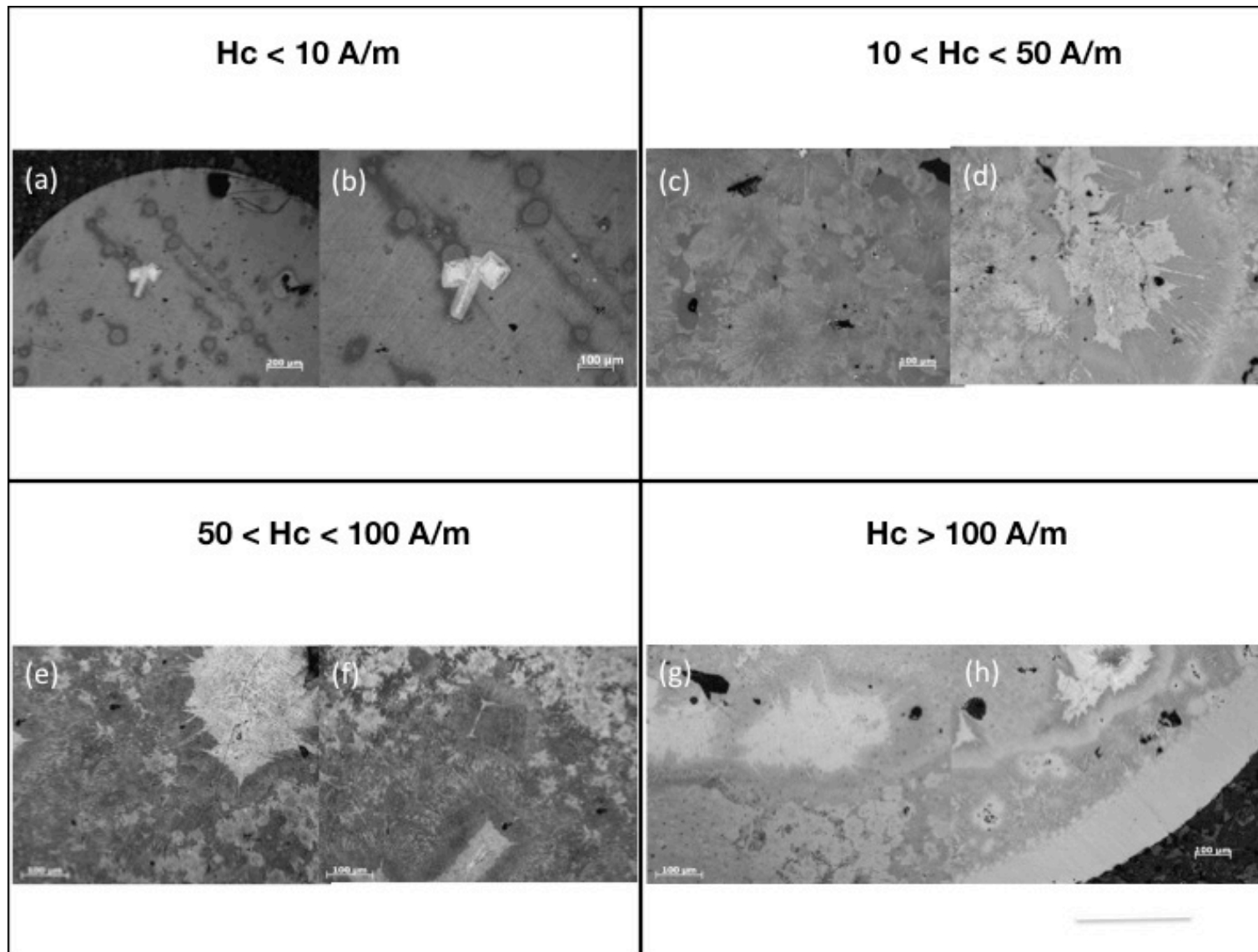
5.2.2 Conclusies

De volgende conclusies kunnen getrokken worden:

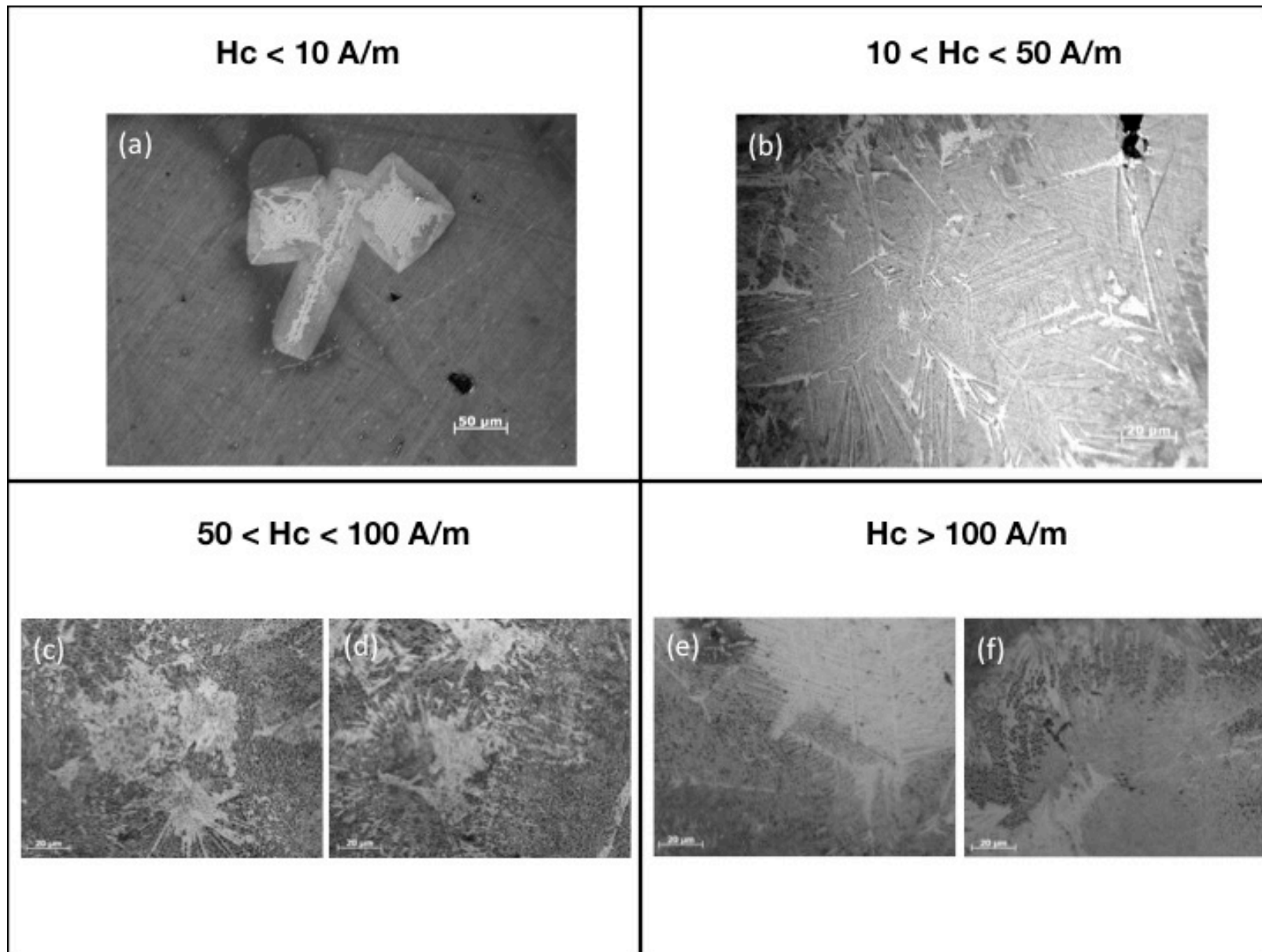
- Er is duidelijk een verschil in microstructuur tussen de verschillende onderzochte moederlegeringen (D191/E326,F033) van dezelfde basissamenstelling, wat opnieuw aantoonst dat de samenstellingen en/of homogeniteit variëren, ondanks dezelfde doelsamenstelling.
- Door Ni-toevoeging ontstaat duidelijk een fijne eutectische structuur die makkelijk aanetst. Deze samples zijn allemaal kristallijn.
- Om aan te tonen dat een duidelijk verband bestaat tussen Hc-waarde en een bepaalde microstructuur, moeten meer samples onderzocht worden.
- Amorfe samples etsen niet aan en er zijn slecht uitzonderlijk (geïsoleerde) kristallen aanwezig, er is geen microstructuur zichtbaar met de OM.
- Alle samples gegoten bij OCAS bevatten onzuiverheden en poriën. Bij Ni-toevoeging zijn abnormaal veel poriën aanwezig die zelfs met het blote oog zichtbaar zijn.
- Het sample ter beschikking gesteld door dr. Stoica (BUH2522), dat dezelfde samenstelling heeft als de Fe-gebaseerde basislegering, vertoont duidelijk minder onzuiverheden en poriën bij observatie met de OM.



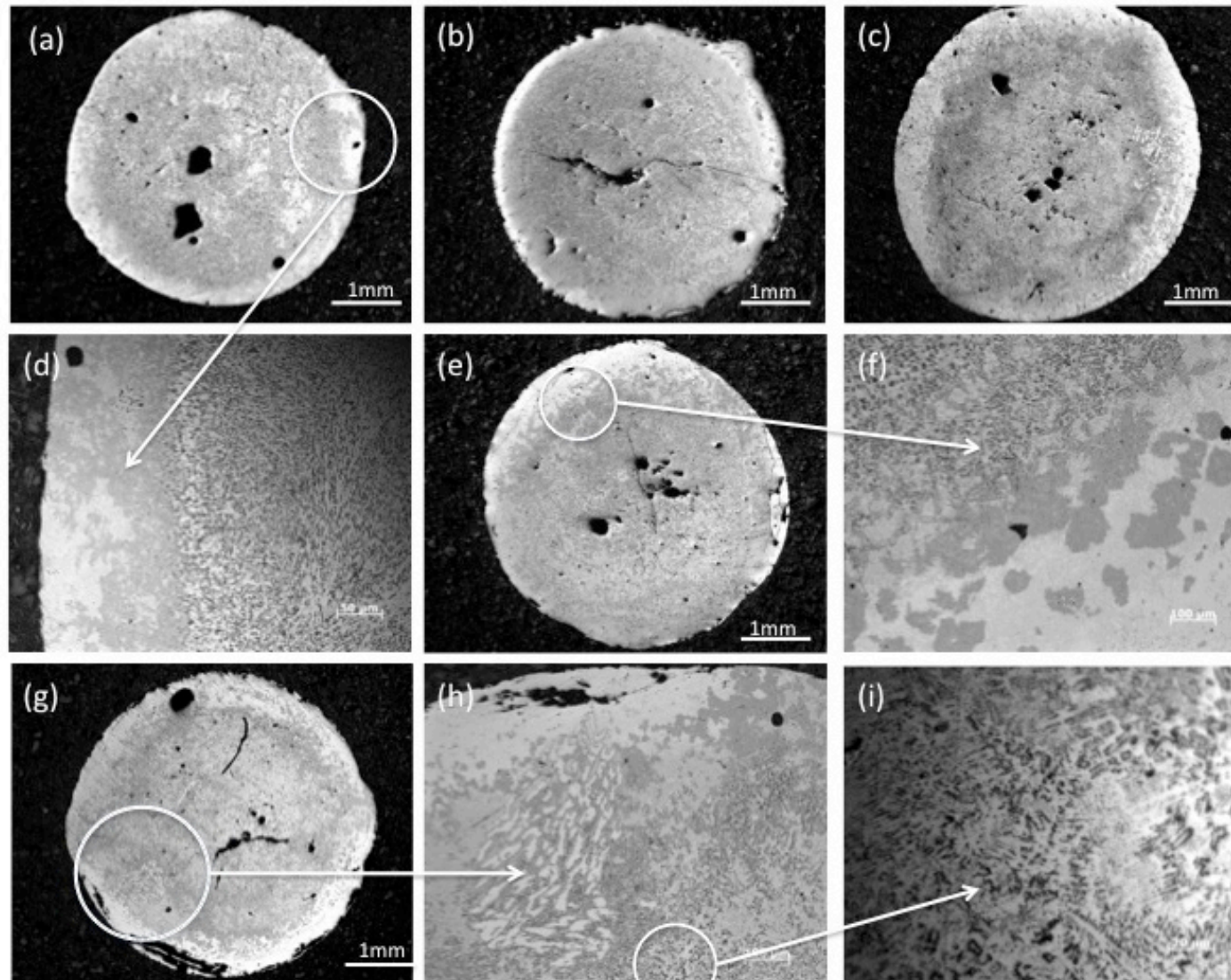
Figuur 5.4: Overzichtsfoto's OM. (a) F033 ($H_c=6\text{A/m}$); (b) D191.5 ($H_c=36$); (c) D191.5 ($H_c=95\text{A/m}$); (d) E326.11 ($H_c=250\text{A/m}$).



Figuur 5.5: Grotere vergroting OM. (a)&(b) D191.8 ($H_c=8\text{A/m}$), kristal zichtbaar in amorfe matrix; (c)&(d) D191.5 ($H_c=36\text{A/m}$), kristallenstructuren zichtbaar; (e)&(f) D191.5 ($H_c=95\text{A/m}$), idem als voor H_c2 -groep; (g)&(h) E326.11 ($H_c=250\text{A/m}$), kristallen zichtbaar en veel fijnere structuur aan de rand.



Figuur 5.6: Hoogste vergroting met OM. (a) D191.5 ($H_c=8\text{A/m}$); (b) D191.5 ($H_c=36\text{A/m}$); (c)&(d) D191.5 ($H_c=95\text{A/m}$); (e)&(f) F033.1 ($H_c=150\text{A/m}$).



Figuur 5.7: (a),(b),(c),(e)&(g): overzichtsfotos E300 samples die porositeiten duidelijk aantonen. Allemaal Hc-waarde rond 100A/m; (d): E300.1, verschil randstructuur en kern; (e)&(f) E300.4(Hc=110) overgang rand naar kern in detail (g)&(h)&(i) E300.4, inzoomen op microstructuur met eutectische structuur zichtbaar

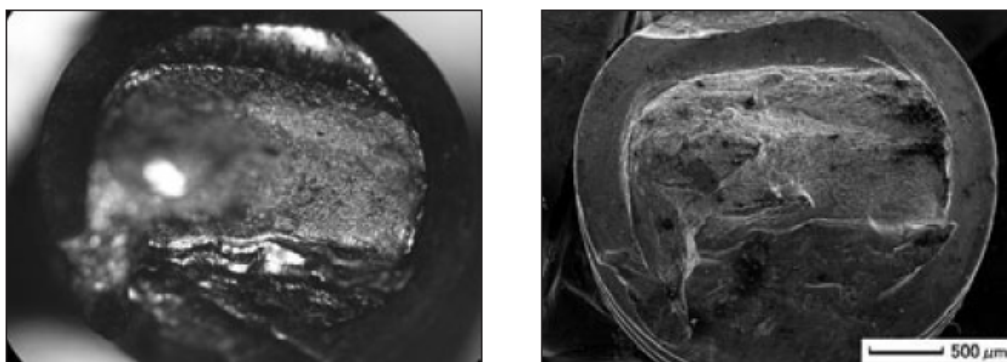
5.3 Scanning Elektronen Microscopie

Na de observatie met de OM worden de sample-oppervlakken geobserveerd en geanalyseerd met de scanning elektronen microscoop (SEM). Deze laat vergrotingen toe tot wel 500.000 voor de beste toestellen, daar waar de krachtigste OM vergrotingen toelaten tot 250 keer. Een ander interessant aspect is dat ook een chemische analyse kan gemaakt worden op hetzelfde toestel (door EDX-analyse, zie later) en dat de distributie van verschillende atomen kan weergegeven worden door gebruik van verschillende detectoren.

5.3.1 Methode

Wanneer een sample bestraald wordt met een geconcentreerde elektronenbundel (de elektronen probe genoemd), worden secundaire elektronen geëmitteerd uit het sample-oppervlak [53]. De topografie van het oppervlak kan geobserveerd worden door tweedimensionaal scannen van de elektronen probe over dat oppervlak en een beeld kan verkregen worden door de detectie van de secundaire elektronen.

Een van de voordelen van de elektronenmicroscoop is dat een veel grotere diepte van de focus kan worden bereikt. Dit is geïllustreerd in Figuur 5.8. Deze eigenschap is in het bijzonder interessant voor de observatie van de breukoppervlakken (zie hoofdstuk “Mechanische Eigenschappen – Hamertest”).



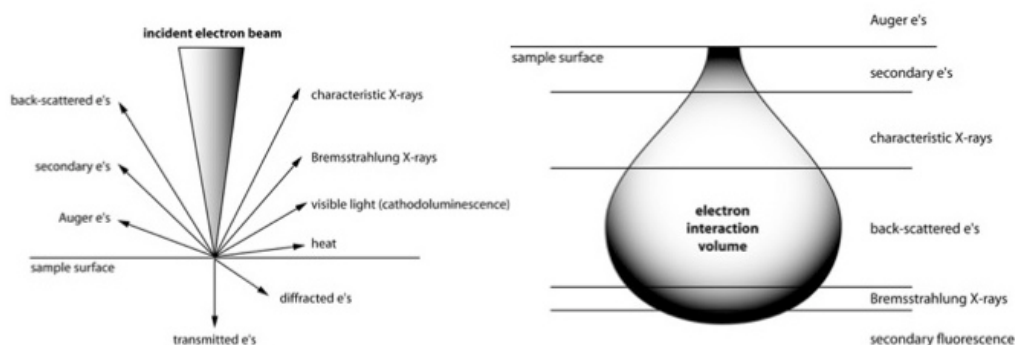
Figuur 5.8: links een beeld genomen met de OM, rechts hetzelfde beeld met een SEM [53].

In Figuur 5.9 staat een illustratie van de interactie van de elektronen probe met het sample-oppervlak. De SEM gebruikt deze signalen om het sample-oppervlak (of de lagen daaronder) te observeren en te analyseren. Dit betekent dat dit toestel niet enkel gebruikt wordt voor morfologie, maar ook voor elementen- en fase-analyse.

Er werd gebruik gemaakt van *Phillips XL30 ESEM* met een LaB_6 -filament en een *Phillips XL30 SEM* met een Wolfram-filament, beiden beschikbaar in de installaties van de vakgroep DMSE van de UGent. Deze toestellen werden geopereerd bij 25kV (bij fractografie) en 10kV (bij analyse van de microstructuur). Voor EDX-analyse werd gebruik gemaakt detector van het merk *EDAX*.

De SEM wordt voor dit onderzoek gebruikt in drie modes, of anders gezegd: er worden drie verschillende detectoren gebruikt. Ten eerste is er de

secundaire elektronen observatie. Deze elektronen ontstaan door emissie van de valentie-elektronen van de atomen van het sample. Deze bevatten weinig energie, waardoor enkel informatie wordt verkregen uit de bovenste lagen van het sample omdat de elektronen uit diepere lagen geabsorbeerd worden door het sample. Enkel oppervlakte-elektronen bereiken de detector en dit is dus een oppervlaktegevoelige methode die gebruikt wordt voor observatie van de topografie van het sample.



Figuur 5.9: Interactie van elektronen met sample-oppervlak en lagen daaronder.

Ten tweede zijn er de teruggestrooide (in het Engels: *backscattered*) elektronen die ontstaan door de elektronen die teruggestrooid en geëmitteerd worden uit het sample. Ze bezitten een hogere energie dan secundaire elektronen en geven dus informatie over diepere lagen van het sample. Met stijgend atoomgetal zal de teruggestrooide elektronendetectie stijgen, waardoor een zwaar atoom helderder zal zijn op het verkregen beeld. Dit betekent dat een BSE-beeld informatie geeft over verschil in samenstelling.

Tenslotte wordt de *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (EDX) detector gebruikt om een chemische analyse te doen van het sample. Bij deze techniek worden X-stralen gedetecteerd die ontstaan nadat invallende elektronen botsen met de elektronenwolk van een atoom, waardoor deze laatste van hun schil “gekaatst” worden. Daardoor zal een atoom van een hogere schil naar deze lagere energietoestand overgaan, waarbij X-straling vrijkomt met een welbepaalde en unieke energie-inhoud. Doordat deze energieën - bijgevolg ook de golflengtes - voor elk atoom uniek zijn, is het mogelijk om de atomen te karakteriseren via het energiespectrum van een EDX-analyse.

De invloed van de versnellingsvoltage (*accelerating voltage*) bepaalt de penetratiediepte van de invallende elektronen en het contrast aan het oppervlak. Bij hogere voltages zal de penetratiediepte toenemen en neemt het contrast af.

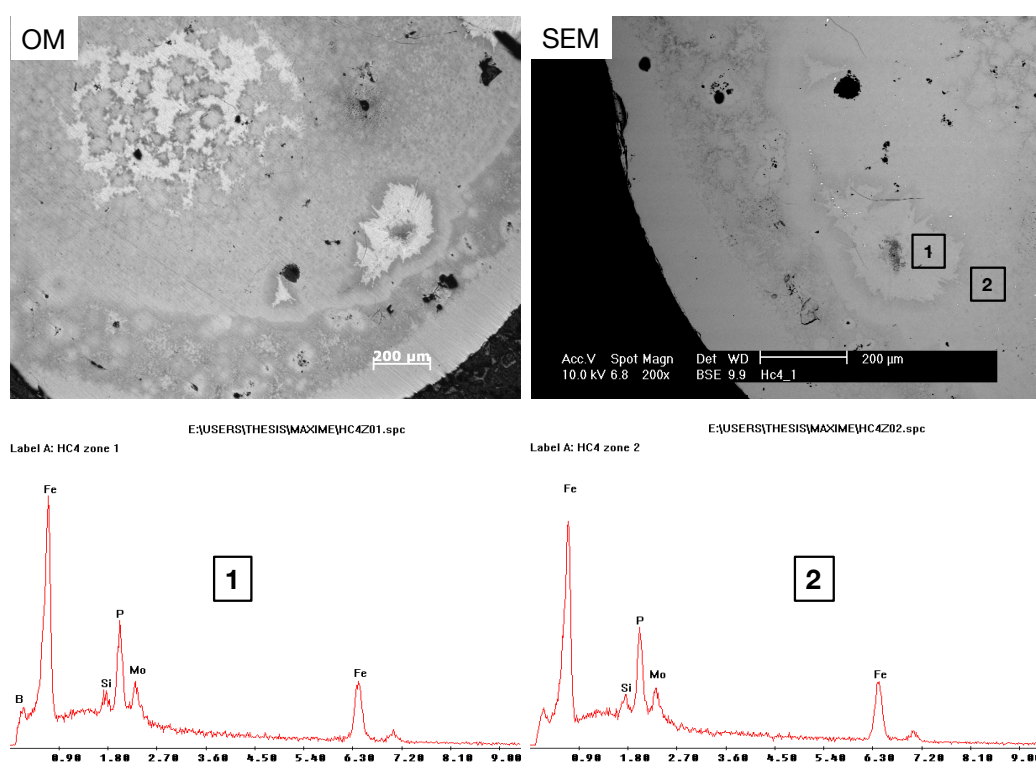
5.3.2 Resultaten en bespreking

In Figuur 5.10 wordt de vergelijking gedaan van een OM en SEM-beeld, waarbij het verschil niet duidelijk opvalt. Om met de SEM de microstructuur zichtbaar te maken was de hulp nodig van Peter Mast, een deskundige in het opereren van de SEM-microscoop (Manager Materials Characterization van

de vakgroep DMSE van de Universiteit Gent). Het blijkt zeer moeilijk om contrast te verkrijgen. Ook Cynthia Roegiers (OCAS) had alle moeite om een beeld te krijgen en de meerwaarde van de SEM-microscoop tegenover de OM voor observatie van de microstructuur blijkt op het eerste gezicht laag.

Bij 25kV versnellingsspanning is geen microstructuur zichtbaar, dus wordt deze verlaagd naar 10kV om meer informatie te verkrijgen over het oppervlak en zijn microstructuur.

Zoals zichtbaar op Figuur 5.10, werd een chemische analyse gedaan van een typisch kristal en de omringende matrix.



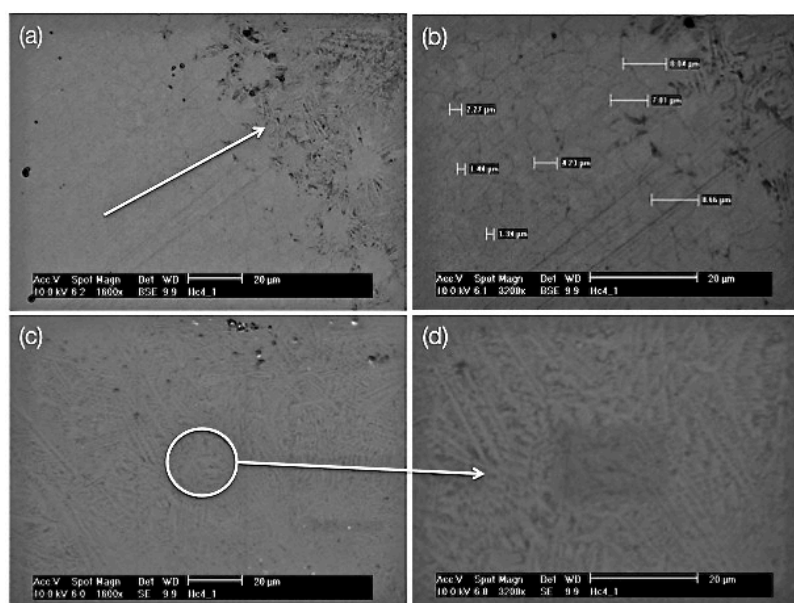
Figuur 5.10: Linksboven beeld met OM; Rechtsboven beeld met SEM van E326.11 (Hc=250A/m) op Philips XL30. Foto rechts: 2 zones onderzocht met EDX. Zone 1: in kristal, zone 2: omringende matrix. In Tabel 5.2 zijn de resulterende EDX-meting te zien.

	Zone 1	Zone 2	Vershil (%)
Fe (%)	81,4	83,9	3,0
Si (%)	2,0	1,7	1,5
P (%)	7,8	7,6	2,5
Mo (%)	8,1	6,8	16,0

Tabel 5.2: EDX-metingen in zone 1, zone 2 en het procentuele verschil van zones aangeduid op Figuur 5.10.

Metingen voor boor en koolstof zijn niet mogelijk via EDX-analyse, omdat deze elementen te licht zijn. Het is belangrijk om te begrijpen dat deze percentages van de samenstelling van de verschillende zones niet juist zijn in absolute waarde. Het geeft een relatieve meting van de aanwezige elementen.

De waarden in Tabel 5.2 tonen aan dat het kristal significant meer Mo bevat dan de omringende matrix. Dit kon voorspeld worden aan de hand van de heldere kleur van het kristal.

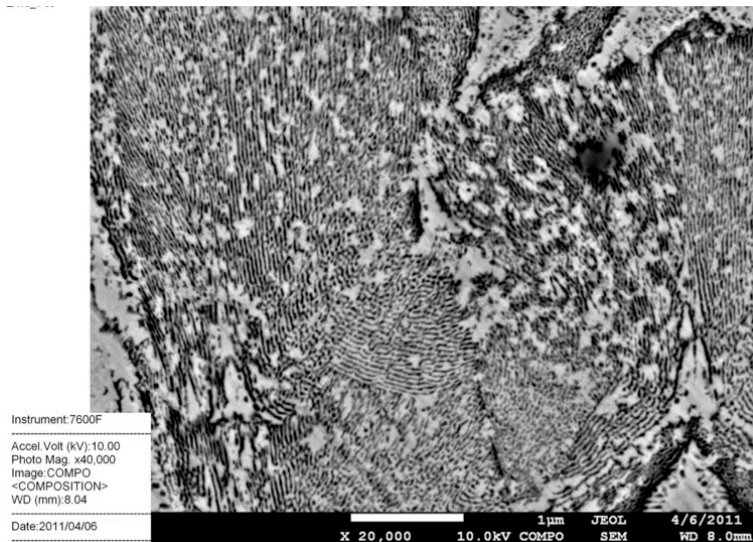


Figuur 5.11: Alle foto's zijn afkomstig van het sample E326.11 ($H_c=250$ A/m), gemaakt met Philips XL30. (a) Overgang van rand naar rand naar kern (volgens pijl); (b) idem (a), met afmetingen korrels; (c) dendritische structuur (zone 2 van Figuur 5.10); (d) detailfoto dendrietische stollingsstructuur.

