

Halbzeugherstellung massivglasbildender metallischer Legierungen

Jochen Heinrich

materials valley

Workshop Metallische Massivgläser
Hanau, den 28. April 2011

1. Halbzeuge – wozu?



Kristalline glasbildende Halbzeuge für den Druckguss

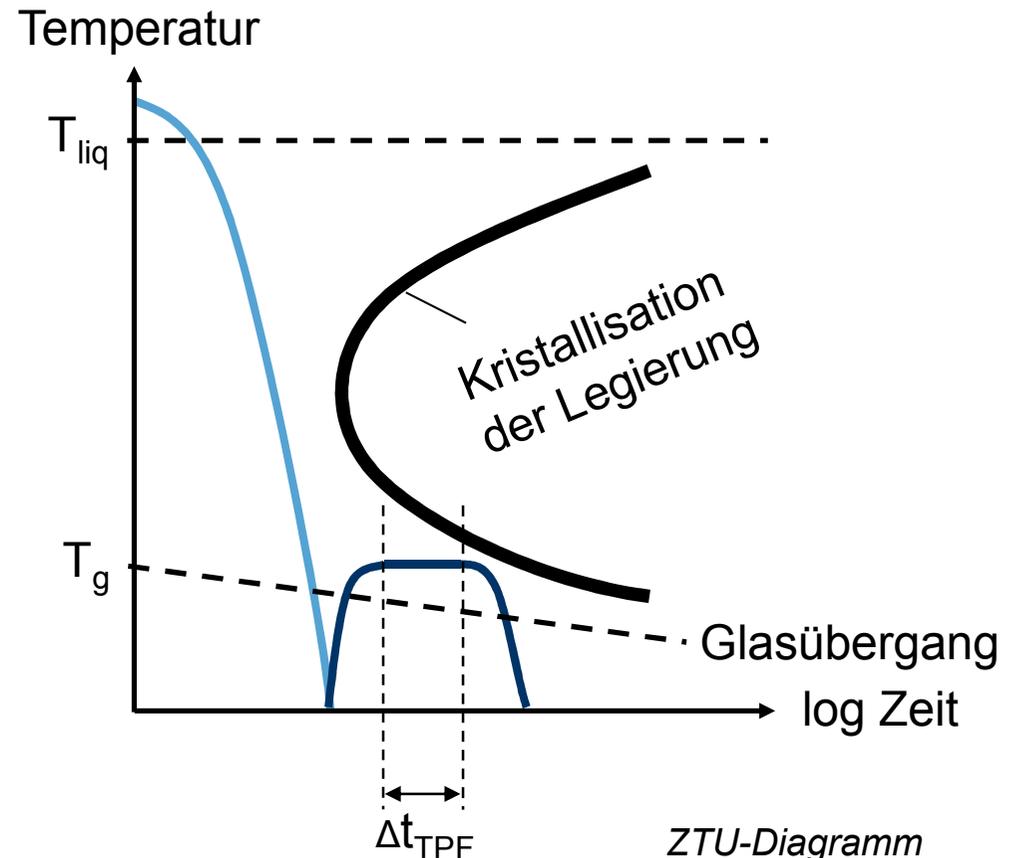
Amorphe Halbzeuge für das thermoplastische Formen

BASF Kunststoff-Granulat Neopor®

Mögliche Prozesse zur Formgebung:

- a) **Kristallines Halbzeug**
erschmelzen und
abschrecken
z.B. **Druckguss**

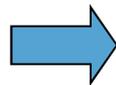
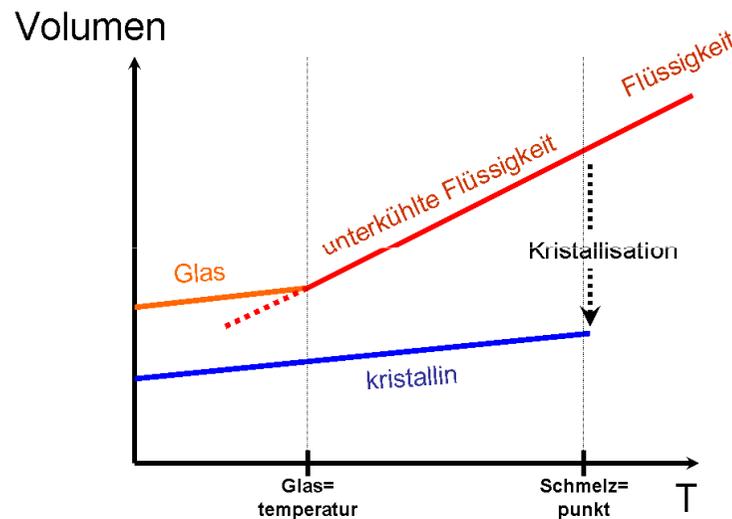
- b) Durch Aufheizen von
amorphem Halbzeug
in Temperaturfenster der
unterkühlten Schmelze
($T_g < T < T_x$), sog.
**„Thermoplastisches
Formen - TPF“**



