

Massivglasbildende metallische Legierungen als Konstruktionswerkstoff

–

Materialoptimierung und Technologieentwicklung zur Herstellung und Verarbeitung

Dissertation
zur Erlangung des Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jochen Heinrich

Saarbrücken
2012



Tag des Kolloquiums: 30.11.2012

Dekan der Fakultät: Univ.-Prof. Dr. Volkhard Helms

Prüfungsausschuss:
Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich
Prof. Dr. Jan Schroers

Akademischer Mitarbeiter: Dr.-Ing. Joachim Schmitt
Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Kurzfassung

Die Materialklasse der Metallischen Massivgläser (MMG) sind amorphe metallische Werkstoffe, die in den Dimensionen $\geq 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ hergestellt werden können. Das Alleinstellungsmerkmal der MMG ist eine außergewöhnliche Kombination mechanischer Eigenschaften. Die zugleich hohe Festigkeit und Elastizität wird von keinem anderen Werkstoff dermaßen erreicht. In Verbindung mit den endformnahen Verarbeitungsmöglichkeiten, bekannt aus der Prozesstechnik der Thermoplaste, können MMG als Konstruktionswerkstoff besondere Anforderungen erfüllen. Die Eigenschaften der MMG lassen sich optimal in komplexen Bauteilen in Dimensionen mehrerer Millimeter mit hohen Ansprüchen an die mechanische Belastbarkeit und/oder Elastizität nutzen. Stand der Technik für die Herstellung ähnlicher Bauteile ist bisher der Feinguss von Metallen. Der Druckguss massivglasbildender metallischer Schmelzen ist im Vergleich zum Feinguss prinzipiell mit weniger Aufwand verbunden und führt zu höherwertigen Gussteilen. Den Einsatz der MMG als Konstruktionswerkstoff erschweren jedoch bislang die hohen Materialkosten, die Verfügbarkeit günstiger MMG-Legierungen mit ausreichender Glasbildungsfähigkeit und der Mangel an geeigneten Verarbeitungsanlagen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die notwendigen Forschungsarbeiten und Innovationen zur Herstellung optimierter Halbzeuge und zur Formgebung von MMG-Artikeln im Druckgussverfahren im Hinblick auf eine ökonomische Serienfertigung.

Abstract

The material class of bulk metallic glasses (BMG) are amorphous metallic materials which can be produced in dimensions of ≥ 1 mm x 1 mm x 1 mm. BMGs feature a unique combination of properties, being stronger than many metals and flexible as plastics at a time. Since they are also suitable for polymer-like net-shape processing, they are engineering materials of high potential. Particularly favorable for the use of BMGs are applications with complex geometries of several millimeters in size and with high demands on load capacity and/or elasticity. State of the art for production of case in point parts is the investment casting of metals. The herein presented die-casting of BMG forming alloys represents a superior alternative for investment casting in terms of material properties and processing efforts. However, BMG forming alloys are usually expensive, of limited availability and there is a lack of processing equipment. The following thesis shows necessary research work and innovations for the production of optimized feedstock and die-cast BMG parts with respect to economic mass production.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, meine Dankbarkeit gegenüber allen Wegbegleitern für die mir entgegengebrachte Unterstützung auszudrücken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Meinen Eltern Edeltrud und Willi Heinrich,
- meiner lieben Doro,
- meinem Doktorvater an der Universität des Saarlandes (UdS) Prof. Dr. Ralf Busch,
- Industriepartner und Mentor Bernd Nonnenmacher (Geschäftsführer der Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG),
- meinen Kolleg(inn)en am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe an der UdS: Hermann Altmeyer, Dr. Frank Aubertin, Benedikt Bochtler, Jörg Eiden, Zach Even-son, Dr. Isabella Gallino-Busch, William Hembree, Daniel Hohnerlein, Heike-Eva Krieger, Gabriele Krug, Andreas Matheis, Sergej Mozgovoy, Sigrid Neusius, Mathias Nicola, Dr. Anne Ochsenbein, Yifat Okashi, Sanja Stanojevic, Martina Stemmler, Moritz Stolpe, Dr. Prashant Wadhwa, Dr. Chris Way, Shuai Wei,
- Herrn Dr. Frank Müller (Institut für Experimentalphysik an der UdS)
- sowie der Förderung im Rahmen des Innovationsförderprogramm PRO INNO II des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie und dessen Projektträger „Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen des Otto von Guericke e. V.“ (AiF)

Vielen herzlichen Dank!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Metallische Massivgläser als neue Materialklasse der Konstruktionswerkstoffe	1
1.2	Ausgewählte Konstruktionswerkstoffe und Methoden der Herstellung . . .	3
1.2.1	Metalle und spezielle Gießverfahren	3
1.2.2	Polymere und Spritzguss	6
1.2.3	Silikatgläser und Glasblasen	8
1.3	Amorph erstarrende metallische Legierungen	10
2	Theoretische Grundlagen metallischer Gläser und experimentelle Methoden	13
2.1	Materialeigenschaften	13
2.1.1	Mikrostruktur	18
2.1.2	Thermodynamik	20
2.1.3	Kinetik	25
2.1.4	Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme	28
2.2	Experimentelle Methoden zur Materialcharakterisierung	28
2.2.1	Mikrostrukturelle Analyse	28
2.2.2	Thermophysikalische Analyse	31
2.3	Grundlagen der Verfahrenstechnik	35
2.3.1	Schmelzmetallurgische Verfahren der Formgebung	37
2.3.2	Thermoplastisches Formen	47
3	Materialoptimierung und Technologieentwicklung	50
3.1	Materialoptimierung	50
3.2	Anlagenbau zur Materialcharakterisierung	52
3.3	Verfahrenstechnische Methoden und Entwicklungen	56
3.3.1	Halbzeugherstellung glasbildender metallischer Legierungen	56
3.3.2	Neuentwicklung eines Kaltkammerdruckgussverfahrens	60
4	Ergebnisse der Materialoptimierung und Technologieentwicklung	65
4.1	Ergebnisse der Materialcharakterisierung und -optimierung	65
4.1.1	Mikrostruktur	66
4.1.2	Thermophysikalische Eigenschaften	70
4.1.3	Spektroskopische Untersuchung der Bindungszustände	79
4.2	Verfahrenstechnische Neuentwicklungen	87
4.2.1	Induktives Legieren und Halbzeugherstellung	87

4.2.2	Kaltkammerdruckguss	87
5	Diskussion der Methoden und der Ergebnisse	100
5.1	Materialeigenschaften und -optimierung	100
5.1.1	Mikrostruktur	100
5.1.2	Thermophysikalische Eigenschaften	105
5.2	Technologieentwicklung	108
5.2.1	Induktives Legieren und Halbzeugherstellung	108
5.2.2	Horizontaler Kaltkammer-Vakuum-Druckguss	109
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	112
6.1	Materialpotenzial	112
6.2	Technologische Innovationen	114
	Glossar	116
	Literaturverzeichnis	117
	Abbildungsverzeichnis	128
	Abdruckgenehmigungen	138
	Tabellenverzeichnis	139

1 Einleitung

1.1 Metallische Massivgläser als neue Materialklasse der Konstruktionswerkstoffe

Die Materialklasse der massivglasbildenden metallischen Legierungen wurde in den frühen 70er Jahren des 20. Jahrhunderts bei Experimenten von H.S. Chen mit Legierungen auf Pd-Basis in den Bell Laboratories, USA [1] bekannt. Ca. 15 Jahre später folgten durch A. Inoue an der Tohoku University, Japan, die ersten edelmetallfreien massivglasbildenden Legierungen auf Basis von La oder Mg [2, 3] und wenig später durch A. Peker und W.L. Johnson am California Institute of Technology (Caltech), USA, die VitreloyTM-Familie Zr-basierter Legierungen [4]. Im Gegensatz zu den bereits 1960 ebenfalls am Caltech entdeckten metallischen Gläsern in Form von 10 μm dünnen Bändern aus einer binären Au-Si-Legierung [5, 6] lassen sich Metallische Massivgläser (MMG) bzw. „Bulk Metallic Glasses“ (BMG) vollständig amorph in den Dimensionen $\geq 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ herstellen und sind dadurch als Konstruktionswerkstoff einsetzbar. Veröffentlichungen der wachsenden Gemeinschaft von Wissenschaftlern auf dem Gebiet der MMG erregen spätestens seit der Vorstellung der ersten amorphen Bauteile durch die Caltech-Ausgründung Liquidmetal Technologies Inc., USA, Anfang des 21. Jahrhunderts Aufmerksamkeit in den Konstruktionsabteilungen der herstellenden Industrie.

MMG vereinen Vorteile von Metallen und Kunststoffen und eröffnen die Möglichkeit, komplexe Bauteile mit hohen Festigkeiten gegenüber den Standardverfahren (siehe Abschnitt 1.2.1) günstiger herstellen zu können. Das Alleinstellungsmerkmal der MMG sind Festigkeiten $\geq 2 \text{ GPa}$ in Kombination mit einer elastischen Dehnung von maximal 2 % und der daraus resultierenden Fähigkeit, elastische Energie zu speichern (siehe Abb. 1.1). Im Vergleich zu Stählen bzw. Polymeren mit einer Festigkeit σ von ca. 1 GPa bzw. 0,25 GPa und maximal möglichen Dehnungen ϵ von ca. 0,5 % bzw. 2 % können MMG eine bis zu 8-fache elastische Energie U gemäß

$$U = \frac{1}{2} \sigma \epsilon \quad (1.1)$$

speichern. Zudem besitzen MMG eine von Kunststoffen und Silikatgläsern bekannte Formbarkeit in Endform ohne Erstarrungsschwindung (siehe Abschnitte 1.2.2 und 1.2.3). Dadurch eignen sich MMG prinzipiell zur Herstellung von Bauteilen in Serienfertigungsverfahren wie dem Spritzguss ohne dass diese noch weitere Bearbeitungsschritte im Anschluss an die Formgebung erfordern.

Allerdings erschweren den Einsatz der MMG als Konstruktionswerkstoff bislang noch die hohen Materialkosten, die eingeschränkte Verfügbarkeit der MMG-Legierungen und

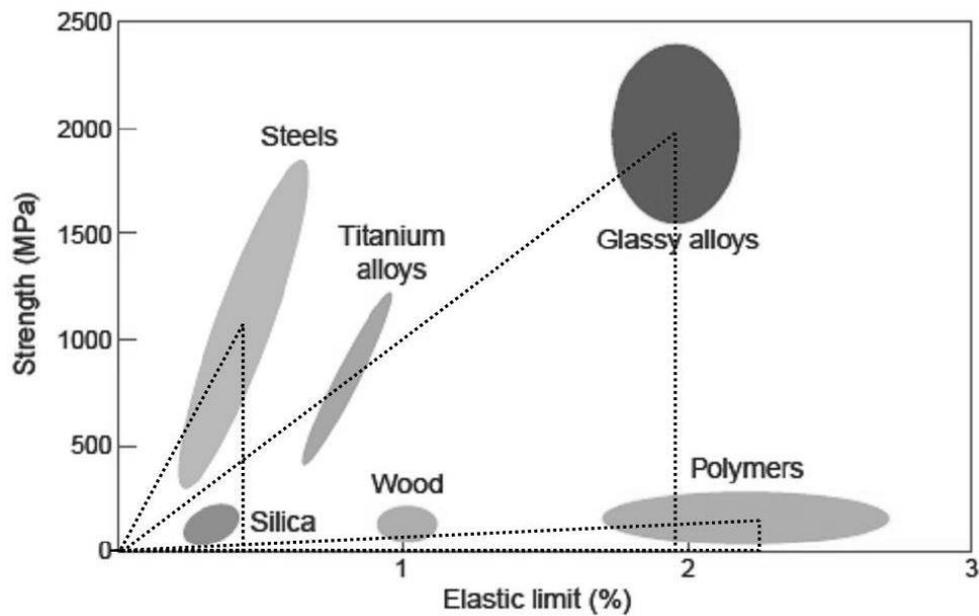


Abbildung 1.1: Übersicht der Festigkeiten und maximal möglicher elastischer Dehnungen verschiedener Materialklassen. Die angedeuteten Flächen sind ein Maß der elastisch speicherbaren Energie des jeweiligen Materials; Amorphe Metalle können gegenüber Stählen bzw. Polymeren eine bis zu 8-fache elastische Energie speichern. [7]

der Mangel an geeigneten Verarbeitungsanlagen. Die vorliegende Arbeit beschreibt die notwendigen Innovationen zur Herstellung wirtschaftlicher Halbzeuge und zur Formgebung von MMG-Bauteilen im Hinblick auf eine Serienfertigung.

1.2 Ausgewählte Konstruktionswerkstoffe und Methoden der Herstellung

1.2.1 Metalle und spezielle Gießverfahren

Metalle und deren Legierungen sind Funktions- und Konstruktionswerkstoffe mit vielfältigen Eigenschaften. Abb. 1.2 zeigt einen Überblick der Festigkeiten und Dichten wichtiger Materialklassen [8]. Das Diagramm verdeutlicht, dass Metalle und deren Legierungen im Vergleich zu anderen Materialien die höchsten Zugfestigkeiten und Dichten aufweisen. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und zahlreichen Urform-, Umform- und Fügungsmöglichkeiten wie Gießen, Pressen und Schweißen finden sie hauptsächlich Anwendung in mechanisch hoch beanspruchten Konstruktionen.

Feinguss

Der Feinguss ist eines der ältesten Verfahren, das bereits vor über 2000 Jahren zur schmelzmetallurgischen Formgebung von Metallen wie Cu, Cu-Zn und Fe genutzt wurde. In der heutigen Zeit ist der Feinguss Stand der Technik zur Herstellung größerer Stückzahlen von metallischen Bauteilen mit komplexer Geometrie. Feingussteile mit Gewichten von 1 - 1000 g kommen beispielsweise in der Automobilindustrie, Medizin, Schließtechnik und Schmuckbranche zum Einsatz. Abb. 1.3 zeigt Anwendungsbeispiele aus der Mikromechanik.