Onderzoek van het kristallijne sample E326.11 ($H_c=250$ A/m) levert interessante informatie op. Peter Mast slaagde erin de overgang van de randstructuur naar de kern in beeld te brengen en dit kwantitatief te illustreren door de korrels te meten (zie Figuur 5.11a en 5.11b). De korrels vergroten van $1,34 \mu\text{m}$ naar $8,66 \mu\text{m}$ van rand naar kern. Dit is een klassiek fenomeen in een gietstuk en is te wijten aan de dalende afkoelsnelheid naar de kern toe. Het identificeren van korrels in het bijzonder is zeer interessant. Verder is de dendritische structuur zichtbaar in Figuur 5.11c en 5.11d.

Vervolgens werd een sample met lagere H_c -waarde (D191.5, $H_c= 95\text{A/m}$) onderzocht met de SEM. Deze analyse levert geen echte meerwaarde op tegenover de OM-foto's maar staan voor de volledigheid toch in Bijlage F. Het resultaat is teleurstellend in die mate dat de microstructuur niet in detail zichtbaar is met de beschikbare SEM, het is moeilijk om contrast te verkrijgen.

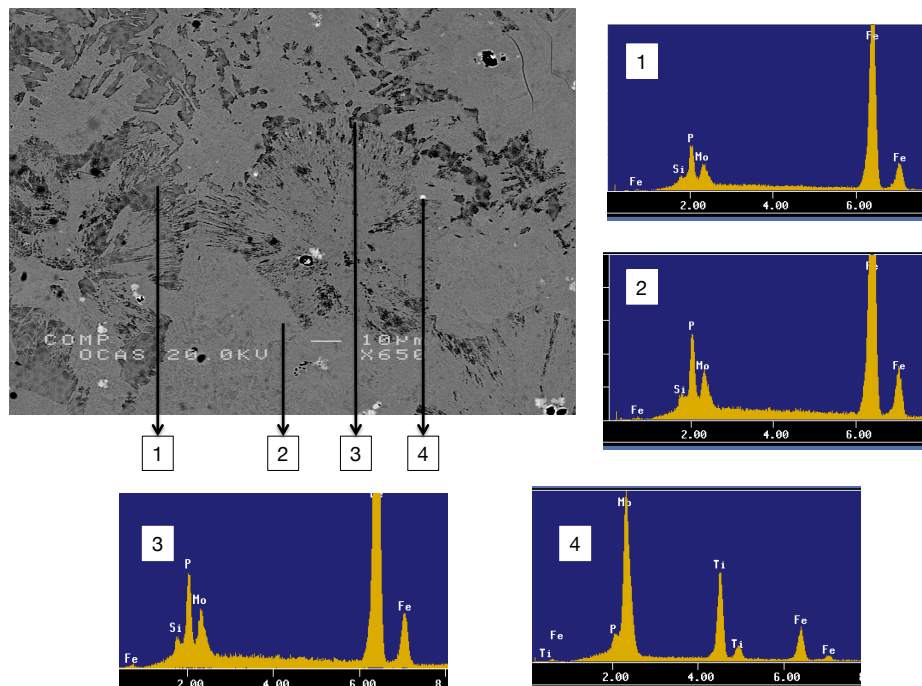
In het kader van de aankoop van een nieuwe SEM-microscop door o.a. de Universiteit Gent werd een sample meegegeven naar een testsessie te Parijs, in april 2011. Het gaat om een state-of-the-art *Jeol JSM-7600F (Thermal FE SEM)*, een ultra hoge resolutie SEM. Er werd een scherp beeld genomen van het sample D191.5 ($H_c = 36$ A/m), waarin de fijne eutectische structuur zichtbaar is op vergroting 20.000. Dit soort beelden is onhaalbaar met de Philips XL30 die beschikbaar was voor dit onderzoek. In Bijlage G staan de overige resultaten van deze "testmeting".



Figuur 5.12: Eutectische structuur op vergroting 20.000 van D191.5 (Hc=36A/m), beeld getrokken met Jeol JSM-7600F. Met dank aan Peter Mast van de Universiteit Gent.

Uit DSC-metingen van dit sample blijkt dat het amorf is. Het is dus hoogstwaarschijnlijk dat Figuur 5.12 de microstructuur illustreert van de amorse D191 moederlegering.

Tenslotte werd een beroep gedaan op Cynthia Roegiers, een medewerkster van OCAS Zelzate die actief is in het metallografielaboratorium. Daar werden beelden gemaakt met een EPMA (Electron Probe Micro Analyzer), een Jeol/JXA-8800, die ook beschikt over een EDX-detector. De resultaten van het onderzoeken van de basislegering D191.5 (Hc = 95 A/m) zijn weergegeven in Figuur 5.13 en Tabel 5.3.



Figuur 5.13: EDX-analyse op basislegering D191.5 (Hc=95/m). 4 Verschillende fasen zichtbaar: (1) donker grijs, (2) licht grijs (3) zwart en (4) wit. Met dank aan Cynthia Roegiers van OCAS Zelzate.

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
Fe (%)	86	86,4	85,0	17,4
P (%)	6	6,0	6,0	0,7
Si (%)	1	1,2	1,0	0
Mo (%)	7	6,3	7,5	54,0
Ti (%)	0	0	0	28,0

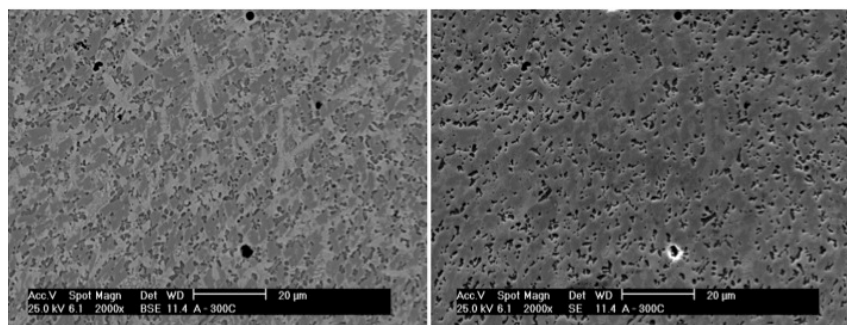
Tabel 5.3: EDX-metingen in zones aangeduid in Figuur 5.13.

Opnieuw zijn de metingen weergegeven in Tabel 5.3 relevant voor vergelijkingen tussen verschillende metingen, maar gelden deze niet als absolute waarden voor de samenstelling. De elementen B en C werden niet gemeten, omwille van hun laag atoomgetal. Volgende besluiten kunnen getrokken worden uit deze analyse:

- Het verschil tussen de licht grijze, donker grijze en zwarte fase (resp. zone 1, 2 en 3 op Figuur 5.13) lijkt zich te situeren op het gehalte aan Mo. De overheersende lichtgrijze fase is duidelijk armer aan Mo dan de donker grijze en zwarte fase. Verder blijkt dat de zwarte fase op zijn beurt meer Mo bevat dan de donker grijze.
- De witte insluitsels (zone 4 op Figuur 5.13) zijn rijk aan Ti en Mo. Deze insluitsels bevatten geen Si en duidelijk minder Fe en P. Dit lijkt een intermetallische verbinding te zijn tussen Ti, Mo en Fe. Dit Fe kan afkomstig zijn van de omringende matrix.

Dat Ti wordt geïdentificeerd is op zijn minst opmerkelijk, omdat deze niet in de doelsamenstelling van de legeringen was. De aanwezigheid van dit (a priori ongewilde) element kan liggen aan een meetfout bij de EDX-analyse, wat wil zeggen dat er geen titaan aanwezig is. Anderzijds kan het dat Ti aanwezig is door een fout in het bereiden van de moederlegering. In het laatste geval, dus als er effectief titaan aanwezig zou zijn, kan dit een reden zijn voor het afwijkende gedrag tussen de moederlegeringen D191 en E326 dat gedurende dit gehele onderzoek werd vastgesteld.

Tenslotte werd de microstructuur van de basislegering met Ni-toevoeging geobserveerd. Optische microscopie toont duidelijk de fijne eutectische structuur. Deze wordt geïllustreerd aan de hand van een SEM-beeld in Figuur 5.14. Spijtig genoeg was de EDX op het moment van gebruik niet beschikbaar, waardoor chemische analyse onmogelijk was.



Figuur 5.14: Microstructuur basissamenstelling met Ni-toevoeging (E300) a.d.h.v. SEM-microscopie. Links: BSE; Rechts: SE.

5.3.3 Conclusies

Om het SEM-onderzoek af te sluiten worden bovenstaande paragrafen hieronder samengevat:

- De microstructuur van de gepolijste en geëtste Fe-gebaseerde basislegeringen zichtbaar maken op de beschikbare SEM microscopen lijkt, zelfs met de hulp van een professionele operator, moeilijk tot onmogelijk. Er werden slechts enkele bruikbare beelden gemaakt na veel *spielerei*.
- Bij analyse van de kristallijne basislegering E326 blijken kristallen aanwezig die rijk zijn aan Mo. Er worden in de moederlegeringen D191 van de basissamenstelling ook (Ti,Mo)-rijke insluitsels gevonden die ontbreken in de moederlegering F033 en E326. Er is twijfel de aanwezigheid van titaan, aangezien deze niet in de legering hoort te zitten.
- Bij ultra hoge vergroting (x20.000) blijkt dat een heel fijne eutectische structuur aanwezig is bij de basissamenstelling (moederlegering D191.5) met Hc-waarde 36.
- In de kristallijne moederlegering E326, met basissamenstelling, worden aan de rand duidelijke korrels geïdentificeerd die verkleinen in de richting van de rand. Er blijkt ook duidelijk een dendrietstructuur aanwezig te zijn.
- Een systematische analyse van de verschillende moederlegeringen en de verschillende kristalliniteitsniveaus ontbreekt door de praktische beperkingen.

6 Mechanische testen

De mechanische eigenschappen worden op 3 manieren getest. Er worden hardheidstesten, hamertesten en compressietesten uitgevoerd om een idee te krijgen van de sterkte, taaheid, plasticiteit, hardheid en andere belangrijke eigenschappen.

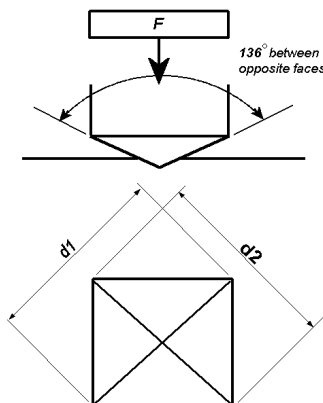
6.1 Hardheid

Hardheid is een mechanische grootte die iets leert over de weerstand van een materiaal tegen plastische vervorming. Een hoge hardheid komt overeen met hoge weerstand. Deze testen worden veel toegepast om 3 redenen [54]:

- Eenvoudig en goedkoop
- Niet destructief
- Er is een verband met andere mechanische eigenschappen, zoals de sterkte en de Young's modulus.

6.1.1 Experimentele beschrijving

De hardheid van de BMG's wordt bepaald met de Vickers Hardheidstest (Zwick 3212, belasting: 2 tot 10kg). Een rechte piramide met vierkante doorsnede zorgt voor de trage impact die een vierkante indruk nalaat. Zoals te zien is op Figuur 6.1, is de hoek tussen 2 tegenovergestelde vlakken van de piramide 136° .



Figuur 6.1: Vickers Hardheidstest.

De lading, hier 2 kg tot 10kg, wordt gedurende 10 seconden aangehouden. Vervolgens worden de lengtes van de diagonalen van de indruk met behulp van een microscoop gemeten, en het gemiddelde d wordt berekend. De oppervlakte A van de indruk wordt berekend in mm^2 . A kan berekend worden volgens:

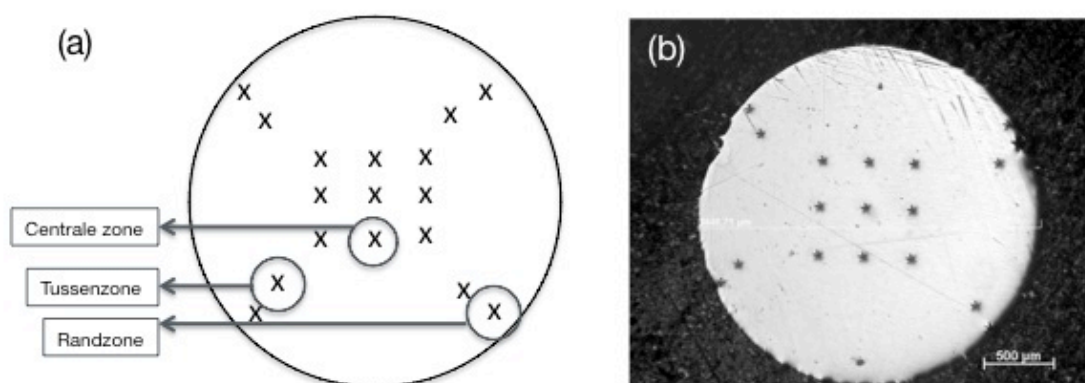
$$A = \frac{d^2}{2\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \approx \frac{d^2}{1,8544}$$

Dan is de Vickers Hardheid HV,

$$HV = \frac{P}{A} \approx \frac{1,8544P}{d^2} \quad (6.1)$$

met P in kg, d in mm.

De samples die al werden ingebed voor microscopisch onderzoek werden opnieuw gepolijst om een perfect vlak oppervlak te bekomen. Dit is belangrijk om betrouwbare resultaten te bekomen. Vervolgens werden 17 hardheidsmetingen per sample gedaan, zoals te zien is op Figuur 6.2. 9 metingen in het midden van het sample, 4 langs de rand en 4 daar tussenin. Er werd een belasting van 2kg gebruikt.

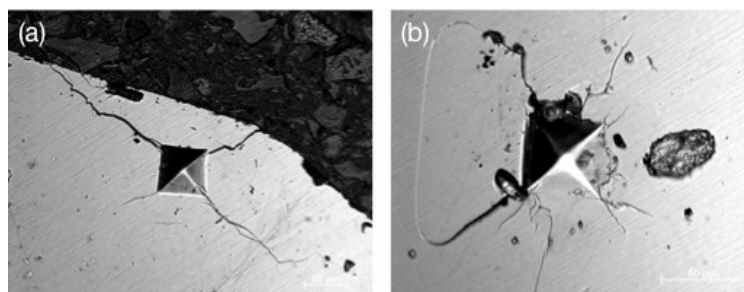


Figuur 6.2: (a) Schematische voorstelling hardheidstest; (b) Overzichtsfoto uitgevoerde hardheidstest, BUH2522 ($H_c=7A/m$).

6.1.2 Resultaten en berekeningen

In onderstaande tabel staan de resultaten van de HV2-tests. Het gaat steeds om gemiddelde waarden. Vanaf hier wordt de belasting in Newton gegeven ($1\text{kg} \approx 10\text{N}$).

Het is belangrijk om te weten dat niet alle metingen betrouwbaar zijn. Zo wordt vastgesteld dat vanaf een H_c -waarde hoger dan $10A/m$, het mogelijk is dat een indruk aan de rand een breuk vertoont met scheuren naar het oppervlak. Dit geeft dan een foute, te lage waarde van de hardheid. De energie die komt van de impactproef gaat niet volledig in de vervorming of breuk van het materiaal maar gaat naar de breukpropagatie en wordt gerelaxeerd aan het oppervlak. Dit is geïllustreerd in Figuur 6.3.



Figuur 6.3: (a) Brosse breuk met rand, D191.5 ($H_c=35A/m$); (b) Onbetrouwbare indruk door interactie met porie en/of onzuiverheid, D191.5 ($H_c=35A/m$).

De amorfe samples uit de H_c1 -groep vertonen mooie indrukken (Figuur 6.4a) bij een last van 20N. Er zijn geen scheuren zichtbaar met de optische microscoop, enkel afschuivingen gegenereerd door de Vickers-piramide, wat

in overeenstemming is met wat vastgesteld wordt voor de $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_5$ -samples onderzocht door Stoica *et al.* [50]. De reden dat de afschuivingen niet symmetrisch zijn rond de indruk, kan te maken hebben met het feit dat de impact niet loodrecht is op het sample-oppervlak. Dit kan te wijten zijn aan een niet-perfecte uitlijning van het toestel, of het sample kan niet precies horizontaal afgeschuurd en gepolijst zijn.

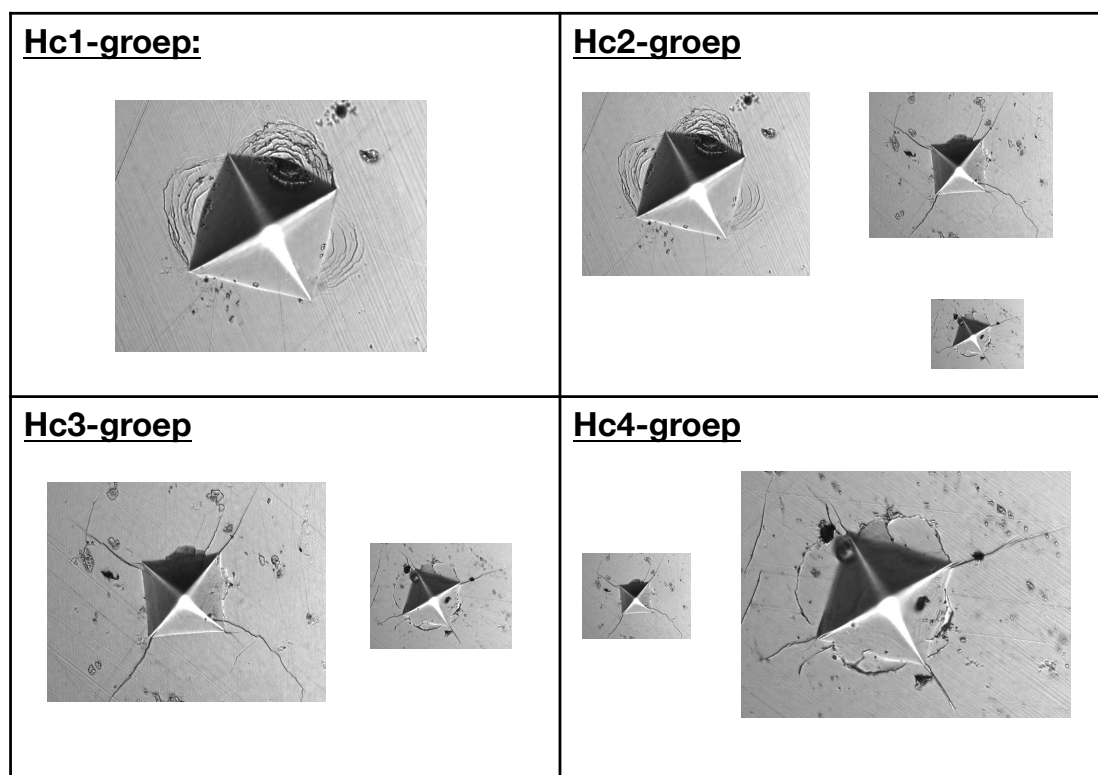
Getest sample	Hc-waarde (A/m)	Centrale zone	Tussenzone	Randzone
Hc < 10 A/m				
D191.13	8	827	837	758
D191.8	10	801	785	792
E326.3	5	791	759	731
F033.1	6	800	795	782
D191.3	7	809	806	787
BUH2522	5	835	832	812
10 < Hc < 50 A/m				
D191.2	35	821	814	770
D191.4	31	797	782	755
D191.5	36	872	850	
D191.5	25	823	822	
50 < Hc < 100 A/m				
F033.2	75	884	870	
Hc > 100 A/m				
E326.11	150	877	831	
Ni 100A/m				
E300.1	90	831	895	643
E300.3	80	827	847	648
E300.2	140	890	924	757
E300.4	110	837	896	759

Tabel 6.1: Resultaten HV2-tests (allemaal gemiddelde waarden).

De kritische last voor het ontstaan van scheuren werd niet bepaald, er werd voor gekozen om de indruk op te meten en deze te onderzoeken naar taaiheid volgens de methode gebruikt door Keryvin *et al.* [55]. Laatstgenoemden bekomen voor een Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y legering scheuren bij een last vanaf 30N, wat zowat 10 keer kleiner is dan de 20N-last die in dit onderzoek werden toegepast. Dit wijst op superieure taaiheid van de onderzochte legering, aangezien de geteste samples uit de Hc1-groep (deze zijn amorf) geen scheuren vertonen bij een last van 20N.

Afhankelijk van de belasting en de aard van het geteste materiaal (samenstelling, microstructuur,...) kunnen verschillende soorten indrukken ontstaan na de hardheidstest. De verschillende types die werden aangetroffen en hun frequentie van voorkomen (de grootte van de foto is recht evenredig met de fractie van voorkomen) gedurende dit onderzoek worden geïllustreerd in Figuur 6. Een kleine foto betekend dat dit type niet

vaak voorkomt, een grote wil zeggen dat dit type indruk vaak voorkomt in die bepaalde groep. Dezelfde breukvormen komen voor in verschillende Hc-groepen. Er werd vastgesteld dat in samples met $H_c > 10 \text{ A/m}$, verschillende soorten indrukken voorkomen.



Figuur 6.4: Types indruk in functie van hun Hc-groep, bij een Vickers belasting van 20N. De grootte van de foto komt overeen met de fractie van dit type indruk in die bepaalde Hc-groep. Dit geldt enkel voor de Fe-gebaseerde basislegering met dezelfde samenstelling.

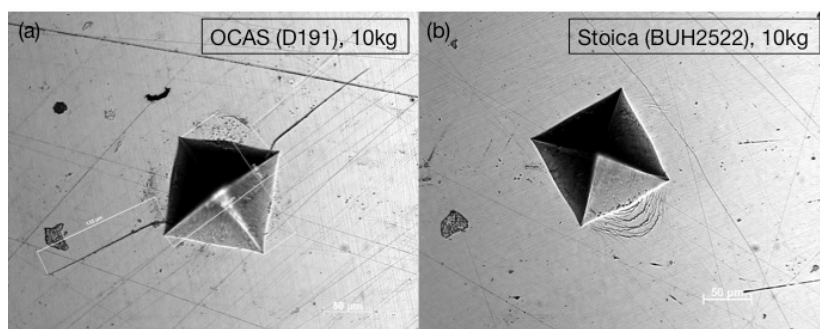
Omdat Fe-gebaseerde legeringen een lagere Poisson ratio hebben dan Zr-gebaseerde, zijn de eerstgenoemde meer covalent gebonden en zijn ze meer onderworpen aan scheurvorming, door de directionaliteit van de atoombindingen [56]. Vandaar dat zowel plasticiteit (door afschuifbanden) als scheurvorming kunnen plaatsvinden bij hardheidsproeven.

Bij 20N worden in de Hc1-groep (=amorfe staafjes) enkel afschuifbanden waargenomen langs de rand. Hoe meer kristallijn (d.i. Hc stijgt), hoe meer scheuren zich vormen, zowel in de hoeken als uiteindelijk langs de randen. Keryvin *et al.* [55] suggereren dat de scheuren langs de randen van de indruk (zoals aangetroffen in de Hc4-groep) ontstaan uit de afschuifbanden langs de randen. Dat de hoekscheuren hieruit ontstaan lijkt minder vanzelfsprekend.

Als de belasting wordt verhoogd, zullen uiteindelijk ook in de amorfe samples scheuren optreden, dit is dan de kritische belasting voor scheurvorming van een amorf sample. Deze werd niet precies bepaald maar ligt tussen 20N en 50N (d.i. tussen 2kg en 5kg) voor de basislegering van OCAS (D191). Voor dezelfde legeringssamenstelling vertoont een amorf sample van de moederlegering BUH2522 van dr. Stoica géén scheuren bij 100N, wat op een hogere taaiheid wijst, ondanks “dezelfde” samenstelling. Uiteindelijk bekwam

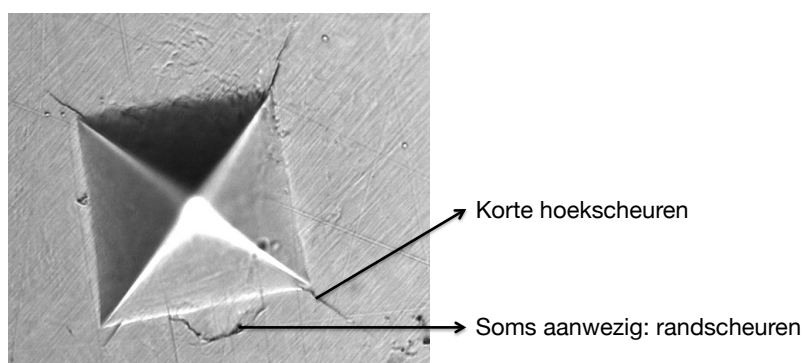
Keryvin bekwam scheuren vanaf 300N voor de moederlegering BUH2522, nadat OCAS de samples opstuurde voor onderzoek. Dit bewijst dat er wel degelijk verschillen zijn in de legeringssamenstelling, ondanks dezelfde doelstellingen.

Op Figuur 6.5a is te zien dat de zgn. “hoekscheuren” vreemd genoeg niet perfect in de hoeken ontstaan. Hetzelfde wordt waargenomen bij 50N belasting. Hiervoor is geen verklaring.



Figuur 6.5: Beide foto's zijn HV10-indrukken van verschillende moederlegeringen met dezelfde basissamenstelling. (a) Zelfgegoten OCAS-sample, D191.8 ($H_c < 10A/m$); (b) sample van dr. Stoica, BUH2522 ($H_c < 10A/m$).

Voor de basislegering met toevoeging van nikkel (moederlegering E300) werden zoals eerder besproken enkel kristallijne samples bekomen met een H_c -waarde van ongeveer 100 A/m. Alle indrukken vertonen 2 soorten indrukken. In Figuur 6.6 is het type indruk geïllustreerd die voor deze samenstelling wordt waargenomen.



Figuur 6.6: Representatieve indruk (belasting 20N) van moederlegering E300, d.i. de basislegering met toevoeging van nikkel ($H_c \approx 100A/m$).

6.1.2.1 Hardheid versus kristalliniteit

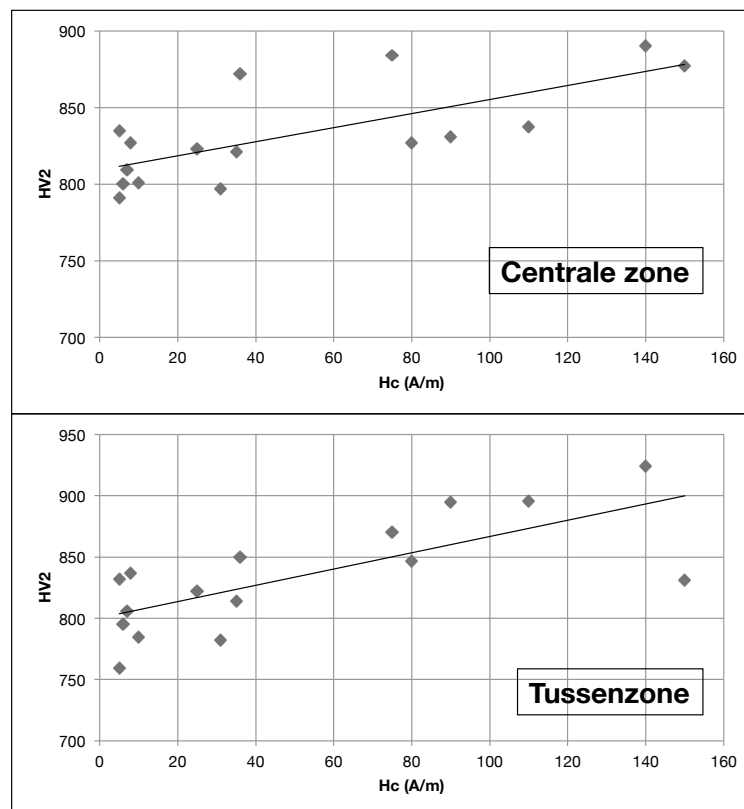
In het kader van dit onderzoek is het interessant om de hardheid uit te zetten in functie van de kristalliniteit. Er werd in het hoofdstuk “Amorficiteit” aangetoond dat de kristalliniteit recht evenredig in verband staat met de coërcitiviteit. In Figuur 6.6 staan de resultaten grafisch afgebeeld voor de centrale zone en de tussenzone.