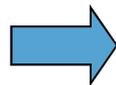
Besonderheiten bei der Formgebung

Amorphe Struktur ermöglicht

- Verarbeitbarkeit ähnlich der Thermoplaste, keine Schwindung beim Erstarren



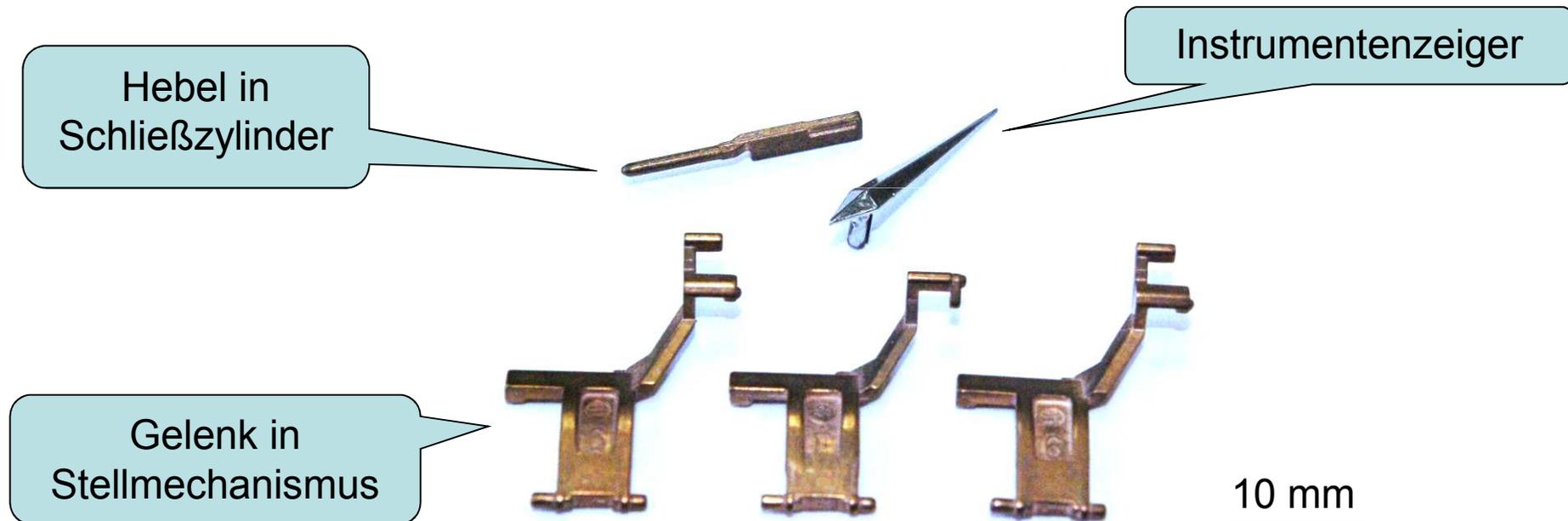
Endformnahe Formgebung mit Dauerformen



Prädestiniert für komplexe Serienteile

Druckguss als Alternative zum Feinguss

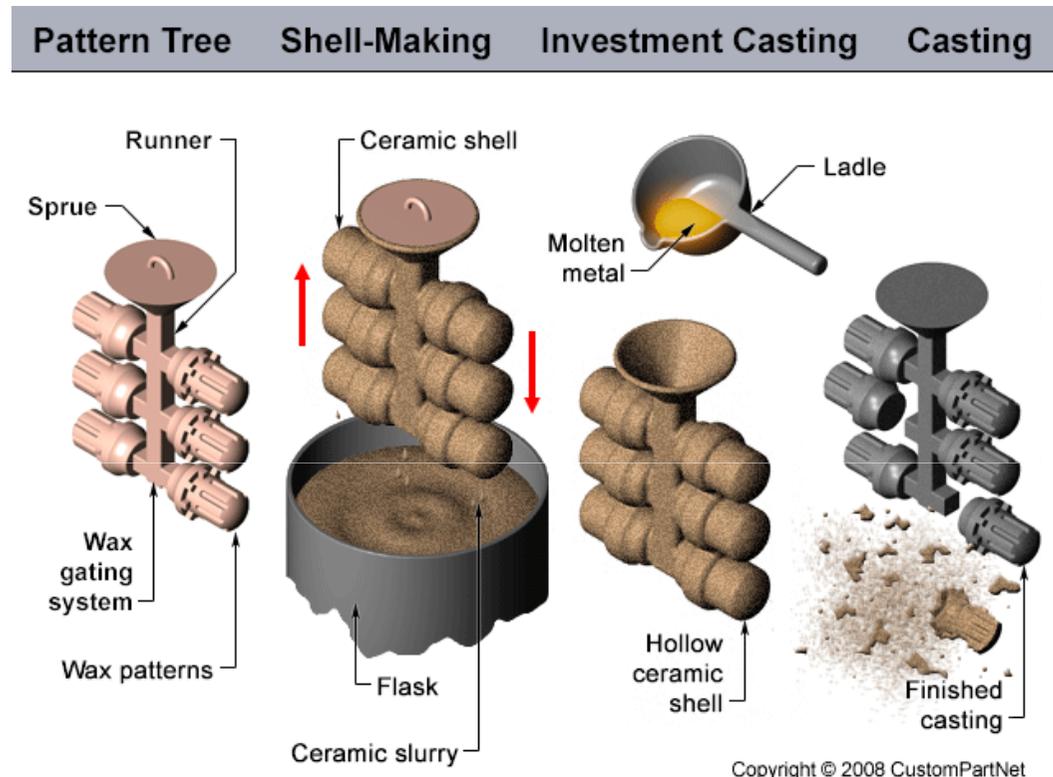
- Günstigere und hochwertigere Feingussalternative
Beispiele komplexer und/oder hochbelasteter Anwendungen:



Feingussteile Nonnenmacher GmbH & Co. KG

Nachteile des Feinguss:

- Mehrstufiger Prozess:
 1. Kunststoffbaum
 2. Einbetten in Keramik
 3. Ausbrennen
 4. Gießen
 5. Trennen



- Max. Festigkeit von ca. 1,3 GPa für Cu-Be-Legierung (nicht recyclingfähig) gegenüber z.B. ca. 2 GPa für Zr-basierte Be-freie Legierungen

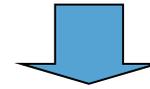
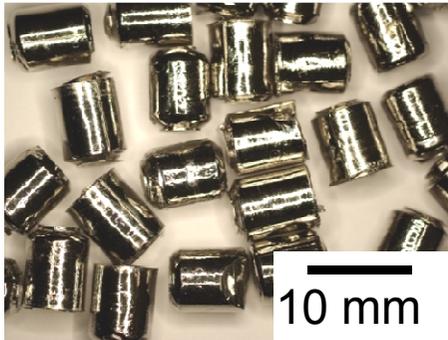
Druckguss bei Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG:



Merkmale:

- Vakuumkammer ($p_{\min} \approx 10^{-3}$ mbar) mit Inertgasanschluss
- Halbzeugmagazin
- Injektion über Pneumatikzylinder
- Geteilte metallische Dauerform mit Auswerferpaket

Nonnenmacher GmbH & Co. KG / Universität des Saarlandes



Bedarf:

**Hochskalierung Verfügbarkeit
kristalliner & amorpher Halbzeuge
glasbildender Legierungen**



**Hochskalierung & Automatisierung
Verarbeitungsanlagen
zur Serienproduktion**

Druckgussanlagen

**Stanz-, Präge- und
Tiefziehmaschinen**

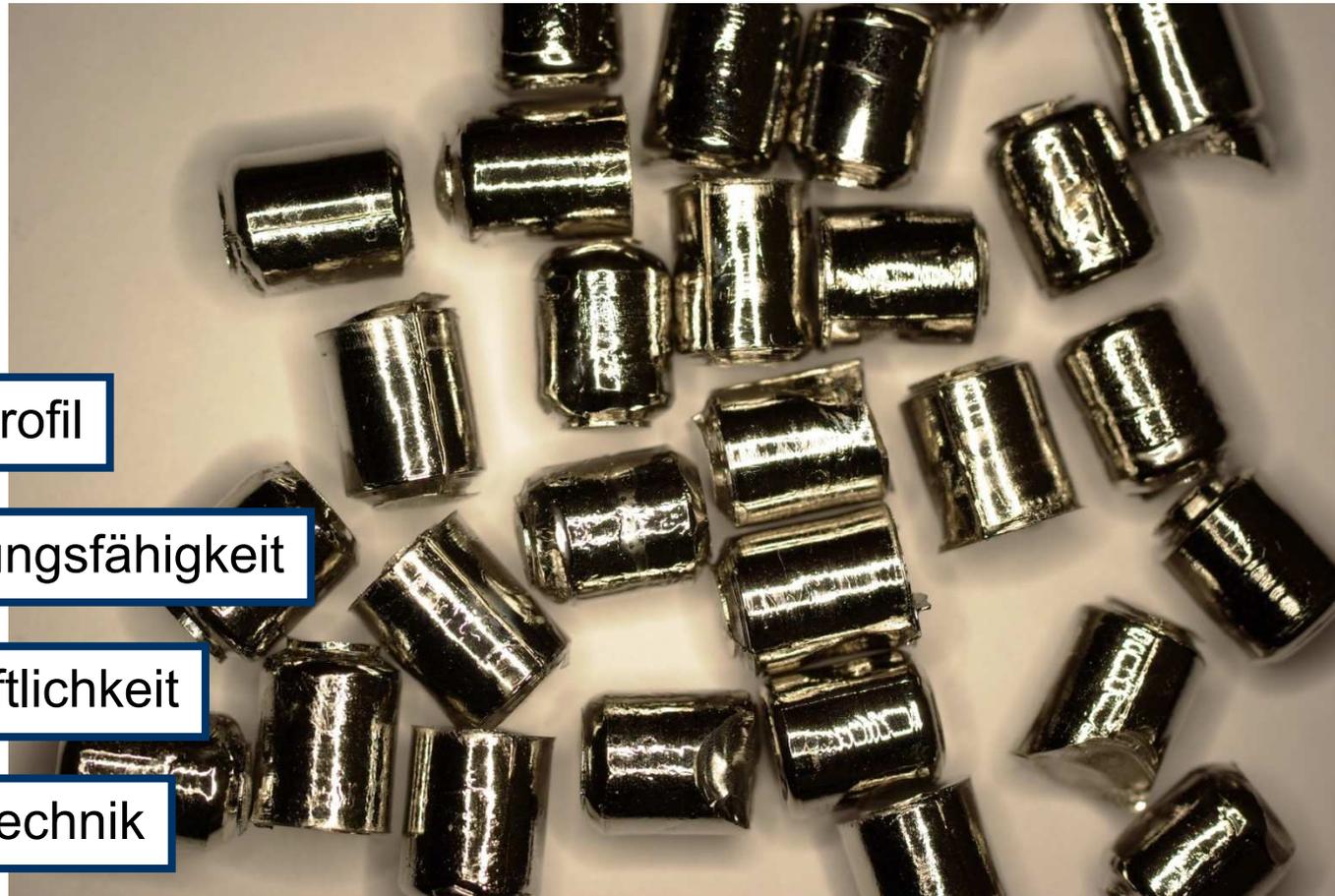
2. Wichtige Aspekte bei der Halbzeugherstellung