Die schematische Darstellung des Feingussverfahrens in Abb. 1.4 veranschaulicht die notwendigen Schritte zur Herstellung eines Feingussteils. Zu Beginn des Prozesses bedarf es zunächst der Anfertigung eines Modells in Endform. Dieses kann spanend oder per Rapid Prototyping mittels Spezialdrucker aus Wachs oder Polymer hergestellt werden. Zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit wird oft aus mehreren Modellen ein Modellbaum mit einem Netz aus Angusskanälen erstellt. Nächster Schritt ist das Einbetten der Modelle in eine Gießkuvette mit Hilfe einer gebundenen Keramikmasse. Durch Erhitzen verfestigt sich die Keramikmasse und das Wachs wird ausgeschmolzen bzw. der Kunststoff wird ausgebrannt. Die Modellformen gehen dabei verloren und zurück bleibt ein Netz an Kavitäten mit der Negativform der gewünschten Gussteile. Über die Angusskanäle erfolgt das Füllen der Hohlräume mit einer Metallschmelze, der eigentliche Gießprozess. Nach Erstarrung muss der Gussbaum wieder freigelegt und in die Einzelteile zerlegt werden. Nach dem Feingussprozess kann noch eine thermische Behandlung zur Anpassung der Werkstoffeigenschaften erfolgen. Aushärtbare Legierungen wie Cu-Be oder Fe-Co erreichen dadurch Festigkeiten von 1,3 GPa bzw. 1,5 GPa.

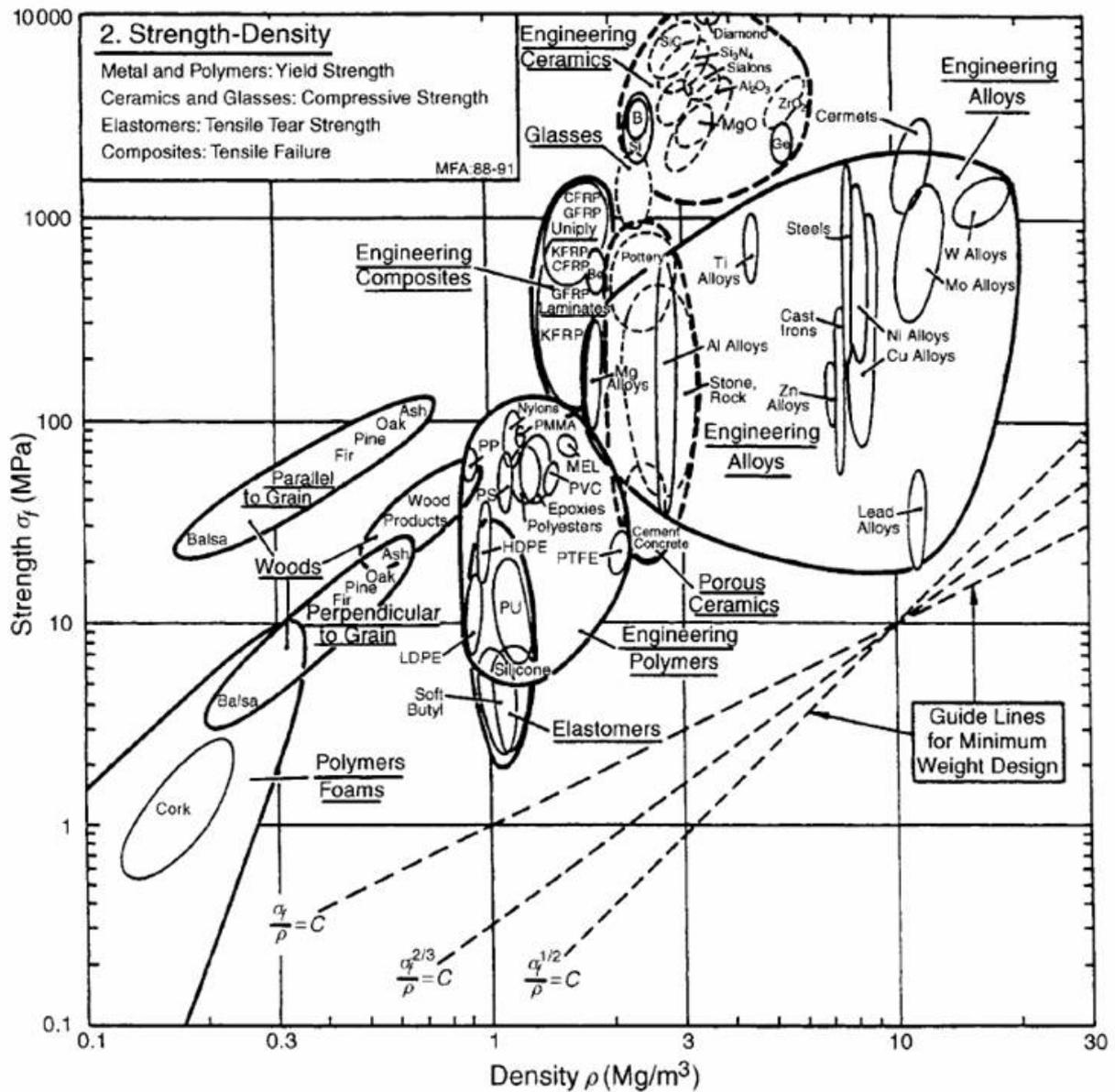


Abbildung 1.2: Überblick der Festigkeiten und Dichten wichtiger Materialklassen: Die höchsten Druckfestigkeiten erzielen technische Keramiken; metallische Legierungen zeigen die höchsten Zugfestigkeiten aber auch die höchsten Dichten; die höchsten spezifischen Zugfestigkeiten σ_f/ρ weisen technische Verbundwerkstoffe wie faserverstärkte Polymere auf [8].

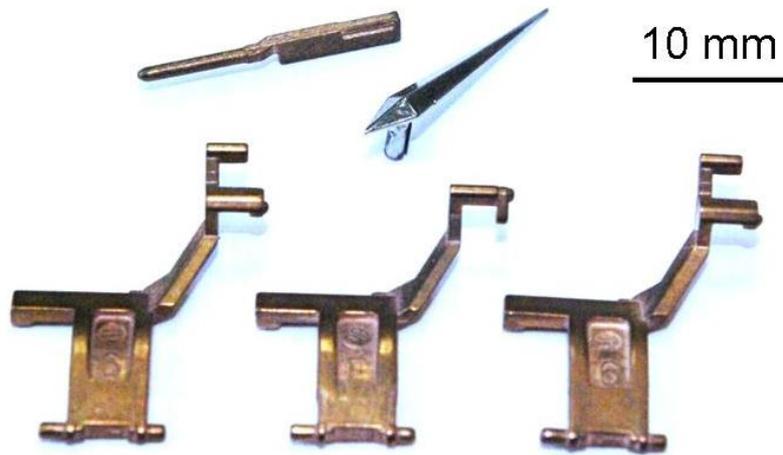


Abbildung 1.3: Feingussteile aus einer Cu-Be-Legierung der Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG in Form eines Kontaktpins (oben links), Zeigers (oben rechts) und von Umlenkhebeln für den Einsatz in mikromechanischen Anwendungen

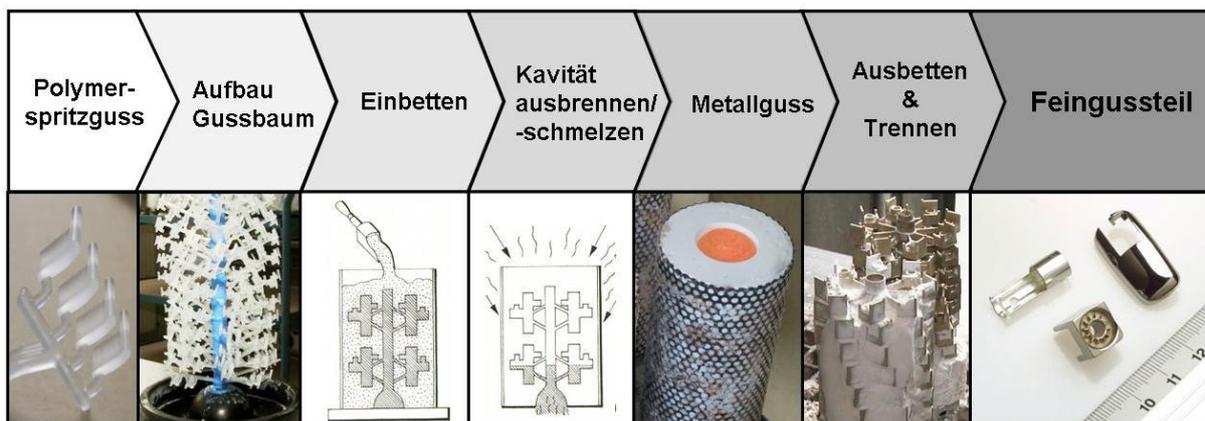


Abbildung 1.4: Darstellung des Feinguss-Verfahrens mit Beispielen von Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG

Metallpulver-Spritzgießen

Metallpulver-Spritzgießen (MIM - Metal Injection Molding) ist ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung von metallischen Bauteilen mit komplexen Geometrien. Durch das MIM sowie dem Feinguss sind Bauteilformen möglich, deren Herstellung in spanenden Verfahren nicht realisierbar sind. Während die Nutzung des Feingussverfahrens bei hoher Komplexität und niedrigen Stückzahlen günstig ist, empfiehlt sich das MIM-Verfahren für hohe Stückzahlen von Teilen mittlerer Komplexität. Der Prozess des MIM ist schematisch in Abb. 1.5 dargestellt. Um die Metallpulver verspritzen zu können, werden diese zunächst mit Wachsen oder organischen Lösungsmitteln gebunden. Nach der Formgebung, in meist hinsichtlich Abrasion angepassten Spritzgießmaschinen, werden die geformten Massen in thermischen oder chemischen Entbinderungsprozessen vom Bindematerial getrennt und abschließend gesintert. In diesem Verfahren hergestellte Teile aus Fe-basierten Sonderlegierungen erreichen Festigkeiten von bis zu 1 GPa im ausgehärteten Zustand.

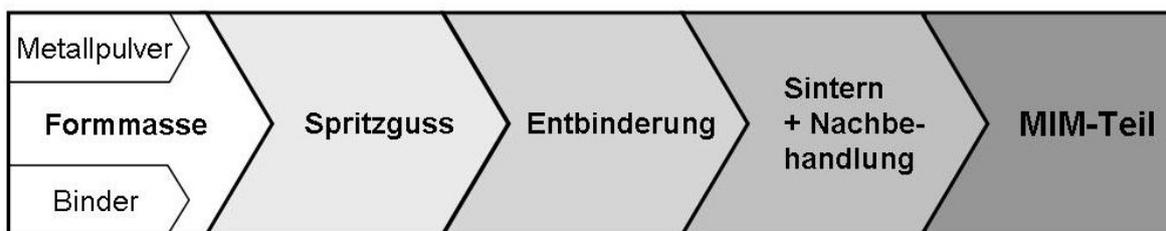


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Metallpulver-Spritzgieß-Verfahrens (MIM)

1.2.2 Polymere und Spritzguss

Polymere gliedern sich in Thermoplaste (amorphe bzw. teilkristalline Polymere mit wenig oder nicht verzweigten Monomerketten, die sich reversibel in einem bestimmten Temperaturbereich verformen lassen), Elastomere (hochdehnfähige Kunststoffe mit weitläufig vernetzten Monomerketten) und Duroplaste (Kunststoffe mit hoher Steifigkeit aufgrund eines hohen Vernetzungsgrads der Monomerketten). Die Herstellung der Polymerhalbzeuge geschieht durch Polymerisation, d.h. eine Bildung von Polymerketten durch Verbindung einzelner Monomere über Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Das Urformen erfolgt bei allen Kunststoffarten durch einen Fließprozess, in dem die einzelnen Makromoleküle beweglich sein müssen. Für das Urformen von Thermoplasten müssen die Halbzeuge durch Energiezufuhr zunächst erweicht werden. Halbzeuge von Duroplasten und Elastomeren hingegen sind fließfähig und vernetzen erst nach der Formgebung durch gezielte Energiezufuhr irreversibel. Die plastifizierten Kunststoffmassen lassen sich unter Druck entweder in eine gewünschte Dauerform pressen (Spritzguss siehe Abb. 1.6) oder kontinuierlich durch eine Düse zu Profilen verarbeiten (Extrusion).

Ausschlaggebend für die häufige Anwendung des Spritzgussverfahrens ist die Möglichkeit der kostengünstigen automatisierten Herstellung komplexer Formteile in großen Stückzah-

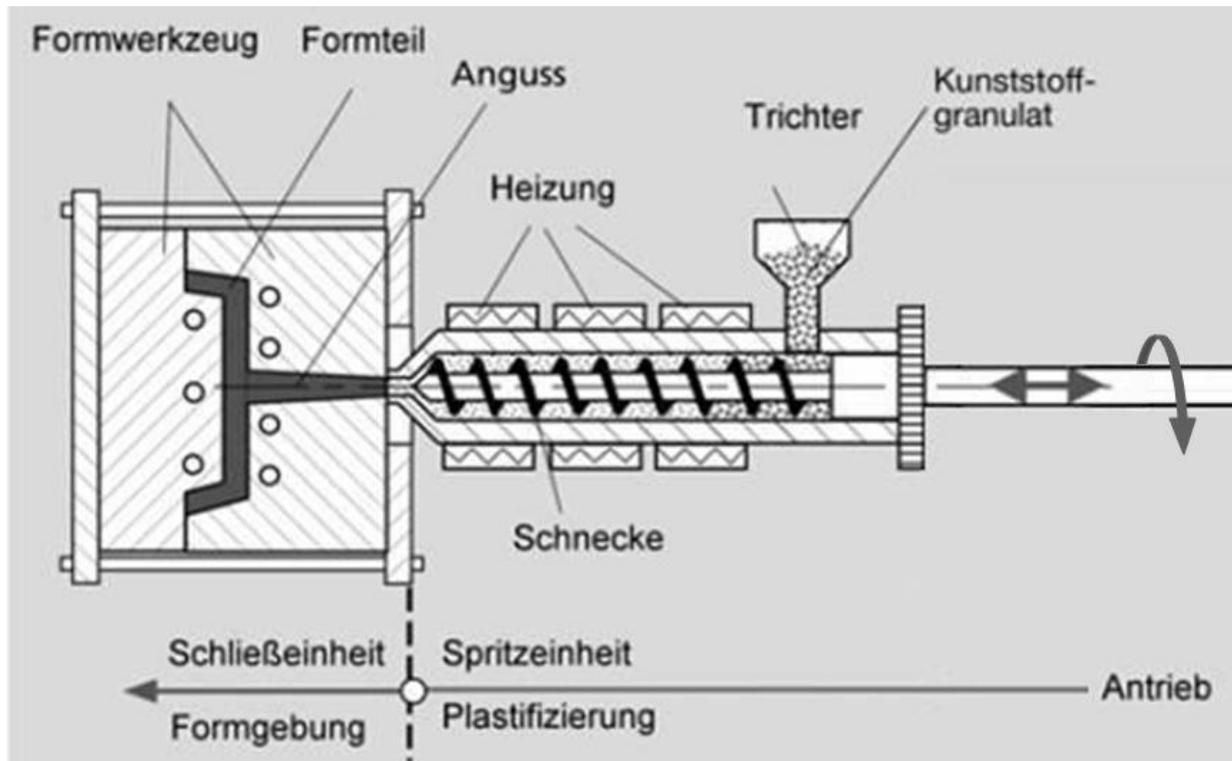


Abbildung 1.6: Schema des Spritzgießens von Kunststoffen: Halbzeuge in Form von Kunststoffgranulat werden über eine Schnecke in das Formwerkzeug injiziert. Eine Heizung am Mantel der Schnecke sowie die durch den Materialvortrieb in der Schnecke entstehenden Scherkräfte plastifizieren die Halbzeuge in der Spritzeinheit zu einer homogenen fließfähigen Masse. Über eine Angussöffnung wird die Masse in die Kavität der Schließereinheit überführt und in Form gespritzt. [9]

len. Halbzeuge mit verschiedensten Eigenschaften sind ab 0,50 EUR/kg für Polyethylen und Polypropylen bei Chargen von bis zu 20 t günstig verfügbar [9]. In Kombination mit den Werkzeugkosten für eine Spritzgussdauerform ist das Verfahren für die Herstellung mechanisch gering beanspruchter Bauteile konkurrenzlos kostengünstig. Ein wirtschaftlich und ökologisch interessanter Aspekt vieler Kunststoffe ist zudem die Möglichkeit der Wiederverwertung der Materialien durch etablierte Recyclingkreisläufe.

