

# Bulk metallic glass composites

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Siegrist, Marco E.

**Publication date:**

2007

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005348591>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH Nr. 16998

# **Bulk Metallic Glass Composites**

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
Marco E. Siegrist

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH  
born September 17<sup>th</sup>, 1977  
citizen of Hanover NH, USA and Fahrwangen AG, CH

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Jörg F. Löffler, examiner  
Prof. Dr. Andreas Mortensen, co-examiner  
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, co-examiner

2007

## Summary

Bulk metallic glasses (BMGs) are a new class of metallic alloys displaying an amorphous atomic structure. These alloys typically display more than double the yield strength and up to four times the elastic limit compared to their crystalline counterparts. However, due to the lack of crystal structure, deformation by dislocation movement is not possible and monolithic samples fail on a single or few shear bands, leading to a brittle fracture behavior. This has hindered the technological breakthrough of these alloys as a structural material. The primary aim of this thesis is improving the plastic strain of BMGs and further tailoring their mechanical and tribological properties.

One approach for increasing the plasticity and in general tailoring the mechanical properties of BMGs is the development of foreign-particle-reinforced composites. The reinforcement particles interact with the shear bands, arresting them and also aid the initiation of multiple shear bands due to local stress concentrations in the material. This allows deformation on multiple shear bands leading to a significant increase in plastic strain because the deformation energy is distributed over more sample volume. Such composites can be produced either by means of melt processing or powder consolidation. Both approaches are discussed within this thesis.

Graphite-reinforced  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  (Vit 105) was developed with the aim of increasing the plastic strain of the amorphous alloy. These composites, produced by melt processing, were shown to display a maximal plastic strain of up to 18.5% combined with a yield strength of 1.85 GPa. This is to our knowledge the highest combination of yield strength and plasticity ever reported for foreign-particle-reinforced BMGs. Further, the mechanical properties of these composites can be tailored by transforming part of the graphite to ZrC during processing. We have shown that a higher carbide content leads to an increase in hardness accompanied by a decrease in plasticity of the composite.

The graphite-reinforced composites also display very interesting micro-tribological properties. Graphite with its self-lubricating properties and ZrC

reinforcement both lead to a significant decrease of the coefficient of friction of the glassy alloy when paired against bearing steel. A minimal coefficient of friction of 0.2 was measured in a three-phase composite (graphite and ZrC in the amorphous matrix) compared to about 0.8 for bearing steel on bearing steel. We also found that in ball-on-disc tests the composites showed lower wear rates than bearing steel, making these BMG-graphite composites a promising material for self-lubricating frictional bearings.

Diamond-reinforced Vit 105 composites were developed with the aim of increasing the hardness and improving the cutting properties of the amorphous alloy. They were produced by powder consolidation and melt processing techniques. For the consolidation route, amorphous Vit 105 powder was produced by mechanical amorphization of crystalline pre-alloys. Data on the amorphization rate could be fitted with an exponential relaxation function. Further, a processing window for consolidation was determined by calorimetric analysis of the amorphous powder and composite samples. With these parameters local densification was achieved; however, the bulk density remained below 75% due to an inadequate temperature control of the pressing setup. Melt processed diamond-reinforced BMGs showed a significant increase in hardness and good particle-matrix adhesion. Thus, BMGs reinforced with high volume contents of diamond close to the surface have high potential to be used as a cutting tool material.

## Zusammenfassung

Metallische Massivgläser sind eine neue Klasse metallischer Werkstoffe, welche sich durch ihre amorphe Atomstruktur auszeichnet. Die fehlende Kristallstruktur hat neuartige Materialeigenschaften zur Folge. Versetzungsdeformationen, wie wir sie in kristallinen Metallen kennen, sind nicht möglich, was zu höherer Festigkeit und Elastizität des Materials führt. In der Tat weisen metallische Gläser typischerweise etwa die doppelte Streckgrenze und bis zu viermal die elastische Dehngrenze ihrer kristallinen Pendanten auf.