Materialprofil

Glasbildungsfähigkeit

Wirtschaftlichkeit

Anlagentechnik



AMZ4, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe Uds

Legierungen Metallischer Massivgläser

Legierungsbeispiele (Angaben in at%):

- Zirkonium-Basis: $Zr_{58,5}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}Nb_{2,8}$ (Vitreloy 106a)
- Eisen-Basis: $Fe_{41}Mo_{14}Co_7Cr_{15}Y_2B_6C_{15}$ (sehr harter Werkstoff)
- Gold-Basis: $Au_{49}Cu_{26,9}Si_{16,3}Ag_{5,5}Pd_{2,3}$ (amorphes 18 kt. Weißgold)

Massivglasbildende Legierungen zeigen

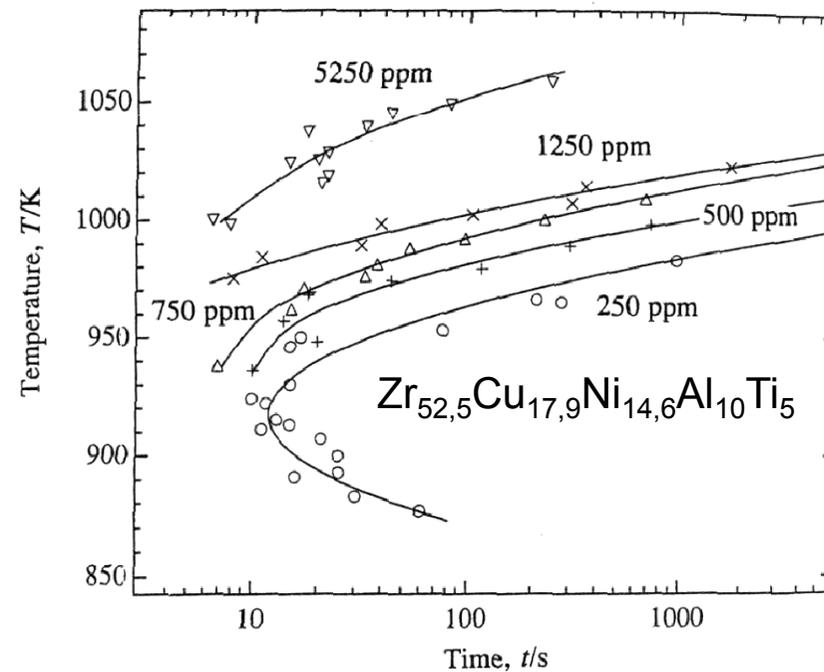
kritische Abkühlraten: $\leq 10 \text{ K/s}$

\approx

kritischen Dicken: ca. 1 - 10 mm

Herausforderungen bei der Verwendung allgemein

- Hohe Reinheit bei Material und Verarbeitungsprozessen erforderlich
- Relativ hohe Kosten der MMG-Legierungen
- Verfügbarkeit geeigneter Verfahrenstechnik



X.H. Lin et al, JIM 38, 473 (1997)

Herausforderungen bei der Materialentwicklung

- Ausreichende Glasbildungsfähigkeit
z.B. auf Zr-Basis ohne Beryllium $R_c \approx 10 \text{ K/s}$