- Voor beide zones stijgt de hardheid (benaderend) lineair met toenemende kristalliniteit.

- Voor de tussenzone stijgt de hardheid sneller dan voor de centrale zone met toenemende kristalliniteit (richtingscoëfficiënt van de lineaire trendlijn resp. 0,66 en 0,46)

Dat kristallijne samples een hogere hardheid hebben kan verklaard worden door het vormen van intermetallische fasen die een hogere hardheid hebben dan de amorfe structuur met zelfde samenstelling. Dit is in overeenstemming met de resultaten van Ramamurty *et al.* [57], hoewel zij Pd-gebaseerde legeringen onderzochten. Zij gloeiden de amorfe staafjes om deze te kristalliseren. In dit onderzoek werden de staafjes niet gegloeid maar (deels) kristallijn gegoten. Het uiteindelijke effect is hetzelfde, d.i. er zijn kristallen aanwezig.

Deze analyse wordt niet uitgevoerd voor de randzone omdat onbetrouwbare resultaten werden bekomen (zie Figuur 6.3 en uitleg hoger).



Figuur 6.7: HV2 vs. Hc voor zelfgegoten samples. Boven: centrale zone; onderaan: tussenzone.

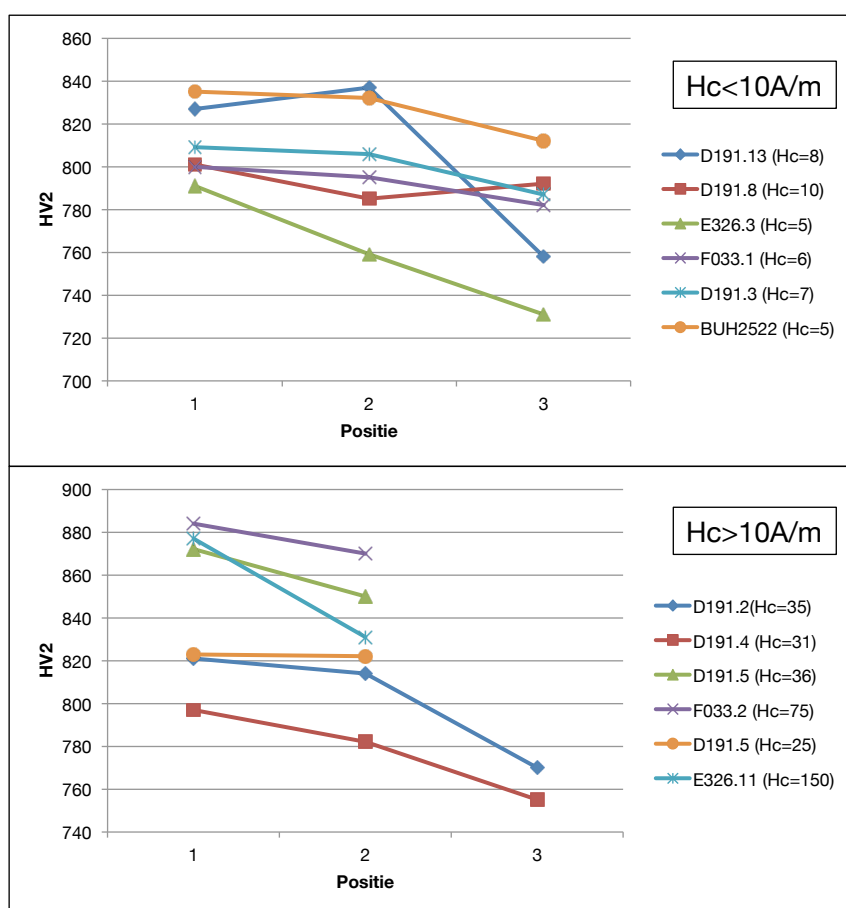
6.1.2.2 Hardheid versus positie

De afkoelingssnelheid stijgt van het centrum naar de rand van het gegoten staafje omdat er aan het oppervlak onmiddellijk contact is met de koperen mal, die de warmte snel evacueert door conductie. Het is daarom interessant om te kijken naar de variatie in hardheid naargelang de positie in de dwarsdoorsnede van de metallisch glazen staafjes. Dit kan informatie leveren over de microstructuur en helpen bij het begrijpen van de eigenschappen van het metallisch glas.

Een grafische weergave van de Fe-gebaseerde basislegering (voor verschillende moederlegeringen) met H_c lager dan 10 A/m en hoger dan 10 A/m wordt weergegeven in resp. Figuur 6.7a en 6.7b. Volgende feiten worden vastgesteld:

- De trend is een daling van hardheid van de kern naar de rand van het sample. Dit geldt ongeacht de kristalliniteit.
- Voor de meer kristallijne samples ($H_c > 10$ A/m) zijn metingen aan de rand bijna steeds onmeetbaar door afbrokkeling.
- De hardheid van moederlegering E326 lijkt binnen de Hc1-groep duidelijk lager dan de andere.
- Het sample van dr. Stoica (BUH2522, $H_c < 10$ A/m) scoort hoog.

Een verklaring voor de stijging in hardheid van de rand naar de kern is dat er dicht bij het oppervlak, d.i. aan de rand, meer vrij volume aanwezig is door de snelle afkoeling. Johnson *et al.* [58] beschrijven de vervorming in metallisch glas door een vrij volume model. Meer vrij volume komt overeen met meer vervormingsmogelijkheden, wat betekent dat een lagere hardheid wordt gemeten.



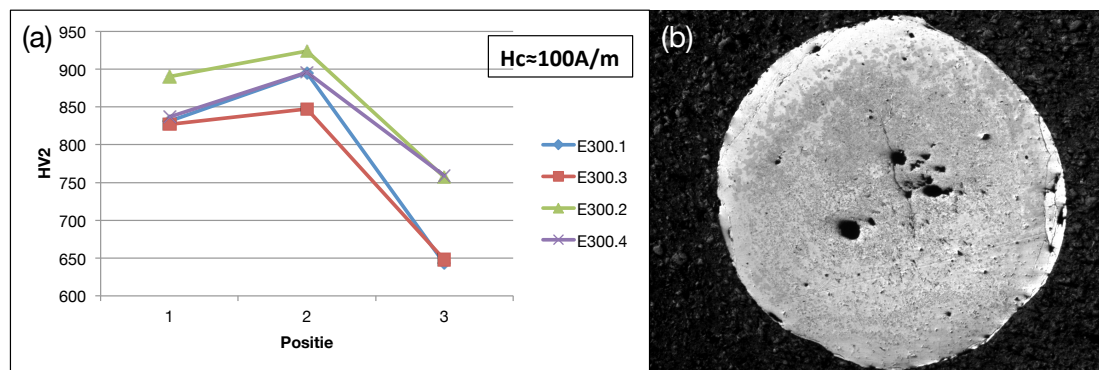
Figuur 6.8 HV2 versus positie. Verklaring X-as: 1=kern, 2=tussenzone, 3=rand.

Vervolgens wordt hetzelfde gedaan voor de basislegering met Ni-toevoeging. Het resultaat is zichtbaar op Figuur 6.9a.

- De hardheid in de kern is lager dan in de tussenzone.
- Er worden gemiddelde hardheden tot 924 HV2 bekomen, wat duidelijk hoger ligt als voor de kristallijne en amorfes samples van de basislegering zonder Ni.
- De indrukken vertonen steeds een structuur zoals weergegeven in Figuur 6.4c. De hoekscheuren zijn systematisch korter als deze van de kristallijne samples van de basislegering zonder Ni.

Het eerste punt van bovenstaande opsomming wordt verklaard door de typische en steeds aanwezige porositeiten in de kern van het sample (zie Figuur 6.9b). Hetzelfde fenomeen treedt op als bij brose breuk naar het oppervlak, waarbij grote scheuren ontstaan naar de porositeit.

Het tweede en derde punt tonen aan dat toevoegen van nikkel aan de basislegering resp. een hogere hardheid en kortere hoekscheuren meebrengt. Dit laatste zou kunnen wijzen op een verhoogde taaheid. Dit is een gekende eigenschap van nikkel als legeringselement.

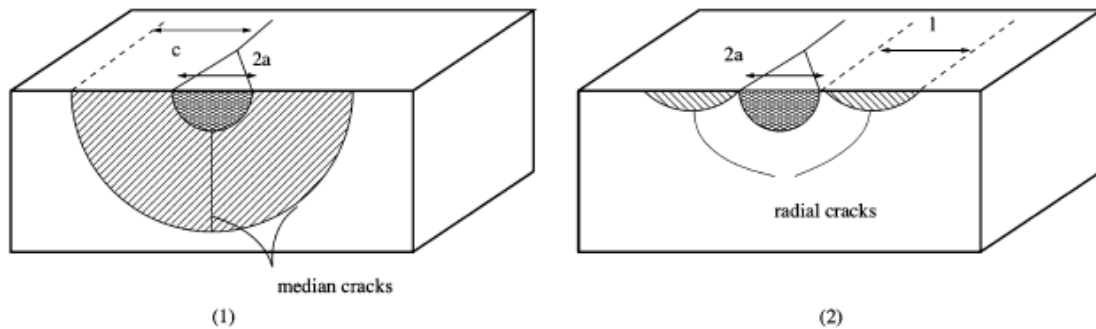


Figuur 6.9: (a) HV versus positie voor Fe-gebaseerde basislegering met Ni-toevoeging ($H_c \approx 100 \text{ A/m}$); (b) overzichtsfoto E300.4 ($H_c=110 \text{ A/m}$) met diameter 2,5mm.

6.1.3 Indruk Taaheid

Keryvin, Hoang en Shen [55] onderzochten de techniek van hardheidstesten om daaruit de indruktaaiheid (zij noemen het *Indentation Toughness*) van een Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y amorf legering te onderzoeken. Dit is een mechanische eigenschap die verband houdt met de taaheid van een materiaal. Het is een methode die typisch gebruikt wordt voor keramische of andere heel brose materialen. Het resultaat is niet de klassieke breuktaaiheid die gekend is in de materiaalkunde, maar geeft de mogelijkheid om materialen onderling te vergelijken.

De hoge brosheid van de amorfes legeringen resulteert in scheurvorming rond de indruk van de Vickers-piramide. Het zijn deze verschillende scheurmechanismen die worden onderzocht. Verschillende formules zijn beschikbaar, naargelang het scheurmechanisme. De ratio c/a bepaalt of het om *half-penny mediaal-radiaal* of *Palmquist radiale scheuren* gaat. Deze 2 types scheuren worden geïllustreerd in Figuur 6.10. Wanneer $c/a > 2,5$ geldt de eerste situatie, de tweede situatie geldt als $c/a < 2,5$ (c is de hoekscheurlengte plus de halve diagonaallengte a van de indruk).



Figuur 6.10: Schema van de relevante scheursystemen voor de berekening van de indruktaaiheid: (1) half-penny mediaal radiaal en (2) Palmquist radiale scheuren [55].

Er geldt [59],

$$K_{c,1} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{als } c/a > 2,5 \quad (6.2)$$

Hierin zijn

- E de Young's modulus in GPa
- H de Meyer's hardheid GPa
- P de belasting in N
- c de hoekscheurlengte plus de halve diagonaallengte a van de indruk

Met α afhankelijk van de geometrie van de indrukpiramide en de Poisson ratio volgens,

$$\alpha = \frac{0,0352}{1 - \nu} (\cot \psi)^{2/3}$$

met ψ de conische tophoek van de Vickers piramide, i.e. $70,3^\circ$. De Poisson ratio voor de gegeven Fe-legering wordt gehaald uit ultrasonische metingen uitgevoerd door OCAS en heeft een waarde van 0,330 voor de amorfe legering. Typisch daalt dit getal als het materiaal brosser (hier: kristallijner) wordt. Dit geeft voor α een waarde van 0,0265.

In het geval $c/a < 2,5$, dus voor een Palmquist breuksysteem, geldt volgende formule,

$$K_{c,2} = 0,035 \frac{HV\sqrt{a}}{\phi} \left(\frac{E\phi}{HV} \right)^{2/5} \left(\frac{l}{a} \right)^{-1/2} \quad \text{als } c/a < 2,5 \quad (6.3)$$

Hier staat HV voor de Vickershardheid in plaats van de Meyer's hardheid H in formule (6.1)

Er worden verschillende taaiheden berekend, naargelang de moederlegeringen en de H_c -waarde.

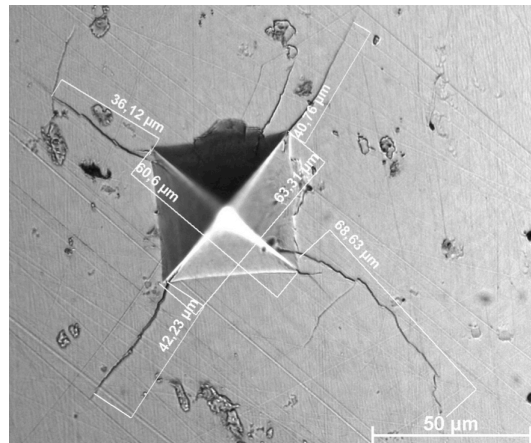
6.1.3.1 Berekening van de indentatietaaiheid: een voorbeeld

Er werden verschillende indrukken geanalyseerd, hieronder volgt een voorbeeld van de berekeningen om de indruktaaiheid te bekomen van het sample F033.2, dat een H_c -waarde heeft van 75 A/m. Dit wordt niet gedaan

voor alle samples, de resultaten van de berekeningen worden samengevat in Figuur 6.12.

De twee formules voor taaheid worden berekend, het gaat hier enkel om het rekenkundig aspect van de berekening. Later worden de resultaten geïnterpreteerd en toegelicht.

De geanalyseerde indruk is te zien op Figuur 6.11.



Figuur 6.11: Voorbeeld van een geanalyseerde indruk, sample F033.2 ($H_c=75$ A/m), Fe-gebaseerde basislegering.

De eerste stap in de berekening van de indruktaaiheid K_c is het berekenen van de verhouding c/a .

- *gemiddelde scheurlengte* $l = \left(\frac{36+41+69+42}{4} \right) \mu m = 47 \mu m$
- *gemiddelde diagonaallengte* $2a = \left(\frac{63+60}{2} \right) \mu m = 62 \mu m$
- *de halve diagonaallengte* $a = 31 \mu m$
- $c = l + a = 78 \mu m$

Waaruit volgt dat,

$$c/a = 68/33 = 2,52 \approx 2,50$$

Voor dit voorbeeld ligt deze c/a -ratio dus lichtjes boven 2,50. Zoals te zien is in de tabel bovenaan Figuur 6.12, is voor alle andere samples deze ratio $< 2,50$.

Verder moeten worden berekend:

- Vickers hardheid H_v in GPa.
- Meyer's hardheid H in GPa
- Young's modulus E in GPa,
- Compressieve vloeispanning σ_y in GPa
- Constraint factor ϕ , dimensieloos

Volgens Johnson [60] is de constraint factor een maat voor de multiaxiale spanningstoestand onder de indruk, wanneer plasticiteit niet langer kan

worden gedragen door het elastische spanningsveld, dus het volledig plastische regime van het indrukken .

Voor de Vickershardheid wordt dit volgens (6.1),

$$HV = 1,854 \frac{P}{(2a)^2} = 1,854 \frac{2kg}{(0,031mm)^2} = 965 HV2 = 9,46GPa$$

De Meyer's hardheid is een meer fundamentele hardheidsmeting en gaat uit van de geprojecteerde oppervlakte van de indruk. Deze wordt gedefinieerd als,

$$H = \frac{P}{A_{proj}} = \frac{2P}{(2a)^2} = \frac{2.20N}{(0,062)^2} = 10410 MPa = 10,41 GPa$$

Het is onmogelijk om uit de uitgevoerde compressietesten een precieze vloeispanning te halen, dit wordt in de paragraaf "compressietesten" besproken. Dus wordt voor de vloeispanning een waarde van 2,70 GPa gebruikt die gevonden werd voor dezelfde legering, door Liu *et al.* [49]. Dit lijkt realistisch gezien de resultaten van de compressietesten (zie later).

$$\phi = \frac{H}{\sigma_y} = \frac{9,46MPa}{2,70MPa} = 3,02$$

Deze waarde van ϕ is een overschatting omdat er onzekerheid heerst over de vloeigrens. Het gaat om een hoog-sterkte legering met lage taaiheid en zonder enige smeedbaarheid, waardoor de compressiesterke misschien onderschat is. Vergeleken met waarden van gelijksoortige BMG-legeringen lijkt dit een aanvaardbare waarde. Deze leunt aan bij de Zr-of Pd gebaseerde amorfe legeringen ($\approx 3,1-3,2$) maar is lager als de 3,84 bekomen door Keryvin *et al.* [55]. Deze hoge waarde van 3,84 kan worden verklaard door de aanwezigheid van Y en Co in hun legering.

De Young's modulus E werd berekend door OCAS d.m.v. ultrasonische metingen. Er wordt een waarde van 160 GPa gevonden voor de amorfe Fe-gebaseerde basislegering. Deze modulus wordt ook behouden voor de andere samples in verdere berekeningen. Typisch stijgt deze modulus als het materiaal brosser (hier: kristallijner) wordt, maar er wordt voor de eenvoud gekozen om met een constante waarde te werken voor alle samples van de basislegering.

Alle waarden zijn gekend om de taaiheden te berekenen. Dit alles in formule (6.2) geeft,

$$K_c = 0,0265 \left(\frac{160GPa}{9,18GPa} \right)^{1/2} \frac{20N}{(68.10^{-6}m)^{3/2}} = 3,95 MPa\sqrt{m}$$

Voor formule (6.3),

$$Kc = 0,035 \frac{9460MPa\sqrt{33.10^{-6}m}}{3,02} \left(\frac{160GPa.3,02}{9,46GPa} \right)^{2/5} \left(\frac{47\mu m}{31\mu m} \right)^{-1/2} = 2,07MPa\sqrt{m}$$

6.1.3.2 Resultaten en bespreking taaiheidberekening

In Figuur 6.12 zijn de resultaten van alle berekende grootheden, zoals hierboven toegelicht, gegeven in de bovenste tabel.

De bekomen taaiheden zijn zeer laag en vergelijkbaar met degene van technische keramieken [61].

Als enkel voor de Fe-gebaseerde basislegering de indruk taaiheid wordt uitgezet in functie van de coërcitiviteit, wordt vastgesteld dat:

- Voor de formule 6.2, d.i. voor $c/a > 2,50$, wordt duidelijk een dalende trend vastgesteld voor de taaiheid met stijgende coërcitiviteit. Dit ligt binnen de verwachtingen, aangezien geweten is dat kristallijne staafjes brosser gedrag vertonen.
- Bij gebruik van formule 6.3, d.i. voor $c/a < 2,50$, is deze dalende trend aanwezig, met uitzondering voor het amorf sample.
- In de tabel is duidelijk te zien dat voor alle samples de ratio $c/a < 2,50$ met uitzondering van F033.2, waar deze $\approx 2,50$.

Hoewel in bovenstaande berekeningen te zien is dat de ratio $c/a < 2,50$ en dus wordt uitgegaan van een Palmquist radiaal scheursysteem, wil dit niet zeggen dat dit absoluut correct is. Er werd in het verleden aangetoond door Sheity *et al.* [62] dat, hoewel een keramisch glas Palmquist scheursystemen vertoonde, het gebruik van de formule (6.2) voor een mediaal-radiaal scheursysteem correcter is door de diepe scheuren. Daardoor was de scheuoppervlakte dichter bij die van een mediaal-axiaal scheursysteem dan bij een Palmquist systeem. Hier wordt verder niet op ingegaan maar het is belangrijk om dit in gedachten te houden bij het interpreteren van de resultaten.

Voor de volledigheid wordt de indruktaaiheid dus ook berekend volgens formule (6.2) en deze resultaten worden allemaal grafisch weergegeven.

Als gekeken wordt naar de indruk taaiheden voor de basislegering met toevoeging van nikkel (moederlegering E300), wordt met formule 6.2 een duidelijk hogere waarde bekomen als voor de basislegering zonder nikkel. Er wordt een stijging van 55% waargenomen in de taaiheid door nikkeltoevoeging, ondanks een 100% kristallijn karakter. Bij gebruik van formule 6.3 is dit niet duidelijk waarneembaar.

Als de taaiheid van het amorf sample D191.8 wordt vergeleken met de taaiheden bekomen door Keryvin *et al.*, dan is de taaiheid volgens formule 6.2 hoger voor D191, maar lager volgens 6.3.

	Kc1 (6.2) Mpa. $\sqrt{m}$	Kc2 (6.3) Mpa. $\sqrt{m}$
D191.8 (Hc=8A/m)	4,41	1,71
FeCoCrMoCBY (Keryvin <i>et al.</i>)	2,26	2,94

Tabel 6.2: vergelijking taaiheid van amorf basislegering en ander Fe-gebaseerd BMG.[55]

Dat slechts 1 amorf sample werd getest op taaheid, maakt het moeilijk om echt betrouwbare conclusies te trekken wat betreft taaheid.

Zoals eerder besproken, werden de samples ook geanalyseerd door Keryvin. Hij bekwam een indruktaaiheid K_c van 4 Mpa. $\sqrt{m}$ voor de amorfe D191 legering, en 7 Mpa. $\sqrt{m}$ voor BUH2522. Laatstgenoemde werd niet geanalyseerd in dit werk omdat bij de maximale belasting van het beschikbaar toestel (100N) het BUH2522-sample geen scheuren vertoonde. Uiteindelijk blijkt deze drempelwaarde voor scheurvorming 300N te zijn, wat vrij indrukwekkend is als vergeleken wordt met andere legeringen.

6.1.3.3 Conclusions

De indruktaaiheid mag niet vergeleken worden met de klassieke taaheid in mode I uit de breukmechanica, leggen Keryvin *et al.* [55] uit. Zoals beschreven door Quinn en Bradt [61] houdt de zeer eenvoudige indruktaaiheid meer verband met het tegenhouden van scheuren door de residuele spanningsvelden, daar waar het bij de klassieke taaheid in mode I over scheurpropagatie gaat. Laatstgenoemde is de echte definitie van taaheid. De bedoeling is niet om precieze waarden voor taaheid te bekomen, maar eerder om kwantitatieve data te bekomen om samples onderling te kunnen vergelijken in taaheid. Zowel binnen dit onderzoek als met andere amorfe legeringen.

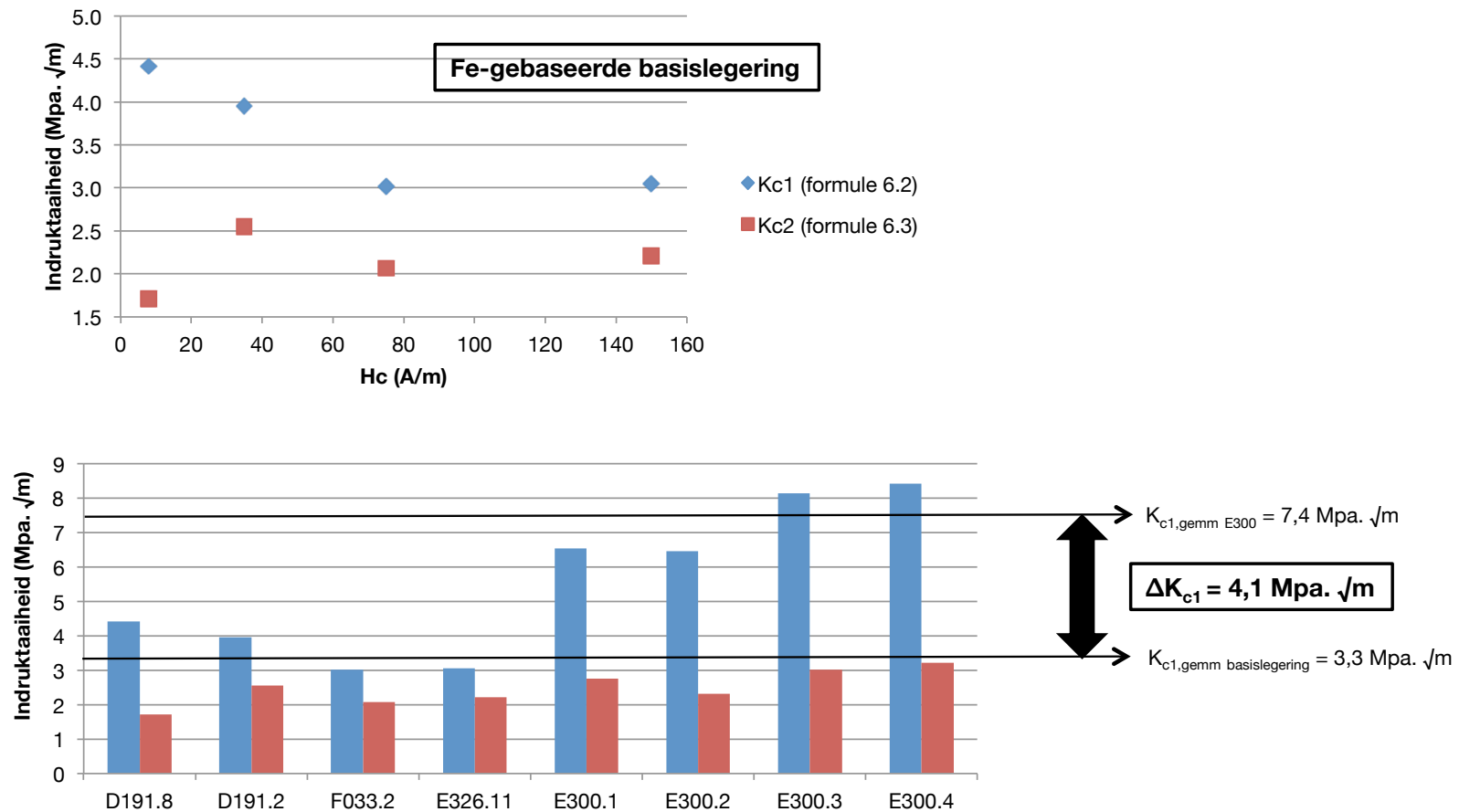
Dat de berekende taaheid overeenkomt met wat Keryvin bekomt is bemoedigd en wijst op de correctheid van de berekening. Dit wijst ook aan dat formule (6.2) moet worden gebruikt, aangezien het bij gebruik van deze formule dat de waarde van 4,41 Mpa. $\sqrt{m}$ werd bekomen. Dit wordt verder bevestigd als naar de middelste grafiek van Figuur 6.12 wordt gekeken. De taaheid, berekend met formule (6.3), geeft een onverwacht patroon met lage taaheid voor het amorfe sample. Dit stemt niet overeen met de verwachtingen en draagt bij tot het geloof dat (6.2) de correcte formule is.

De middelste grafiek van Figuur 6.12 (voor gebruik van formule 6.3) is zeer interessant, er wordt een daling van de taaheid waargenomen met toenemende H_c -waarde.

Er werden verschillende moederlegeringen geanalyseerd, wat een zekere spreiding kan geven in de resultaten doordat de samenstellingen tussen de verschillende moederlegeringen niet precies overeenkomen. Ook werd telkens per sample één enkele indruk opgemeten en geanalyseerd. Het is logisch dat er een zekere spreiding zit in eenzelfde sample, door de positie. Het is geweten dat de rand van het staafje meer neiging heeft tot een glasachtige structuur, door de snellere afkoelsnelheden in die zone. Om een betrouwbaarder resultaat te bekomen, zouden per moederlegering en per H_c -groep verschillende samples en indrukken moeten worden geanalyseerd om zo een meer betrouwbare en consistentere conclusie te kunnen maken.

