

High-speed infrared monitoring and simulations of bulk metallic glass casting

Doctoral Thesis

Author(s):

Haag, Fabian Friedrich

Publication date:

2018-12

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000346630>

Rights / license:

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

DISS. ETH NO. 25478

High-speed infrared monitoring and simulations of
bulk metallic glass casting

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
FABIAN FRIEDRICH HAAG

Dipl.-Ing. (Werkstoffwissenschaften), FAU Erlangen-Nuremberg

born on 21.06.1986
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jörg F. Löffler, examiner
Prof. Dr. Livio Battezzati, co-examiner
Dr. habil. Andreas Blatter, co-examiner
Prof. Dr. Yannick Champion, co-examiner

2018

Summary

Bulk metallic glasses (BMGs) are exceptional candidates for small, highly precise, load-bearing parts in the mm- to cm-range. Their high strength and elasticity make them superior to their crystalline counterparts. In order to obtain the amorphous atomic structure of this special group of alloys, the molten material must be quenched sufficiently quickly to below their glass transition. Die casting into permanent molds made of copper has frequently been applied to vitrify glass-forming melts at the laboratory scale. However, a transition into industrially available, economical casting techniques has not yet been realized. The comparably high cooling rates which occur during BMG casting hamper the applicability of existing casting techniques. Systematic studies dedicated to BMG casting are scarce, and therefore improvements via casting technology are limited due to the absence of applicable knowledge.

In this thesis, (BMG) die-casting experiments were monitored using a high-speed infrared camera for the first time. To successfully deploy this technique, the main requirements were identified and intrinsic phenomena reported. A casting apparatus was tailored which included means for shielding unwanted emission, anti-reflection coating, alignment, and a new cold-crucible induction melter. A suitable mold was designed using the commercial casting simulation software ProCAST. The infrared (IR) emission properties were thoroughly investigated, revealing distinct behavior for each individual alloy studied (a Au-based BMG, a Zr-based BMG, and $\text{AlSi}_7\text{Mg}_{0.3}$ as a crystalline reference). The data were applied to (re)calibrate the IR camera.

Die-casting experiments using Cu molds covered with an IR-transparent sapphire wafer at the front, i.e. the side facing the camera, allowed observation of the melt during mold filling and subsequent cooling. Immediate insights were obtained concerning how the flow patterns depend on the flow direction with respect to gravity. The mold-filling dynamics for horizontally flowing melt was assessed by comparing the volumetric flow rate determined from experiments and state-of-the-art casting simulations. These casting simulations seem to overestimate the mold-filling capabilities compared with

results from high-speed thermography. The mode of visualization also helped to identify a high degree of turbulence which spreads from the sprue through the gating, disturbs the melt front, and obscures the initial casting conditions during horizontal casting. In contrast, counter-gravity casting generated particularly reproducible casting quality with reduced turbulence. The mold geometry designed may be deployed for future studies on heat transfer, on the importance of skin formation during casting, and on local cooling. The latter was described thoroughly using a low-melting Au-based alloy. Because of its weak interaction with the sapphire wafer, IR calibration generated good agreement with complementary fast differential scanning calorimetry (FDSC) experiments, which produced a detailed picture of the crystallization kinetics of the alloy. It was obvious that the cooling rates in these experiments vary greatly. It is not just the cooling rates that count: the actual thermal history, especially directly in front of the “crystallization nose”, played a bigger role in crystallization (or successful vitrification). Combining the two techniques – high-speed IR monitoring and FDSC – offers great potential for studying processes with high cooling or heating rates.

The knowledge about casting modeling and heat transfer gained through the high-speed IR monitoring technique was applied to investigate a continuous casting process for precious BMGs on the site of the industrial partner PX Holding SA. Bulk glassy rods with diameters of 10 mm and lengths > 500 mm were processed. Comparing temperature data recorded during continuous casting and setting up a computational model revealed that precise knowledge of the heat transfer coefficient is indispensable for sound casting simulations. Again, the results from experiments and simulation were complemented by data of the crystallization kinetics determined by FDSC.

Zusammenfassung

Metallische Massivgläser (engl.: Bulk metallic glasses, BMGs) gelten aufgrund ihrer, im Vergleich zu kristallinen Legierungen, deutlich größeren Festigkeiten und Elastizitäten als außerordentlich gut geeignete Materialien für hochpräzise, lasttragende Bauteile im Millimeter- und Zentimeterbereich. Um die amorphe Atomstruktur dieser speziellen Gruppe metallischer Legierungen zu erhalten, muss die Schmelze ausreichend schnell bis unter den Glasübergang abgekühlt werden. Kokillengießen in Dauerformen aus Kupfer wird im Labormaßstab standardmäßig angewendet. Eine Überführung hin zu bereits verfügbaren, wirtschaftlichen, in der Industrie angewandten Gießtechniken war bisher jedoch noch nicht erfolgreich. Die vergleichsweise großen Abkühlraten beim BMG-Guss erschweren die Übertragung auf vorhandene Technologien. Wissenschaftliche Studien, die sich unmittelbar mit dem Gießen von BMGs beschäftigen, sind rar und deshalb ist der Entwicklungsspielraum durch gießtechnische Maßnahmen aufgrund fehlender Erkenntnisse momentan noch begrenzt.