Ein Sonderverfahren stellt das Hohlkörperblasen zur Herstellung von hohlen dünnwandigen Bauteilen aus z.B. Polyethylenterephthalat (PET) dar. Die notwendigen Prozessschritte sind in Abb. 1.7 dargestellt. Sie umfassen das Spritzgießen einer Preform (Vorform), das Plastifizieren der Preform und das Streckblasen in Endform. Das Spritzgießen der Preform kann gemäß Abb. 1.6 erfolgen. Im nächsten Schritt wird die Preform entsprechend des gewünschten Wandstärkenprofils und der Geometrie des Endprodukts konditioniert. Die Erwärmung mit einem Heizprofil führt zu einem lokal unterschiedlichen Fließverhalten

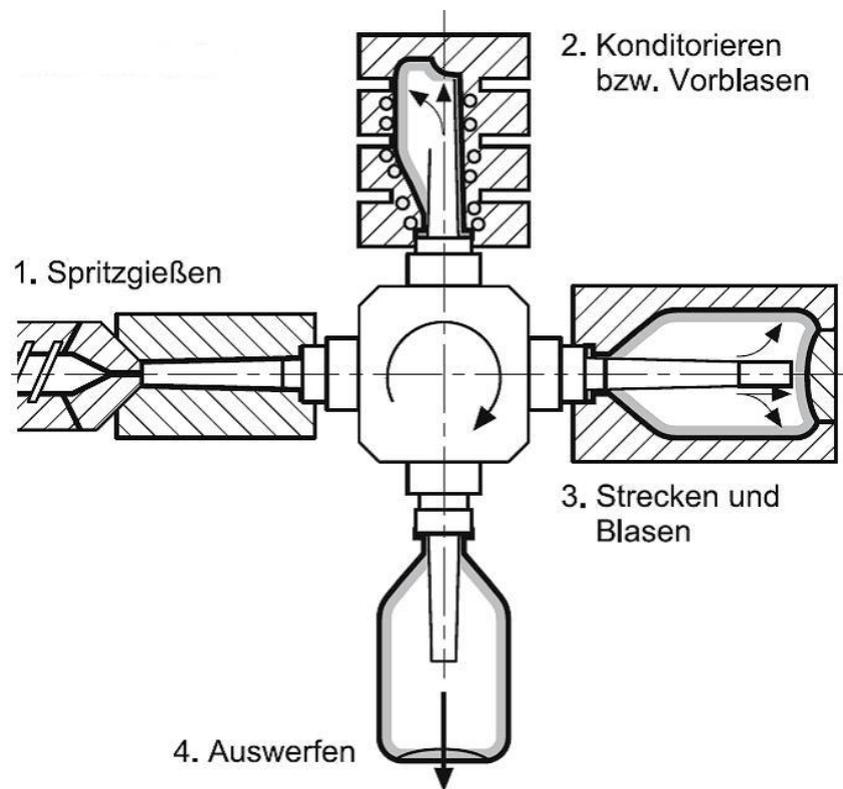


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Streckblas-Verfahrens: 1. Spritzgießen einer Preform 2. Plastifizierung durch Erwärmung und Verteilen der Masse über die Gesamtlänge der Form durch Vorblasen 3. Strecken und Blasen in Endform bei erhöhtem Druck 4. Auswerfen des erstarrenen Blasformteils und Vorbereitung für den nächsten Zyklus [9]

und nach dem Streckblasen zu gezielten Variationen der Wandstärke. Das Vorblasen durch Injektion von Gas über eine Reckstange bei Drücken von ca. 5 bar dient der Verteilung der Preformmasse über die Gesamtlänge der Form. Das Streckblasen in Endform geschieht im Anschluss bei Drücken von ca. 40 bar. Nach Erstarren des Materials wird das fertige Bauteil ausgeworfen und die Aufnahme der Preform für den nächsten Zyklus vorbereitet.

1.2.3 Silikatgläser und Glasblasen

„Gläser sind Flüssigkeiten, die auf einer experimentell darstellbaren Zeitskala 'eingefroren' sind“ [10], d.h. der Glaszustand ist ein instabiler Zustand, welchen Stoffe bei ausreichender Unterkühlung ihrer Schmelzen erreichen können. Mit Abnahme der Temperatur kristallisieren solche Stoffschmelzen bei der Erstarrung nicht, sondern ihre Viskosität nimmt zu. Ab einer Viskosität oberhalb von 10^{12} Pa s ist eine strukturelle Umordnung zeitlich nicht mehr messbar und die Stoffe gelten als fest. Diesem Übergang von einer unterkühlten Flüssigkeit zu einem Glaszustand wird als Glasübergang bezeichnet.

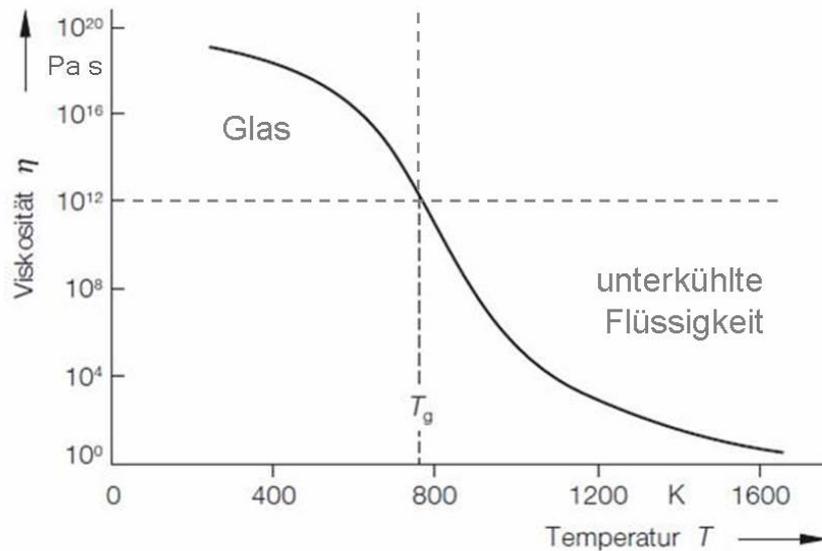


Abbildung 1.8: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Silikatglas mit Na^+ - und Ca^{2+} -Anteilen. Bei ausreichender Unterkühlung der Schmelze auf $T < T_g$ erstarrt die Flüssigkeit zu Glas; der Glasübergang bei $T = T_g$ ist verbunden mit einem Viskositätsanstieg auf $\eta > 10^{12}$ Pa s. [11]

sigkeit zu einem Festkörper im glasartigen Zustand ist die Glasübergangstemperatur T_g zugeordnet (siehe Abb. 1.8).

Aufgrund des amorphen Zustands mit einer Nahordnung der Atome unterscheiden sich Gläser von kristallinen Festkörpern mit einer dreidimensionalen Nah- und Fernordnung der Atome in ihren thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften wie Wärmekapazität, freie Enthalpie, Härte oder Festigkeit. Abb. 1.9 zeigt den Unterschied hinsichtlich Volumen oder Enthalpie für amorphen und kristallinen Quarz (SiO_2). Die für eine amorphe Erstarrung notwendige Unterkühlungsgeschwindigkeit ist bei Quarzglas aus SiO_2 mit ca. 10^{-2} K/s im Vergleich zu reinen Metallen und 10^7 K/s sehr gering [12]. Bei ausreichend hohen Abkühlraten erstarren Silikatschmelzen ohne einen Volumensprung aufgrund einer kristallisationsbedingten Schwindung bei $T < T_g$ als Glas.

Reines Quarzglas ist aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut. Es weist eine Erweichungstemperatur von 1500 °C, einen geringen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $0,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K, hohe Härte aber auch eine hohe Sprödigkeit (Bruchzähigkeit $K_{1c} \approx 1$ MPa \sqrt{m}), eine hohe chemische Beständigkeit und eine im Vergleich zu anderen Optikmaterialien überlegene Transparenz auf [11]. Zur Reduktion der Verarbeitungstemperaturen und der Materialkosten werden Beimengungen von (Erd)Alkaliionen als sogenannte Netzwerk wandler eingesetzt. Die Alkaliionen lagern sich dabei in die SiO_4 -Tetraedernetzwerke ein, indem sie die Sauerstoffbrücken aufbrechen und Ionenbindungen mit den Sauerstoffionen eingehen. Bei Verwendung von Na^+ und Ca^{2+} als Netzwerk wandler spricht man im

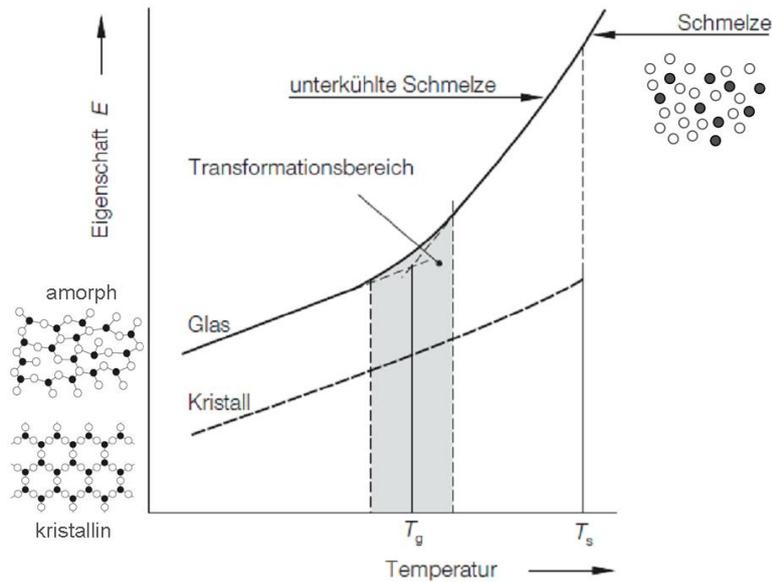


Abbildung 1.9: Eigenschaften wie Volumen oder Enthalpie als Funktion der Temperatur für reines Quarzglas und einen Quarzkristall; bei ausreichend schneller Unterkühlung der Schmelze entfällt beispielsweise der Volumensprung durch Erstarrungsschwindung bei der Schmelztemperatur T_s [11]

Allgemeinen von Kalk-Natron-Glas, das als Flaschen- oder Fensterglas Anwendung findet.

Das Erweichen und Erstarren glasartiger Stoffe ist ein reversibler Vorgang und ermöglicht die Verarbeitung in verschiedenen Formgebungsverfahren. Mittels Glasblasen lassen sich beispielsweise analog zum Streckblasen von Thermoplasten (siehe Abb. 1.7) bei Temperaturen $> T_g$ und Viskositäten von $\approx 10^3$ Pa s (d.h. vergleichbar mit Honig) dünnwandige Hohlkörper formen.