Om volledig uitsluitsel te hebben over welke formule geldig is, moet onderzocht worden welk scheursysteem aanwezig is bij bepaalde indrukken. Hiervoor dient de indruk stapsgewijs gepolijst en onderzocht te worden.

Sample	Hc (A/m)	l (m)	2a (m)	a (m)	c (m)	c/a	P (N)	H (GPa)	E (GPa)	HV5/HV2	HV (GPa)	σ_y (GPa)	Φ	Kc1(Mpa. $\sqrt{m}$)	Kc2 (Mpa. $\sqrt{m}$)
D191.8	8	6,4E-05	1,0E-04	5,2E-05	1,2E-04	2,23	50	9,25	160	343	3,36	2,7	3,42	4,41	1,71
D191.2	35	3,5E-05	6,6E-05	3,3E-05	6,8E-05	2,06	20	9,18	160	851	8,35	2,7	3,40	3,95	2,55
F033.2	75	4,7E-05	6,2E-05	3,1E-05	7,8E-05	2,52	20	10,41	160	965	9,46	2,7	3,85	3,02	2,07
E326.11	150	4,8E-05	6,7E-05	3,4E-05	8,2E-05	2,43	20	8,91	160	826	8,10	2,7	3,30	3,05	2,21
E300.1	90	1,7E-05	7,4E-05	3,7E-05	5,4E-05	1,45	20	7,30	170	677	6,64	1,3	5,62	6,53	2,75
E300.2	140	1,7E-05	6,3E-05	3,2E-05	4,9E-05	1,54	20	10,08	170	934	9,16	1,3	7,75	6,44	2,31
E300.3	80	1,0E-05	6,3E-05	3,2E-05	4,2E-05	1,32	20	10,08	170	934	9,16	1,3	7,75	8,14	3,01
E300.4	110	9,0E-06	6,4E-05	3,2E-05	4,1E-05	1,28	20	9,77	170	905	8,88	1,3	7,51	8,42	3,22



Figuur 6.12: Resultaten en grafische weergave van indruktaaiheden volgens formule 6.2 (blauw) en formule 6.3 (rood).

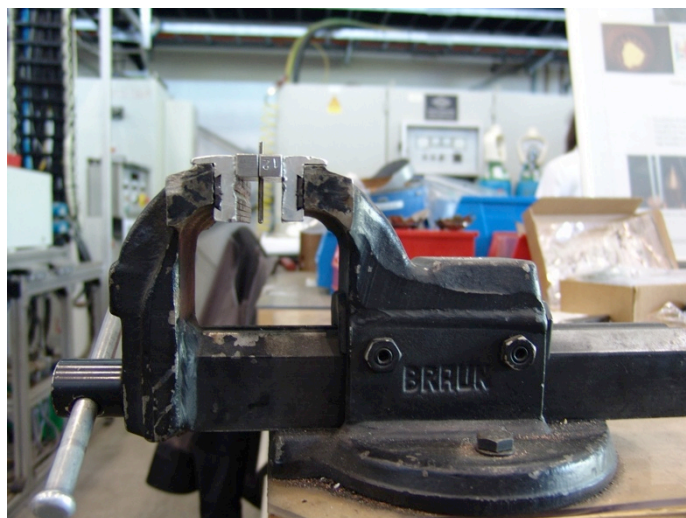
6.2 Hamertest

Om het breukoppervlak van de staafjes te onderzoeken werd een eenvoudige hamertest toegepast. Deze levert snel, weliswaar kwalitatieve, informatie.

Na de hamertest wordt het breukoppervlak onderzocht met de SEM. Dit levert belangrijke informatie over eventuele brosse of ductiele breuk en het optredende breukmechanisme.

6.2.1 Experimentele beschrijving

In Figuur 6.13 is een foto van de opstelling van de hamertest te zien. Het sample is ingeklemd tussen twee metalen balkjes waarin een gat geboord werd dat identiek is aan de diameter van de samples, d.i. 2,5mm. Er steekt zo'n 3 cm van het sample uit. Vervolgens wordt zijdelings met een hamer ingeslagen op het sample, tot het afbreekt. Vervolgens worden de afgebroken stukken opgeraapt en het breukoppervlak onderworpen aan SEM-onderzoek.



Figuur 6.13: Opstelling hamertest. Het staafje wordt rechtop geklemd.

6.2.2 Resultaten en bespreking

In Tabel 6.3 staan de onderzochte samples. Er werden samples gebruikt die beschikbaar waren, het was niet altijd eenvoudig om representatieve samples te vinden.

Voor Zr-gebaseerde BMG's werden 2 samples getest, een industrieel en een laboratorium bereid sample, resp. E291.13 en D363.4. Er werd voor gekozen om deze Zr-samples te testen om te kunnen vergelijken met de Fe-gebaseerde samenstellingen, die het onderwerp zijn van deze masterproef. Zoals besproken in het hoofdstuk "Literatuurstudie" zijn de breukmechanismen in Zr-gebaseerde BMG's welgekend.

Fe-gebaseerde legeringen				
Hc 1	Hc 2	Hc 3	Hc 4	Ni-houdend (Hc $\approx$ 100A/m)
D191.7	D191.5	E325.13	D191.5	E300.2
D191.5	D191.7	E325.21	E326.21	E300.4
E326.1	D191.1		E325.21	E300.3
D192.20	D191.7		E325.20	
D192.16	E325.13		E325.18	
E325.10	D192.16			
BUH2522	E325.20			

Zr-gebaseerde legeringen	
Industieel	Laboratorium
E291.13	D363.4
E291.17	

Tabel 6.3: Samples onderworpen aan de hamertest.

Er is een duidelijk verschil naargelang de onderzochte samples. Het eerste grote verschil is tussen de Zr- en Fe-gebaseerde samples. De Zr-gebaseerde legeringen vertonen veel meer weerstand tegen breuk tijdens de hamertest. Hoewel de Zr- en Fe-samples een diameter van respectievelijk 3mm en 2,5mm hebben, kan het verschil in sterkte niet enkel hierdoor verklaard worden. Bij de Zr-staafjes zijn verschillende slagen met veel kracht nodig, terwijl voor de Fe-gebaseerde slechts 1 of 2 slagen – met bescheiden kracht – nodig zijn om het sample te breken.

Tussen de Zr-samples onderling, nl. de industrieel en laboratorium bereide, is ook duidelijk dat de industriële samples veel sterker en taaier lijken. Dit tegen alle verwachtingen in, omdat de laboratorium bereide samples verondersteld zijn zuiverder te zijn. Precieze samenstellingen zijn evenwel niet gekend door de auteur van dit werk.

Bij het testen van de Zr-staafjes lijkt het alsof de hamer terugveert na impact. Dit wijst erop dat de elastische energie goed opgeslagen wordt in het sample. En komt overeen met wat besproken werd in de paragraaf “Mechanische Eigenschappen” in het hoofdstuk “Literatuurstudie”. Dit terugveren treedt minder (tot niet) op is bij de Fe-gebaseerde legeringen. Het is dus duidelijk dat de industrieel bereide Zr-BMG's een hogere weerstand tegen breuk door hamerimpact vertonen dan de beste en zuiverste Fe-BMG's.

Binnen de Fe-groep is er ook een verschil. Om het BUH2522-sample van dr. Stoica te breken is meer kracht nodig als voor de OCAS-samples. Dit komt overeen met het feit dat de taaiheid van dit sample hoger is (zie paragraaf hierboven).

De invloed van kristalliniteitsgraad heeft ook invloed op de test. De amorfe samples breken met veel meer energie af dan de kristallijne, ze veren als het ware weg in de lucht. Bij kristallijne samples wordt dit fenomeen niet

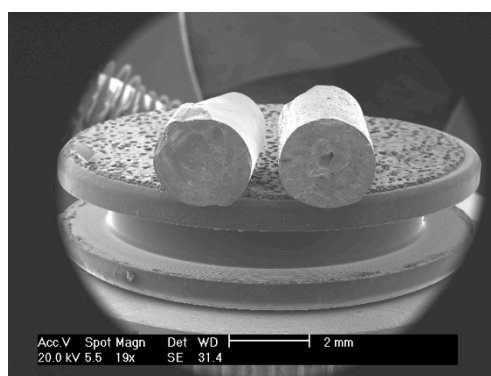
vastgesteld. Dit bewijst erop dat amorfe samples een hoge energie-opslag hebben, typisch vastgesteld bij BMG's. Het is normaal dat dit niet wordt vastgesteld bij de kristallijne tegenhangers van dezelfde legering.

6.2.3 SEM-analyse breukoppervlak

De breukoppervlakken van de samples werden met dezelfde toestellen onderzocht als voor het microscopisch onderzoek (zie hoofdstuk "Microstructuur")

Op Figuur 6.14 is te zien hoe de samples per 2 op een koolstofplakband bevestigd werden. Vervolgens werden ze getild om het breukoppervlak naar de detector te brengen.

Een eerste resultaat dat geldt voor alle onderzochte samples – zowel Zr-als Fe-gebaseerde BMG's – is dat de diameter van de staaf ter hoogte van het breukoppervlak niet veranderd na breuk. Dit wijst op brosheid [54].



Figuur 6.14: Opstelling BMG - staafjes in de SEM.

6.2.3.1 Zr-samples

Vanuit zijaanzicht, zoals zichtbaar op Figuur 6.15a, is te zien dat de breuk van de industrieel bereide Zr-samples horizontaal is. Onderzoek met het blote oog leert dat het breukoppervlak niet glanst maar ruw is, het lijkt op een korrelstructuur. Er zijn ook scherpe uiteeksels. Op Figuur 6.15b geeft de pijl de richting aan van de breukpropagatie, die herkenbaar is op de foto.

Het blijkt uit Figuur 6.15c dat er 2 zones zijn in dat industriële sample: het onderste en grootste deel lijkt ductieler. Op Figuur 6.15d en 6.15e wordt dieper ingezoomd op deze zone. De typische *druppelstructuur* (in het Engels: *veinlike structure*) is heel dominant aanwezig. Dit is wijst op een breuk die plaatsvindt door pure afschuiving [52]. Dit patroon wordt toegeschreven aan het lokaal verzachten of smelten binnenin de afschuifband, geïnduceerd door de hoge elastische energie die vrijkomt door de plotse breuk. [63]. Dit breukgedrag werd uitgebreid besproken in het begin van dit werk.

In het overgangsgebied tussen de 2 verschillende zones in het breukoppervlak wordt de druppelstructuur ook teruggevonden, maar vanuit een andere hoek. Vandaar de *vlamachtige* structuren op Figuur 6.15g.

Op Figuur 6.15h en 6.15i is de druppelstructuur minder dominant aanwezig, maar toch herkenbaar.

De laboratorium bereide Zr-samples vertonen een zeer verschillend breukoppervlak. Opnieuw is dat breukoppervlak horizontaal. De richting van breukpropagatie is aangeduid op Figuur 6.16a. De druppelstructuur is niet duidelijk terug te vinden en het oppervlak is vrij ruw. Wel lijkt op Figuur 6.16e een rivierpatroon [52] aanwezig. Deze ontstaan door normale spanningen die loodrecht op het afschuifoppervlak werken.

Gladde zones [52] zijn niet terug te vinden. Deze ontstaan wanneer een heel snelle scheurpropagatie ontstaat nadat de drempelwaarde voor een kristallijn deeltje werd gehaald.

6.2.3.2 Fe – samples

Voor het analyseren van het breukgedrag van deze samples worden breukoppervlakken van de verschillende Hc-groepen vergeleken bij dezelfde vergrotingen. Dit is te zien op Figuur 6.17 tot 6.20. Op Figuur 6.22 is het breukoppervlak van het sample van dr. Stoica te zien.

Op Figuur 6.17 is te zien dat de breukoppervlakken van de amorfe staafjes onder een hoek van ongeveer 45° breken. Dit wordt algemeen vastgesteld voor de Fe-gebaseerde amorfe samples.

Voor de Hc1- en Hc2-groepen wordt vaak ook een typisch uitsteeksel gezien, zoals op Figuur 6.17b. Dit heeft meer te maken met de aard van de test, de samples breken op deze manier door de zijdelinkse impact.

Het lijkt ook zo dat hoe meer kristallijn, dus hoe hoger Hc, hoe horizontaler de breuk wordt. Deze trend wordt vastgesteld tijdens het testen en onderzoek met het blote oog, en is geïllustreerd in Figuur 6.17.

Als gekeken wordt naar de doorsnede van de gebroken staafjes op Figuur 6.18, blijkt dat de richting en zin van de breukpropagatie meestal duidelijk zichtbaar is uit de SEM-beelden. De breuk van het Stoica-sample (BUH2522, Figuur 6.18a) lijkt gepaard te gaan met een zekere plastische vervorming. Dit is heel anders bij de moederlegering D191, die brosser lijkt (Figuur 6.18b). Dit kan opnieuw te maken hebben met het verschil in gemeten indruktaaiheid en stemt zeker overeen met de vaststellingen tijdens de hamerproef. Het is alleszins duidelijk dat er verschillende “plateaus” zijn in het breukoppervlak, wat duidelijk bewijst dat de breuk de weg volgt van “de minste weerstand” en hiervoor van vlak veranderd.

Naarmate de Hc-waarde stijgt, is de doorsnede ruwer zonder dat er onmiddellijk duidelijke verschillen zijn naargelang kristalliniteit. De oppervlakken lijken gladde zones af te wisselen met ruwere zones.

Als op hogere vergroting wordt gekeken (Figuur 6.19 en 6.20), worden bij de amorfe samples gladde zones en rivierpatronen (*lijnstructuren*) waargenomen. De breuk is vrij bros en het sample van dr. Stoica lijkt meer vervormd. Toch is er weinig plastische vervorming. Er lijkt geen significant

verschil te zijn tussen de Hc2- en Hc3-groep. Voor deze samples is een duidelijke analogie met de breukoppervlakken die worden waargenomen door Stoica *et al.* [50]. Zij onderzochten een amorfe $\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_5$ -legering. Het ontbreken van de druppelstructuur wordt toegewezen aan het ontbreken van een afschuifvlak. Het lijkt meer op een ruwe, gekliefde structuur.

De Hc4-samples tonen opvallende gelijkenissen met de het breukoppervlak van het labo-Zr-gebaseerde sample. Het breukoppervlak is minder glad en is ruw in sommige zones. Toch zijn er ook gladde zones aanwezig (Figuur 6.19h).

Figuur 6.20.g toont onzuiverheden, typisch aanwezig in de rand. Deze werden vaak aangetroffen en zijn waarschijnlijk geïntroduceerd tijdens het gieten, door onzuiverheden in de koperen mal.

6.2.3.3 Ni-houdende Fe-samples

Op Figuur 6.21a is zichtbaar dat ook de Ni-houdende Fe-gebaseerde basislegering basissample horizontaal brak tijdens de hamertest. De richting van breukpropagatie is niet herkenbaar. Het oppervlak is ruw (glanst niet) en met het blote oog is ook een porositeit te zien in het centrum van het breukoppervlak van Figuur 6.21b.

Als ingezoomd wordt op die porositeit, is een structuur zichtbaar die duidelijk verschilt van de rest van het sample. Dit kan wijzen op de eutectische structuur die ook al zichtbaar was onder de optische microscoop.

Verder hebben deze samples ook een typische breukstructuur, verschillend van de Zr- en Fe-gebaseerde basislegering zonder nikkel.

Opnieuw zijn geen gladde zones zichtbaar. Er lijkt een zekere vervorming plaats te vinden, maar deze structuur lijkt niet te associëren met de druppels die teruggevonden werden in het industriële Zr-sample. Deze samples blijken ductieler (zie Paragraaf “Compressietests”) en taaier (zie Paragraaf “Hardheid”) dan de Fe-gebaseerde basislegering. Dit komt overeen met het ontbreken van de gladde zones. Het oppervlak lijkt korrelachtig.

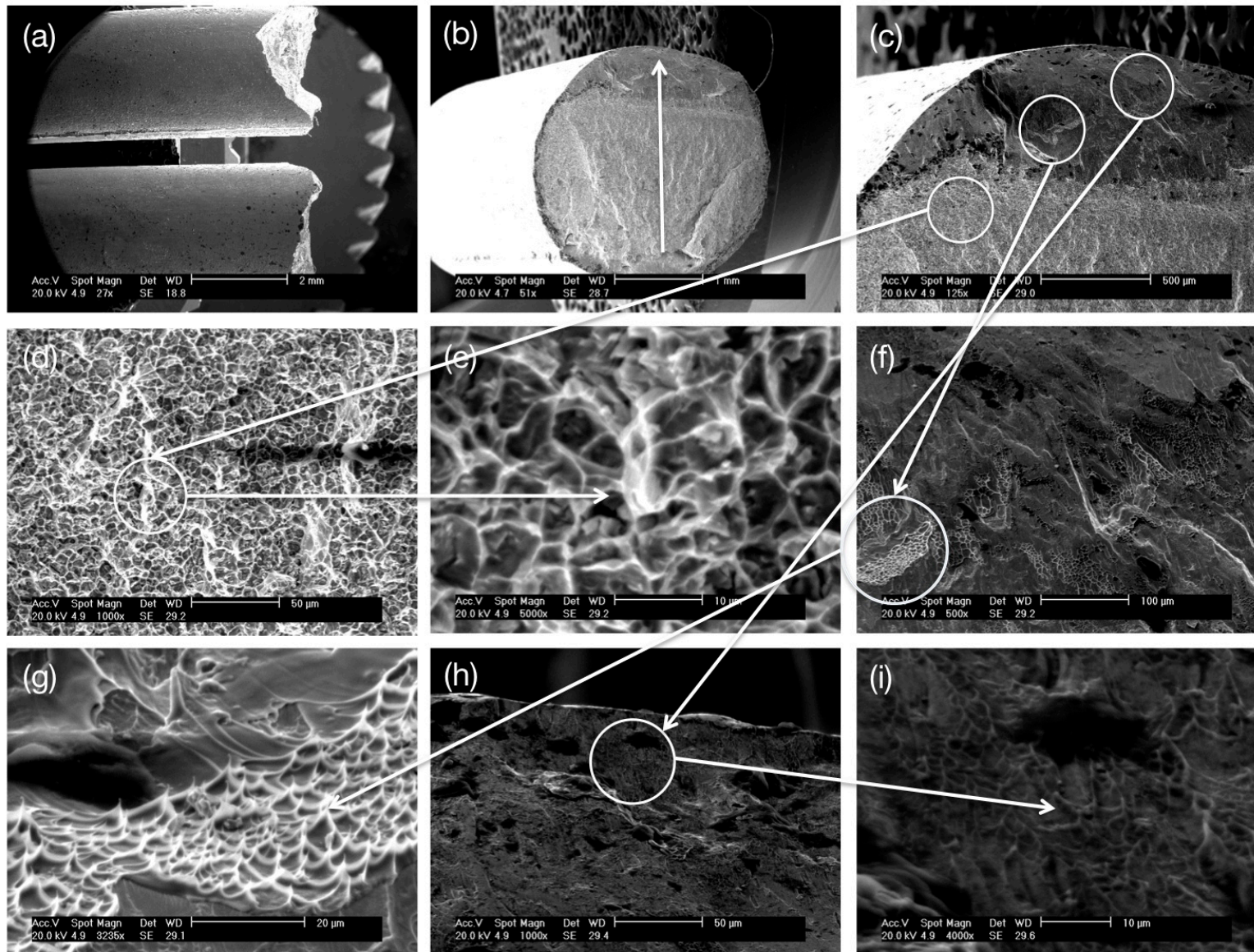
Dit is opmerkelijk en tegelijk bemoedigend voor een 100% kristallijn materiaal.

6.2.4 Conclusies

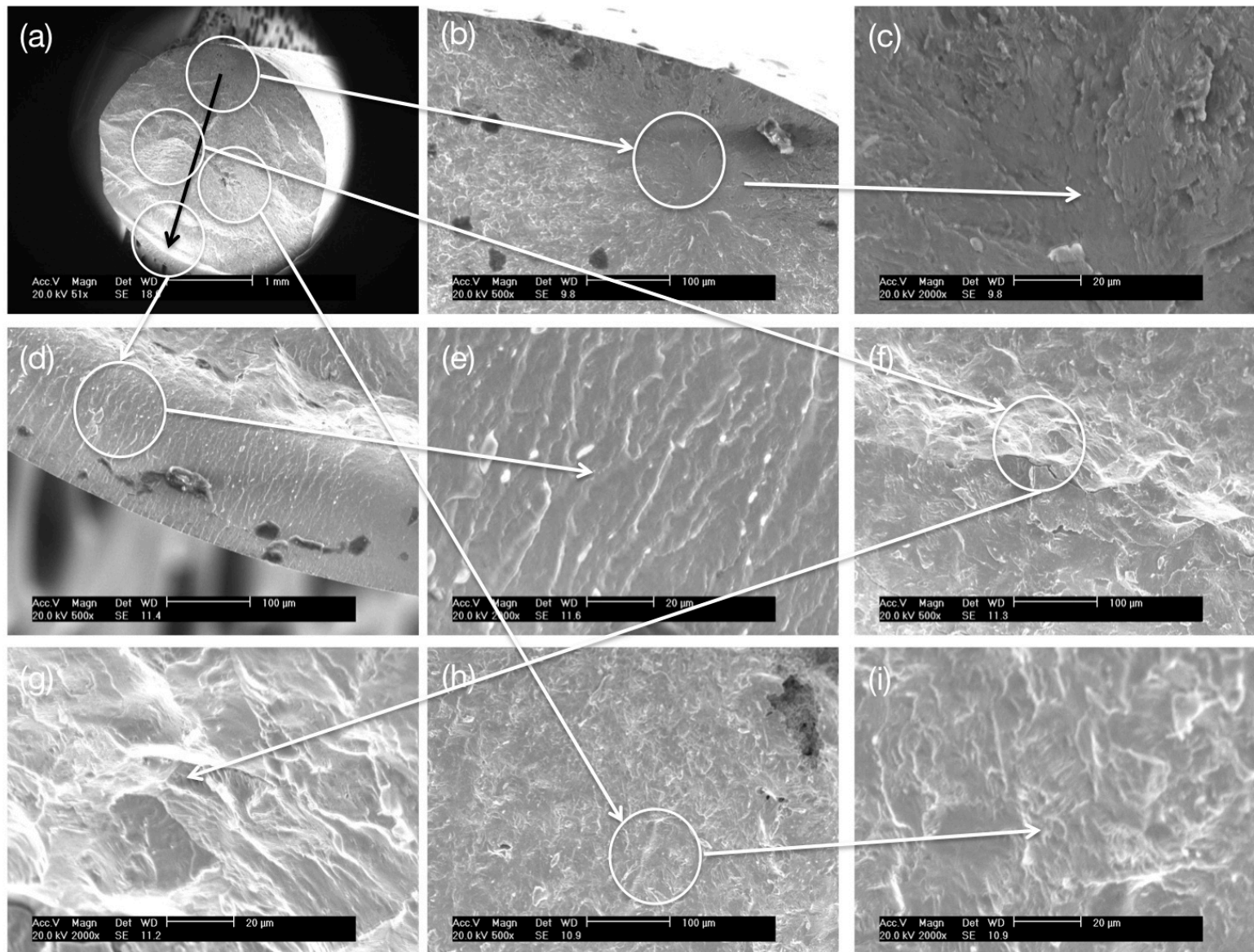
De hamertest geeft een idee van de breukmechanismen die kunnen optreden in de legeringen, maar levert spijtig genoeg geen eenvoudige kwantitatieve data. Desondanks geeft het een mooie bijdrage tot het begrijpen van het breukmechanisme. Een samenvatting staat in Tabel 6.4:

Sample		Beschrijving breukoppervlak
Zr-gebaseerd	<i>Industrieel</i>	• Korrelachtig, niet glanzend • Druppelstructuur
	<i>Laboratorium</i>	• Niet glanzend • Rivierpatroon • Ruw op hoge vergroting
Fe-gebaseerd	<i>Hc1-groep</i>	• Glanzend oppervlak (spiegel) • Kliefstructuur • Rivierpatroon • Gladde zones
	<i>Hc2-groep</i>	• Glanzend oppervlak (spiegel) • Kliefstructuur • Rivierpatronen • Gladde zones (minder als voor Hc1-groep)
	<i>Hc3-groep</i> <i>Hc4-groep</i>	• Niet glanzend • Kliefstructuur • Ruw op hoge vergroting • Gladde zones aanwezig
	<i>Ni-houdend</i>	• Niet glanzend • Ruw op hoge vergroting • Aparte (eutectische?) structuur in porie

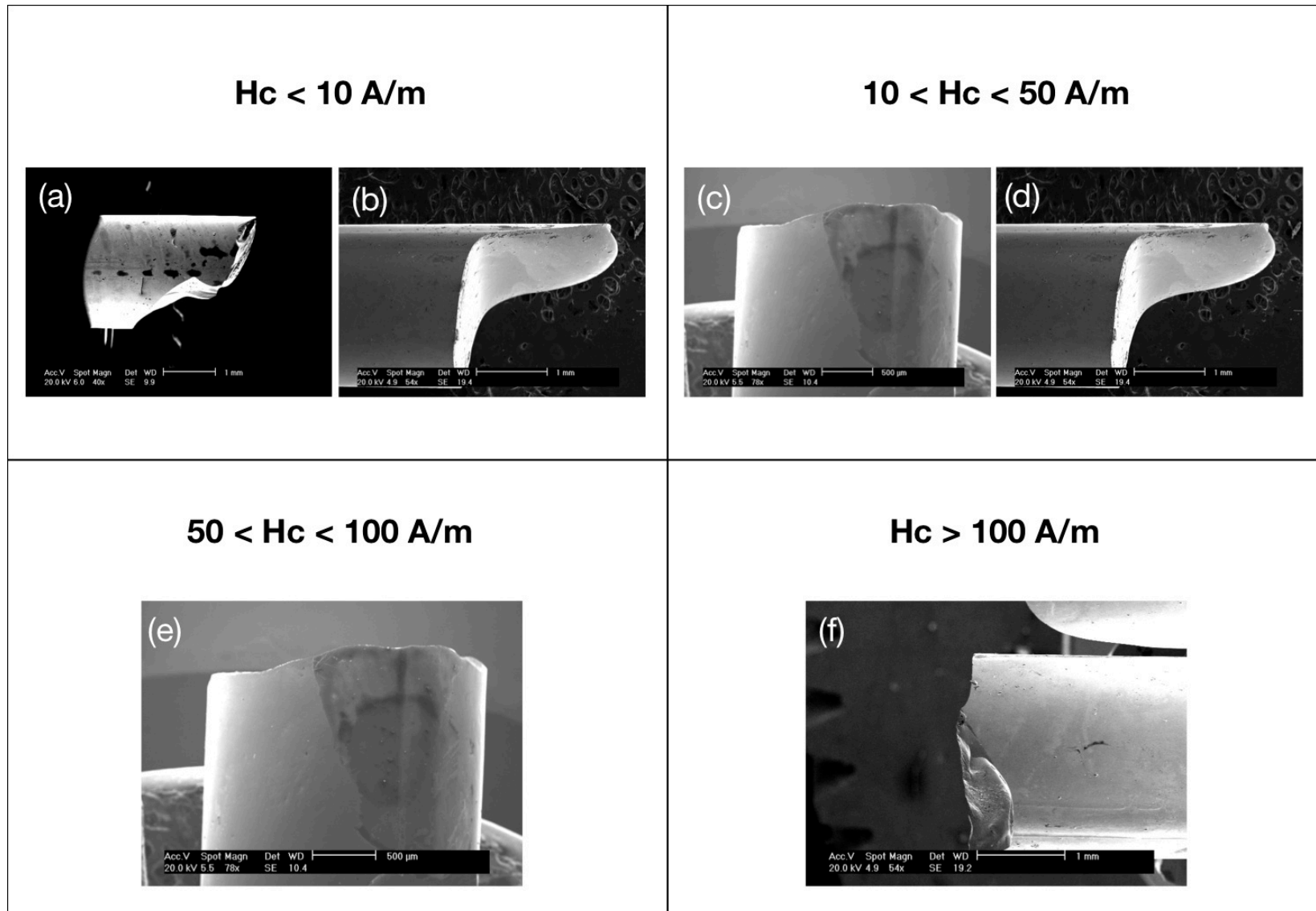
Tabel 6.4: Beschrijving breukoppervlak na hamertest.



