

Diss. ETH Nr. 17958

High-temperature, ultrahigh-gravity centrifugal processing of metallic melts

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Edward R. Arata
M.Sc., University of California, Davis

Born December 14th, 1979
citizen of the USA

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Jörg F. Löffler, examiner

Prof. Dr. Walter Steurer, co-examiner

Prof. Dr. Peter Uggowitzer, co-examiner

2008

Summary

The 1st metallic glass discovery in 1960 was the result of rapidly quenching a deep eutectic composition ($\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$) with a cooling rate of approximately 10^7 K/s. Metallic glass research has since then expanded to ternary, quaternary and more complex systems with the primary goal of increasing glass-forming ability. Much of this alloy development was done using empirical rules for glass formation and by trial and error, which requires a large time investment. In this thesis, an ultrahigh acceleration processing method is explored for direct and efficient identification of eutectic compositions in multicomponent alloys which, because of their high ratio between glass transition and liquidus temperature, are predicted to be good glass-forming compositions.

In order to produce the samples for ultrahigh acceleration processing and to improve the alloy development capability of the institute, a variety of metallic glass alloying and quenching equipment was constructed. This equipment includes (1) a drop tube for production of metallic glass spheres; (2) a piston-injection molding system for complex or thin specimens; (3) a silver-boat made exclusively for Mg-based alloy processing; (4) an electromagnetic levitation alloying-casting system for containerless processing; and (5) a melt extraction system for production of metallic glass wires. The design, construction and specific application of each equipment is described in the first part of this thesis.

High-temperature ultrahigh acceleration processing was then used on various alloys produced with the above equipment. Samples are melted in a crucible within a sealed capsule to avoid oxidation, and then slowly cooled during continuous applied acceleration of 60,000 g. The effect of this extreme acceleration is explored in binary, ternary and multicomponent alloys. Atomic-level stratification is shown to generate more phases than predicted by the Gibbs phase rule under normal gravity. This results from the fact that the chemical potential of the various phases is strongly modified by the high acceleration. A thermodynamic model for predicting the evolved phase volumes in binary alloys is presented and validated experimentally using the historically important Au–Si binary eutectic composition. Because of the atomic-level stratification, *both* primary phases *and* the eutectic phase appear simultaneously in one sample, i.e. the equilibrium phase diagram is spread out over a range of compositions at 60,000 g.

Centrifugal processing of the ternary Au–Si–Ge eutectic ($\text{Au}_{79.4}\text{Si}_{14.1}\text{Ge}_{6.5}$) is also presented. Again, this processing generates more phases than predicted by the Gibbs phase rule. Interestingly, the processing moves the ternary eutectic ($T_{\text{I}}= 362^{\circ}\text{C}$) towards the global eutectic composition, which is the Au–Ge binary eutectic ($T_{\text{I}}= 361^{\circ}\text{C}$).

Finally, the thesis describes the centrifugal processing of multicomponent alloys, i.e. two La-based alloys and one Mg-based alloy. For the La-based alloys it is shown that eutectic compositions with high glass-forming ability are isolated during cooling of compositionally off-eutectic melts. The identified ternary composition, $\text{La}_{64}\text{Al}_{13}\text{Cu}_{23}$, was cast amorphously to 3 mm in diameter, comparable to what has been reported in literature. The quaternary composition, $\text{La}_{65}\text{Al}_{13}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12}$, was even cast amorphously to 10 mm in diameter, showing the highest glass-forming ability for this system. For the Mg-based alloy it is shown that starting from a “designed” multicomponent Mg–Zn–Ca–Al–Si composition, alloy components (in this case Si and Ca) can be excluded from the melt that do not thermodynamically lower the liquidus temperature. Within the last section of the sample to solidify (Mg–Zn–Al), three different glass-forming compositions evolved, which moved progressively towards the eutectic calculated by Pandat. These results show that instead of extensive traditional alloy development, it is sufficient to study one centrifugally-processed sample to discover the composition with the deepest eutectic, which often produces good glass-forming ability.

Zusammenfassung

Das Abschrecken einer tiefschmelzenden eutektischen Zusammensetzung ($\text{Au}_{81.4}\text{Si}_{18.6}$) mit einer Kühlrate von $\sim 10^7$ K/s führte 1960 zur Entdeckung von metallischem Glas. Seither hat sich die Forschung im Bereich der metallischen Gläser auf ternäre, quaternäre oder komplexere Systeme ausgedehnt, mit dem primären Ziel, die Glasbildungseigenschaft von Metallen zu verbessern. Die Entwicklungsarbeit beruhte dabei hauptsächlich auf empirischen Gesetzgebungen der Glasbildung, sowie auf systematischem, aber letztendlich auch sehr zeitintensivem Ausprobieren. In dieser Arbeit wird die Möglichkeit der Anwendung von ultrahohen Beschleunigungen für die direkte und effiziente Ermittlung von eutektischen Zusammensetzungen in Mehrkomponentensystemen erforscht. Eutektischen Zusammensetzungen werden aufgrund ihres günstigen Verhältnisses zwischen Glasübergangs- und Liquidustemperatur gute glasbildende Eigenschaften zugeschrieben.