1.3 Amorph erstarrende metallische Legierungen

Ähnlich der Silikatschmelzen lassen sich auch metallische Schmelzen unterkühlen und unterhalb einer Glasübergangstemperatur T_g in den Zustand eines amorphen Festkörpers überführen. Dazu sind jedoch bei Reinetallen hohe Abkühlraten von $> 10^7$ K/s erforderlich [12, 13]. W. Klement, R.H. Willens und P. Duwez stellten 1960 zufällig bei Unterkühlungsexperimenten mit einer binären Legierung im Au-Si-System fest, dass die kritische Abkühlgeschwindigkeit R_c , mit der eine Kristallisation der Schmelze umgangen wird, bei metallischen Legierungen um 1-2 Größenordnungen geringer sein kann [5]. Die Analyse der Mikrostruktur ihrer bei $R_c \approx 10^5 - 10^6$ K/s erstarrten Proben deutete auf typische Strukturen amorpher Festkörper hin [14]. Somit wurde eine neue Materialklasse entdeckt, da vorher nur kristalline Metalle bekannt waren. Ursache für diese ungewohnte Stabilisierung der Schmelze gegenüber einer Kristallisation ist die Konzentration der gewählten $Au_{75}Si_{25}$ -

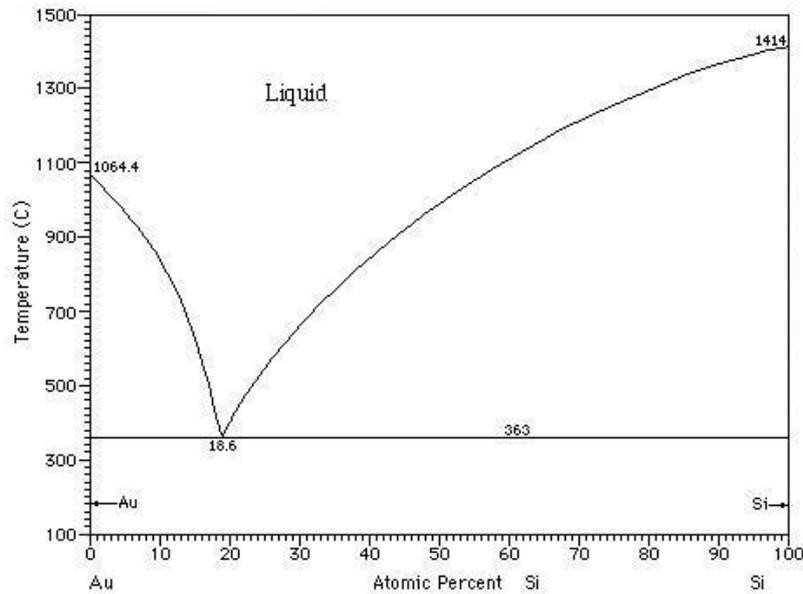


Abbildung 1.10: Binäres Phasendiagramm der Elemente Au und Si; die Liquidustemperatur ist bei eutektischer Zusammensetzung mit 18,6 at% Si gegenüber den Schmelztemperaturen der Reinelemente deutlich herabgesetzt [15]

Legierung und die tiefe Temperatur des Au-Si-Eutektikums. Die Liquidustemperatur bei eutektischer Zusammensetzung ist im Vergleich mit der Schmelztemperatur des reinen Au von $T_m = 1064 \text{ °C}$ bzw. des Si von $T_m = 1414 \text{ °C}$ um 701 K bzw. 1051 K auf $T_l = T_{eut} = 363 \text{ °C}$ herabgesetzt (siehe Abb. 1.10).

Legierungsentwicklungen führten auf Basis von tiefen Eutektika in Mehrstoffgemischen zu immer geringeren zu überwindenden Temperaturintervallen zwischen der Temperatur der Schmelze und der Glasübergangstemperatur mit entsprechend niedrigeren kritischen Abkühlgeschwindigkeiten bzw. zunehmenden kritischen Dicken vollständig amorph erstarrter Proben. Abb. 1.11 veranschaulicht die Entwicklung der maximal möglichen kritischen Dicken verschiedener Legierungen im Verlauf der Jahrzehnte und verdeutlicht den Zusammenhang von Glasbildungsfähigkeit und Komplexität der Legierungen. Waren zunächst nur dünne Folien von $10 \mu\text{m}$ Dicke möglich, lassen sich moderne glasbildende Legierungen um ≥ 3 Größenordnungen dicker herstellen. Massivglasbildende Legierungen mit Bauteilabmessungen $\geq 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ sind in verschiedenen Legierungssystemen (Cu-, Zr-, Fe- oder Edelmetallbasis) zu finden [16, 17]. Bekannte Vertreter sind in Tab. 1.1 zusammengefasst.

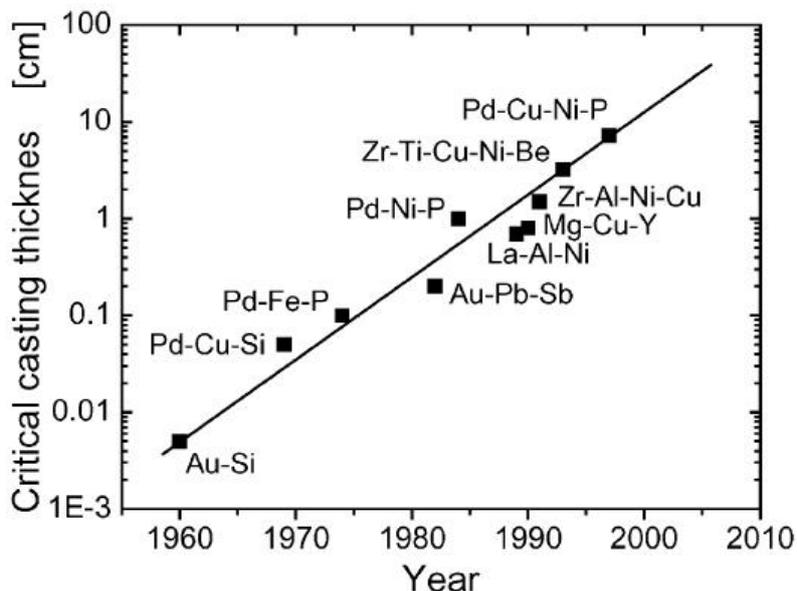


Abbildung 1.11: Kritische Dicken verschiedener Legierungen in Korrelation mit dem Erfindungsjahrzehnt; Im Verlauf von 50 Jahren stieg mit der Komplexität der Legierungen die maximal mögliche Dicke amorpher Proben um mehr als 3 Größenordnungen [18]

Tabelle 1.1: Nominelle Zusammensetzung verschiedener Vertreter massivglasbildender Legierungen und deren kritische Abkühlraten, R_c , bzw. kritische Dicken, d_c

Nominelle Zusammensetzung [at%]	R_c [K/s]	d_c [mm]	Ref.
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	<1000	1,2	[2]
Cu ₄₈ Zr ₄₈ Al ₄	40	5	[19]
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	100	9	[20, 3]
Pd ₄₂ Ni ₄₂ Si ₁₆	<1000	3	[1]
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	0,09-0,4	72	[21, 22, 23]
Pt _{42,5} Cu ₂₇ Ni _{9,5} P ₂₁	3	20	[24]
Pt ₆₀ Cu ₁₆ Co ₂ P ₂₂	8	16	[25]
Au ₇₅ Si ₂₅	10 ⁶	0,01	[5]
Au ₄₉ Ag _{5,5} Pd _{2,3} Cu _{26,9} Si _{16,3}	40	5	[26]
Zr _{41,2} Be _{22,5} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ (Vit1)	0,5	25	[4, 27, 21]
Zr _{58,5} Cu _{15,6} Ni _{12,8} Al _{10,3} Nb _{2,8} (Vit106a)	1,75	15	[28, 29]
Cu ₄₇ Ti ₃₄ Zr ₁₁ Ni ₈ (Vit101)	<250	4	[30]
Fe ₄₁ Cr ₁₅ C ₁₅ Mo ₁₄ Co ₇ B ₆ Y ₂	6,5	16	[31]

2 Theoretische Grundlagen metallischer Gläser und experimentelle Methoden

2.1 Materialeigenschaften

Grundlage der Glasbildungsfähigkeit (GFA) ist eine, den Zustand der Schmelze stabilisierende Thermodynamik und eine träge Kinetik [32]. Bei Unterkühlung der Schmelze wird dadurch die für eine kristalline Fernordnung notwendige Umordnung der Atome beeinträchtigt und der amorphe Zustand auch nach der Erstarrung beibehalten. Schmelzen eutektischer Legierungen sind im Vergleich zu den Schmelzpunkten der entsprechenden Reinelemente auch bei tiefen Temperaturen im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht. Legierungen mit eutektischer Zusammensetzung können mit zunehmender Anzahl beteiligter Elemente zu immer tieferen Liquidustemperaturen führen (siehe Abb. 2.1). Die zur Erstarrung ohne Kristallisation benötigte Überwindung des verbleibenden Temperaturunterschieds zwischen der Temperatur der Schmelze und der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Legierung setzt eine ausreichend hohe Abkühlrate voraus. Niedrige kritische Abkühlraten bzw. gute GFA zeigen Legierungen, die im Zustand der unterkühlten Schmelze gegenüber dem kristallinen Zustand einen geringen Unterschied freier Energie als Triebkraft für die Kristallisation aufweisen. Zudem zeichnen sie sich durch eine, aufgrund einer Vielzahl beteiligter Elemente unterschiedlicher Atomdurchmesser, träge Kinetik aus [14].

Amorph erstarrte Metalle weisen außergewöhnliche strukturelle, mechanische und weichmagnetische Eigenschaften auf, die sie sowohl als Konstruktions- als auch Funktionswerkstoffe interessant machen. Aufgrund der regellosen Anordnung der Atome sind Eigenschaften wie Festigkeit, Formgebung, Dämpfung und Leitfähigkeit nicht wie im Falle konventioneller Metalle an die Randbedingungen eines Kristallgitters geknüpft. Die resultierenden Alleinstellungsmerkmale amorpher Metalle als Konstruktionswerkstoff sind die Kombination von hohen Festigkeiten von ≥ 2 GPa und ca. 2 % elastischer Dehnung (siehe Abb. 1.1 S. 2) sowie die Möglichkeit der endformnahen Formgebung ohne Erstarrungsschwindung ähnlich der Polymerverarbeitung.

Massivglasbildende Legierungen sind auf Basis zahlreicher Elemente zu finden und besitzen neben den werkstoffklassentypischen Eigenschaften besondere Merkmale [34]. Beispielsweise zeichnen sich Fe-basierte MMG durch eine im Vergleich zu hochfesten Stählen um eine 2-3-fach höhere Härte und Festigkeiten bis 3,5 GPa aus [31, 35, 36]. Eine Schwäche insbesondere der hochfesten Legierungen sind ihre geringen Bruchzähigkeitswerte von ca. 2 MPa \sqrt{m} [37]. Die Zusammensetzung Fe₄₁Co₇Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ weist mit einer kritischen Dicke von 16 mm unter den Fe-basierten Legierungen die höchste GFA und eine T_g von

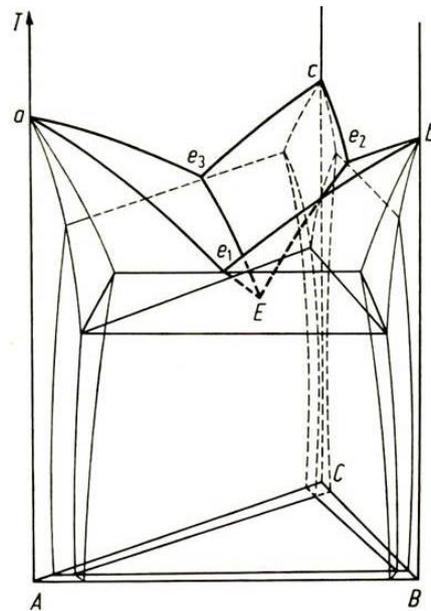


Abbildung 2.1: Ternäres Phasendiagramm der Stoffe A, B und C mit den binären Eutektika e_1 , e_2 und e_3 . Die Schmelze einer ternären Legierung A-B-C mit eutektischer Konzentration E ist bis zu tiefen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht. [33]

838 K auf [31].

Eine eigene MMG-Gruppe stellen edelmetallbasierte Legierungen dar, die aufgrund ihres Edelmetallanteils und ihrer Leitfähigkeit besonders für Anwendungen im Schmuckbereich oder in der Elektronik [38, 39] geeignet sind. Ebenso wie das erste Metallische Glas, das von W. Klement et al. 1960 entdeckt wurde [5], basieren massivglasbildende Au-Legierungen mit hoher GFA auf einer eutektischen Au-Si-Legierung. Die kritische Dicke der Legierungen konnte sukzessive mit Anzahl der Komponenten gesteigert werden. Die maximale kritische Dicke für dieses Legierungssystem wird zur Zeit mit 5 mm durch die 18-karätige (≥ 75 wt% Edelmetallanteil) Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Au}_{49}\text{Cu}_{26,9}\text{Si}_{16,3}\text{Ag}_{5,5}\text{Pd}_{2,3}$ erreicht [26, 40]. Ein weiteres Beispiel eines hochkarätigen edelmetallbasierten MMG ist die Pt-Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Pt}_{57,5}\text{Cu}_{14,7}\text{Ni}_{5,3}\text{P}_{22,5}$, die eine kritische Dicke von 16 mm aufweist [25]. Die im Vergleich zu Legierungen unedler Metalle geringere Oxidationsempfindlichkeit und niedrigeren T_g von 400 K bei der Au- bzw. 508 K bei der Pt-basierten Legierung erleichtern die Formgebung mittels Thermoplastischen Formens (siehe Kap. 2.3.2) [41]. Aufgrund der gegenüber kristallinen Legierungen vergleichbaren Edelmetallgehalts höheren Festigkeiten von 1200 MPa bzw. 1400 MPa, ca. 50 % bzw. 150 % höheren Härten von 360 HV bzw. 400 HV und höheren Korrosions- und Abrasionswiderständen empfehlen sich diese Materialien besonders für mechanisch beanspruchte Schmuckanwendungen [25, 42].

Die bekannteste MMG-Gruppe stellen Zr-basierte Legierungen dar. Aufgrund ihrer me-

Tabelle 2.1: Zusammenfassung einiger Materialeigenschaften der Legierungen $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ (at%) (Vit1) und $Zr_{58,5}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}Nb_{2,8}$ (at%) (Vit106a) [4, 14, 46, 47, 48, 28, 29, 49, 50, 51, 52, 53]

Eigenschaft	Vit1	Vit106a
Kritische Dicke [mm]	25	15
Dichte [g/cm ³]	6,1	6,76
Streckgrenze [GPa]	1,9	1,9
Elastizitätsmodul [GPa]	95	92
Dehngrenze [%]	2	2
Bruchzähigkeit [MPa√m]	57	24,8
Glasübergangstemperatur [K]	625 bei 0,33 K/s	660 bei 0,1 K/s
Kristallisationstemperatur [K]	705 bei 0,33 K/s	743 bei 0,1 K/s
Liquidustemperatur [K]	1026	1159
Wärmeleitfähigkeit [W m ⁻¹ K ⁻¹]	6	≈ 4
Elektr. Leitfähigkeit [S m ⁻¹]	19 * 10 ⁵	≈ 6 * 10 ⁵

chanischen Eigenschaften wie Festigkeiten von ca. 2 GPa sowie einer maximal möglichen elastischen Dehnung von 2 %, der hohen GFA sowie ihr Potenzial zur wirtschaftlichen Herstellung machen massivglasbildende Zr-Legierungen als Konstruktionswerkstoff besonders interessant [4, 28, 43, 44, 45]. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über einige Materialeigenschaften zweier Zr-Legierungen, die sich durch eine hohe GFA auszeichnen.