Figuur 6.15: SEM-analyse breukoppervlak industrieel Zr-sample (E291.13) op verschillende vergrotingen.

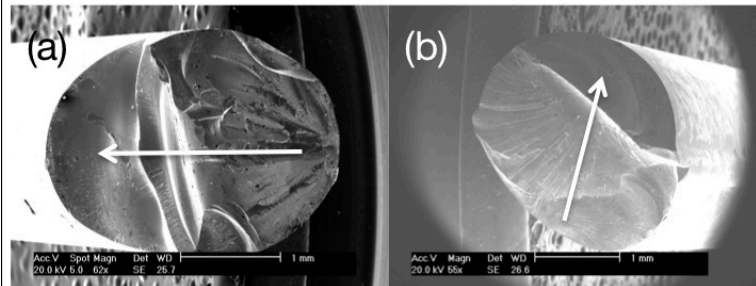


Figuur 6.16: SEM-analyse breukoppervlak labo Zr-sample (D763.4) op verschillende vergrotingen.

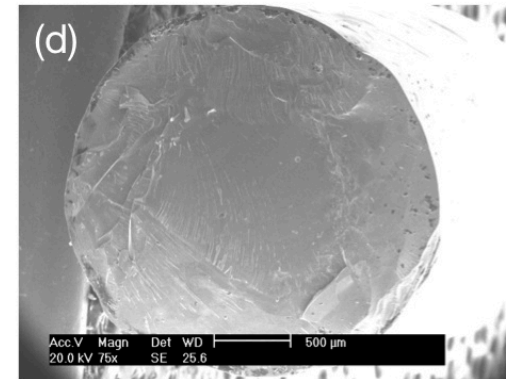


Figuur 6.17: SEM-analyse hoek breukoppervlak Fe-gebaseerde basislegering in functie van coërcitiviteit. (a) BUH2522; (b)&(d) E325.10; (c) D192.16; (e) E325.13; (f) E325.18

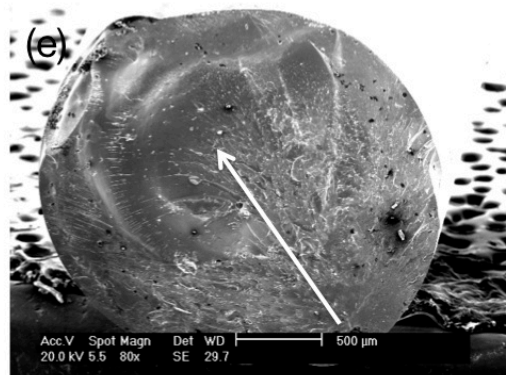
$H_c < 10 \text{ A/m}$



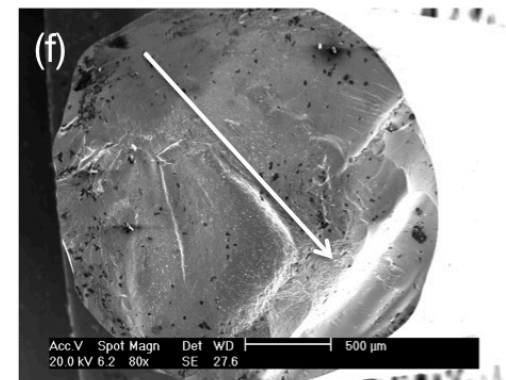
$10 < H_c < 50 \text{ A/m}$



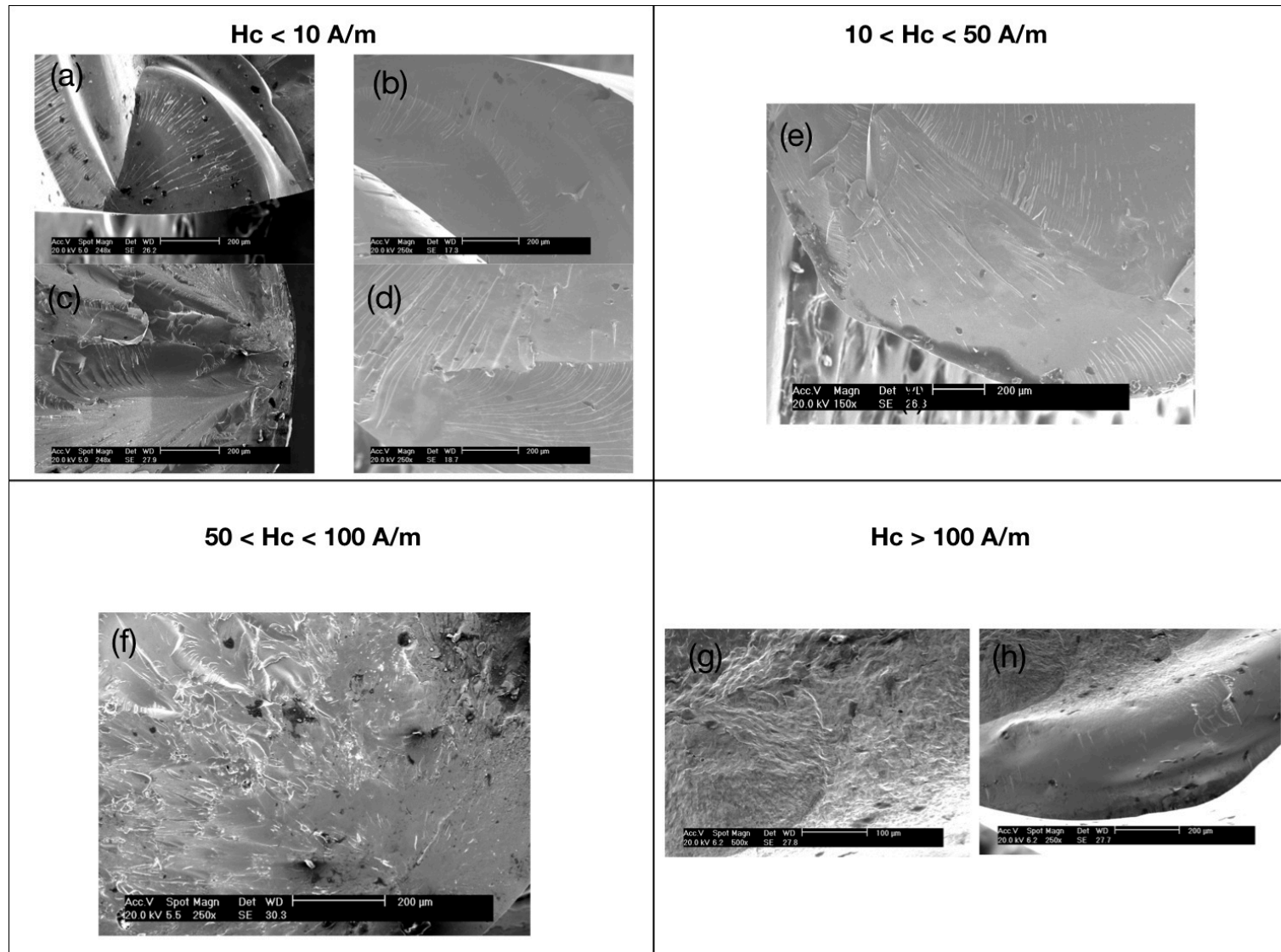
$50 < H_c < 100 \text{ A/m}$



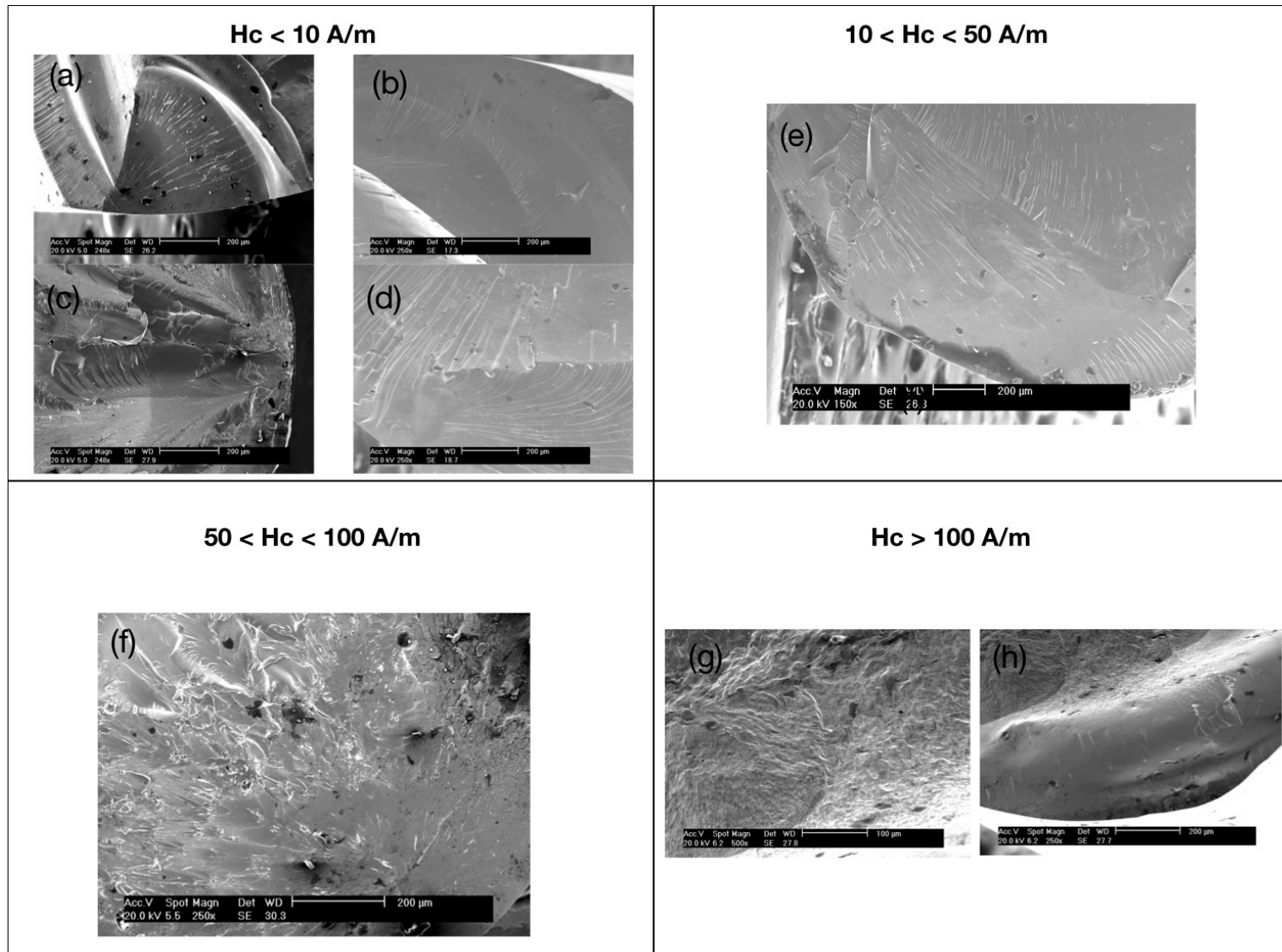
$H_c > 100 \text{ A/m}$



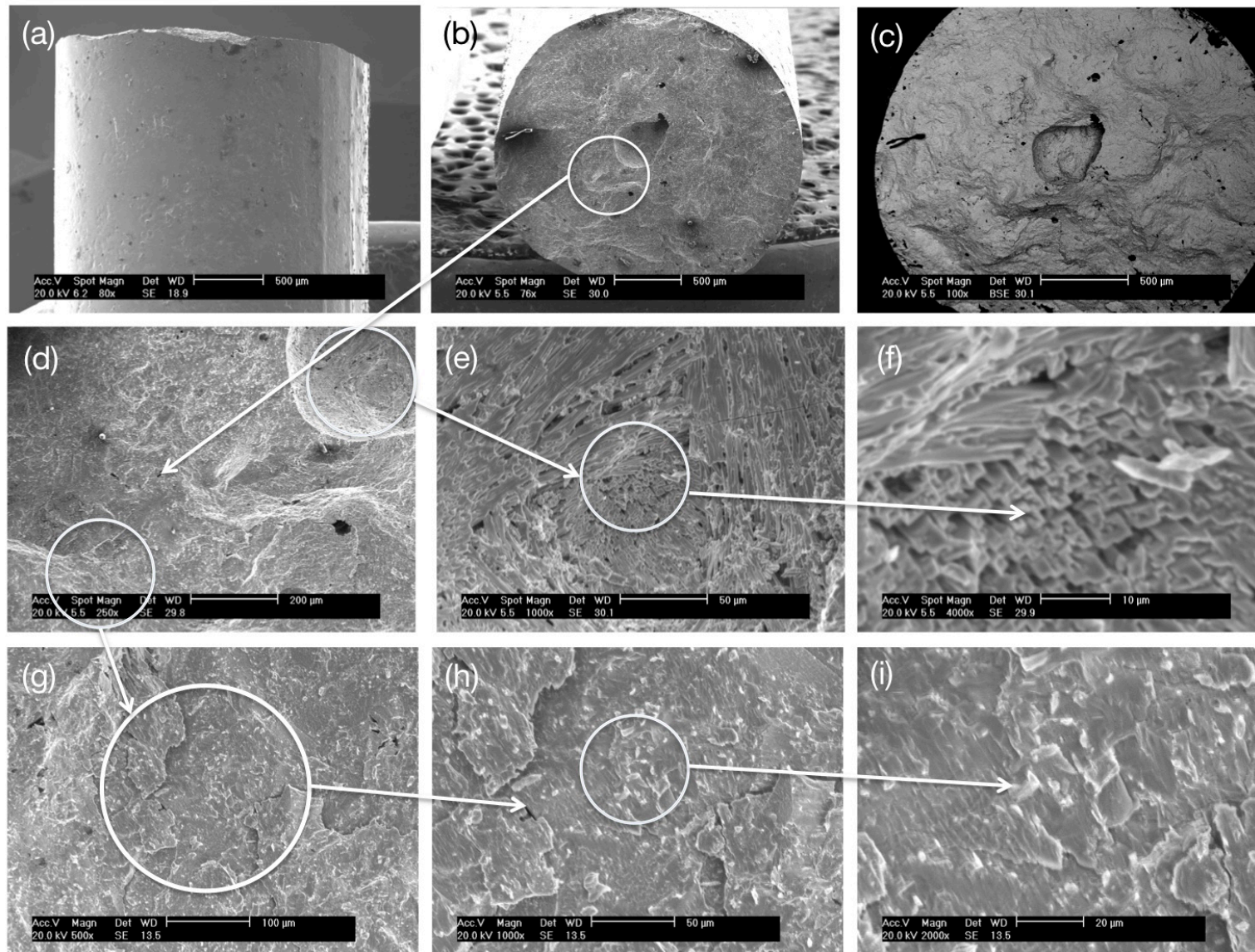
Figuur 6.18: SEM-analyse breukoppervlak Fe-gebaseerde basislegering op kleine vergoting. (a) BUH2522; (b) D191.5, (d) D192.16; (e) E325.13; (f) E325.18



Figuur 6.19: SEM-analyse breukoppervlak Fe-gebaseerde basislegering op middelhoge vergroting. (a)&(c) BUH2522; (b)&(d) D191.5; (e) D192.16; (f) E325.13; (g)&(h) E325.18



Figuur 6.20: SEM-analyse breukoppervlak Fe-gebaseerde basislegering op hoge vergroting. (a)&(c) BUH2522; (b)&(d) D191.5; (e) D192.16; (f)&(g) E325.13; (h)&(i) E325.18



Figuur 6.21: SEM-analyse breukoppervlak Fe-gebaseerde basislegering met Ni-toevoeging (moederlegering E300). Verschillende vergrotingen

6.3 Compressietests

Om de mechanische testen te beëindigen worden compressietesten uitgevoerd. Er wordt voor geopteerd enkel amorfe samples te testen van de Fe-gebaseerde samenstelling aangezien de meer kristallijne toch brosser zijn. Dit inzicht werd verworven door de resultaten van de indruktaaiheid en -hardheid. Ook wordt de moederlegering E300 (basislegering met Ni-toevoeging) getest in compressie, deze zijn echter allen kristallijn maar toonden in de vorige testen opmerkelijke eigenschappen qua taaiheid. Voor de onderzochte basislegering werden door Liu *et al.* [49] een vloeigrens van 3000-2760 MPa, breuksterkte van 3280-3110 MPa en een significante plastische vervorming van 4,4-5,7% gevonden.

Een belangrijke opmerking bij deze compressietesten is de diameter van de geteste samples. De bovenstaande resultaten van Liu *et al.* [49] werden bekomen bij een diameter van 1mm en dus moeten deze kritisch benaderd worden.

In dit onderzoek werden samples getest van 2,5mm tot 3mm.

6.3.1 Experimentele beschrijving

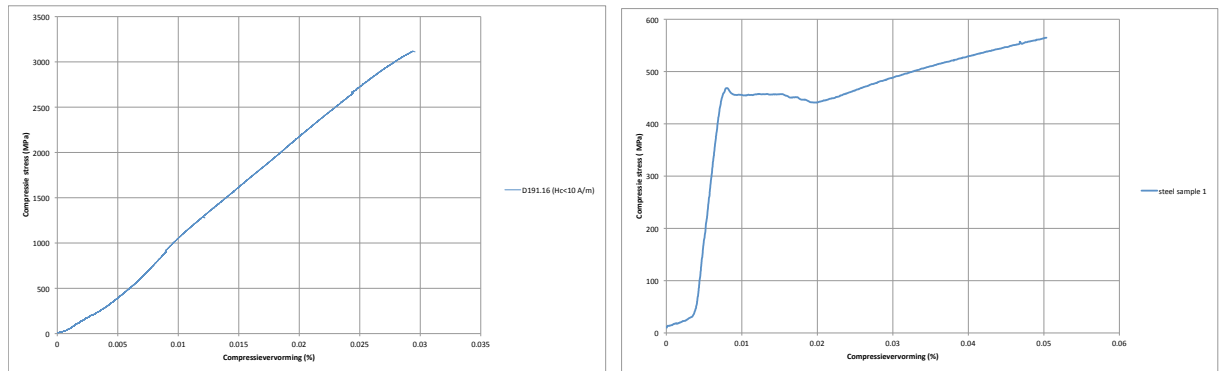
Voor de testen is een *lengte/diameter* van 2/1 toegepast. De samples met diameter 2,5mm werden in de *Struers Minotom precision cut-off machine* gezaagd in stukken van iets meer dan 5mm, die van 3mm diameter in stukken van iets meer dan 6mm. Vervolgens werden de samples horizontaal en tot de gewenste lengte parallel en orthogonaal geslepen met een *Netzsch SGM (402/15)*. Dit is een toestel dat ook wordt aangewend voor de voorbereiding van dilatometer samples.

Alle compressieproeven werden uitgevoerd op een *Instron 4202 (5500R)* trekbank die geschikt is voor het mechanisch testen van bulk materialen. Deze machine werd omgebouwd voor compressietesten. De vervormingssnelheid bedroeg 10^{-4} s^{-1} gebruikt, in overeenstemming met de literatuur [50]. In de Bluehill software die bij de trekbank hoort moet de vervormingssnelheid in mm/s worden ingegeven. Voor samples van 5mm is dit dus,

$$0,0005 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 0,03 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$$

De samples werden opgemeten met een micrometer, in de compressiebank geplaatst en vervolgens werd een schild uit polycarbonaat rondom de opstelling geplaatst als bescherming. Met het breken gaan enorm hoge energieën gepaard, wat een gevaar kan betekenen voor mensen in het laboratorium. Vervolgens wordt de beschermende deur van de testmachine gesloten en de compressieproef opgestart via de software.

Het is interessant om een compressiecurve van een klassiek laag koolstof stalen sample te vergelijken met die van een metallisch glas, om een idee te krijgen van de verschillen in elastische en plastische vervorming, stijfheid en vloeigrens. De vergelijking wordt gegeven in onderstaande figuur.



Figuur 6.22: links: Vergelijking compressiecurve Fe-gebaseerde BMG (D192.16, $H_c < 10$ A/m); rechts: staal.

Deze figuur toont aan wat de grote verschillen zijn:

- De elastische zone bij BMG's ($\pm 2\%$) is veel groter dan bij staal ($< 1\%$)
- De compressiedruk bij breuk is veel hoger bij BMG's (> 3000 MPa) als bij staal (hier: ± 500 MPa)
- Fe-gebaseerde BMG's vertonen in tegenstelling tot Zr-gebaseerde legeringen praktisch geen plastische vervorming en breken bros, terwijl het staal heel duidelijk plastisch vervormd voor breuk.

6.3.2 Resultaten en bespreking

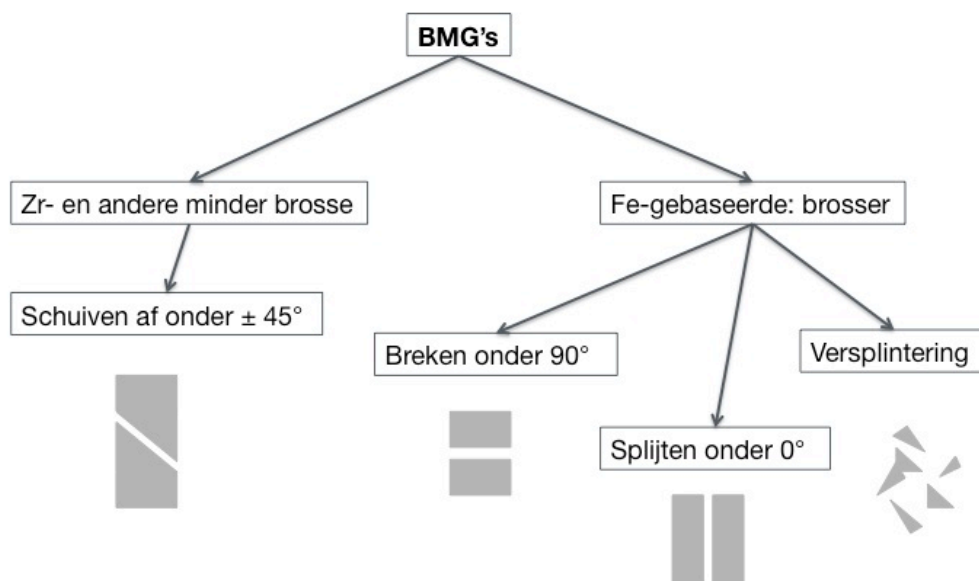
Een eerste vaststelling is het ontbreken van enige plastische vervorming. Het *schokkerige* patroon (zie hoofdstuk "Literatuurstudie – mechanische eigenschappen") is niet zichtbaar.

Voor de basislegering (zelf gegoten: D191, OCAS: P8, dr. Stoica: BUH2522) zijn alle samples volledig amorf. P8 bestaat uit dezelfde moederlegering als BUH2522, maar werd gegoten op OCAS. De geteste staafjes uit de moederlegering E300 (basissamenstelling met Ni-toevoeging) hebben allemaal een H_c -waarde ≈ 100 A/m. In Tabel 6.5 is een overzicht van de geteste samples gegeven met de relevante output van de test.

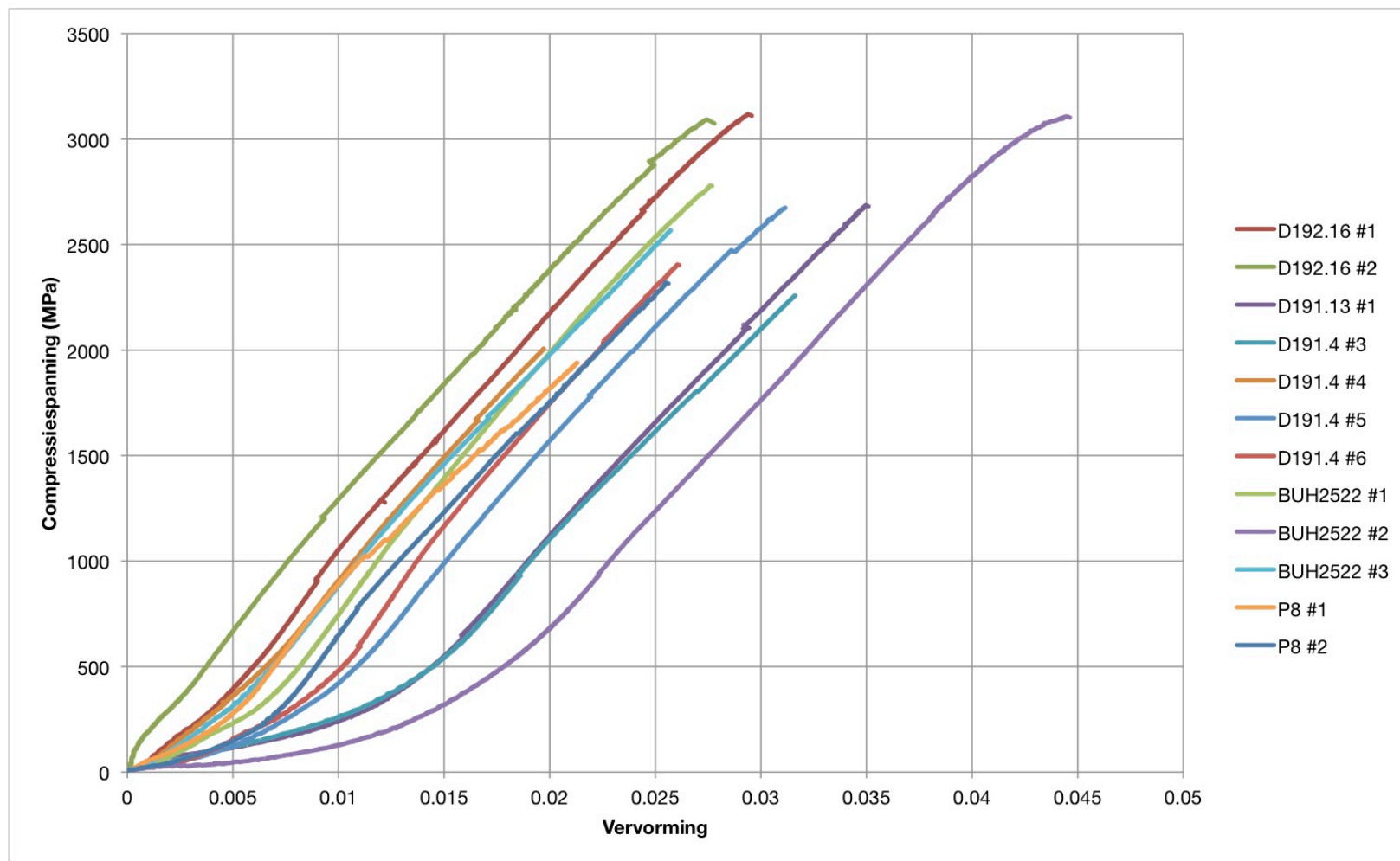
In de laatste kolom van Tabel 6.5 staat het breukgedrag ruw beschreven. Een algemene vaststelling is dat de staafjes met een heel luide knal versplinteren. Bij sommige samples wordt één helft gerecupereerd, d.i. het werd niet versplinterd. Het is duidelijk dat de breukoppervlakken op het eerste zicht sterk gelijken op wat Stoica *et al.* [50] vaststellen voor hun Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B legering. Een andere vaststelling is dat, wanneer een niet-versplinterde helft gerecupereerd wordt, de breuk plaatsvindt op zo'n 2mm van de eindvlakken van de cilindrische staafjes. In Figuur 6.23 is een overzicht gegeven van de breukmodes bij compressietesten van verschillende BMG's, volgens de huidige inzichten en volgt uit de verschillende referenties die in de referentielijst van dit werk staan.