In dieser Arbeit wurden (amorphe) Legierungen im Kokillenguss hergestellt und das Verfahren wurde währenddessen erstmalig mit einer Hochgeschwindigkeitswärmebildkamera aufgezeichnet. Die wichtigsten Voraussetzungen um diese Technik anzuwenden und intrinsisch auftretende Phänomene werden dargestellt. Ein maßgeschneiderter Gießofen, der Maßnahmen zur Abschirmung unerwünschter Strahlung, Anti-Reflexbeschichtungen und Möglichkeiten zum optischen Ausrichten enthält, wurde entwickelt. Ein Kalttiegelinduktionsofen wurde speziell für diese Arbeit angepasst. Digitaler Formenbau wurde mit der kommerziell erhältlichen Gießereisimulationssoftware ProCAST durchgeführt. Die Abstrahlungseigenschaften aller in der Arbeit untersuchten Legierungen (ein goldbasiertes BMG, ein zirkoniumbasiertes BMG und AlSi7Mg0.3 als kristalline Referenzlegierung) zeigten im Infrarotbereich (IR) deutliche Unterschiede. Die erhaltenen Daten wurden außerdem genutzt um die eingesetzte Infrarotkamera nachzukalibrieren.

Kupferformen, die auf der in Richtung Kamera zeigenden Seite von einer IR-transparenten Saphirscheibe abgedeckt waren und für die Kokillengussexperimente verwendet wurden, ermöglichten es, die Schmelze während der Formfüllung und dem anschließenden Abkühlvorgang zu beobachten. Eindrücke bezüglich der Fließmuster, die von ihrer Orientierung zur Schwerkraft abhängen, konnten unmittelbar gewonnen werden. Anhand des Volumenstroms im Experiment und mit Hilfe von entsprechenden Simulationen bei horizontalem Fließen konnte die Formfülldynamik bewertet werden. Dabei scheinen die Simulationsergebnisse das tatsächliche mit Hochgeschwindigkeitswärmebildgebung beobachtete Fließverhalten stark zu überschätzen. Das gezeigte Verfahren ermöglichte die Visualisierung von Turbulenzen, die sich vom Einguss durch den Anschnitt bis in die eigentliche Formkavität ausbreiteten, was die in der Versuchsreihe zum horizontalen Fließen variierten Gießparameter überdeckte. Im Gegensatz dazu erzeugte ein Gießen entgegen der Schwerkraftrichtung reproduzierbare Qualität bei einem reduzierten Maß an Turbulenzen. Die dafür genutzte Formgeometrie sollte in Zukunft für weiterführende Studien zum Wärmeübergang, zur Hautbildung („skin effect“) beim Guss und zu lokalen Abkühlverhältnissen verwendet werden. Letztere konnten bereits gründlich anhand des goldbasierten BMGs beschrieben werden. Aufgrund der geringen chemischen Reaktion dieser Legierung mit der Saphirscheibe konnte die Abstrahlungskalibrierung besonders genau angewendet werden. Es wurde offensichtlich, dass die Kühlraten in diesen Experimenten stark variieren. Neben diesen spielten aber die thermische Vergangenheit und besonders das Verhalten direkt vor der „Kristallisationsnase“ eine größere Rolle für die Kristallisation (bzw. für die erfolgreiche Verglasung). Es konnte zudem eine große Übereinstimmung mit komplementär durchgeführten, schnellen differenzkalorimetrischen Versuchen (engl.: fast differential scanning calorimetry, FDSC) erzielt werden, die präzise Aufschluss über die Kristallisationskinetik der Legierung lieferten. Eine Kombination dieser beiden Techniken (Hochgeschwindigkeitswärmebildgebung und FDSC) bietet großes Potential zur Analyse von Prozessen mit hohen Kühl- oder Heizraten.

Die bei der Ausarbeitung des Verfahrens zur Hochgeschwindigkeitswärmebildung beim Kokillenguss gewonnenen Erkenntnisse wurden außerdem dazu genutzt, um ein kontinuierliches Gießverfahren zur Produktion massiver Edelmetallgläser am Standort der Firma PX Holding SA in La Chaux-de-Fonds zu untersuchen. Metallische Glasstäbe mit einem Durchmesser von 10 mm und Längen von > 500 mm wurden hergestellt. Ein Vergleich von Temperaturverläufen, die während des Gießens und mit einem Computermodell bestimmt wurden, zeigte die Wichtigkeit der genauen Kenntnis des Wärmeübergangskoeffizienten für verlässliche Gießsimulationen auf. Die Ergebnisse wurden erneut mit der mittels FDSC bestimmten Kristallisationskinetik abgeglichen und vervollständigt.