Die Kombination der hohen Streckgrenze mit der Elastizität ermöglicht den Zr-basierten MMG, hohe elastische Energien zu speichern (siehe Abb. 2.2). Die Darstellung der Kennwerte von Materialklassen in Eigenschaftsdiagrammen nach M.F. Ashby dient der Optimierung von Konstruktionen [8]. Der hinsichtlich elastisch speicherbarer Energie U optimale Federwerkstoff ergibt sich aus der Berechnung nach Gleichung 1.1 S. 1 in Abhängigkeit der Streckgrenze σ_y , der elastischen Dehnung ϵ und des Elastizitätsmoduls E als

$$U = \frac{1}{2}\sigma\epsilon = \frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{E} \quad (2.1)$$

Das Verhältnis σ^2/E ist in der entsprechenden Eigenschaftskarte als Konturlinie enthalten und führt durch paralleles Verschieben zum optimalen Material für Federn. Nach dieser Betrachtung sind die MMG die besten Federwerkstoffe knapp gefolgt von hochfesten Stählen. Bei Berücksichtigung des sehr geringen Verlustkoeffizienten aufgrund geringer Dämpfung sind die Zr-basierten MMG bei der Materialwahl für Federapplikationen unübertroffen (siehe Abb. 2.3).

Bedingt durch die hohe Sauerstoffaffinität des Zr und der negativen Auswirkungen des Sauerstoffs auf die GFA muss die Verarbeitung der Legierungen in Prozesskammern erfolgen, die die Durchführung der Arbeiten unter einer inerten Atmosphäre ermöglichen [55, 56, 57]. Geeignete Atmosphären lassen sich in auf Restdrücke von ca. 10^{-3} mbar evakuierbaren Kammern einstellen, die zusätzlich in Verbindung mit einer Inertgasquelle stehen.

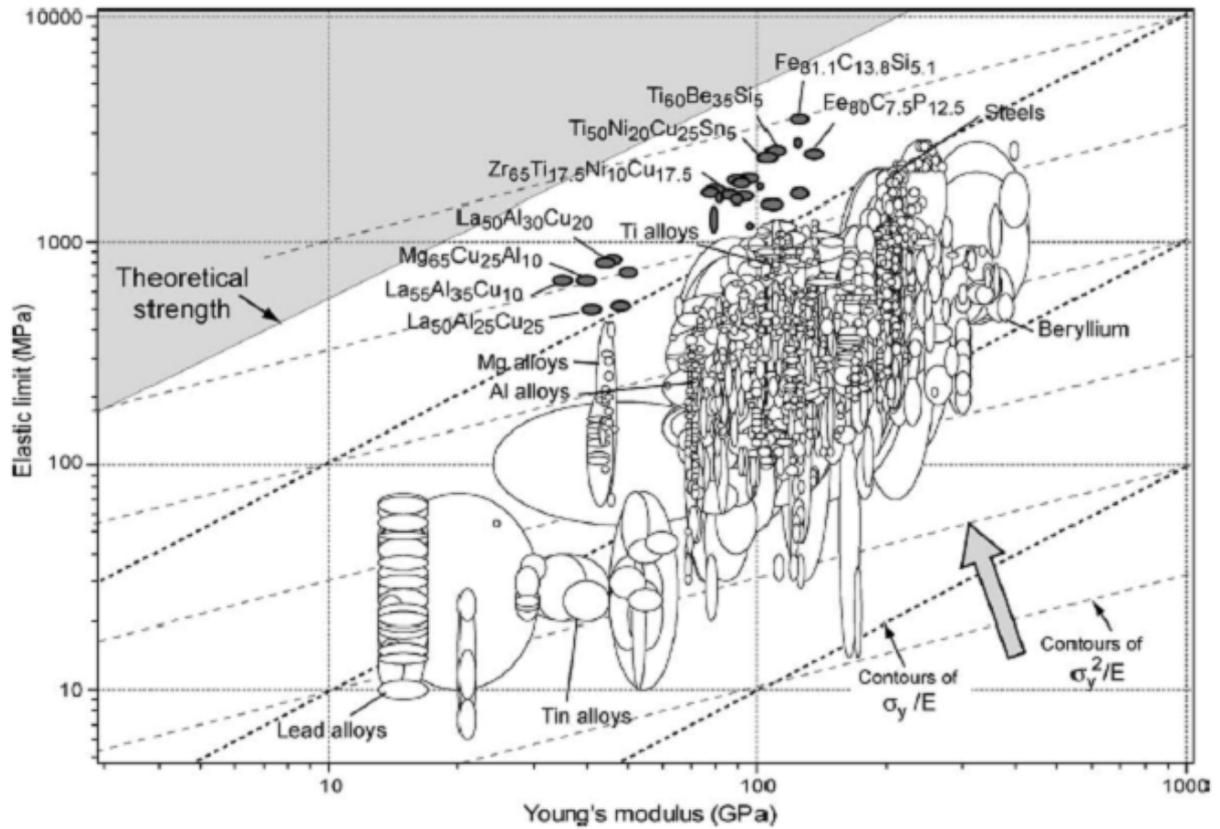


Abbildung 2.2: Streckgrenze σ_y als Funktion des Elastizitätsmoduls E für verschiedene Metalle und Legierungen; das Verschieben der Konturlinie σ_y^2/E zur Optimierung der Federeigenschaften führt links oben im Diagramm zu den besten Federwerkstoffen. [54]

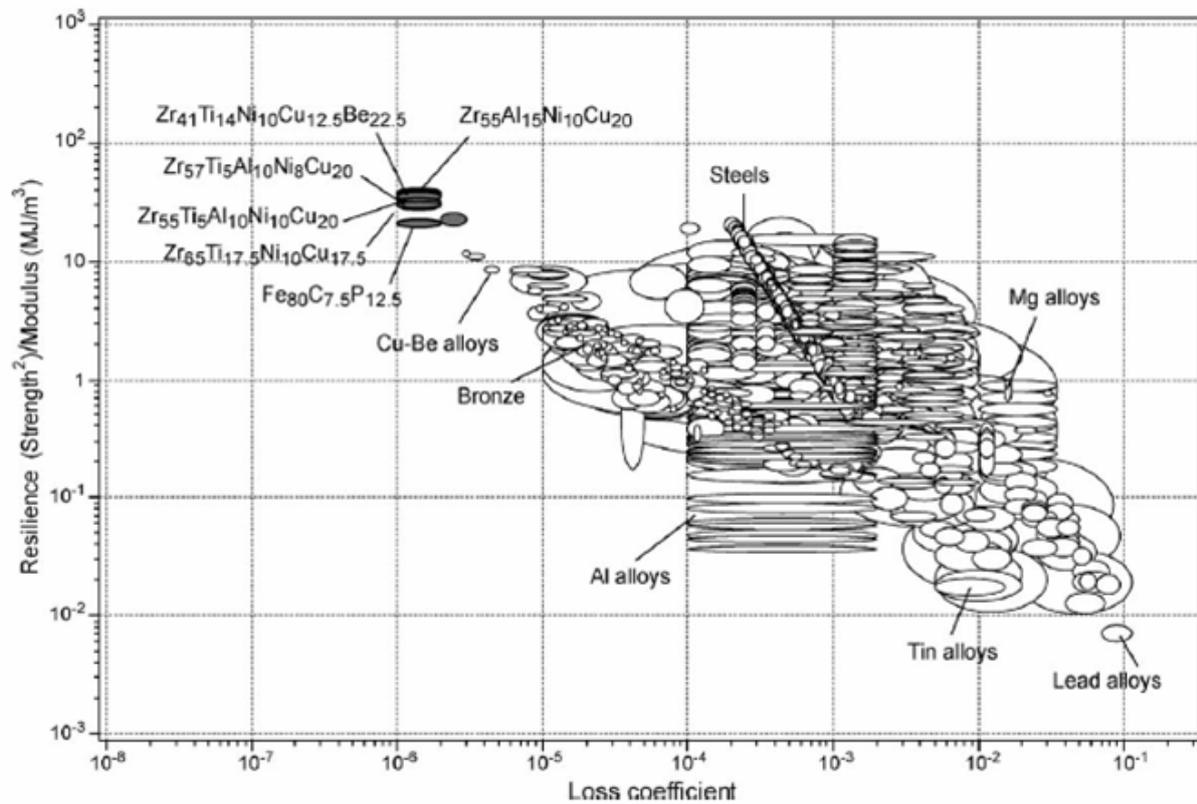


Abbildung 2.3: Elastisch speicherbare Energie σ_y^2/E als Funktion des Verlustkoeffizienten für verschiedene Metalle und Legierungen. Die beschrifteten Zr-basierten MMG sind die besten Federwerkstoffe aufgrund der niedrigsten Dämpfung und der hohen Fähigkeit, elastische Energie zu speichern. [54]

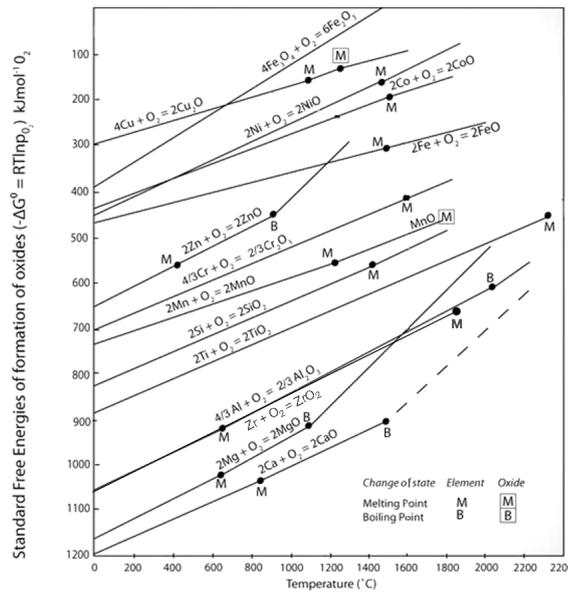


Abbildung 2.4: Standardbildungsenthalpien ΔG^0 verschiedener Oxide als Funktion der Temperatur nach D.R. Gaskell [58]: In dieser Gruppe zeigt Cu bzw. Fe_3O_4 die niedrigste und Ca die höchste Affinität gegenüber Sauerstoff.

Da die GFA Zr-basierter Legierungen bei Sauerstoffkonzentrationen > 1000 ppm drastisch reduziert ist [57], sind hohe Bestandteile an Sauerstoff von $> 0,1$ % bei den Inertgasen zu vermeiden. Die in Abb. 2.4 gezeigten Standardbildungsenthalpien der Oxide verschiedener Metalle in Abhängigkeit der Temperatur verdeutlichen die hohe Affinität des Zr gegenüber Sauerstoff. Die Entwicklung einer Zr-Legierung mit gesteigerter Sauerstofftoleranz ist Teil der in Kap. 3.1 und 4.1 vorgestellten Arbeiten.

2.1.1 Mikrostruktur

Die Grundlage der GFA von Legierungen ist die Komplexität der Stoffgemische hinsichtlich chemischer und elektrochemischer Konfiguration [59, 14, 18]. Während Schmelzen von Reinelementen und Stoffgemischen mit einer begrenzten Löslichkeit bei Abkühlung in den spezifischen Kristallstrukturen erstarren, sind die Kristallisationsprozesse bei übersättigten Zusammensetzungen beeinträchtigt. Mit zunehmender Komponentenzahl steigt die chemische Unordnung, die Einheitszellen werden komplexer und die Anzahl möglicher Gittertypen sinkt. Gemäß der Hume-Rothery-Regel ist die Löslichkeit der Elemente insbesondere ab einem Atomradienunterschied > 15 % stark begrenzt. Mit steigender Komplexität der Legierung ist der Zustand der Schmelze bis zu tiefen Temperaturen stabil und die Umordnung in ein kristallines Gitter zunehmend erschwert.

Die Beeinträchtigung der Kristallbildung durch lokale Spannungen auf atomarer Skala aufgrund chemischer Unordnung basiert jedoch nicht nur auf Größenunterschieden, sondern ist auch von den Konfigurationsunterschieden der Valenzelektronen der beteiligten

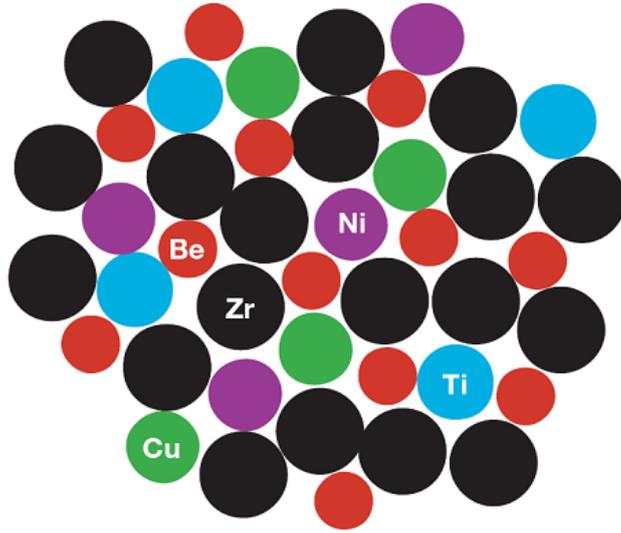


Abbildung 2.5: 2-dimensionale schematische Ansicht einer Legierung mit fünf Komponenten; die unterschiedlichen Atomradien ermöglichen eine hohe Packungsdichte [60]

Elemente abhängig. Die resultierende strukturbedingte Entropie begünstigt den Zustand der Schmelze gegenüber dem Kristall und führt im Vergleich zu den Reinelementen zu niedrigeren Liquidustemperaturen der Stoffgemische.

Mit zunehmender Komponentenzahl kann die Liquidustemperatur abgesenkt und die kritische Dicke einer amorph erstarrenden Probe erhöht werden (siehe Abb. 2.1 und 1.11 S. 12). Als Beispiel für ein Stoffgemisch mit besonderer GFA und großen Unterschieden der Atomradien r dient die MMG-Legierung Vit1 ($r_{Zr} = 160$ pm, $r_{Ti} = 147$ pm, $r_{Cu} = 128$ pm, $r_{Ni} = 124$ pm, $r_{Be} = 112$ pm). Die zweidimensionale Skizze in Abb. 2.5 nach X.-P. Tang et al. [60] veranschaulicht, wie sich aus Atomen unterschiedlicher Größe eine dichte Kugelpackung erzielen lässt. Die Ordnung Metallischer Gläser beschränkt sich auf eine Nahordnung im Gegensatz zu kristallinen Metallen mit einer weitläufig dreidimensional ausgeprägten Fernordnung. Experimente im binären Cu-Zr-System von D. Wang et al. zeigen, dass nicht immer eutektische Zusammensetzungen die bestmögliche GFA aufweisen [61]. Sie beobachteten, dass eine geringfügige Abweichung der Konzentration von 0,5 at% gegenüber der eutektischen Zusammensetzung durch Störung der Primärkristallisation die GFA positiv beeinflussen kann.