Sample	# getest	Φ (mm)	Druk bij maximale belasting (Mpa)	Vervorming bij breuk (%), niet gecorrigeerd	Breukgedrag bij testen
D192.16	1	2,5	3093	2.7	1 stukje gerecupereerd
	2	2,5	3119	2.9	Versplinterd
D191.3	1	2,5	2687	3.5	Versplinterd
D191.4	1	2,5	778	3.6	2 "scheuren" gehoord voor breuk
	2	2,5	1613	2.9	2 scheuren "gehoord" voor breuk
	3	2,5	2259	3.2	Versplinterd
	4	2,5	2007	2.0	Versplinterd
	5	2,5	2675	3.1	Versplinterd
	6	2,5	2406	2.6	Versplinterd
BUH2522	1	2,5	2780	2.8	Luidere knal, 1 stukje gerecupereerd
	2	2,5	3107	4.4	Versplinterd
	3	2,5	2568	2.6	1 stukje gerecupereerd
P8.2	1	3	1940	2.1	1 stukje rerecupereerd
	2	3	2325	2.5	Versplinterd
E300.5	1	2,5	1314	2.5	Verbrokkeld in grote stukken
	2	2,5	1354	1.3	Ruw splijtvlak langs as
	3	2,5	1305	1.4	Ruw splijtvlak langs as
	4	2,5	1223	1.4	Verbrokkeld in grote stukken
	5	2,5	954	1.6	Breekt zonder knal

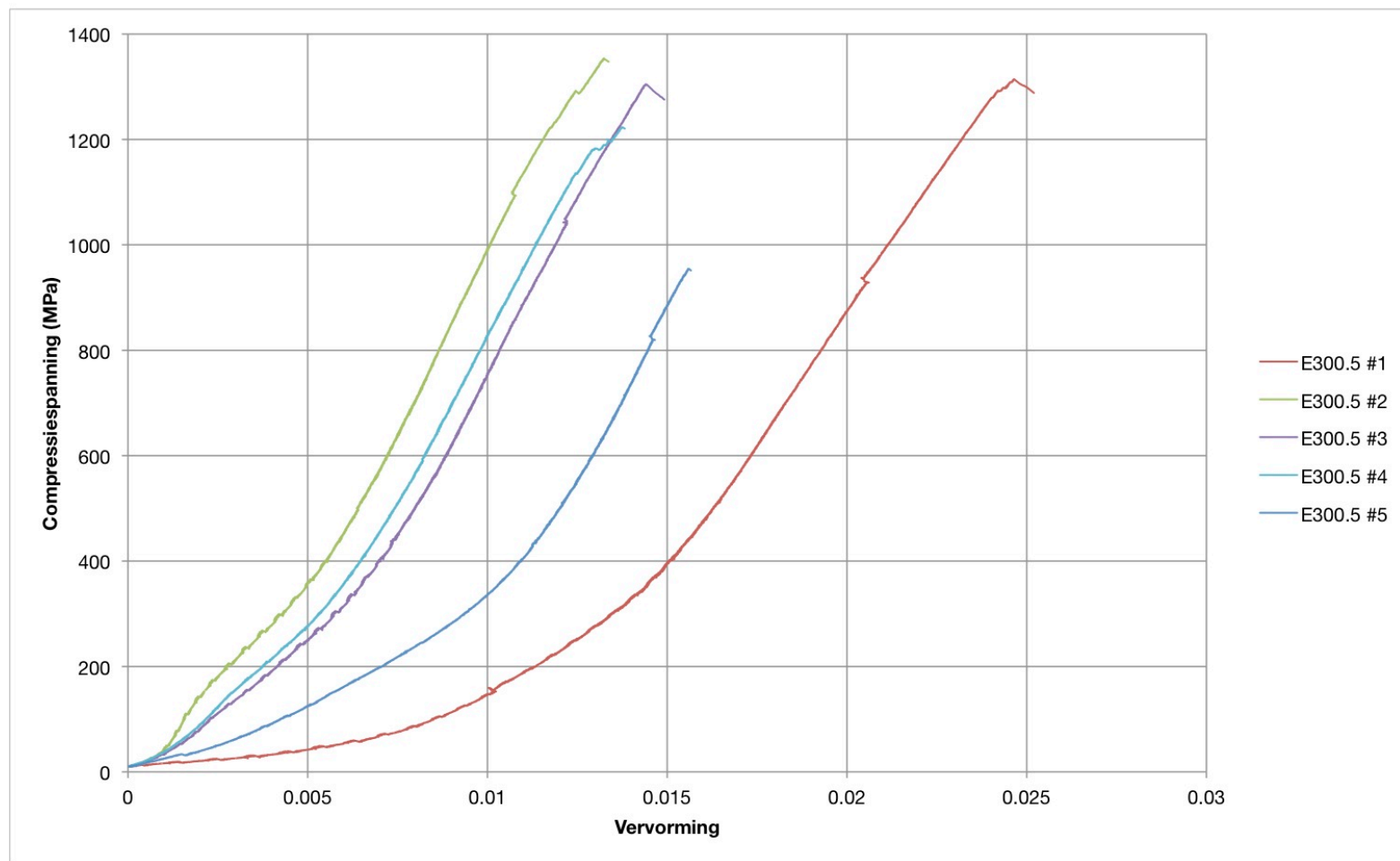
Tabel 6.5: Overzicht van de uitgevoerde compressietesten. In het grijs zijn de niet-representatieve testen aangeduid, die onregelmatigheden vertoonden tijdens het testen.



Figuur 6.23: Overzicht van mogelijke breukhoeken in compressie volgens huidig inzicht.



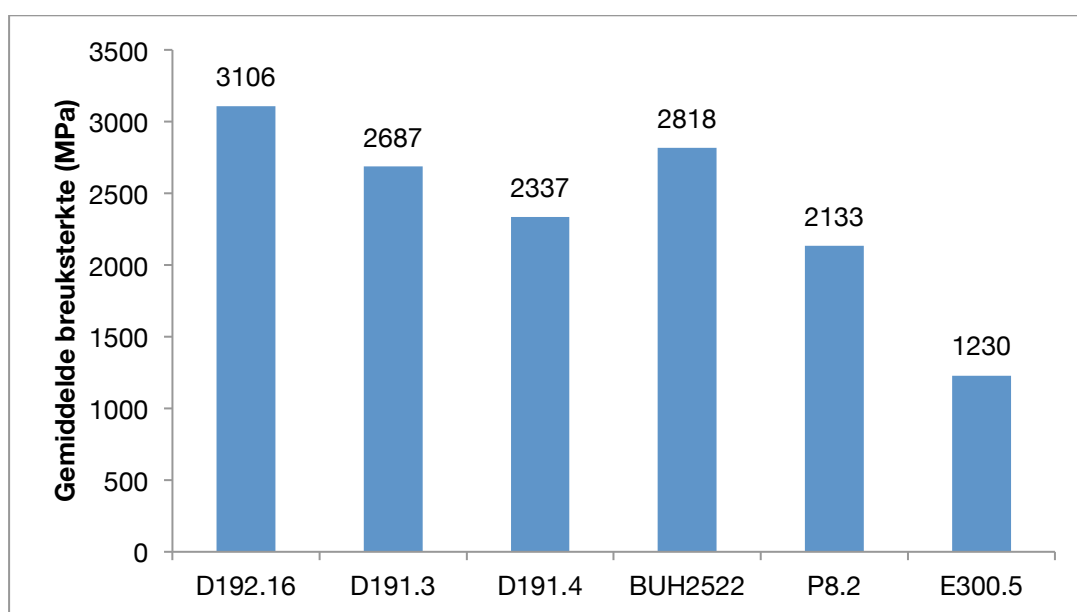
Figuur 6.24: Overzicht uitgevoerde compressiecurven amorfes samples (allemaal uit basislegering).



Figuur 6.25: Overzicht uitgevoerde compressiecurves kristallijne basislegering met Ni-toevoeging.

In Figuur 6.24 staat de gemiddelde breuksterkte van de samples. Er wordt een maximale sterkte gehaald van 3119MPa voor de Fe-gebaseerde basislegering, voor het sample 192.16. Het lijkt erop dat de samples breken voordat de vloeigrens wordt bereikt, er is immers geen enkele vorm van vloeï zichtbaar. Dit bewijst dat de samples bros breken. In dit onderzoek is het dus niet mogelijk om een onderscheid te maken tussen de vloeispanning en de breukspanning.

Voor het sample E300.5 (met Ni-toevoeging aan de basislegering) gaat het om een kristallijn sample en hier gaat de 2% rek die eerder in dit werk werd besproken, in geen geval op. Ondanks het sterk kristallijne karakter wordt de hoge waarde van 1230MPa gehaald voor de gemiddelde maximale belasting. Bij deze samples is echter wel een plastisch gebied zichtbaar na de elastische compressie. Voor #1 curve van het E300.5-staafje, is een mooi elastisch en plastisch gebied zichtbaar. De vloeispanning bedraagt 1275MPa terwijl de spanning bij maximale spanning 1314MPa is. Vervolgens is er een daling van de spanning tot breuk (bij 1290MPa). Hoewel de samples niet amorf zijn, blijkt de toevoeging van nikkel aan de basislegering gepaard te gaan met een significante verbetering van de ductiliteit.



Figuur 6.26: Gemiddelde breuksterkte voor geteste staafjes. D192.16, D191.3, D191.4, BUH2522 en P8 bestaan uit de Fe-gebaseerde basislegering (allen diameter 2,5mm, behalve P8 met diameter 3mm). E300.5 bestaat uit basislegering met Ni-toevoeging (2,5mm diameter).

Sommige testen werden uit de analyse weggelaten omdat ze onregelmatigheden vertoonden tijdens het testen (in het grijs gearceerd in Tabel 6.5). Dit kan liggen aan verschillende factoren:

- Niet perfect horizontale eindvlakken door onvolmaakt slijpen.
- Lokale aanwezigheid van onzuiverheid/porie die zeer vroegtijdige breuk induceert.

Bij het analyseren van de vervorming wordt vastgesteld dat bijna alle samples een overgangsverschijnsel vertonen voor de elastische rek. De

reden hiervoor is niet helemaal duidelijk. Er zijn twee mogelijkheden. Ofwel zijn de eindvlakken van de staafjes niet perfect horizontaal geslepen, waardoor bij compressie de eindvlakken eerst horizontaal gedrukt worden in een niet-lineair regime. Ofwel ligt het aan de trekbank zelf.

Om dit te controleren, werden bij dezelfde opstelling van de trekbank, compressieproeven uitgevoerd op stalen samples. Deze testen geven als resultaat dat sommige van deze compressiecurves ook een overgangsregime vertonen, wat bewijst dat de opstelling (of de slijpmachine) niet optimaal op punt is gesteld voor deze moeilijke compressietesten. In Bijlage H staan de compressiecurves voor de staalsamples. Er wordt hier evenwel niet verder op ingegaan, omdat het probleem meer machine-technisch is en dit valt buiten het kader van dit onderzoek.

Het bovenstaande maakt dat de waarde die gevonden wordt voor de vervorming niet helemaal betrouwbaar is. De Young modulus werd weggelaten, omdat de gebruikte opstelling onbetrouwbare waarden geeft. Een te lage resolutie is hier de oorzaak van. Wel staat vast dat de waarden systematisch onderschat worden, dus dit kan een aanwijzing zijn.

Er wordt toch gepoogd om de elastische vervorming te benaderen en dit gebeurt met een recht-door-zee methode. Het niet-lineaire regime voor de elastische rek wordt als het ware “afgesneden”. De vervorming A wordt dan bekomen door,

$$A_{\text{gecorrigeerd}} = A_{\text{einde elastisch regime}} - A_{\text{begin elastisch regime}}$$

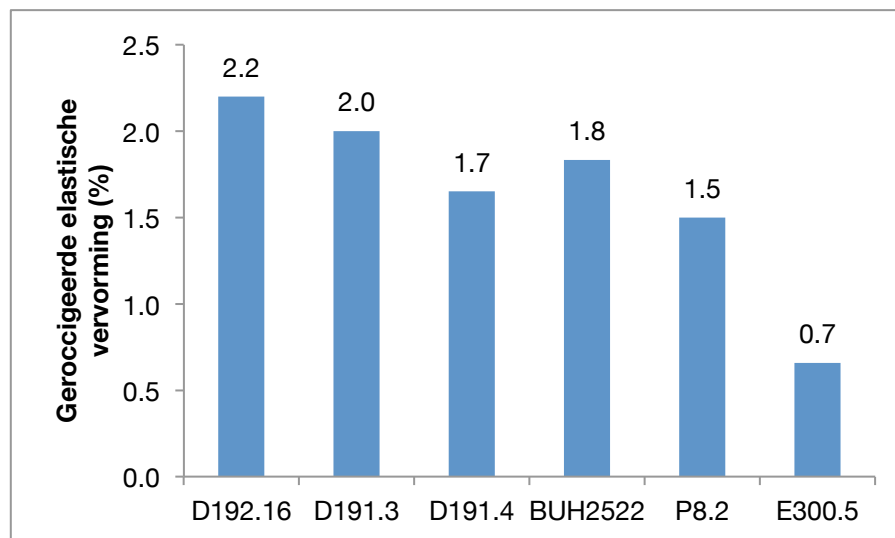
De gecorrigeerde waarden werden berekend en zijn te vinden in Tabel 6.6. De “onbetrouwbare” metingen werden weggelaten, wegens irrelevante resultaten.

Sample	#	$A_{\text{einde elastisch regime}} (\%)$	$A_{\text{begin elastisch regime}} (\%)$	$A_{\text{gecorrigeerd}} (\%)$
D192.16	1	2,9	0,8	2,1
	2	2,7	0,4	2,3
D191.3	1	3,4	1,4	2
D191.4	3	3,1	1,5	1,6
	4	1,9	0,3	1,6
	5	3,1	1	2,1
	6	2,6	1,3	1,3
BUH2522	1	2,7	0,8	1,9
	2	3,9	2,1	1,8
	3	2,5	0,7	1,8
P8.2	1	2,1	0,7	1,4
	2	2,5	0,9	1,6
E300.5	1	2,3	1,5	0,8
	2	1,3	0,5	0,8

	3	1,4	0,7	0,7
	4	1,2	0,6	0,6
	5	1,5	1,1	0,4

Tabel 6.6: Berekening van de gecorrigeerde elastische vervorming voor de geteste samples.
D191/BUH2522/P8: Fe-gebaseerde basislegering, allen $H_c < 10A/m$. E300: Fe-gebaseerde basislegering met Ni-toevoeging, $H_c = \pm 100A/m$.

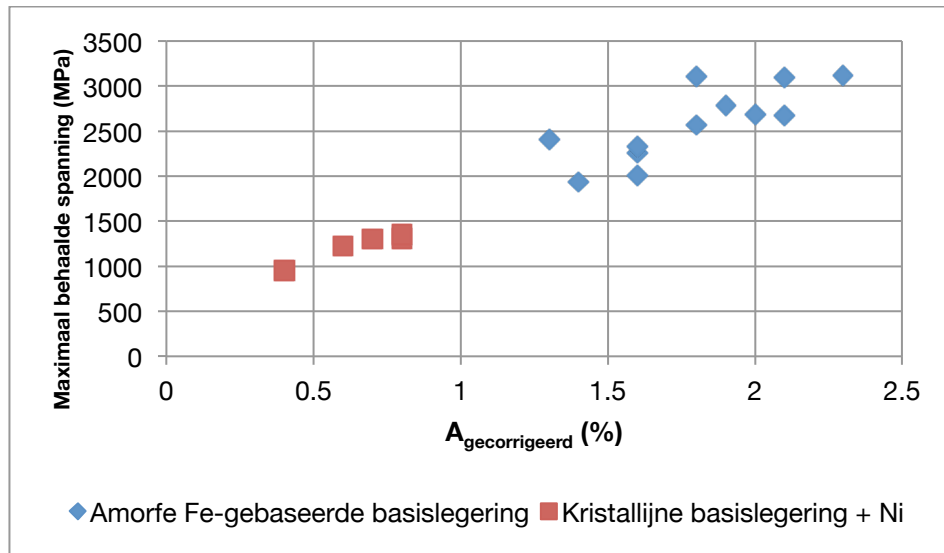
Het resultaat is, ondanks de eenvoud van de berekening, vrij opmerkelijk, goed. Het blijkt dat voor de amorfe samples, de elastische vervorming dicht aanleunt bij de theoretisch verwachte 2%. Deze hoge elastische vervorming is typisch voor BMG's. In Figuur 6.25 worden de gecorrigeerde gemiddelde elastische vervormingen weergegeven.



Figuur 6.27: Gecorrigeerde gemiddelde elastische vervorming. D192.16, D191.3, D191.4, BUH2522 en P8 bestaan uit de Fe-gebaseerde basislegering (allen diameter 2,5mm, behalve P8 met diameter 3mm). E300.5 bestaat uit basislegering met Ni-toevoeging (2,5mm diameter).

De metallisch glazen staafjes uit de P8-moederlegering hebben een grotere diameter (3mm i.p.v. 2,5 voor alle andere staafjes). Hoe groter de diameter, hoe hoger de kans dat de vloeigrens niet wordt bereikt en hoe meer kans op brosse breuk. Dit kan worden verklaard doordat er meer kans is op onzuiverheden/poriën, waardoor lokaal stressconcentraties ontstaan en brosse breuk ontstaat. Een grotere diameter impliceert ook een tragere afkoeling en de structuur is dus "meer gerelaxeerd". Dit verbrost het materiaal. Dit is gelijkaardig met een conventionele gloeibehandeling bij stalen. Voor de 2 staafjes met diameter 3mm getest in compressie, werd de 2% elastische rek inderdaad niet gehaald.

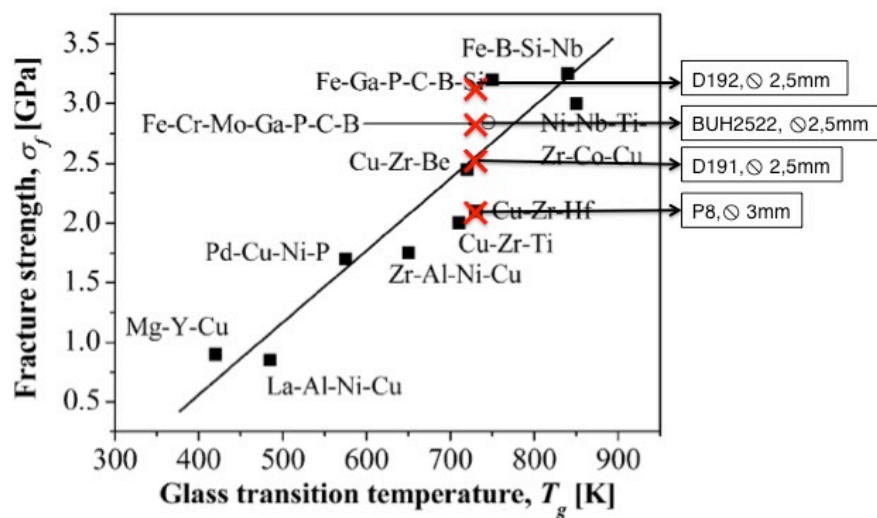
Voor de kristallijne E300-samples ligt de waarde duidelijk lager, wat te verwachten is door de kristallijne structuur. Toch is de waarde van 0,7 voor elastische vervorming opmerkelijk hoog voor een kristallijn sample.



Figuur 6.28: Maximaal behaalde spanning vs. gecorrigeerde vervorming.

Tenslotte wordt de maximaal behaalde spanning uitgezet tegenover de gecorrigeerde vervorming in Figuur 6.28. Het blijkt dat deze stijgt als de vervorming stijgt.

6.3.3 Conclusie



Figuur 6.29: Relatie tussen de compressiesterkte bij breuk en de glastransitietemperatuur T_g . [50]
De bekomen resultaten zijn aangeduid met de rode kruisjes. Zowel D191 als BUH2522 zijn Fe-B-P-C-Si-Mo-legeringen.

Om te concluderen worden de breukspanningen van de verschillende samples uitgezet tegenover hun glastransitietemperatuur. Het blijkt dat deze samples goed passen binnen het gekende verband, dat werd besproken in hoofdstuk 2. Deze Fe-gebaseerde legering heeft inderdaad een iets lagere sterkte dan typische andere Fe-gebaseerde legeringen, dit heeft een hogere taaiheid als gevolg. Deze lagere sterkte heeft te maken met de iets lagere glastransitietemperatuur van de onderzochte samenstellingen.

7 Conclusie

Er werd voor gekozen om per paragraaf van elk hoofdstuk een beknopte conclusie te schrijven dat niet enkel de specifieke paragraaf behandelt, maar ook de link legt met de overige aspecten uit dit werk. Deze gelden dus als conclusie.

Voor een beknopte samenvatting van de verrichte resultaten en conclusies wordt de lezer verwezen naar de *extended abstract* in het begin van dit werk.

Bijlagen

Bijlage A: Lijst van uitgevoerde gietingen

Moederlegeringen met Basissamenstelling

M: massa (gram); P: vermogen (% maximale capaciteit oven); T: temperatuur (°C); t: tijd (seconden); l: lengte gegoten staaf (cm); p: argondruk om materiaal door de kwartsbuis te stuwen (bar).

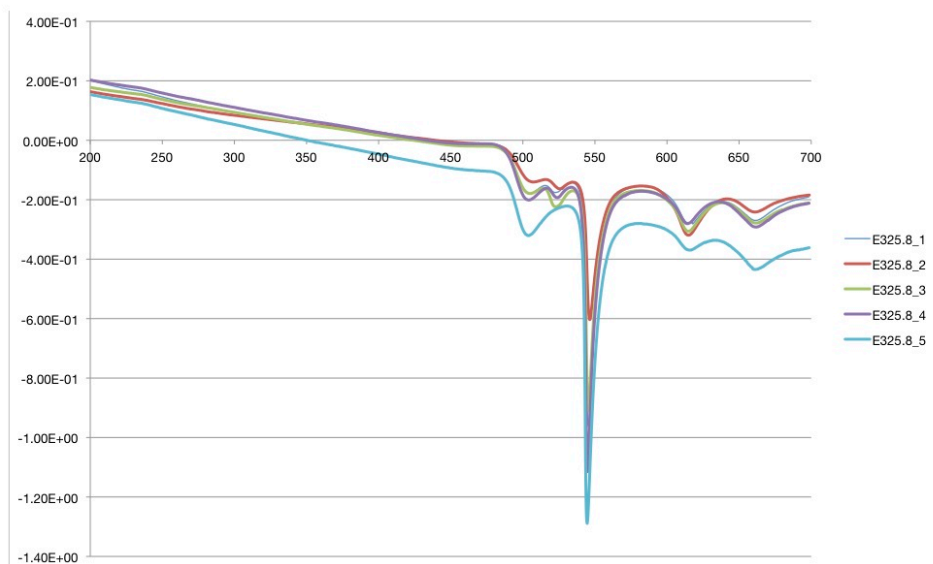
Sample ID	Datum	M (g)	P (%)	T (°C)	t (sec)	l (cm)	p (bar)
D191.1	16/10/10	7,6	40	1154	33	4,5	0,8
D191.2	16/10/10	7,2	40	1172	39	2,2	0,8
D191.3	16/10/10	8,2	40	1165	50	4,8	0,8
D191.4	16/10/10	8,4	40	1157	47	2,2	0,8
D191.5	25/10/10	7,8	40	1170	37	4,9	1
D191.6	25/10/10	8	40	1148	38	8,2	0,8
D191.7	25/10/10	8,2	40	1160	40	3	0,8
D191.8	25/10/10	8	40	1164	35	5,7	0,8
D191.12	03/12/10	7,4	40	1300	120	1,8	0,9
D191.13	03/12/10	7,6	40	1210	35	3,7	1,1
D192.1		6,2	?	1180	?	8,5	?
D192.5		5,8	?	1240	?	2,5	?
E325.1	17/10/10	?	20	1208	29	3,9	0,8
E325.2	17/10/10	?	20	1276	29	4,9	0,8
E325.3	17/10/10	?	20	1280	32	3,8	0,8
E325.4	17/11/10	6	20	1095	88	1,9	0,8
E325.5	17/11/10	5,6	20	1290	101	2,3	0,8
E326.3	15/12/10	6,X	40	1270	30	1,8	0,85
E326.10	15/12/10	6,8	40	1210	29	3,3	0,85
E326.11	15/12/10	6	40	1200	28	2,8	0,9
E326.12	15/12/10	6,4	40	1190	31	2	0,9
F033.1	15/02/11	6,8	40	1150	40	2,7	0,9
F033.2	15/02/11	6,2	40	1090	34	2,3	0,9
F033.3	15/02/11	7,4	40	1070	36	1	1,1

Moederlegeringen met veranderde samenstelling

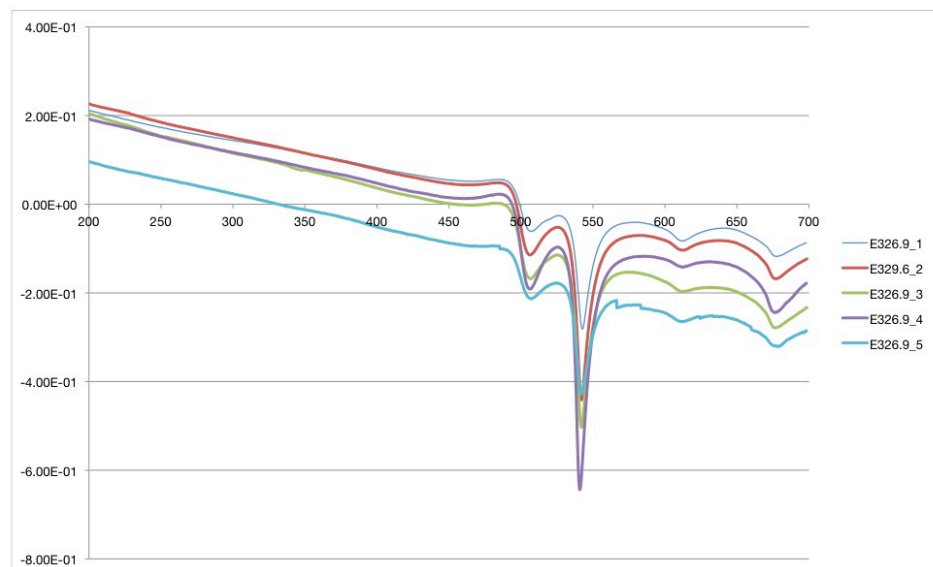
E163.1	29/10/11	8,2	20	1040	27	3,3 + 1,5	0,8
E163.2	17/12/10	5	35	1060	36	2,7	0,9
E300.1	04/02/11	8	40	1145	32	3,8	0,9
E300.2	04/02/11	7,8	40	1150	43	2,4	1
E300.3	04/02/11	8,8	40	1100	42	3,3	1
E300.4	15/02/11	5,8	40	1090	40	4,5	0,9
E300.5	15/02/11	5,6	40	1120	37	2,7	0,9

Bijlage B: Serie-DSC-metingen

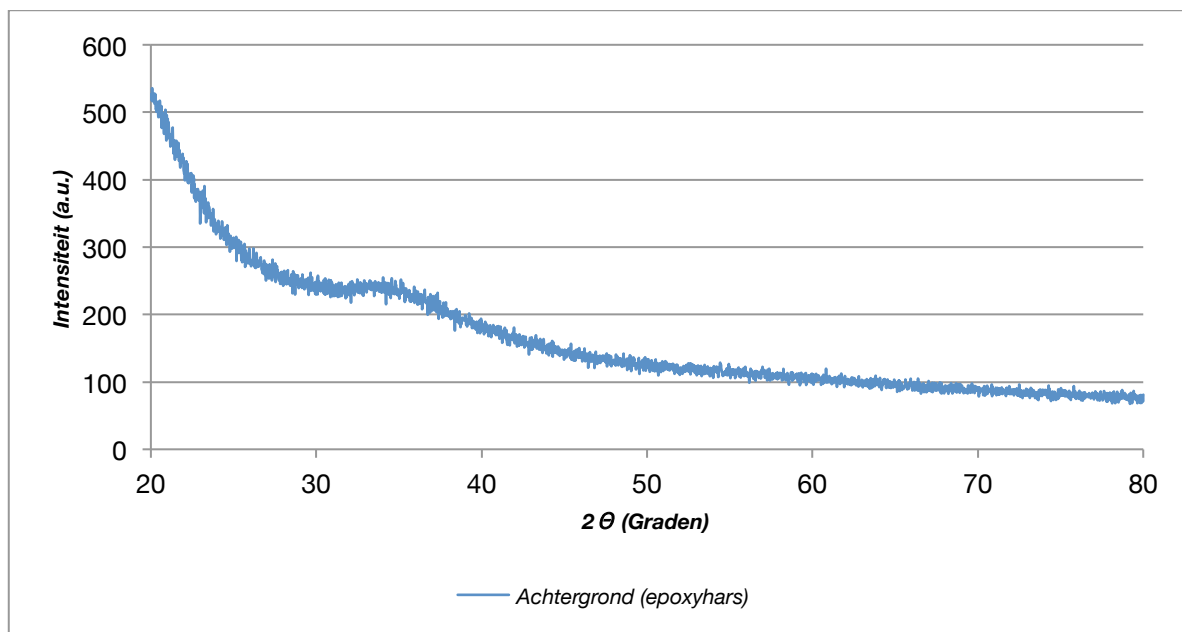
E325.8 ($H_c = 35 \text{ A/m}$)



