



Doctoral Thesis

Bulk metallic glasses for micromechanical systems alloy modifications and microforming

Author(s):

Kündig, Andreas Anton

Publication Date:

2002

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004448700> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 14804

Bulk Metallic Glasses for Micromechanical Systems

Alloy Modifications and Microforming

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of Technical Sciences

presented by

Andreas A. Kündig
Dipl. Werkstoffing. ETH
born September 6, 1975
citizen of Riedern (GL)
and Römerswil (LU)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dr. h.c. M. O. Speidel, examiner
Prof. Dr. A. Dommann, co-examiner
Prof. Dr. P. J. Uggowitzer, co-examiner
Prof. Dr. S. Virtanen, co-examiner

2002

Summary

This thesis opens a new way for the fabrication of microstructured tools with high aspect ratio surface features out of a bulk metallic glass. Furthermore, it aims at the development of industrial processes for preparation and microforming of a bulk metallic glass. The application of such tools for polymer injection molding is motivated by the high strength, high elastic deformation and high corrosion and abrasion resistance of metallic glasses.

To achieve this goal, starting from the bulk glass former $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (in *at.-%*), the glass forming ability is first improved by almost one order of magnitude in critical cooling rate by applying a refinement approach with focus on the suppression of the obstructive effect of oxygen traces in the alloy. Best results are found for additions of scandium at a level of less than 0.1 *at.-%*. The approach works also for material with higher oxygen contents. This can lead to the use of low cost starting materials and melting processes for alloy preparation and the approach has been applied for a patent.

Furthermore, the thermal stability of the glass is improved by more than one order of magnitude in onset time of crystallization by modifying the alloy's composition by less than 2% of Ti and Al. This increase allows the replication of surface microstructures with higher aspect ratios. The findings are based on an investigation of the critical temperature for decomposition, T_c , by small angle neutron scattering and x-ray diffraction as well as the glass transition temperature, T_g , and the undercooled liquid regime by thermal analyses on a series of alloys. Decomposition facilitates nucleation in one of the new, less stable, glass compositions. An increase in thermal stability for lower Ti contents is explained by a suppression of chemical decomposition for alloy compositions with a T_c below T_g . It is found that the crystallization pathway fundamentally determines the stability of the glasses and their superplastic formability with it at temperatures above T_g .

Finally, a processing route for the replication of surface microstructures with even higher aspect ratios, higher than three, is developed. This new casting and quenching route bases on a separation of the mold filling and quenching steps in time. To achieve this, the melt and the mold are brought in contact at an elevated temperature, high enough to ensure complete wetting of the protected mold by the melt. Given enough time, surface features of any aspect ratio are filled completely. From this state the mold and the melt are quenched at a rate sufficiently high to prevent crystallization in the glass forming alloy. The mold is removed, releasing a microstructured part out of bulk metallic glass with surface features of high aspect ratios. This process has also been applied for a patent.

The alloy modifications for lower critical cooling rates by refinement and for higher thermal stability by composition variations can be combined, since they base on different modes of action. And together with the new process for microforming the way not only for applications as polymer injection molding tools is opened.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ebnet einen neuen Weg zur Herstellung von mikrostrukturierten Werkzeugen, die Oberflächenstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen aufweisen. Desweiteren hat sie zum Ziel, industrielle Prozesse für die Herstellung und Mikroformgebung von metallischen Massivgläsern bereitzustellen. Solche Strukturen sind dank der hohen Festigkeit, hoher elastischer Dehnbarkeit, sowie guten Korrosions- und Abrasionseigenschaften von metallischen Gläsern besonders geeignet für Werkzeuge im Kunststoff-Mikrospritzguss.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird ausgehend von der Legierung $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (in *at.-%*) die Glasbildung um fast eine Größenordnung in der kritischen Abkühlgeschwindigkeit verbessert. Dazu wird ein Ansatz zur Veredelung der Legierung gewählt, der auf der Unterdrückung des schädlichen Einflusses von Spuren von Sauerstoff in der Legierung basiert. Der Ansatz wirkt in einem breiten Bereich von Sauerstoffgehalten. Dies ist vielversprechend für die Verwendung von kostengünstigen Ausgangselementen und Herstellungsmethoden, weshalb dieser Ansatz zum Patent angemeldet worden ist.

Überdies wird die thermische Stabilität des Glases um mehr als eine Größenordnung in der Inkubationszeit für die Kristallisation erhöht. Dazu wird die Zusammensetzung um weniger als 2% in den Gehalten von Ti und Al verändert, was die Abformung von Strukturen mit höherem Aspektverhältnis ermöglicht. Diese Entdeckung basiert auf einer Untersuchung der kritischen Temperatur für Entmischung, T_c , mittels Neutronenkleinwinkelstreuung und Röntgendiffraktion, sowie der Glasübergangstemperatur, T_g , und des Bereichs der unterkühlten Schmelze mittels thermischer Analysemethoden an einer Reihe von Legierungen. Die chemische Entmischung erleichtert die Keimbildung in einer der neuen, weniger stabilen, Glaszusammensetzungen. Die Erhöhung der Inkubationszeit für niedrigere Ti-Gehalte wird durch die Unterdrückung der chemischen Entmischung für Le-

gierungen mit einer T_c über T_g erklärt. Der Kristallisationsmechanismus bestimmt damit grundlegend die thermische Stabilität des Glases und seine superplastische Formbarkeit über T_g .

Schliesslich wird ein Prozess für die Abformung von Oberflächenmikrostrukturen mit noch höheren Aspektverhältnissen, höher als drei, entwickelt. Diesem neuen Giess- und Abschreckprozess liegt eine zeitliche Trennung von Formfüllungs- und Abschreckschritt beim Guss zugrunde. Dazu werden die Form und die Schmelze bei einer hohen Temperatur in Kontakt gebracht, hoch genug für eine komplette Benetzung der geschützten Form durch die Schmelze. Für ausreichende Benetzungszeiten werden beliebige Strukturen komplett mit der Legierung ausgefüllt. Aus diesem Zustand werden Form und Legierung abgeschreckt, ausreichend schnell um die Kristallisation in der glasbildenden Schmelze zu verhindern. Die Form wird entfernt und übrig bleibt ein mikrostrukturiertes Bauteil mit Oberflächenstrukturen mit einem hohen Aspektverhältnis. Auch dieser Prozess wurde zum Patent angemeldet.

Die Legierungsveredelung für die niedrigere kritische Abkühlgeschwindigkeit und die Zusammensetzungsänderung der Legierung für die erhöhte thermische Stabilität können kombiniert werden, da sie auf verschiedenen Wirkmechanismen basieren. Und zusammen mit dem neuen Prozess für die Mikroformgebung ist der Weg nicht nur für Anwendungen im Kunststoff-Mikrospritzguss geebnet.