Die Auswirkungen günstiger Atomgrößenverteilungen und hoher Packungsdichten auf die mechanischen Eigenschaften von MMG konnten K.W. Park et al. im Cu-Zr-System beobachten [62]. Hohe Packungsdichten korrelieren mit hohen Festigkeiten, hohen Härten, geringer Plastizität (im Extrem typisch für Fe-basierte MMG), ein hohes Elastizitätsmodul und eine hohe GFA. Wiederum zeichnen sich Gemische mit niedrigen Packungsdichten

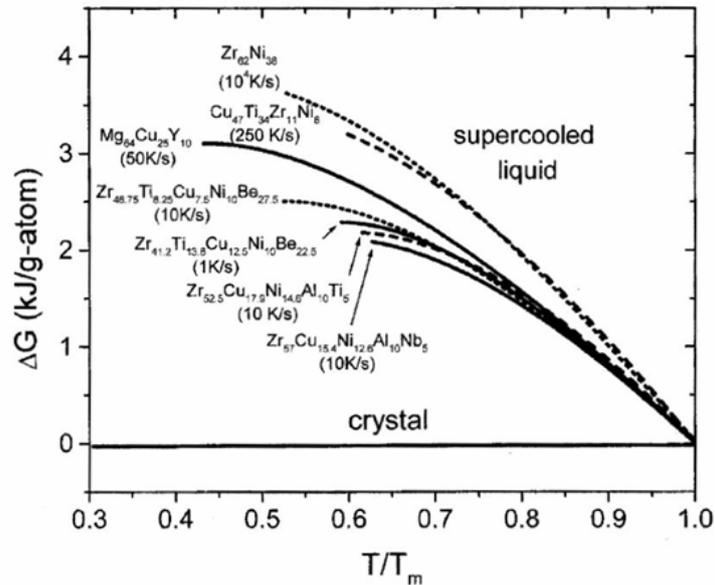


Abbildung 2.6: Unterschied der freien Energie zwischen flüssigem und kristallinem Zustand glasbildender Flüssigkeiten; die Energieunterschiede korrelieren mit Ausnahme von Mg-Cu-Y mit der kritischen Abkühlgeschwindigkeit und mit der Anzahl der Komponenten [63]

durch eine hohe Plastizität, aber auch niedrigeren Festigkeiten aus.

Technologischer Vorteil der regellosen Struktur der MMG ist die Möglichkeit der endformnahen Formgebung. Aufgrund der ausbleibenden Phasenumwandlung der Schmelze in ein kristallines Gefüge entfällt die Erstarrungsschwindung und ermöglicht eine Verarbeitung ähnlich der Kunststoffe (siehe Kap. 2.3). Strukturen können theoretisch auf atomarer Skala abgebildet werden und sind nicht durch eine Mindestkorngröße begrenzt. Abb. 2.27 zeigt Beispiele mit Strukturierungen bis ≥ 35 nm.

2.1.2 Thermodynamik

Die thermodynamischen Eigenschaften der amorphen Metalle lassen sich von deren Struktur ableiten. Legierungen mehrerer Elemente mit unterschiedlichen Atomradien und Valenzelektronenkonfigurationen können tiefe Liquidustemperaturen aufweisen. Bei Unterkühlung der Schmelze ist der Unterschied der Entropie und der freien Energie zwischen der unterkühlten Flüssigkeit und dem Kristall gering und die Triebkraft zur Kristallisation entsprechend klein. Eine geringe Triebkraft äußert sich in einer hohen GFA. Abb. 2.6 zeigt den Zusammenhang der temperaturabhängigen Unterschiede der freien Energie und der kritischen Abkühlgeschwindigkeit verschiedener MMG-Legierungen [63]. Für den einfacheren Vergleich der Legierungen sind die Temperaturen mit der jeweiligen Liquidustemperatur normiert.

Der Unterschied der freien Energie ΔG^{l-x} zwischen dem Zustand der unterkühlten Flüss-

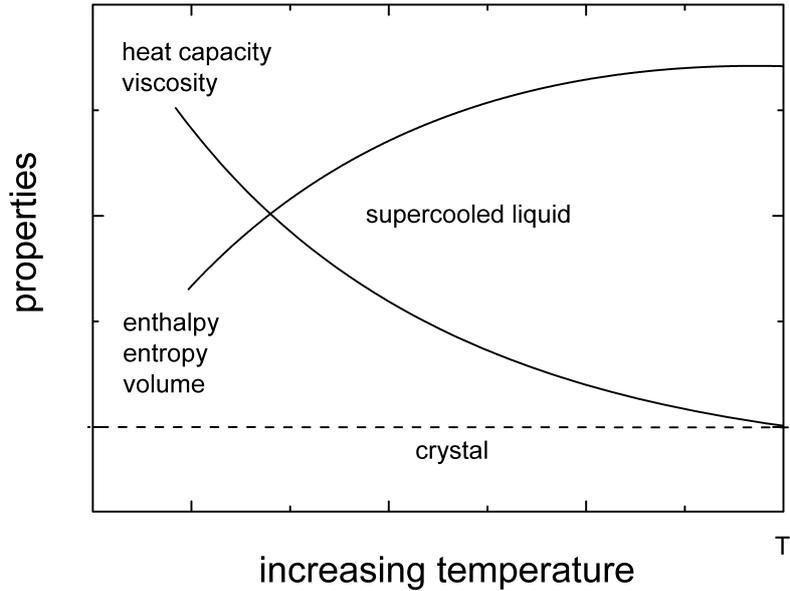


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur im Vergleich zum kristallinen Zustand

sigkeit (l) und dem Kristall (x) in Abhängigkeit des Temperaturintervalls der Unterkühlung ist eine Funktion der Differenz der entsprechenden Enthalpie- ΔH und Entropieunterschiede ΔS bzw. resultiert aus den Daten der Wärmekapazität c_p , der Schmelzenthalpie ΔH_f und der Schmelzentropie $\Delta S_f = \Delta H_f/T_l$ gemäß der Gleichung

$$\begin{aligned} \Delta G^{l-x}(T) &= \Delta H^{l-x}(T) - T\Delta S^{l-x}(T) \\ &= \Delta H_f - T\Delta S_f - \int_T^{T_l} \Delta c_p^{l-x}(T')dT' + T \int_T^{T_l} \frac{\Delta c_p^{l-x}(T')}{T'}dT' \end{aligned} \quad (2.2)$$

Thermodynamische Eigenschaften wie Wärmekapazität c_p , Enthalpie H und Entropie S sind als Funktion der Temperatur in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Aufgrund der ausgeprägten Nahordnung unterkühlter Flüssigkeiten sind die Schmelzentropien gering, was den Verlauf des freien Energieunterschieds mitbestimmt (entspricht der Steigung des Graphen in Abb. 2.6 bei $T = T_l$). Ein Beispiel experimentell bestimmter thermodynamischer Eigenschaften zeigen die Arbeiten von R. Busch et al. [46, 63]. Die gemessenen Werte der spezifischen Wärmekapazitäten der Legierung Vit1 für den Zustand der unterkühlten Schmelze sind in etwa das 2-fache der Werte des kristallinen Zustands ($\approx 50 \text{ Jg} - \text{atom}^{-1}\text{K}^{-1}$ gegenüber $\approx 25 \text{ Jg} - \text{atom}^{-1}\text{K}^{-1}$, siehe Abb. 2.8) und resultieren bei Temperaturen $\geq T_g$ in einer geringen Kristallisationstriebkraft von $\approx 2 \text{ kJg} - \text{atom}^{-1}$ (siehe Abb. 2.6). Die Bestimmung der Schmelzentropie neben weiteren thermophysikalischen Größen erfolgte mittels Messung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperaturzunahme (siehe Abb. 2.9).

D. Turnbull nutzte die thermophysikalischen Größen T_g und T_l zur Definition der sog.

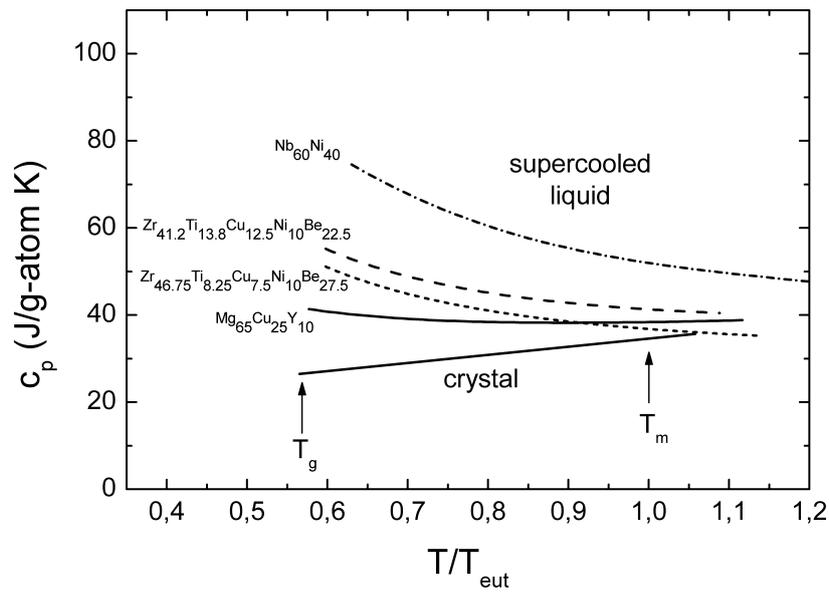


Abbildung 2.8: Spezifische Wärmekapazitäten unterkühlter glasbildender Flüssigkeiten und des kristallinen Zustands als Funktion der Temperatur normalisiert durch die jeweilige eutektische Temperatur [63]

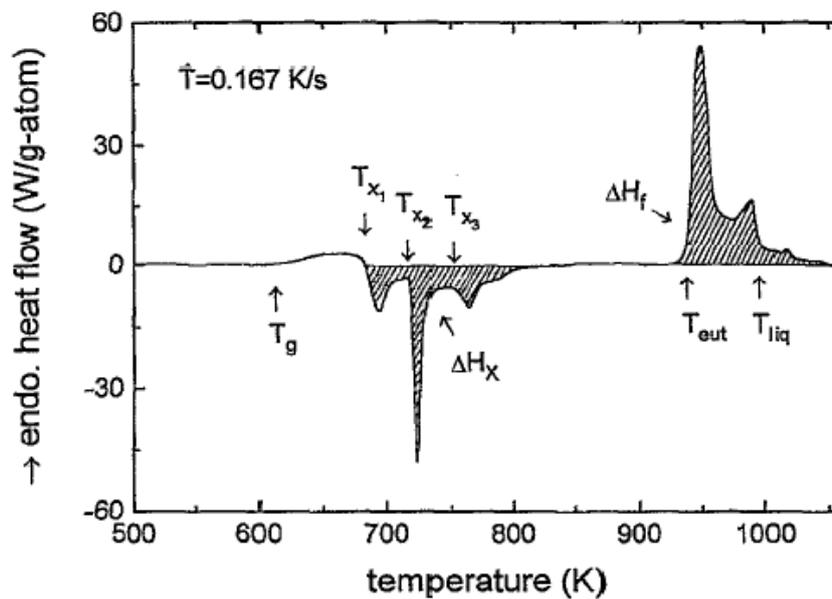


Abbildung 2.9: Messungen des Wärmeflusses von Vit1 bei einer Heizrate von 0,167 K/s; T_g und T_x begrenzen den Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , gefolgt von einer mehrstufigen Kristallisation mit der Gesamtenergie ΔH_x und des Schmelzereignisses mit der Energie ΔH_f abgegrenzt durch die eutektische Temperatur T_{eut} und die Liquidustemperatur T_l [46]

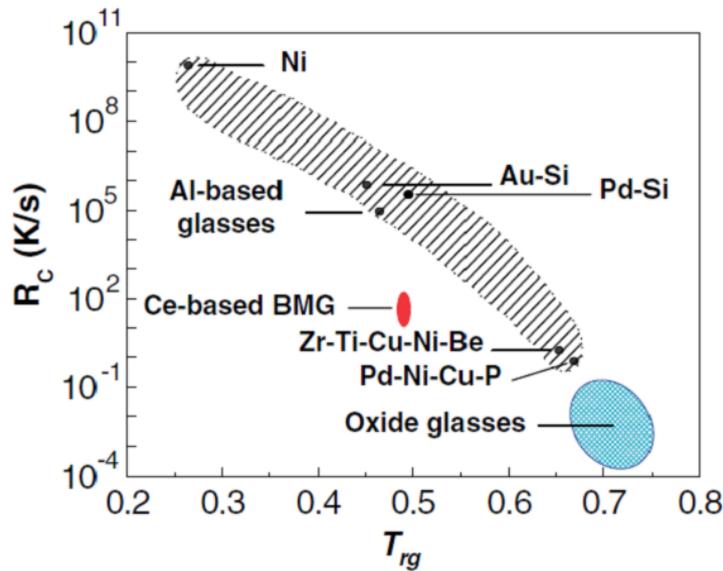


Abbildung 2.10: Zusammenhang der kritischen Abkühlrate R_c und der reduzierten Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ für verschiedene glasbildende Legierungen; eine hohe GFA bzw. niedrige R_c korreliert mit einer hohen T_{rg} [65]

reduzierten Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ und etablierte damit einen Schlüsselparameter für die GFA [12]. Bei Legierungen mit hoher GFA sind aus thermodynamischer Sicht Differenzen zwischen den Zuständen der unterkühlten Flüssigkeit und des Kristalls gering. Dies äußert sich nach D. Turnbull bei Stoffgemischen mit hoher GFA in geringen Unterschieden zwischen T_g und T_l . Berechnungen von Turnbills Schlüsselparameters für verschiedene MMG-Legierungen bestätigen eine niedrige R_c bzw. hohe GFA bei Werten von $T_{rg} \geq 2/3$ (siehe Abb. 2.10) [64]. Der Zusammenhang ist hingegen weniger ausgeprägt, wenn zu der Bestimmung von T_{rg} anstelle der Liquidustemperaturen T_l die Temperaturen einsetzender Verflüssigung während einer Erschmelzung (T_{eut}) verwendet wird.