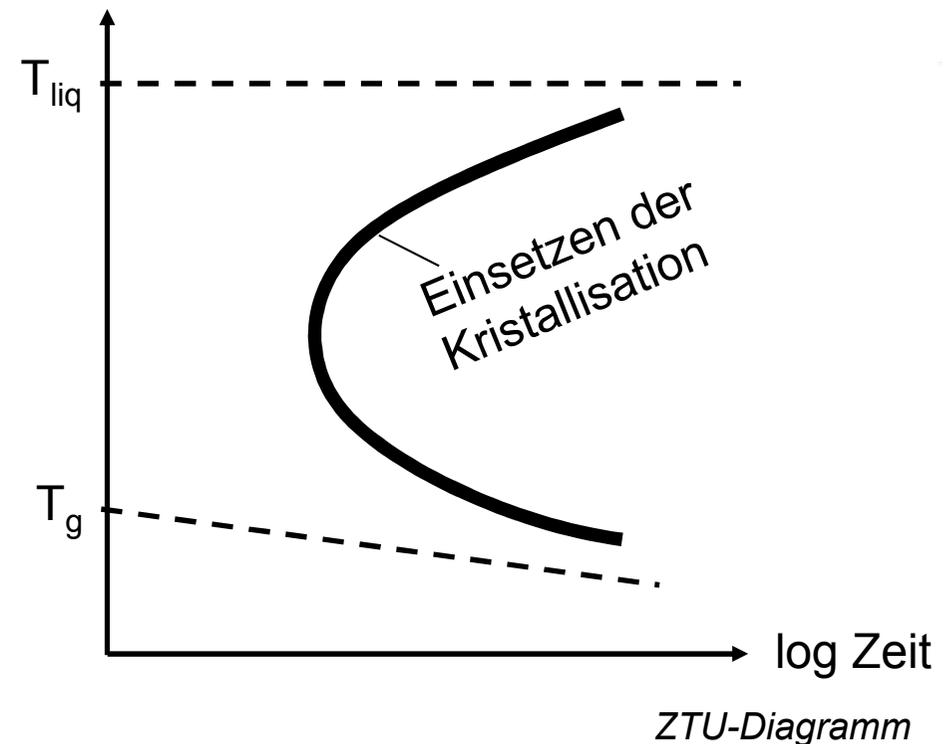
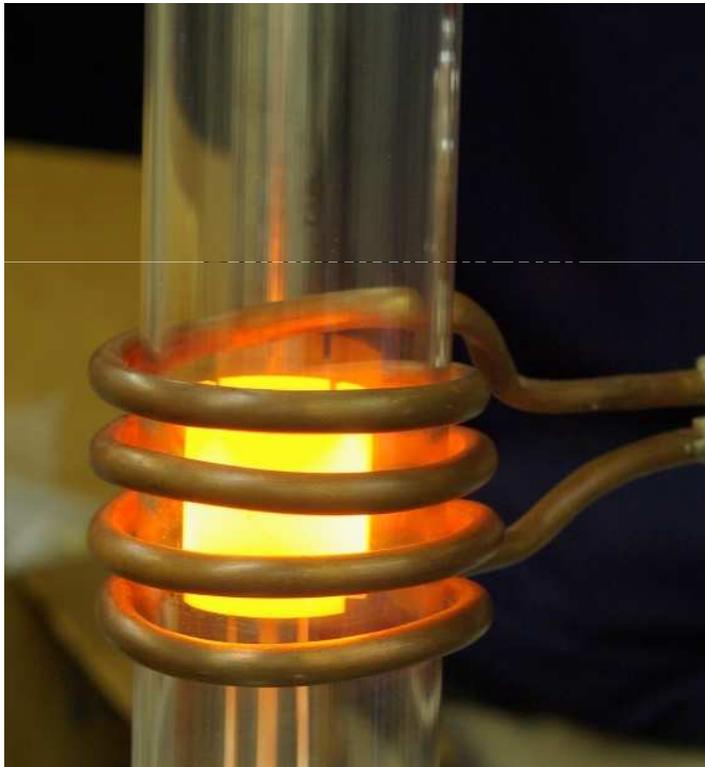
Maximal tolerierter Sauerstoffgehalt
bei Berücksichtigung von Additiven

- Vermeidung von kristallisationsfördernden Elementen / Verbindungen
- Verwendung von Vorlegierungen bei hochschmelzenden Elementen (z.B. Nb-Leg.)

Untersuchung der Glasbildungsfähigkeit

Unterkühlungsexperimente mittels differentieller thermischer Analyse:

- Konstante Kühlraten mit bis zu -12 K/sec ($1000 - 500 \text{ °C}$)

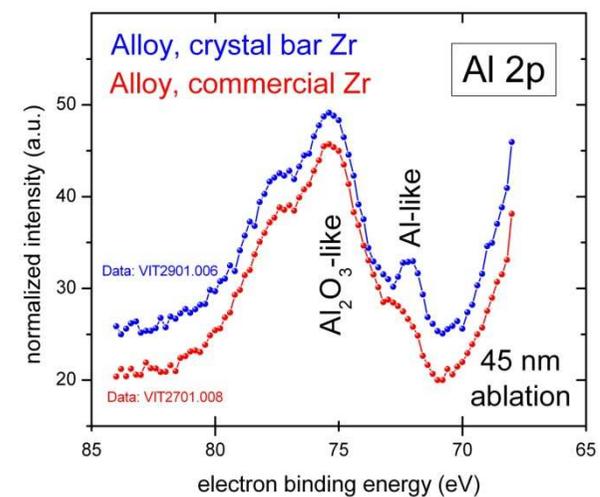
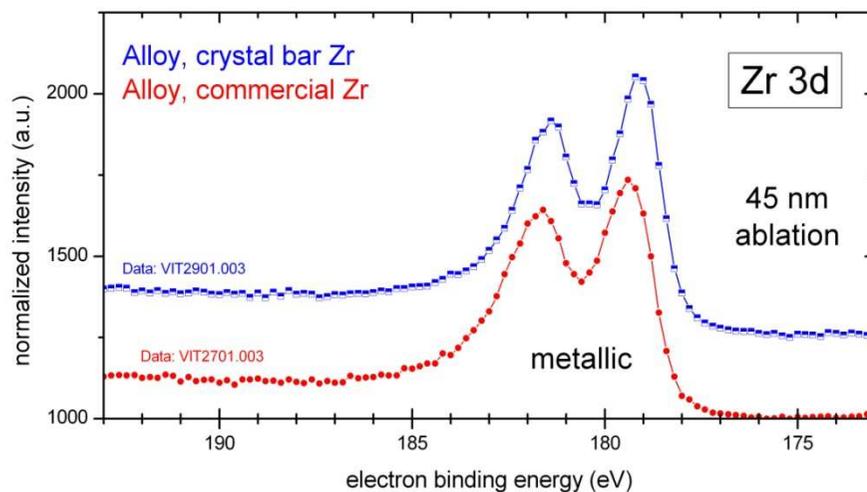


Beispiel vorteilhafter Materialmodifikationen:

- Handelsübliches Zirkonium, d.h. erhöhter Sauerstoffgehalt bis 1%
 - + Kostensenkung um Faktor 20 bei guter Verfügbarkeit
 - Sauerstoff fördert Kristallisation

XPS + DTA

Aluminium kann Sauerstofftoleranz erhöhen



J. Heinrich et al, ISMANAM 2010

Vorteilhafte Materialmodifikationen:

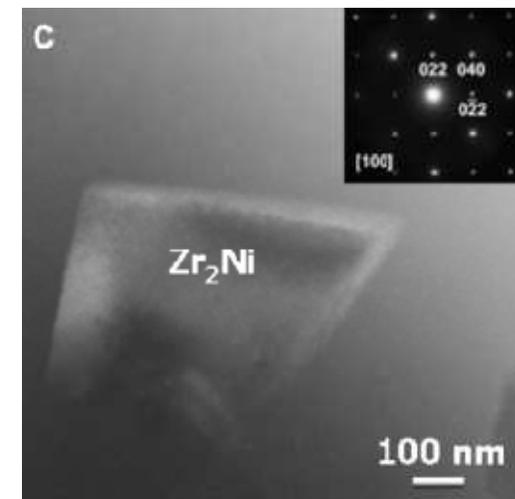
Eliminierung des sauerstoffstabilisierten Kristallisationsförderer NiZr_2

- Vgl. Eckert et al: „Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}$ metallic glass“ Acta Mat 46 (1998):

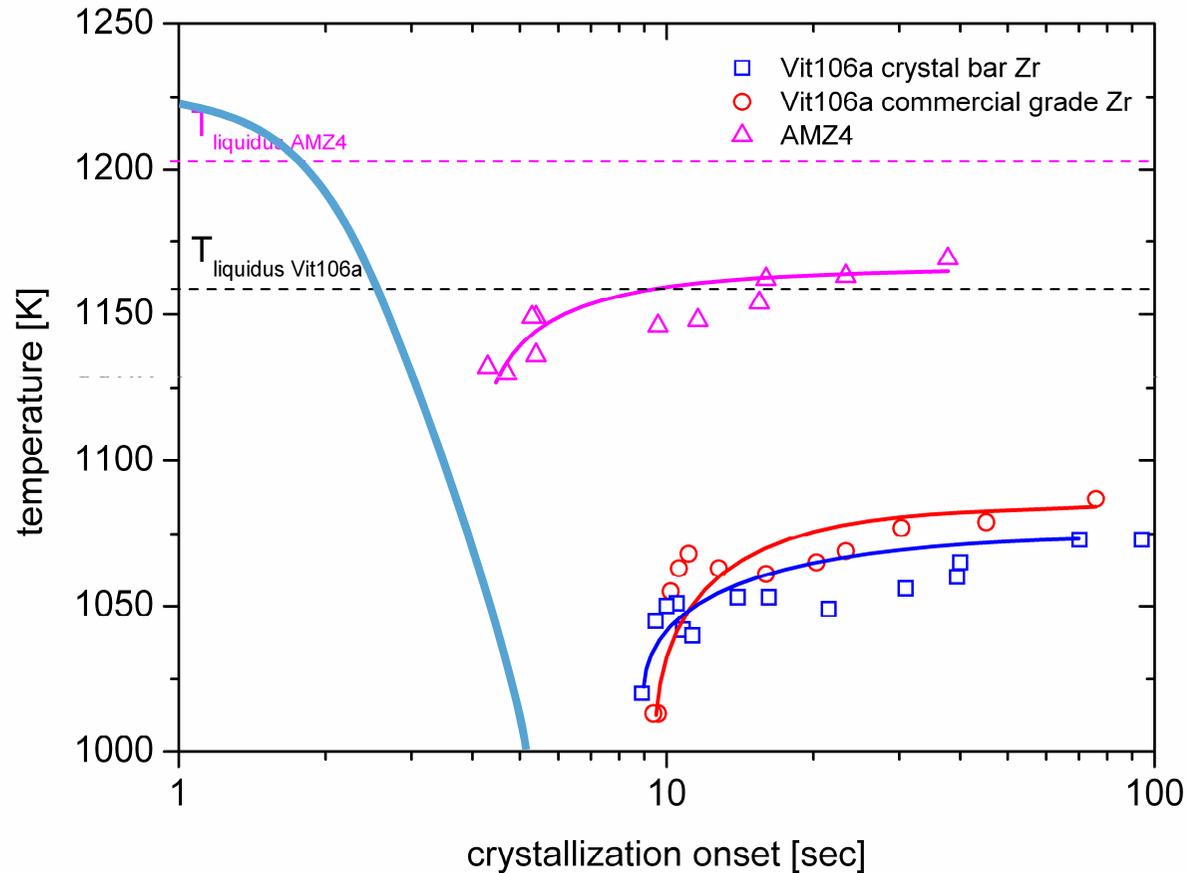
„Crystallization due to an oxygen-triggered formation of the metastable f.c.c. NiZr_2 -type phase“

- Vgl. Inoue et al: „Unusual solidification behavior of Zr-Cu-Ni-Al bulk glassy alloy made from low purity Zr“ Intermetallics 18, 1531 (2010)

→ Substitution von Ni durch Cu
(ähnliche Kollektivbewegung)