Um Proben für die Verarbeitung unter ultrahohen Beschleunigungen zu produzieren und die Herstellungsmöglichkeiten von Legierungen im Labor zu verbessern, wurden eine Vielzahl von Legierungs- sowie Abschreckeinrichtungen konstruiert. Diese beinhalten (1) eine Fallröhre für die Herstellung von Kugeln aus metallischem Glas; (2) ein kolbengetriebenes Druckgußsystem für komplexe oder dünne Proben; (3) ein Silberboot für die Verarbeitung von Mg-Legierungen; (4) ein elektromagnetisches Schwebeschmelzsystem mit Gußoption für kokillenlose Fertigung; (5) eine Schmelzspinnapparatur für die Herstellung von Drähten aus metallischem Glas. Die Entwicklung und Konstruktion sowie spezifische Anwendungsmöglichkeiten der Einrichtungen werden im ersten Teil der Arbeit beschrieben.

Verschiedene mit den oben beschriebenen Geräten hergestellte Legierungen werden daraufhin unter sehr hohen Beschleunigungen ($60'000 g$) aus der Flüssigphase langsam abgekühlt, wobei die Proben dazu zur Vermeidung von Oxidation in einen Tiegel eingepaßt werden, welcher sich während dem Prozeß in einer geschlossenen Kapsel befindet. Die Auswirkungen dieser hohen Beschleunigung werden in binären, ternären und mehrkomponentigen Legierungen untersucht. Es wird gezeigt, daß die auf atomarer Ebene wirkende gravitationsbedingte Separation mehr Phasen erzeugen kann als von der Gibbs'schen Phasenregel unter normaler Schwerkraft vorhergesagt wird. Dies beruht auf der starken Veränderung der chemischen Potentiale der

verschiedenen Phasen unter hoher Beschleunigung. Ein thermodynamisches Modell für die Vorhersage der sich entwickelnden Phasenvolumina in binären Legierungen wird vorgestellt und anhand der historisch bedeutsamen eutektischen Zusammensetzung von binärem Au–Si experimentell bestätigt. Aufgrund der Separation auf atomarer Ebene erscheinen beide Primärphasen sowie die eutektische Phase *gleichzeitig* in einer Probe. Dies bedeutet, daß das Gleichgewichtsphasendiagramm bei 60'000 g über einen Bereich von Zusammensetzungen ausgedehnt wird.

Des Weiteren wird das Zentrifugieren des ternären Au–Si–Ge-Eutektikums ($\text{Au}_{79.4}\text{Si}_{14.1}\text{Ge}_{6.5}$) gezeigt. Wiederum ruft diese Verarbeitung mehr Phasen hervor, als von der Gibbs'schen Phasenregel vorhergesagt wird. Interessanterweise verschiebt die Zentrifugierung das ternäre Eutektikum ($T_1=362^\circ\text{C}$) hin zur globalen eutektischen Zusammensetzung, die dem binären Au–Ge-Eutektikum ($T_1=361^\circ\text{C}$) entspricht.

Ferner beschreibt diese Arbeit das Zentrifugieren zweier La- sowie einer Mg-Legierung mit mehr als 4 Komponenten. Im Falle der nicht-eutektischen La-Legierungen wird gezeigt, daß das Abkühlen zu einer räumlichen Abgrenzung der eutektischen Zusammensetzungen führt, wobei diese Eutektika gute Glasbildungseigenschaften aufweisen. Die ermittelte ternäre Zusammensetzung $\text{La}_{64}\text{Al}_{13}\text{Cu}_{23}$ konnte mit 3 Millimetern Durchmesser glasartig hergestellt werden, was vergleichbar mit Literaturwerten ist. Die quaternäre Zusammensetzung, $\text{La}_{65}\text{Al}_{13}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12}$, wurde sogar mit einem Durchmesser von 10 mm amorph hergestellt und weist damit die beste Glasbildungseigenschaft dieses Systems auf. In Bezug auf die Mg-Legierung wird gezeigt, daß, ausgehend von einer entworfenen Mg–Zn–Ca–Al–Si-Legierung, gewisse Elemente von der Schmelze ausgeschlossen werden können (in diesem Fall Si und Ca), welche die Liquidustemperatur nicht verringern. Im zuletzt erstarrenden Probenbereich (bestehend aus Mg, Zn und Al) entwickeln sich drei verschiedene glasbildende Zusammensetzungen, die sich schrittweise zu dem mit Pandat berechneten Eutektikum hin bewegen. Diese Ergebnisse zeigen, daß es anstelle von aufwändiger traditioneller Legierungsentwicklung ausreicht, eine zentrifugierte Probe zu analysieren, um das tiefstschmelzende Eutektikum zu finden, welches oftmals eine gute Glasbildungseigenschaft aufweist.