Als einen alternativen Indikator für eine Beurteilung der GFA empfiehlt A. Inoue das Temperaturintervall ΔT_x der unterkühlten Schmelze $T_g < T < T_x$ [66]. Dem Ansatz zufolge steigt mit zunehmendem ΔT_x die GFA, die kritische Abkühlrate R_c nimmt ab. Ein großes Intervall ΔT_x spiegelt die thermische Stabilität der unterkühlten Schmelze wider. Diese Stabilität resultiert aus einer hohen Packungsdichte und aus einer für eine Kristallbildung entsprechend erschwerten Umordnung der Atome sowie negativen Mischungsenthalpien und großen Grenzflächenenergien zwischen flüssiger und fester Phase. Der Vergleich von T_{rg} und ΔT_x als Funktion von R_c für verschiedene MMG bestätigt deren Zusammenhang mit der GFA (siehe Abb. 2.11). Eine hohe GFA bzw. niedrige Abkühlraten weisen Legierungen auf, die ein großes Temperaturintervall der unterkühlten Schmelze ΔT_x oder eine hohe reduzierte Glasübergangstemperatur T_{rg} zeigen.

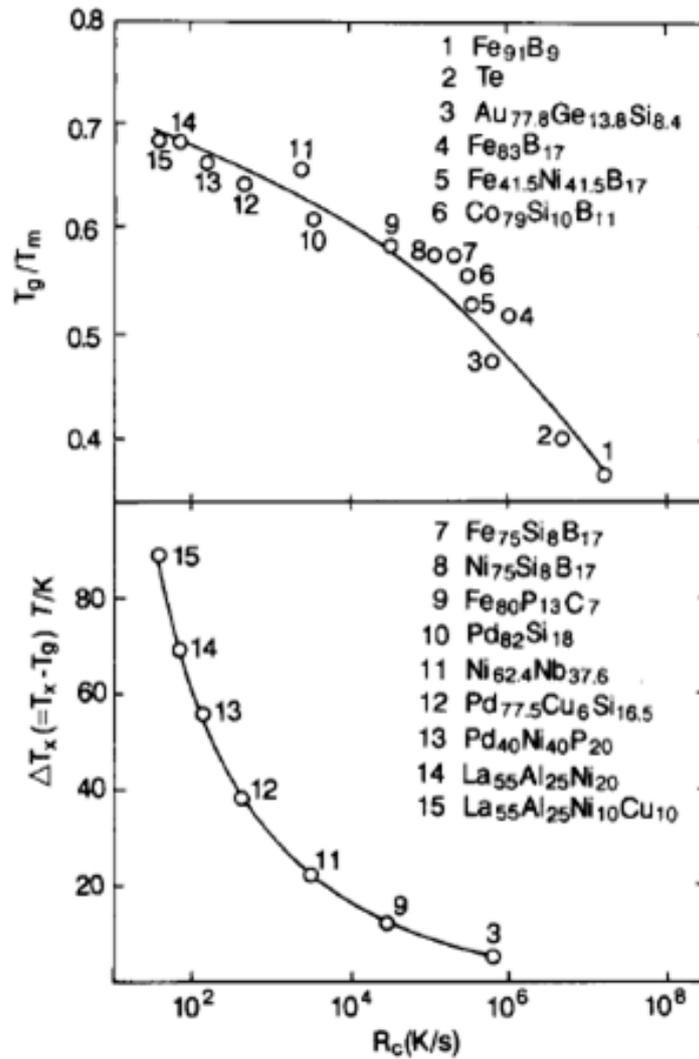


Abbildung 2.11: Zusammenhang der kritischen Abkühlrate R_c und der reduzierten Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ bzw. des Temperaturintervalls $\Delta T_x = T_x - T_g$ für verschiedene glasbildende Legierungen; niedrige R_c korrelieren mit einem hohen ΔT_x und einer hohen T_{rg} [66]

2.1.3 Kinetik

Neben den thermodynamischen Eigenschaften ist eine träge Kristallisationskinetik ein weiteres Resultat hoher Packungsdichten und starker Bindungen unter den Legierungskomponenten mit negativen Mischungsenthalpien [66]. Dies äußert sich in hohen Viskositäten, geringen Diffusionskoeffizienten und in niedrigen Keimbildungs- und Wachstumsraten [63]. X.-P. Tang et al. stellten in Diffusionsstudien mit Vit1 und Vit4 fest, dass für weitläufige Ordnungsprozesse in unterkühlten Schmelzen Platzwechselfvorgänge einzelner Atome in Kombination mit einer Kollektivbewegung der Nachbaratome die bestimmenden Diffusionsmechanismen sind [60]. Konsequenz der erschwerten Diffusionsverhältnisse sind eine gesteigerte GFA und eine reduzierte kritische Abkühlgeschwindigkeit R_c zur Glasbildung.

R_c metallischer Schmelzen berechnen sich nach J.M. Barandiaran et al. und X.H. Lin et al. [67, 30] aus der zu überwindenden Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{Schmelze} - T_g$ und der benötigten Abkühlzeit τ in Abhängigkeit des thermischen Diffusionskoeffizienten κ der Legierung sowie aus der Dicke des amorphen Gussteils, d_c , als

$$R_c = \frac{dT}{dt} = \frac{\Delta T}{\tau} \quad (2.3)$$

Mit

$$\tau = \frac{d_c^2}{\kappa} \quad (2.4)$$

und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit λ und Wärmekapazität c

$$\kappa = \frac{\lambda}{c} \quad (2.5)$$

ergibt sich

$$R_c = \frac{\lambda \Delta T}{c d_c^2} \quad (2.6)$$

Für glasbildende metallische Schmelzen ergibt sich unter der Annahme von $\Delta T = 400$ K, $\lambda \approx 0,1$ J cm⁻¹ s⁻¹ K⁻¹ und $c \approx 4$ J cm⁻³ K⁻¹ folgende Näherung für R_c in K/s als Funktion von d_c in cm

$$R_c \approx \frac{10}{d_c^2} \quad (2.7)$$

Tabelle 2.2 veranschaulicht den Zusammenhang von R_c und d_c : Eine Änderung der Größenordnung bei d_c erfordert eine Änderung von R_c um zwei Größenordnungen. Die Anwendbarkeit dieser Näherung 2.7 zeigt der Vergleich mit Tabelle 1.1 S. 12.

Viskosität und Fragilität

Typische Schmelzviskositäten massivglasbildender metallischer Schmelzen sind mit ca. 10^0 - 10^1 Pa s in etwa 3 Größenordnungen höher als die reiner Metalle (siehe Abb. 2.12) [63]. Bei zunehmender Unterkühlung steigen die Viskositäten auf Werte von 10^{12} Pa s bei $T = T_g$ an. Viskositätsdaten metallischer Schmelzen im Temperaturbereich der Liquidustemperaturen

Tabelle 2.2: Vergleich der theoretischen Größenordnungen kritischer Abkühlraten R_c und der entsprechenden kritischen Dicken d_c nach Gleichung 2.7

R_c [K/s]	10^5	10^3	10^1
d_c [mm]	0,1	1	10

bis zu einer Unterkühlung von ca. 100 K können in Experimenten mit einem Hochvakuum-Rotationsviskosimeter [68, 69] bestimmt werden, während Viskositäten bei Temperaturen um T_g aus Biegeversuchen abgeleitet werden können [70, 71]. Die Viskosität η unterkühlter Schmelzen lässt sich als Funktion der Temperatur des Beginns des Glasübergangs T_g^{on} mit der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung (VFT)

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{D^*T_0}{T_g^{on} - T_0}\right) \quad (2.8)$$

mit der VFT-Temperatur T_0 , dem Fragilitätsparameter D^* und der Viskosität η_0 bei unendlich hoher Temperatur beschreiben. Der Viskositätsanstieg unterkühlter Flüssigkeiten bei abnehmender Temperatur ist ein Resultat sinkender Atommobilität und ist maßgeblich für die Kristallisationskinetik.

Viskositäten von Flüssigkeiten bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs können logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur in einem Arrhenius-Grafen nach A. Angell dargestellt werden (siehe Abb. 2.12). Bei dieser Form der Darstellung ist für den Vergleich verschiedener Flüssigkeiten die Temperatur mit der jeweiligen T_g normiert. Legierungen mit hoher GFA zeigen nach Turnbull [12] ihre T_l bei einem Abszissenwert von 2/3. Die Viskositäten aller Flüssigkeiten treffen sich bei $T = T_g$ und $\eta = 10^{12}$ Pa s, der Verlauf der Werte wird bei höheren Temperaturen durch den Fragilitätsparameter D^* geprägt.

SiO_2 -Gläser mit einem $D^* = 100$ zeigen in einem Angell-Diagramm ein lineares Arrhenius-Verhalten und repräsentieren nach der Definition von C.A. Angell die stärkste unterkühlte Flüssigkeit mit hohen Viskositäten über einen breiten Temperaturbereich. Fragilere unterkühlte Flüssigkeiten mit niedrigeren D^* -Werten weisen dagegen niedrigere Viskositäten auf, die erst mit abnehmender Temperaturdifferenz zu T_g stark ansteigen. Beispiele starker massivglasbildender metallischer Flüssigkeiten sind unterkühlte Schmelzen der Legierung Vit1 ($D^* = 22,5$ [72, 73]) und Mg-Cu-Y ($D^* = 22,1$ [74]) [20], fragile Flüssigkeiten sind unterkühlte Schmelzen von organischen Verbindungen (o-terphenyl), Reinmetallen und binären Legierungen ($D^* = 2$ [73]). Somit beschreibt der Fragilitätsparameter nach dem Fragilitätskonzept von C.A. Angel [75] bei hohen Werten eine starke Flüssigkeit mit träger Kristallisationskinetik, die Kinetik fragiler Flüssigkeiten ist hingegen erhöht. D^* kann jedoch nur bedingt als GFA-Indikator genutzt werden, da die GFA sowohl ein Resultat der Kinetik als auch der Thermodynamik ist.

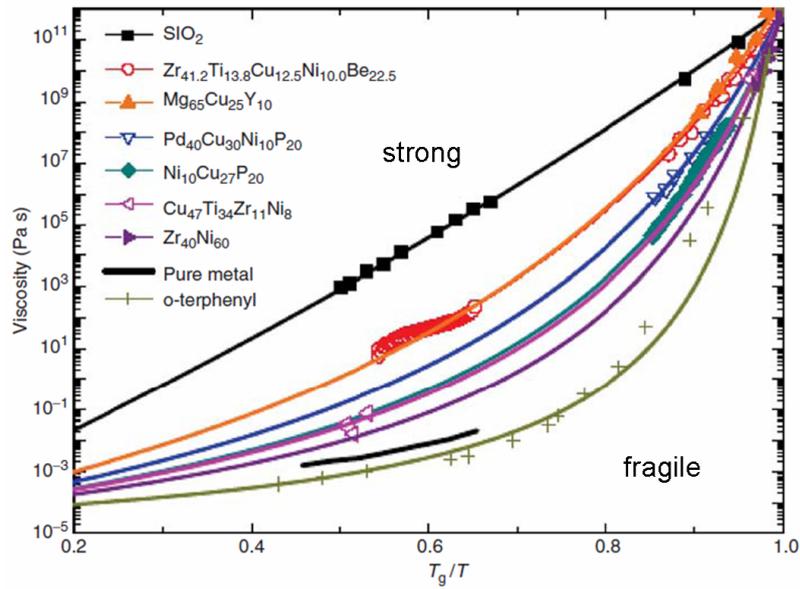


Abbildung 2.12: Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten als Funktion der inversen Temperatur normiert mit der jeweiligen Glasübergangstemperatur. Fragile Flüssigkeiten wie die organische Verbindung o-terphenyl weisen bei $T_g < T < T_l \approx \frac{T_g}{2/3}$ Viskositätsänderungen von bis zu 15 Größenordnungen auf; starke Flüssigkeiten wie SiO_2 -Schmelzen zeigen in dieser logarithmischen Auftragung der Viskositäten in einem Arrheniusgraphen einen linearen Zusammenhang mit der inversen Temperatur [32, 75]

2.1.4 Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme

Die hier genutzten und diskutierten Zeit-Temperatur-Umwandlungs(ZTU)-Diagramme dienen der Darstellung der temperaturabhängigen Zeitpunkte einsetzender Kristallisation einer Schmelze bei Unterkühlung, d.h. den Beginn der Phasenumwandlung von der flüssigen in die feste Phase. Der „C“-förmige Verlauf resultiert aus der Temperaturabhängigkeit der Umwandelungsgeschwindigkeit, bestimmt durch die Keimbildungsrate und die Diffusionsgeschwindigkeit. Hohe Temperaturen begünstigen die Diffusion, während die Keimbildungsrate mit zunehmender Unterkühlung und dem Unterschied freier Energie als Kristallisationstriebkraft zwischen dem flüssigen und kristallinen Zustand steigt. Die Superposition dieser Teilvorgänge führt zu einem Maximum der Umwandelungsgeschwindigkeit bei mittleren Temperaturen und zum frühesten Zeitpunkt der Phasenumwandlung im ZTU-Diagramm. Dieser Zeitpunkt der Kristallisation im ZTU-Diagramm ist das Maß für den Vergleich der GFA glasbildender Materialien.

Abb. 2.13 zeigt die schematischen ZTU-Diagramme für Materialien mit unterschiedlicher GFA. Überschreiten die Verarbeitungsprozesse hinsichtlich des Verlaufs von Zeit und Temperatur nicht die Umwandlungspunkte im ZTU-Diagramm, wird eine Kristallisation umgangen. Schmelzen binärer Legierungen weisen den frühesten Kristallisationszeitpunkt bereits bei Bruchteilen einer Millisekunde auf und können nur durch Rascherstarrungstechnologien wie z.B. Schmelzspinnen bei Abkühlraten von 10^6 K/s amorph hergestellt werden. Bei Metallischen Gläsern mit erhöhter GFA genügen bereits geringere Abkühlraten von 10^2 K/s, um eine Kristallisation zu umgehen. Moderne massivglasbildende metallische Legierungen wie Vertreter der Vitreloy-Legierungen [4, 76, 28, 45, 77] oder die Legierung $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ mit einer kritischen Abkühlrate von 0,09-0,4 K/s [78, 21] weisen früheste Zeitpunkte der Kristallisation erst bei ≥ 50 s auf.