ZTU-Diagramme ausgewählter Legierungen



Im Vergleich zu Vit106a zeigt AMZ4 frühere Kristallisation



$R_c \approx 25 \text{ K/sec}$
bzw.
 $t_c \approx 20 \text{ sec}$

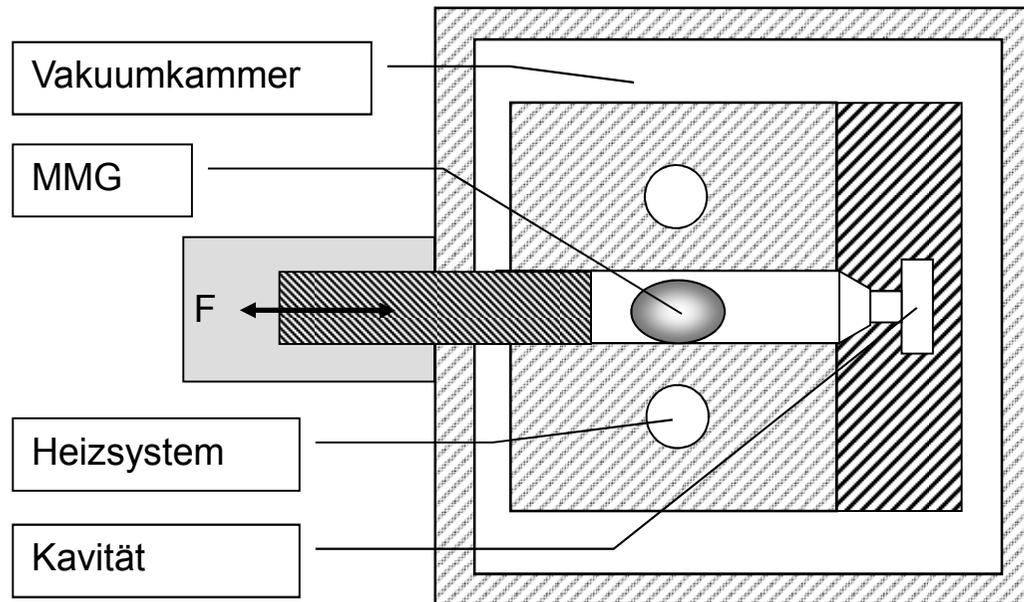
Modifikation etablierter Verarbeitungsmethoden

Schutzatmosphäre für
Schmelzen



Schmelzkammern ohne
Oxidkeramiken

Werkzeuge in
Schutzatmosphäre

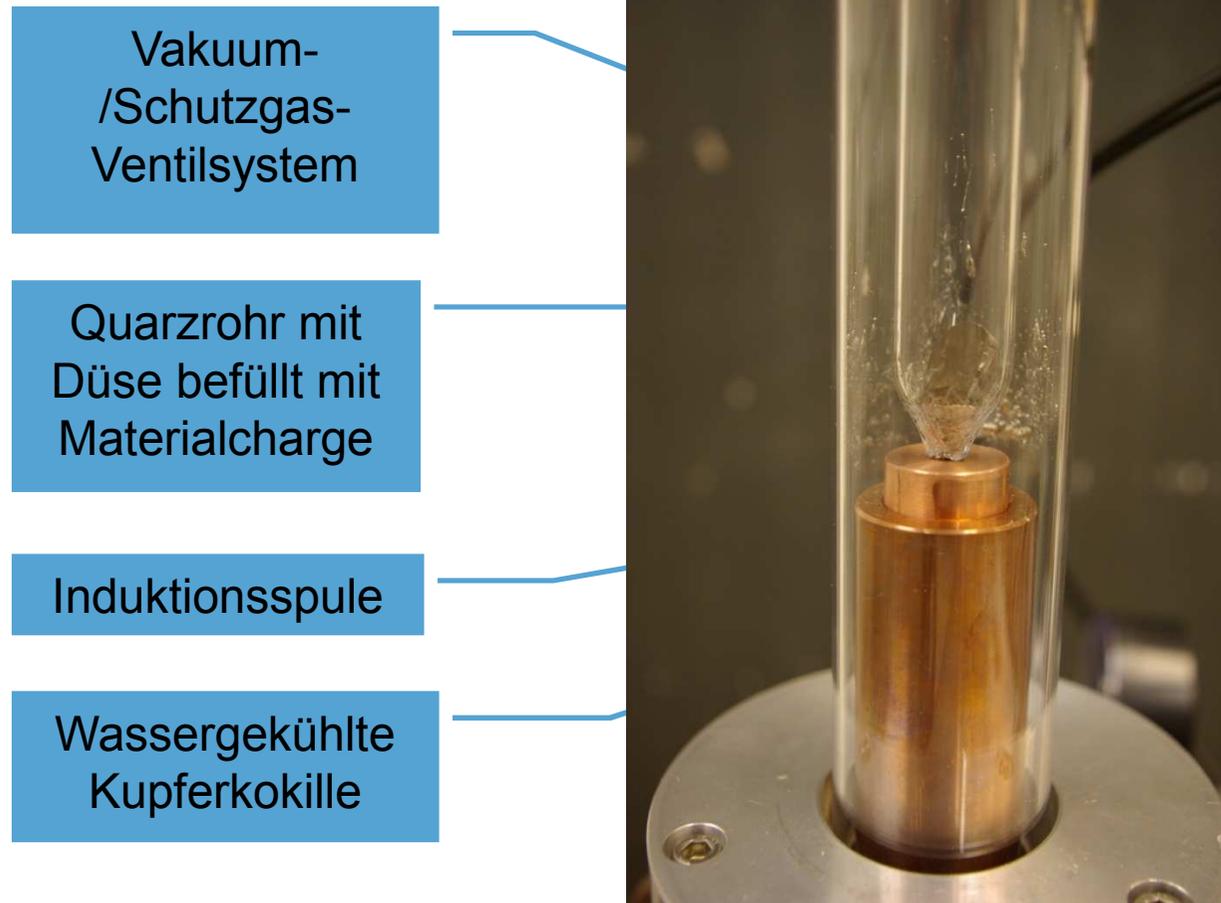


Gewährleistung krit.
Abkühlraten

metallische
Dauerformen

Dimensionierung für
kleine Bauteile

Halbzeugherstellung im Labormaßstab:



Darstellung und Verarbeitung größerer Mengen

Vorbereitung: Einwaage von 30 - 300 g Chargen

Einfache Darstellung in Halbzeugform mittels Kippguss in nur 1 Anlage:

1. Induktives Legieren
2. Homogenisieren
3. Portionieren
4. Hochskalierbar



Indutherm Erwärmungsanlagen GmbH

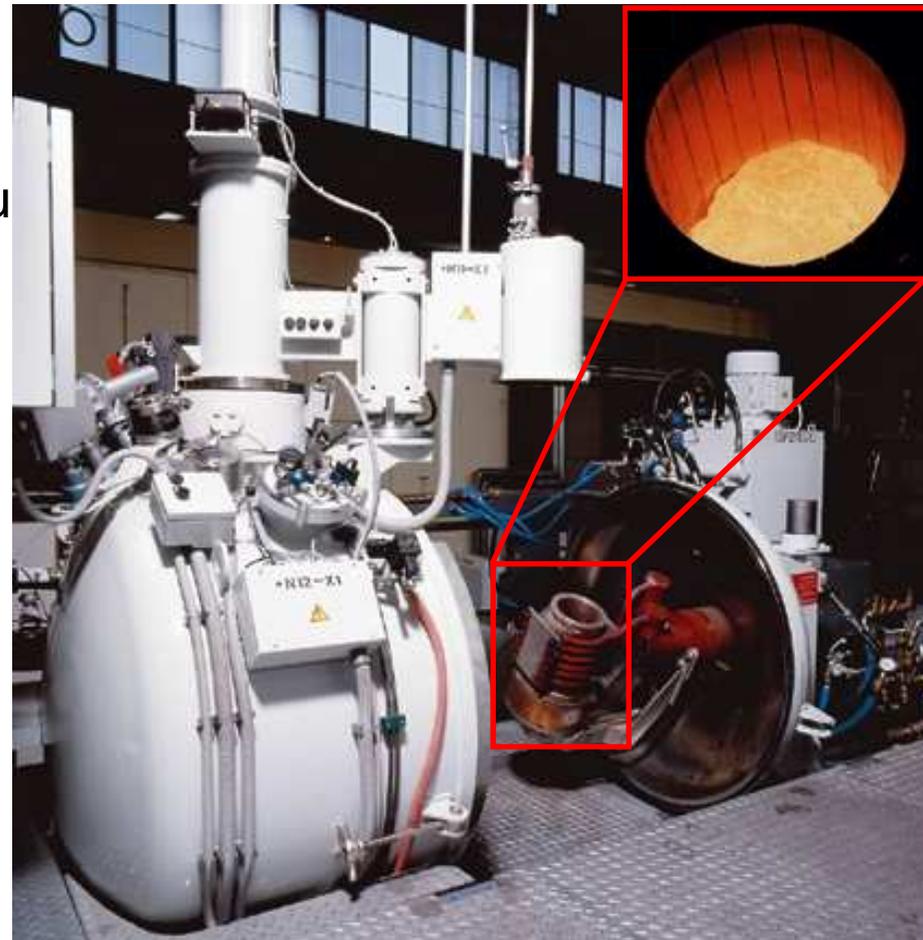
Darstellung und Verarbeitung größerer Mengen

Vorbereitung: Einwaage von 30

Einfache Darstellung in Halbzeu

1. Induktives Legieren
2. Homogenisieren
3. Portionieren
4. Hochskalierbar

ALD Leicomelt® Kalttiegelanlage



Halbzeugformen

- Individuell, z.B. Stäbe, Platten, Pellets





Zusammenfassung / Stand der Technik:

- + Materialklasse mit besonderen Eigenschaften:
hohe Festigkeit (2 GPa) & elast. Dehnung (2 %)
- + Formbar wie Thermoplaste in Endform in einem Schritt
- + Ökonomische Produktkosten bei kleinen komplexen bzw. dünnwandigen flächigen Teilen
- o Verarbeitung in gereinigten Atmosphären

➔ **Alternative zum Feinguss: Hochfeste komplexe Serienteile mittels Druckguss**

Steinbeis-Transferzentrum für Amorphe Metalle

Dienstleistungsangebot:

- Halbzeugherstellung
- Legierungsentwicklung
- Thermophysikalische Charakterisierung
- Entwicklung spezieller Formgebungsverfahren zur Verarbeitung Metallischer Massivgläser
- Beratung zu Materialeigenschaften und Technologie Metallischer Massivgläser

Kontakt: Steinbeis-Transferzentrum für Amorphe Metalle
Prof. Dr. Ralf Busch / Dipl.-Ing. Jochen Heinrich
Campus C6.3
66123 Saarbrücken
SU1497@stw.de



Danksagung

materials valley Dr. Wulf Brämer

Finanzielle Unterstützung:



Kontakt: lmw@mx.uni-saarland.de oder <http://www.uni-saarland.de/fak8/lmw/>

Halbzeugformen

- Individuell, z.B. Stäbe, Platten, Pellets