Aufgrund der fehlenden Kristallstruktur läuft die Deformation in sogenannten Scherbändern ab. Scherbänder sind niederviskose Volumen innerhalb des Festkörpers, welche sich in Ebenen mit der höchsten Scherspannung und in Regionen mit viel freiem Volumen bilden. Monolithische Massivglaslegierungen können auf nur einem oder wenigen solcher Scherbändern versagen, was zu einem spröden Bruchverhalten führt. Dieses spröde Bruchverhalten hat die Verwendung der metallischen Gläser als kommerzieller Strukturwerkstoff bis heute stark gehindert. Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Erhöhung der plastischen Dehngrenze der metallischen Massivgläser und zusätzlich die Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften durch Modifizierung der Mikrostruktur.

Ein möglicher Ansatz zum Erhöhen der Plastizität und um allgemein die mechanischen Eigenschaften der metallischen Massivgläser zu beeinflussen, ist die Entwicklung von Fremdpartikel-verstärkten Kompositen. Die Partikel wechselwirken mit den Scherbändern; laufende Scherbänder werden durch die Partikel arretiert, und gleichzeitig werden durch die in den Grenzflächen entstehenden Spannungsspitzen zwischen Partikel und Matrix neue Scherbänder initiiert. Dies führt zu Deformationen auf einer Vielzahl von Scherbändern, was eine höhere plastische Dehnung zur Folge hat, da die Deformationsenergie auf mehr Volumen verteilt ist. Solche Komposite können entweder durch Prozessierung in der Schmelze oder durch Pulververdichtung hergestellt werden. Beide Verfahren werden in dieser Arbeit erläutert.

Graphite-verstärktes  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  (Vit 105) wurde entwickelt mit dem Ziel, die plastische Dehnung der amorphen Legierung zu erhöhen. Dieser Komposit, welcher durch Schmelzprozessieren hergestellt wird, weist eine maximale plastische Dehnung von 18.5% und eine Streckgrenze von 1.85 Gpa auf. Unseres Wissens stellt diese Kombination von plastischer Dehngrenze und Streckgrenze die besten bis heute publizierten Werte für fremdphasenverstärkte metallische Gläser dar. Weiter können die mechanischen Eigenschaften dieses Kompositen eingestellt werden., indem ein Teil des Graphites in der Partikel-Matrix Grenzfläche in ZrC umgewandelt wird. Wir haben gezeigt, dass ein höherer ZrC Anteil zu einer höheren Härte aber geringerer plastischer Dehnung führt. Die Graphit-verstärkten metallischen Gläser weisen auch sehr interessante mikro-tribologische Eigenschaften auf. Graphit mit seiner selbstschmierenden Eigenschaft und ZrC führen zu einer signifikanten Abnahme des Reibungskoeffizienten von diesem metallischen Glas auf Kugellagerstahl. Ein minimaler Reibungskoeffizient von 0.2 wurde gemessen für einen Drei-Phasen-Kompositen (Graphit und ZrC in der amorphen Matrix) verglichen mit 0.8 für Kugellagerstahl auf Kugellagerstahl. In den ausgeführten „Ball-on-disc“ Versuchen wiesen die Komposite zusätzlich eine höhere Verschleissfestigkeit auf als der Kugellagerstahl. Somit sind Graphit-verstärkte metallische Massivgläser ein vielversprechendes Material für selbstschmierende Gleitlager.

Ein mit Diamant verstärkter Vit 105 Komposit wurde entwickelt mit dem Ziel, die Härte der amorphen Legierung zu steigern und deren Schneideigenschaften zu verbessern. Dieser Komposit wurde durch Schmelzprozessieren und einen Pulververdichtungsprozess hergestellt. Der Pulververdichtungsprozess beginnt mit der Herstellung von amorphem Pulver durch Kugelmahlen von kristallinen Vit 105 Vorlegierungen. Die Amorphizationsrate konnte mit einer exponentiellen Relaxationsfunktion gefittet werden. Weiter konnte durch kalorimetrische Analyse des amorphen Pulvers ein Prozessfenster für den nachfolgenden Verdichtungsschritt bestimmt werden. Mit diesen Parametern konnte zwar lokale Verdichtung erzeugt werden, die globale Dichte der Proben blieb aber unterhalb 75%, da die Temperaturkontrolle der Pressvorrichtung mangelhaft war.

Schmelzprozessierte Diamant-verstärkte Massivgläser weisen eine signifikante Härtesteigerung auf und sehr gute Partikel-Matrix Adhesion. Somit könnten Diamant-verstärkte metallische Massivgläser mit hohem Verstärkungsphasengehalt an der Oberfläche ein geeignetes Material sein für Schneidwerkzeuge.