E326.9 ($H_c = 50 \text{ A/m}$)

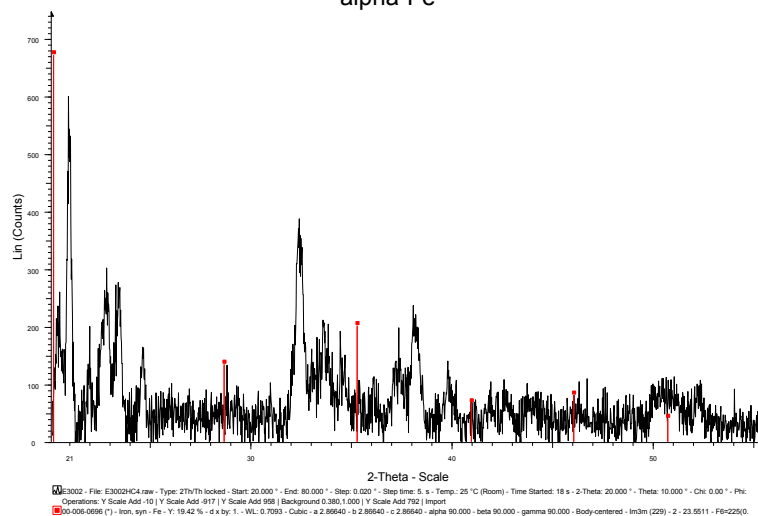


Bijlage C: XRD-spectrum epoxyhars

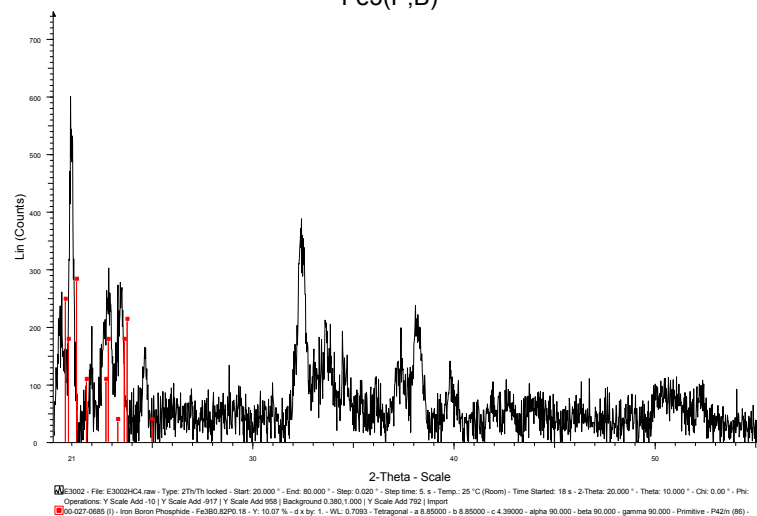


Bijlage D: Piekanalyse XRD-spectra

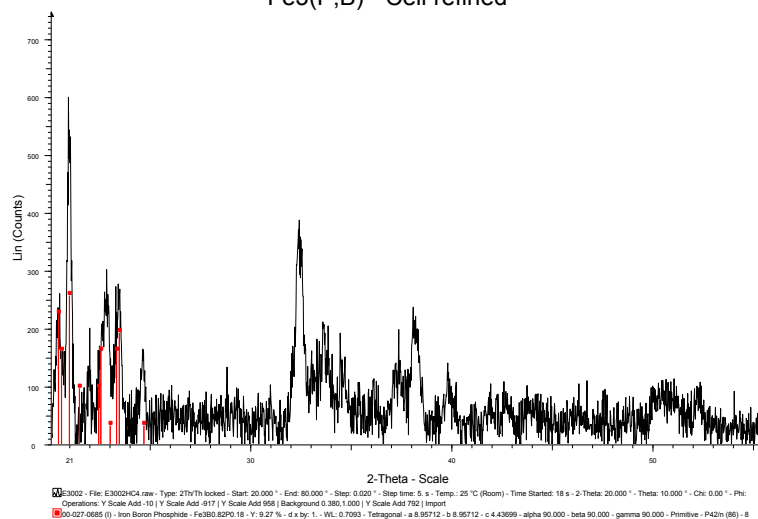
alpha-Fe



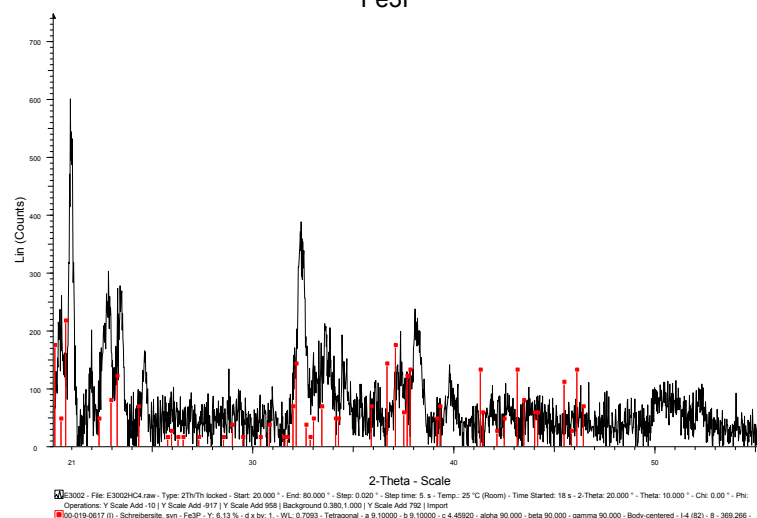
Fe3(P,B)



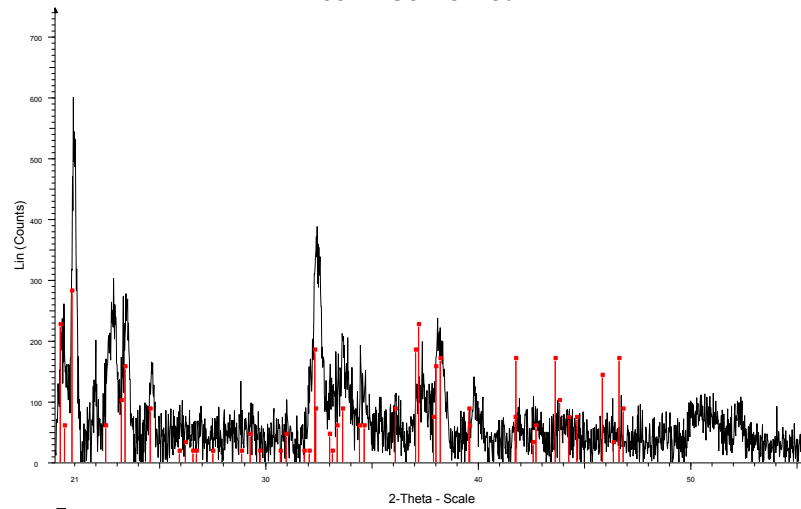
Fe3(P,B) - Cell refined



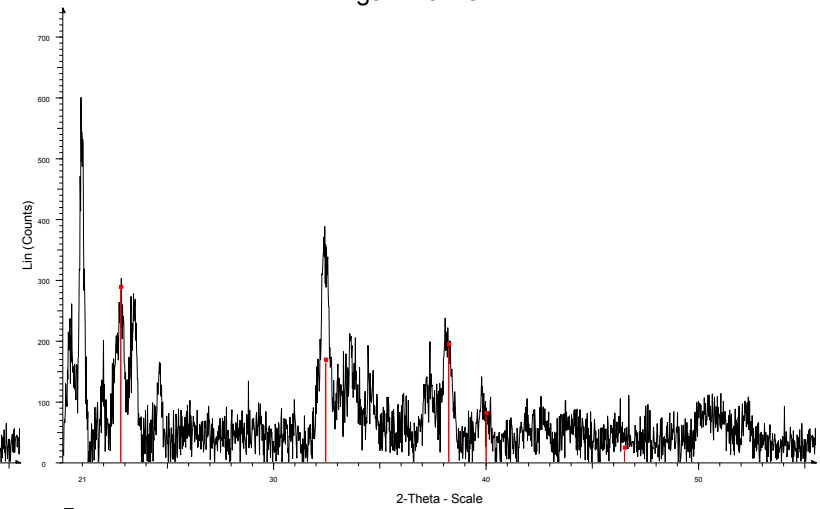
Fe3P



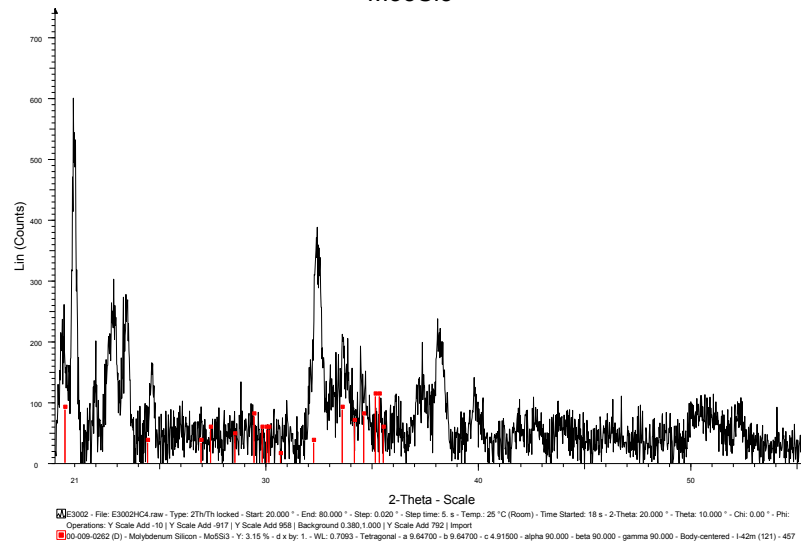
Fe3P - Cell refined



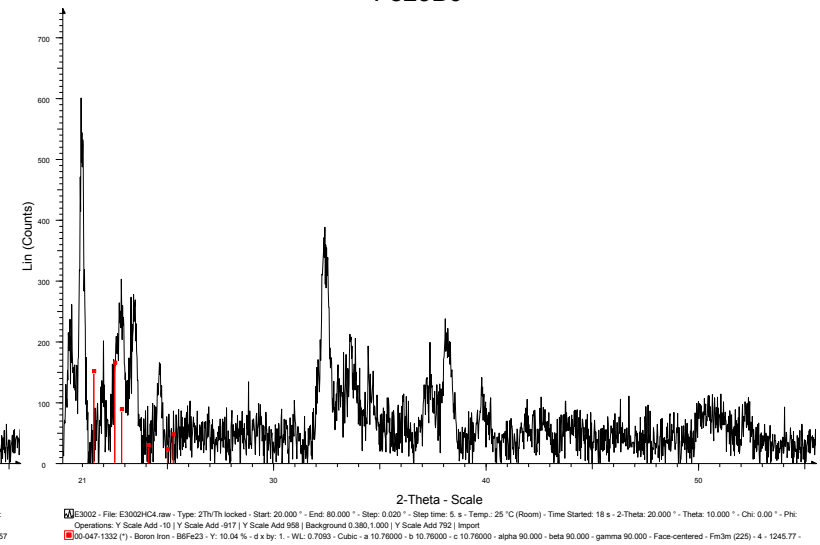
gamma-Fe

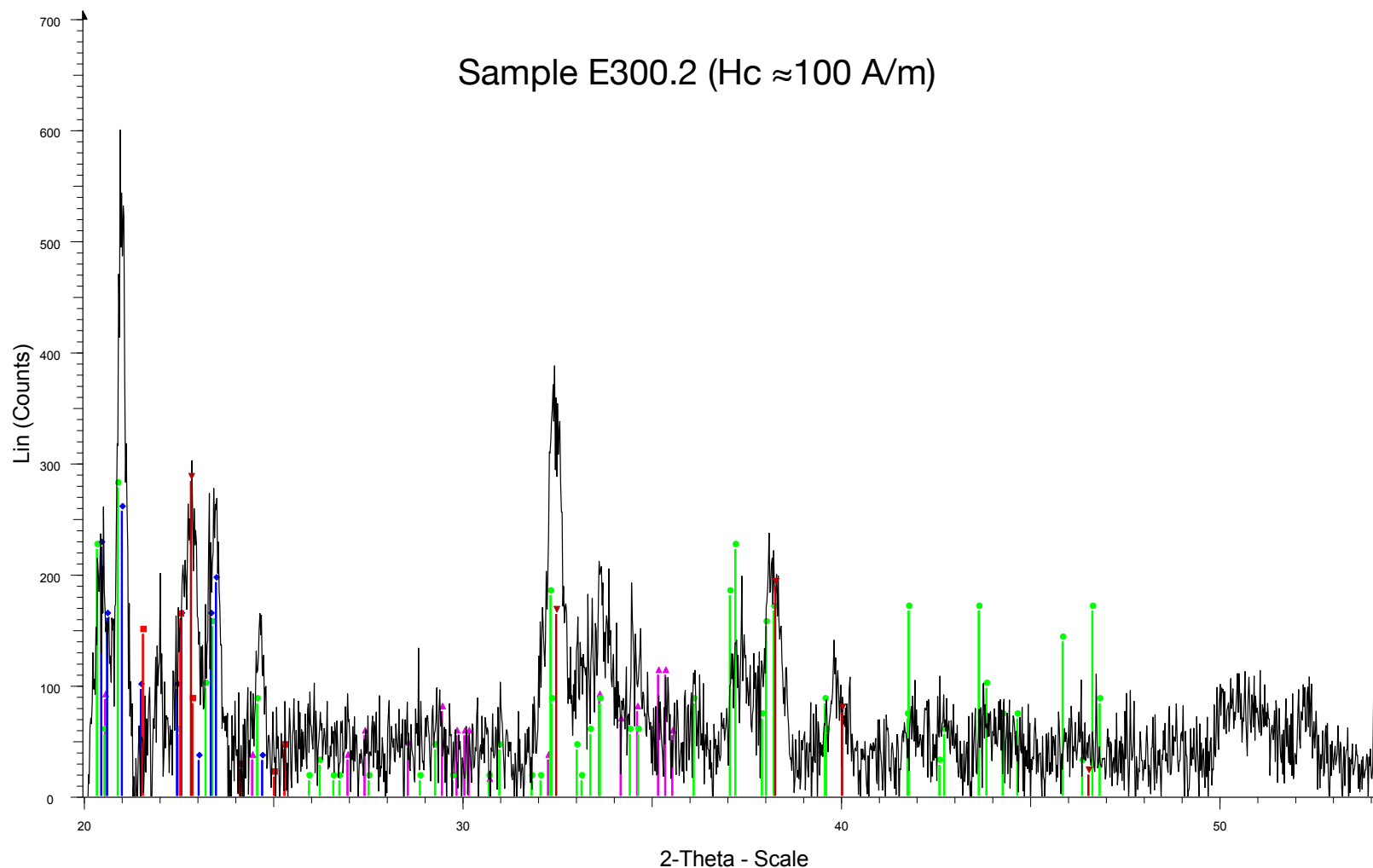


Mo5Si3



Fe23B6





E3002 - File: E3002HC4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 18 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi:

Operations: Y Scale Add -10 | Y Scale Add -917 | Y Scale Add 958 | Background 0.380,1.000 | Y Scale Add 792 | Import

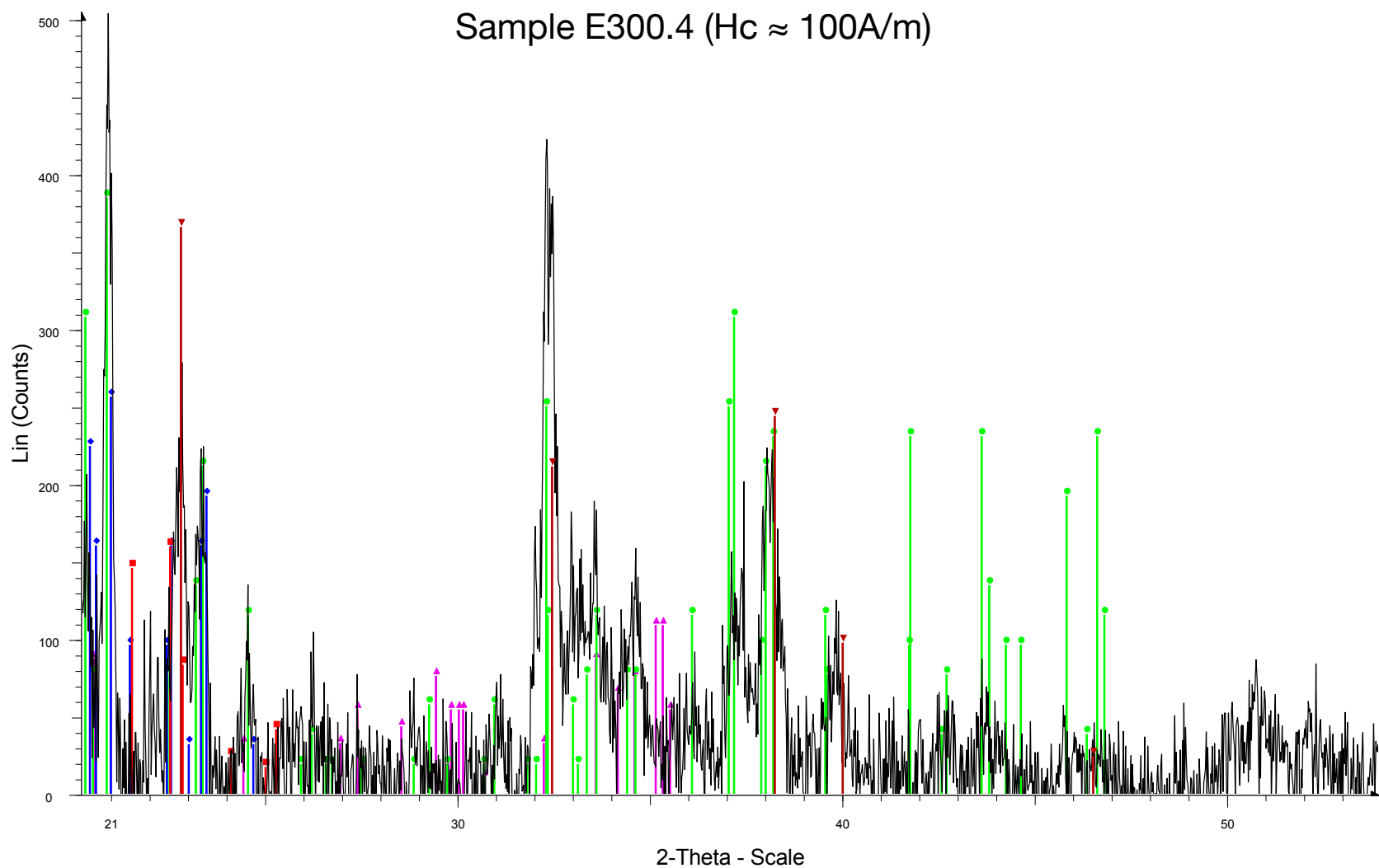
00-033-0397 (*) - Chromium Iron Nickel - $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ - Y: 18.20 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Cubic - a 3.59110 - b 3.59110 - c 3.59110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (

00-009-0262 (D) - Molybdenum Silicon - Mo_5Si_3 - Y: 3.15 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 9.64700 - b 9.64700 - c 4.91500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - I-42m (121) - 457

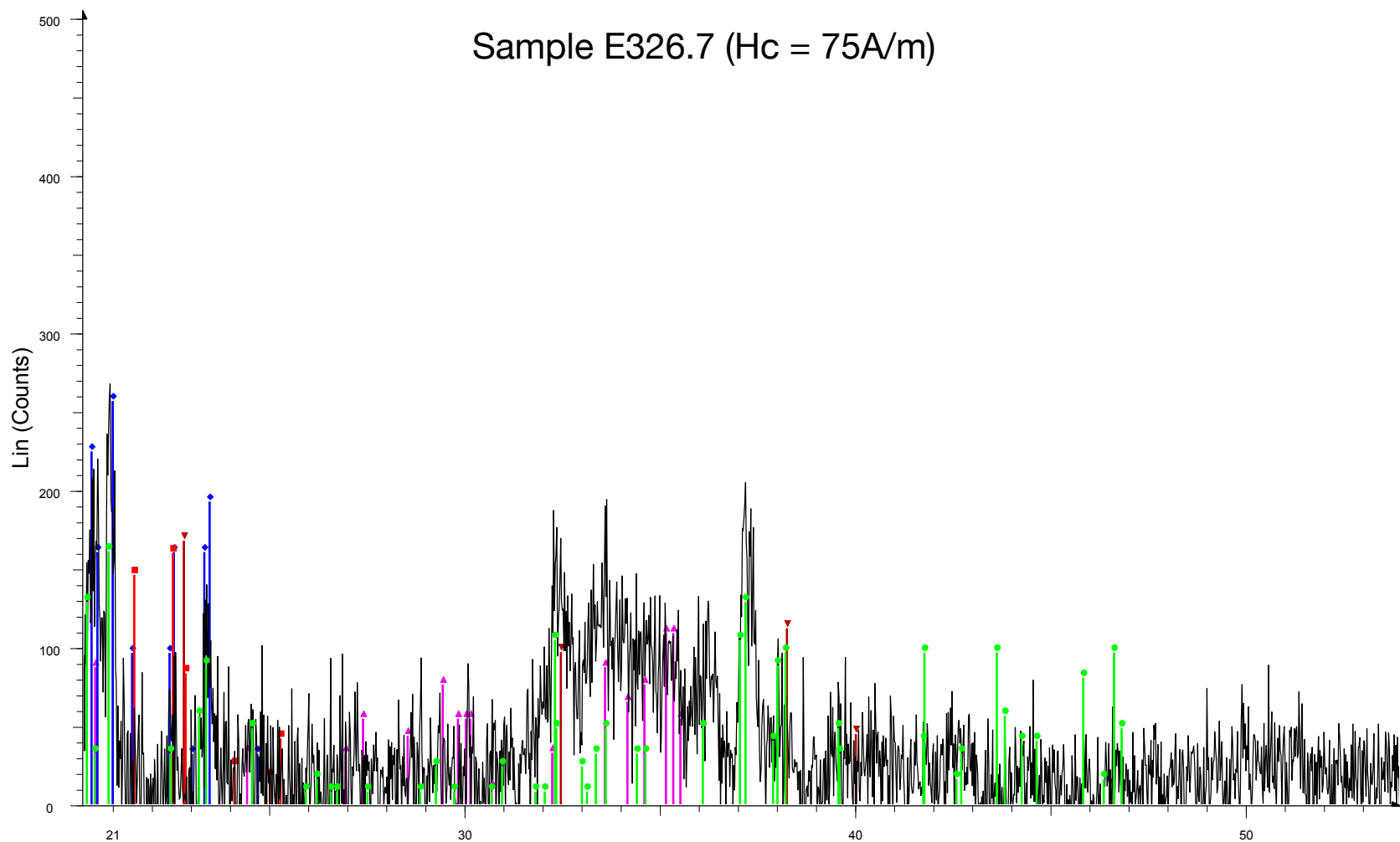
00-019-0617 (I) - Schreibersite, syn - Fe_3P - Y: 8.03 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 9.00900 - b 9.00900 - c 4.44991 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - I-4 (82) - 8 - 361.164 -

00-027-0685 (I) - Iron Boron Phosphide - $\text{Fe}_3\text{B}_{0.82}\text{P}_{0.18}$ - Y: 9.27 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 8.95712 - b 8.95712 - c 4.43699 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P4/n (86) - 8

00-047-1332 (*) - Boron Iron - B_6Fe_{23} - Y: 10.04 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Cubic - a 10.76000 - b 10.76000 - c 10.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm3m (225) - 4 - 1245.77 -



E3044 - File: E3004HC3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 5 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 Operations: Y Scale Add -458 | Y Scale Add 458 | Background 0.380,1.000 | Y Scale Add 583 | Y Scale Add -292 | Import
 ▼ 00-033-0397 (*) - Chromium Iron Nickel - $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ - Y: 23.51 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Cubic - a 3.59110 - b 3.59110 - c 3.59110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (121) - 457
 ▲ 00-009-0262 (D) - Molybdenum Silicon - Mo_5Si_3 - Y: 3.15 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 9.64700 - b 9.64700 - c 4.91500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - I-42m (121) - 457
 ● 00-019-0617 (I) - Schreibersite, syn - Fe_3P - Y: 11.13 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 9.00900 - b 9.00900 - c 4.44991 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - I-4 (82) - 8 - 361.164
 ◆ 00-027-0685 (I) - Iron Boron Phosphide - $Fe_3B_{0.82}P_{0.18}$ - Y: 9.27 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 8.95712 - b 8.95712 - c 4.43699 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/n (86) - 8
 ■ 00-047-1332 (*) - Boron Iron - B_6Fe_{23} - Y: 10.04 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Cubic - a 10.76000 - b 10.76000 - c 10.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm3m (225) - 4 - 1245.77 -

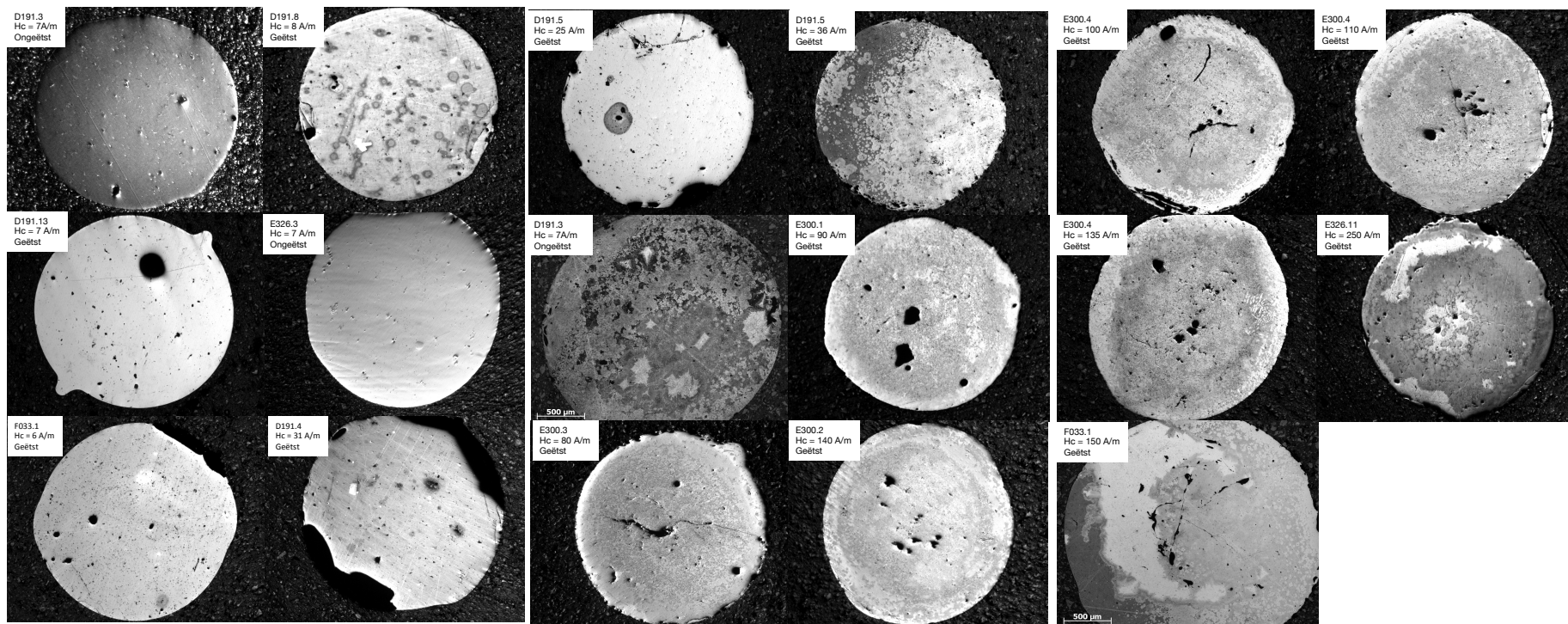


2-Theta - Scale

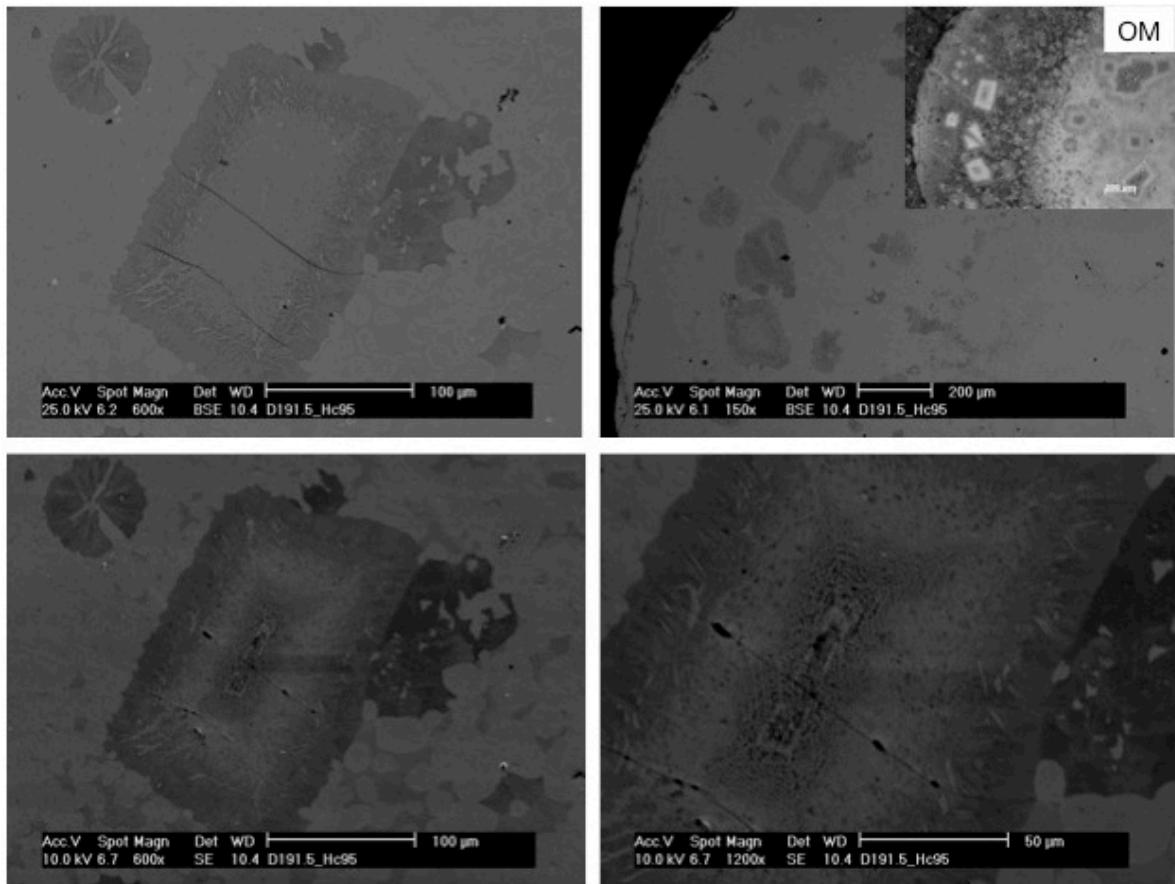
E326HC2 - File: E3267HC2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 5. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 20.000 ° - Theta: 10.000 ° - Chi: 0.00 ° - P
 Operations: Y Scale Add -125 | Y Scale Add 125 | Background 0.380,1.000 | Y Scale Add -542 | Y Scale Add 667 | Y Scale Add -458 | Y Scale A
 ▼ 00-033-0397 (*) - Chromium Iron Nickel - $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ - Y: 10.78 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Cubic - a 3.59110 - b 3.59110 - c 3.59110 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (121) - 457
 ▲ 00-009-0262 (D) - Molybdenum Silicon - Mo_5Si_3 - Y: 3.15 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 9.64700 - b 9.64700 - c 4.91500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - I-42m (121) - 457
 ● 00-019-0617 (I) - Schreibersite, syn - Fe_3P - Y: 4.65 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 9.00900 - b 9.00900 - c 4.44991 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - I-4 (82) - 8 - 361.164 -
 ◆ 00-027-0685 (I) - Iron Boron Phosphide - $Fe_3B_{0.82}P_{0.18}$ - Y: 9.27 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Tetragonal - a 8.95712 - b 8.95712 - c 4.43699 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/n (86) - 8
 ■ 00-047-1332 (*) - Boron Iron - B_6Fe_{23} - Y: 10.04 % - d x by: 1. - WL: 0.7093 - Cubic - a 10.76000 - b 10.76000 - c 10.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm3m (225) - 4 - 1245.77 -

Bijlage E: Overzichtsfoto's OM

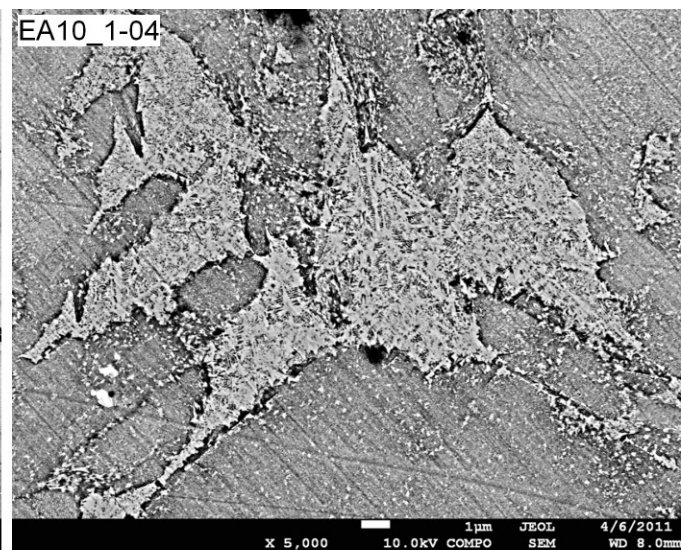
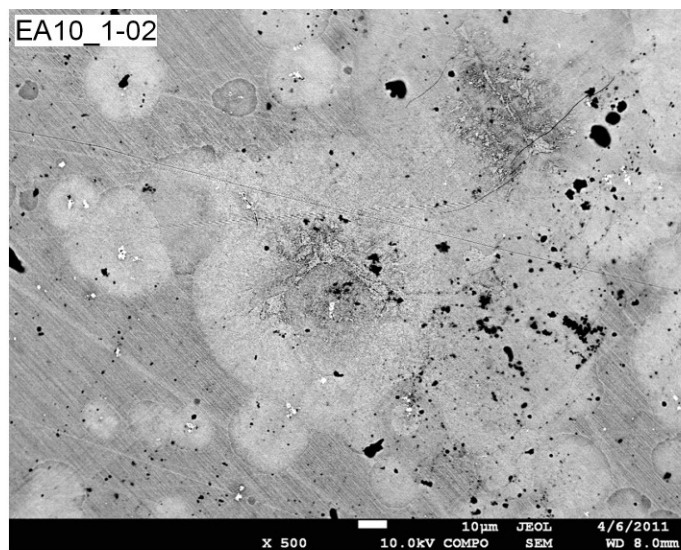
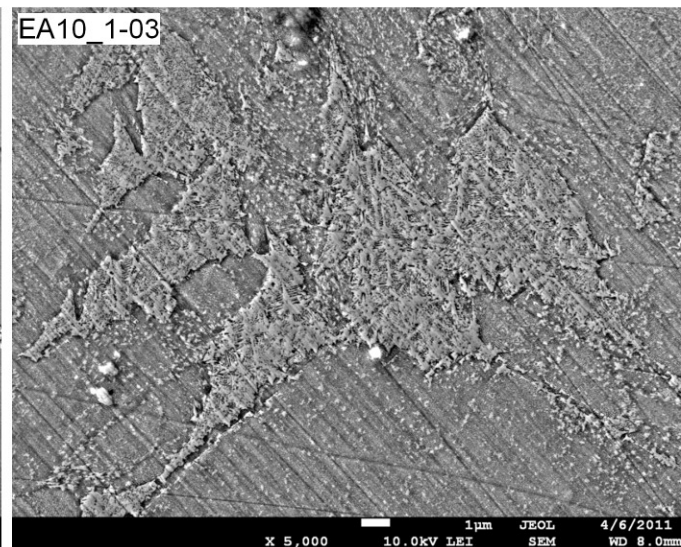
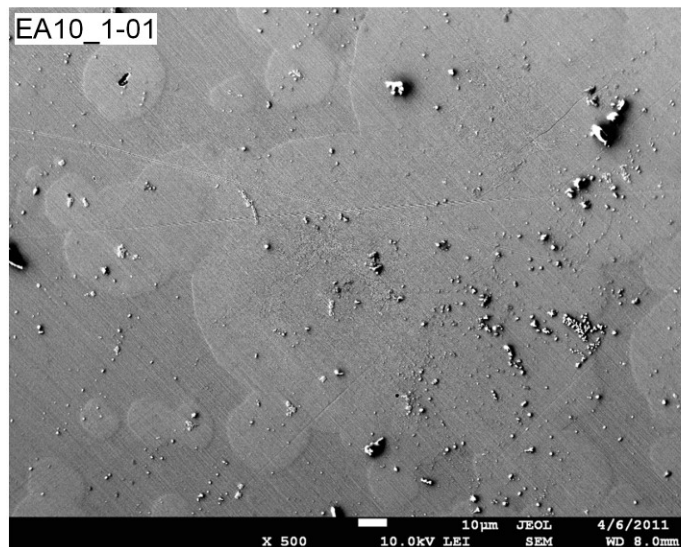
Alle samples hebben een diameter van 2,5mm.



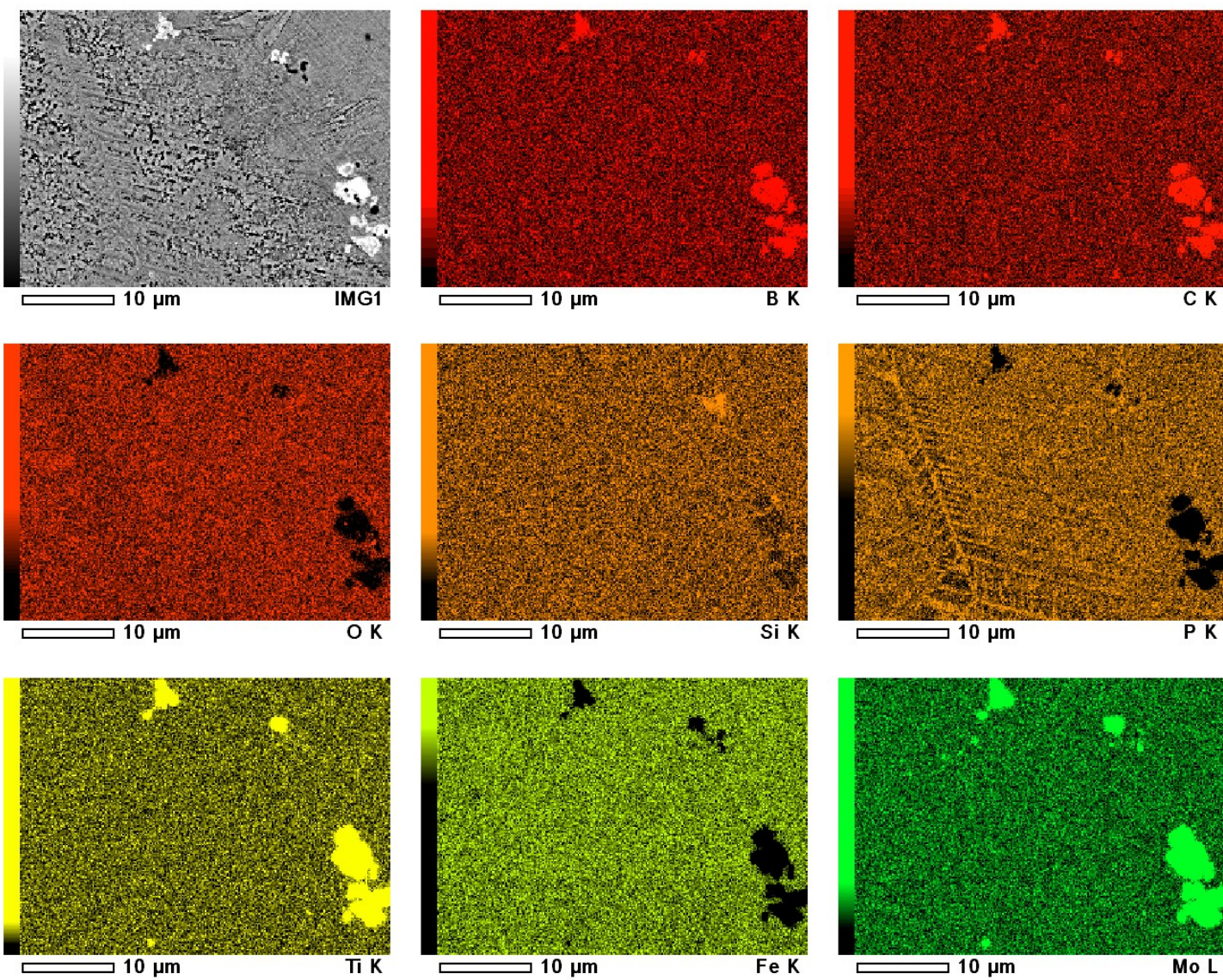
Bijlage F: SEM-foto's D191.5 ($H_c=95$ A/m)



Bijlage G: Beelden ultra hoge resolutie SEM
Jeol JSM-7600F (Thermal FE SEM) op D191.5 (Hc=36A/m)



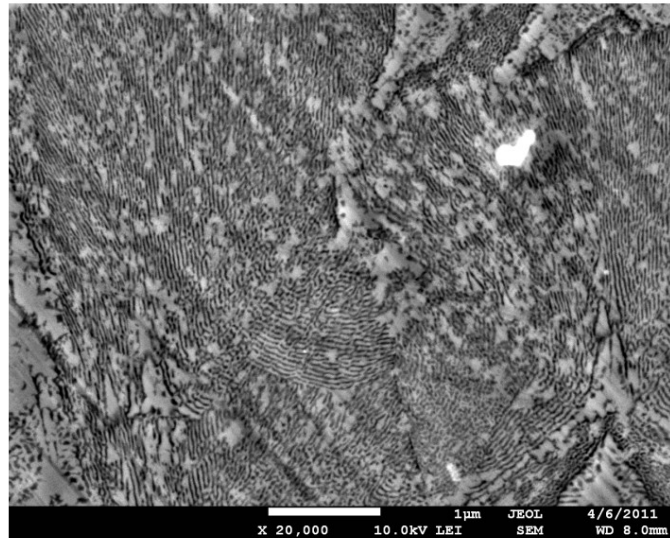
EA10 1 15kV mag. x3000 14nA 50kcps



JSM-7600F

Power of thermal FE-SEM

High power optics and Ultra High resolution



Instrument:7600F

Accel.Volt(kV):10.00

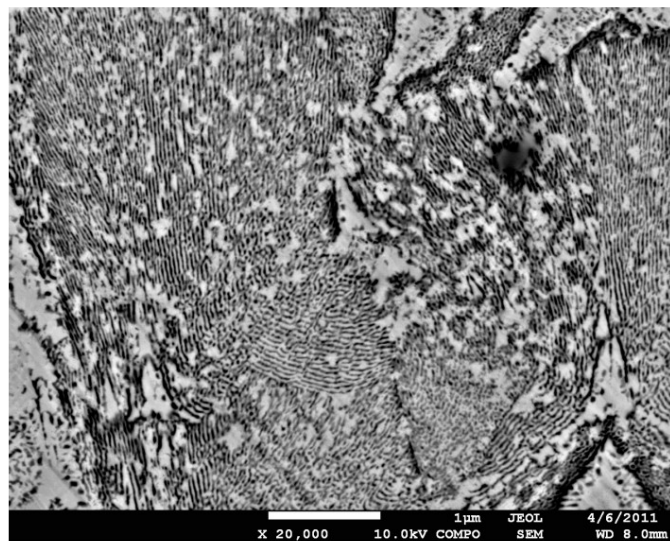
Photo Mag. x20,000

Image:LEI

<SEI(Lower)>

Date:2011/04/06

EA10_1-05



Instrument:7600F

Accel.Volt(kV):10.00

Photo Mag. x20,000

Image:COMPO

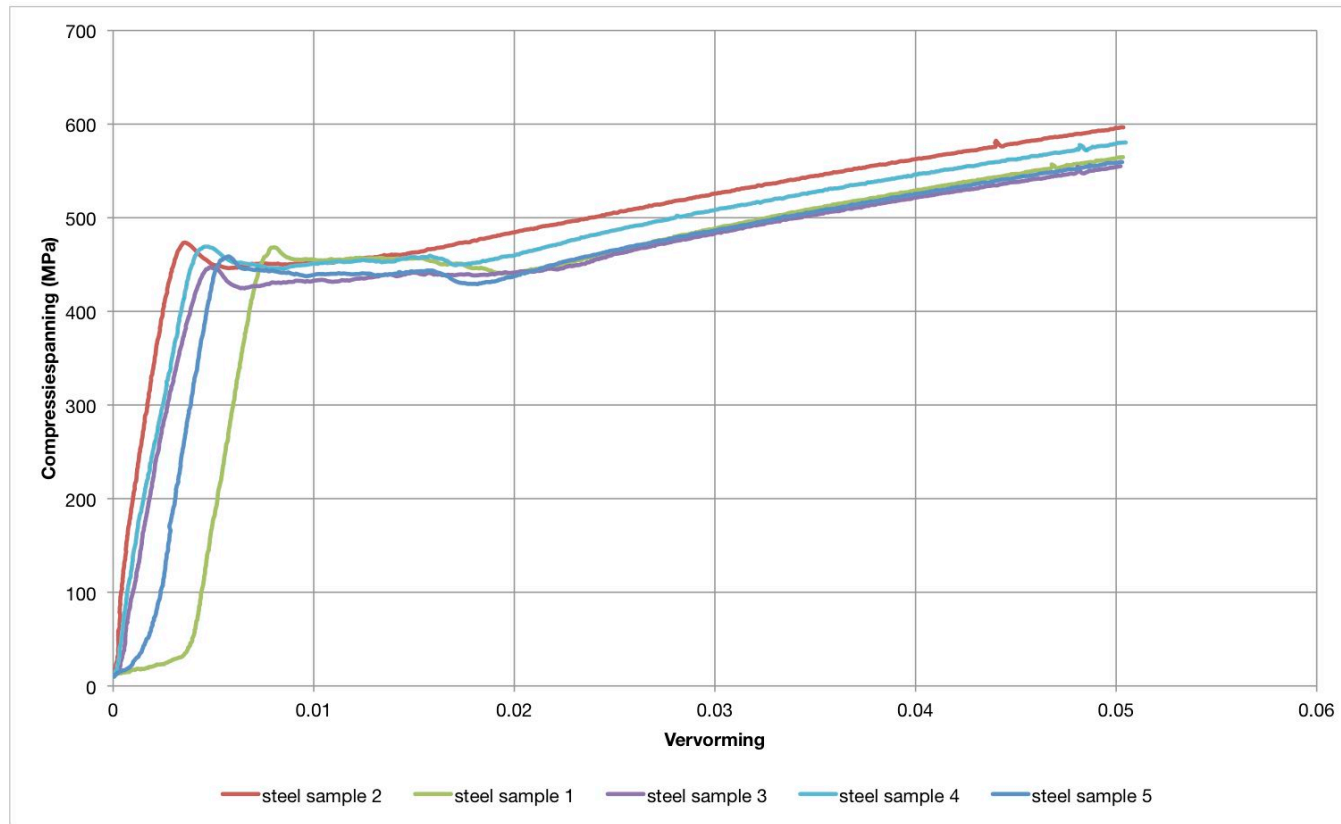
<COMPOSITION>

Date:2011/04/06

EA10_1-06

JEOL

Bijlage H: Compressiecurves stalen samples



Referenties

- [1] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) 869.
- [2] H.S. Chen, D. Turnbull, *Acta Metallurgica*, 17 (1969) 1021-1031.
- [3] W.L. Johnson, *MRS Bulletin*, 24 (1999) 42 - 56.
- [4] H.S. Chen, *Acta Metallurgica*, 22 (1974) 1505-1511.
- [5] A.J. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull, *Applied Physics Letters*, 41 (1982) 716-717.
- [6] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, *Materials Transactions, JIM*, 30 (1989) 965 - 972.
- [7] H.W. Kui, A.L. Greer, D. Turnbull, *Applied Physics Letters*, 45 (1984) 615-616.
- [8] A. Inoue, *Acta Materialia*, 48 (2000) 279-306.
- [9] A. Peker, W.L. Johnson, *Journal Name: Applied Physics Letters; (United States); Journal Volume: 63:17, (1993) Medium: X; Size: Pages: 2342-2344.*
- [10] Y. Li, S. Poon, G. Shiflet, J. Xu, D. Kim, J. L'ffler, *MRS Bull*, 32 (2007) 624-628.
- [11] A. Greer, E. Ma, *Mrs Bulletin*, 32 (2007) 611-619.
- [12] D. Miracle, T. Egami, K. Flores, K. Kelton, *MRS Bulletin*, 32 (2007) 629 - 634.
- [13] H. Sheng, W. Luo, F. Alamgir, J. Bai, E. Ma, *Nature*, 439 (2006) 419-425.
- [14] M.H. Cohen, D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics*, 31 (1959) 1164.
- [15] A. Brothers, D. Dunand, Q. Zheng, J. Xu, *Journal of Applied Physics*, 102 (2007) 023508.
- [16] B. Shen, A. Inoue, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (2005) 5647.
- [17] X.J. Gu, A.G. McDermott, S.J. Poon, G.J. Shiflet, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 211905.
- [18] A. Yavari, J. Lewandowski, J. Eckert, *Mrs Bulletin*, 32 (2007) 635-638.
- [19] W.H. Wang, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 093506.
- [20] B. Yang, C.T. Liu, T.G. Nieh, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 221911.
- [21] F. Spaepen, *Acta Metallurgica*, 25 (1977) 407-415.
- [22] A.S. Argon, *Acta Metallurgica*, 27 (1979) 47-58.
- [23] C.A. Schuh, A.C. Lund, *nature materials*, 2 (2003) 449-452.
- [24] A.R. Yavari, *Nature*, 439 (2006) 405-406.
- [25] Y. Zhang, W.H. Wang, A.L. Greer, *Nat Mater*, 5 (2006) 857-860.
- [26] F. Shimizu, S. Ogata, J. Li, *Acta Materialia*, 54 (2006) 4293-4298.
- [27] Y.H. Liu, G. Wang, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, *science*, 315 (2007) 1385.
- [28] F.H. Dalla Torre, A. Dubach, M.E. Siegrist, J.F. L'ffler, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 091918.
- [29] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer, *Philosophical Magazine Letters*, 85 (2005) 77-87.
- [30] K. Hajlaoui, A.R. Yavari, B. Doisneau, A. LeMoulec, W.J. Botta F, G. Vaughan, A.L. Greer, A. Inoue, W. Zhang, A. Kvick, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1829-1834.

- [31] K. Hajlaoui, A.R. Yavari, A. LeMoulec, W.J. Botta, F.G. Vaughan, J. Das, A.L. Greer, A. Kvick, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 327-331.
- [32] K. Yao, F. Ruan, Y. Yang, N. Chen, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 122106.
- [33] K. Kim, J. Das, F. Baier, M. Tang, W. Wang, J. Eckert, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 051911-051911-051913.
- [34] J. Das, M.B. Tang, K.B. Kim, R. Theissmann, F. Baier, W.H. Wang, J. Eckert, *Physical Review Letters*, 94 (2005) 205501.
- [35] L.Q. Xing, Y. Li, K. Ramesh, J. Li, T. Hufnagel, *Physical review B*, 64 (2001) 180201.
- [36] S. Pauly, J. Das, C. Duhamel, J. Eckert, *Advanced Engineering Materials*, 9 (2007) 487-491.
- [37] M.D. Demetriou, G. Kaltenboeck, J.Y. Suh, G. Garrett, M. Floyd, C. Crewdson, D.C. Hofmann, H. Kozachkov, A. Wiest, J.P. Schramm, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 041907-041907-041903.
- [38] J.J. Lewandowski, P. Lowhaphandu, *Philosophical Magazine A*, 82 (2002) 3427-3441.
- [39] G. Sunny, J. Lewandowski, V. Prakash, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 389-401.
- [40] A. Sergueeva, N. Mara, J. Kuntz, E. Lavernia, A. Mukherjee, *Philosophical Magazine*, 85 (2005) 2671-2687.
- [41] R. Conner, R. Dandliker, W. Johnson, *Acta Materialia*, 46 (1998) 6089-6102.
- [42] X. Gu, S. Poon, G. Shiflet, M. Widom, *Acta Materialia*, 56 (2008) 88-94.
- [43] W.L. Johnson, K. Samwer, *Physical Review Letters*, 95 (2005) 195501.
- [44] V. Ponnambalam, S.J. Poon, G.J. Shiflet, V.M. Keppens, R. Taylor, G. Petculescu, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1131.
- [45] J. Lewandowski, X. Gu, A.S. Nouri, S. Poon, G. Shiflet, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 091918.
- [46] A. Inoue, N. Nishiyama, *Mrs Bulletin*, 32 (2007) 651-658.
- [47] M.F. Ashby, A.L. Greer, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 321-326.
- [48] Serway R, J.J. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers*, 6 ed., Thomson - Brooks/Cole, 2004.
- [49] F. Liu, S. Pang, R. Li, T. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 483 (2009) 613-615.
- [50] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z. Zhang, L. Schultz, W. Wang, *Intermetallics*, 13 (2005) 764-769.
- [51] A. Gebert, K. Buchholz, A. Leonhard, K. Mummert, J. Eckert, L. Schultz, *Materials Science and Engineering A*, 267 (1999) 294-300.
- [52] J. Eckert, J. Das, S. Pauly, C. Duhamel, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 285.
- [53] J. Ltd., in.
- [54] W.D.J. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [55] V. Keryvin, V.H. Hoang, J. Shen, *Intermetallics*, 17 (2009) 211-217.
- [56] T. Egami, *Intermetallics*, 14 882-887.
- [57] U. Ramamurty, S. Jana, Y. Kawamura, K. Chattopadhyay, *Acta Materialia*, 53 (2005) 705-717.

- [58] W.L. Johnson, J. Lu, M.D. Demetriou, *Intermetallics*, 10 (2002) 1039-1046.
- [59] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, *Journal of the American Ceramic Society*, 64 (1981) 533-538.
- [60] K. Johnson, Cambridge Uni.
- [61] G.D. Quinn, R.C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 673-680.
- [62] D.K. Shetty, A.R. Rosenfield, W.H. Duckworth, *Journal of the American Ceramic Society*, 68 (1985) C-282-C-284.
- [63] Z.F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz, *Acta Materialia*, 51 (2003) 1167-1179.