Erhöhte Anteile von Verunreinigungen, z.B. Sauerstoffkonzentrationen > 1000 ppm bei Zr-Legierungen [57, 55], können eine frühere Primärkristallisation durch heterogene Keimbildung hervorrufen (siehe Abb. 2.13) und die GFA herabsetzen. Auslöser der Kristallisation können Oxidpartikel oder eine durch den Sauerstoff begünstigte Bildung einer Primärphase der Legierungskomponenten sein [56].

2.2 Experimentelle Methoden zur Materialcharakterisierung

2.2.1 Mikrostrukturelle Analyse

Mikroskopie

Zur Abbildung der Mikrostruktur wurden sowohl Licht- als auch Elektronenmikroskopie eingesetzt. Als Lichtmikroskop (LM) stand die Ausführung Olympus BH-2 mit einer ColorView-Digicam zur Verfügung. Die metallografische Präparation der Probenoberflächen erfolgte mechanisch unter Verwendung von Schleifpapier mit SiC-Beschichtung verschiedener Körnung und Poliersuspension mit Oxidpartikeln mit einer Körnung bis $\geq 0,05$

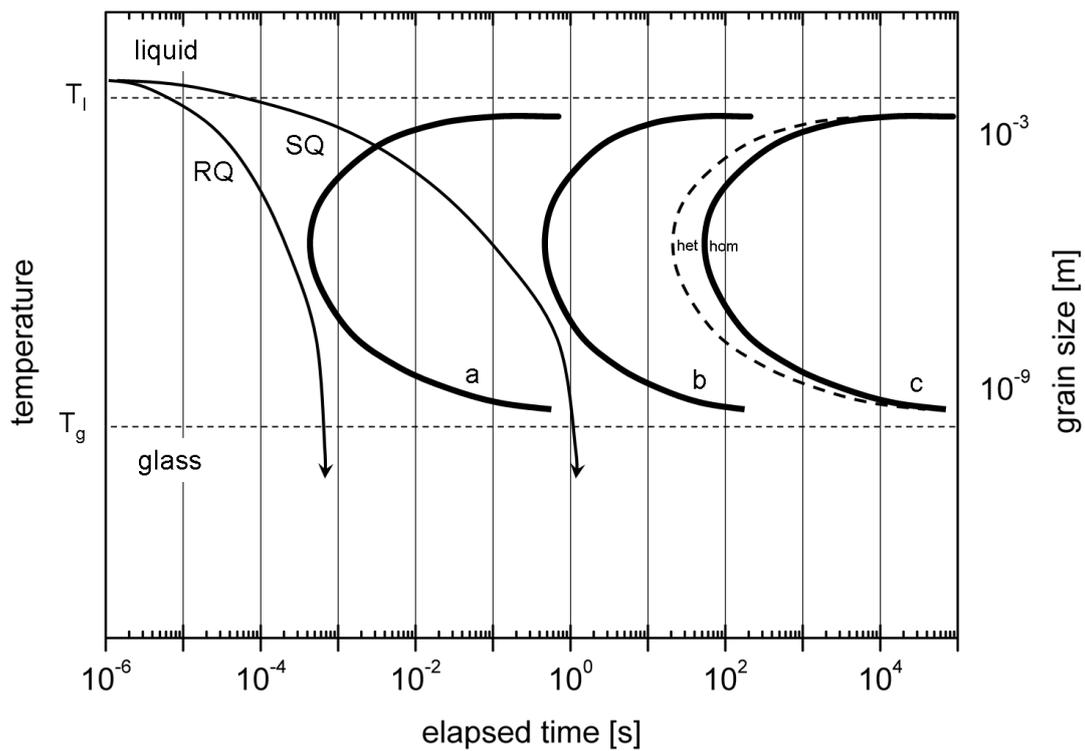


Abbildung 2.13: Schematische ZTU-Diagramme für binäre Legierungen (a), Legierungen Metallischer Gläser (b) und Metallischer Massivgläser mit hoher GFA (c); die Temperaturverläufe stellen Abkühlraten von 10^6 K/s (RQ) bzw. 10^2 K/s (SQ) dar [14]

μm . Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Camscan S44FE wurde zur Analyse der Materialgefüge im Primärelektronenmodus und zur Abbildung der Oberflächentopografie im Sekundärelektronenmodus eingesetzt. Das verwendete System hat zusätzlich ein Link-Isis-Modul von Oxford Instruments zur Untersuchung der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Für höchstmögliche Auflösung diente ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) der Marke JEOL Typ JEM2011. TEM-Proben wurden mittels Focused-Ion-Beam (FIB) an einem Multifunktionsarbeitsplatz des Typs Strata DB 235 präpariert.

Röntgenbeugungsanalyse

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) zur Ermittlung der Diffraktogramme und Analyse der Kristallografie wurde mittels eines Systems von Panalytical XPERT PRO unter Verwendung einer Probenhalterung aus Al und Knete durchgeführt. Typische Messparameter waren wie folgt: monochromatische $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ bei einer Generatorspannung von 45 kV bzw. -stromstärke von 40 mA, eine Primärmaske mit einer Breite von 5 mm und eine Schrittweite von $2\theta = 0,026^\circ$ bei einer Schrittzeit von 3,0 s.

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Bindungsverhältnisse insbesondere des Sauerstoffs im Verhältnis zu anderen Komponenten der Legierungen wurden mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, im englischen auch „Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“ - ESCA) analysiert. Das System ESCA-Lab MkII der Firma Vacuum Generators wurde mit folgenden Parametern eingesetzt: $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlen ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), Standardemissionsmodus (0° take off angle) bei einem Druck von $5 * 10^{-10} \text{ mbar}$. Die Ergebnisse in Kap. 4.1.3 sind qualitativ zu bewerten, da die Gesamtintensitäten auch von einer unvermeidbaren Aufnahme von Restsauerstoff im Rezipienten beeinflusst werden.

Das Prinzip einer XPS-Messung ist in Abb. 2.14 dargestellt. Die Methode basiert auf dem photoelektrischen Effekt der Emission von Photoelektronen durch Bestrahlen der Probe mit Röntgenstrahlen der Energie $E_{ph} = h\nu$ mit der Strahlungsfrequenz ν und dem Planck'schen Wirkungsquantum h . Aus der Differenz der Energie der Röntgenstrahlung, der gemessenen kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen und der materialspezifischen Austrittsarbeit W_a errechnet sich die für die Bindungsverhältnisse charakteristische Bindungsenergie E_b gemäß der Gleichung [79]

$$E_b = E_{ph} - E_{kin} - W_a \quad (2.9)$$

Messbare Wechselwirkungen finden in Abhängigkeit von E_{ph} und der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Metallen in den obersten Atomlagen statt, d.h. bis zu einer Tiefe von wenigen Nanometern. Da bereits Monolagen von Adsorbaten die Ergebnisse verfälschen können, müssen die XPS-Messungen in einem Hochvakuum-Rezipienten durchgeführt werden. In Verbindung mit der Möglichkeit zur Ionenstrahlablation mit Ar konnten nicht

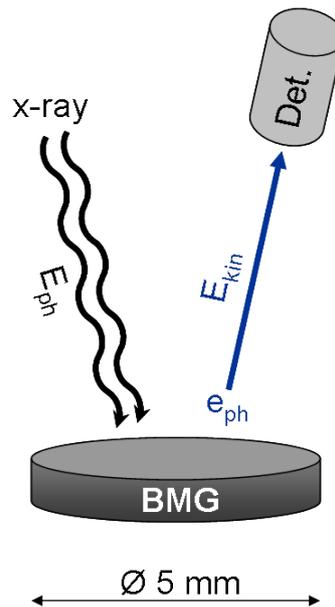


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Analyse mittels XPS: Die Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlen mit der Energie E_{ph} verursacht aufgrund des photoelektrischen Effekts die Emission von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin}

nur Analysen von Oberflächen, sondern auch des tiefer liegenden Materials durchgeführt werden.

2.2.2 Thermophysikalische Analyse

Grundlegende thermophysikalische Materialkennwerte wie Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperatur T_x , Liquidustemperatur T_l , Kristallisationswärme ΔH_x und Schmelzenthalpie ΔH_f wurden in kalorimetrischen Messungen des Wärmeflusses als Funktion der Temperaturänderung ermittelt. Für Messungen bis 725 °C wurde ein leistungskompensiertes dynamisches Differenzialkalorimeter der Marke PerkinElmer Typ Diamond DSC (engl. Differential Scanning Calorimetry - DSC) verwendet. Die Durchführung erfolgte in hochreinen Probenpfännchen aus Aluminium und unter Ar-Inertgas der Reinheit 5.0 (99,999 %) durch konstantes Spülen der Ofenkammern. Differentielle thermische Analysen (DTA) bei Temperaturen bis 1650 °C wurden mit einem System der Marke Netzsch Typ STA 449C Jupiter unter einer gereinigten Inertgasatmosphäre (Ar 5.0) durchgeführt. Aufgrund der Temperaturen wurden Probenriegel aus Aluminiumoxid verwendet.

Thermodynamik

Grundlage für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität c_p sind Messungen des Wärmeflusses dQ/dt als Funktion der Temperaturänderung dT/dt nach Gleichung

$$\frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (2.10)$$

mit der Probenmasse m . Interpolationen der spezifischen Wärmekapazitäten als Funktion der absoluten Temperatur T ergeben sich für den flüssigen (l) und kristallinen (x) Zustand nach Kubaschewski et al. [80] und den Gleichungen

$$c_p^l(T) = 3R + aT + bT^{-2} \quad (2.11)$$

$$c_p^x(T) = 3R + cT + dT^2 \quad (2.12)$$

mit den Materialkonstanten a , b , c , d und der Gaskonstanten R . Basierend auf den Daten der Wärmekapazität c_p , der Schmelzenthalpie ΔH_f und der Schmelzentropie $\Delta S_f = \Delta H_f/T_l$ errechnen sich die Enthalpie- ΔH , Entropie- ΔS und freien Energieunterschiede ΔG zwischen dem Zustand der unterkühlten Flüssigkeit und des Kristalls unter Verwendung der folgenden Gleichungen:

$$\Delta H^{l-x}(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_l} \Delta c_p^{l-x}(T') dT' \quad (2.13)$$

$$\Delta S^{l-x}(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_l} \frac{\Delta c_p^{l-x}(T')}{T'} dT' \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{l-x}(T) &= \Delta H^{l-x}(T) - T \Delta S^{l-x}(T) \\ &= \Delta H_f - T \Delta S_f - \int_T^{T_l} \Delta c_p^{l-x}(T') dT' + T \int_T^{T_l} \frac{\Delta c_p^{l-x}(T')}{T'} dT' \end{aligned} \quad (2.15)$$

Bestimmung des Fragilitätsparameters D^* als kinetische Größe

Die Fragilität (siehe Kap. 2.1.3) einer unterkühlten Flüssigkeit lässt sich durch Viskositätsmessungen bei Temperaturen bis ca. 100 K unterhalb der Liquidustemperatur [68] oder bei Temperaturen um T_g aus Biegeversuchen [70, 71] unter Verwendung der Gleichung 2.8 ableiten. Alternativ kann D^* kalorimetrisch durch die Abhängigkeit des Glasübergangs von der Aufheizrate bestimmt werden [81]. Gleichung

$$\tau = \frac{\Delta T}{q_H} = \frac{T_g^{end} - T_g^{on}}{q_H} \quad (2.16)$$

definiert den Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit τ , dem Temperaturintervall des Glasübergangs $T_g^{end} - T_g^{on}$ und der Heizrate q_H . Die Berechnung des Fragilitätsparameters

D^* basiert auf einer Reihe kalorimetrischer Messungen unterschiedlicher Aufheizraten und einer Näherung unter Verwendung der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung (VFT) [82]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{D^*T_0}{T_g^{on} - T_0}\right) \quad (2.17)$$

mit der VFT-Temperatur T_0 und der theoretischen Grenze der strukturellen Relaxationszeit $\tau_0 = 1 * 10^{-14}$ s bei unendlicher Temperatur.

Unterkühlungsexperimente

Stand der Technik zur relevanten Bestimmung von ZTU-Diagrammen (siehe Kap. 2.1.4) sind isotherme kalorimetrische Messungen in Tiegel sowie berührungsfreie Unterkühlungsexperimente mittels elektromagnetischer Levitation (EML) [83] oder elektrostatischer Levitation (ESL) [84]. Durch eine zeitliche Auflösung des Temperatursignals können Rekaleszenzereignisse bei einsetzender Kristallisation beobachtet und ZTU-Diagramme abgeleitet werden. Isotherme Messungen können in DTA-Systemen durchgeführt werden; EML- bzw. ESL-Experimente sind im Vergleich deutlich aufwändiger. Beide Levitationsmethoden lassen dafür eine berührungsfreie Unterkühlung und Erstarrung metallischer Schmelzen bei Abkühlraten von ≈ 10 K/s zu [27, 85]. Die Minimierung evtl. Einflüsse von Verunreinigungen und heterogenen Keimstellen ermöglicht auch Untersuchungen an reaktiven Schmelzen.

Für die Durchführung von EML-Experimenten wird die Probe mit einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld berührungsfrei in der Schwebe positioniert und aufgrund der in ihrem Innern induzierten Wirbelströme erwärmt (siehe Abb. 2.15). Da die Positionierung und Heizung der Probe nicht entkoppelt sind, geschieht die Temperaturkontrolle mit einem Kühlgasstrom. Unterkühlungen sind bei diesem Verfahren auf ≈ 80 % der Liquidustemperatur begrenzt [83].

Das ESL-Prinzip ermöglicht hingegen die unabhängige Positionierung und Temperaturkontrolle der Probe (siehe Abb. 2.16) im Vakuum. Hierzu erfolgt die Levitation der elektrisch geladenen Probe in einem statischen elektrischen Feld zwischen zwei übereinander angeordneten Hauptelektroden. Für die Positionierung ist ein Regelkreis bestehend aus Seitenelektroden und positionsempfindlichen Detektoren integriert. Das Erwärmen der Probe erfolgt mit Hilfe von Lasern. Die berührungsfreie Messung der Temperatur ermöglicht eine zeitgleiche Beobachtung der Unterkühlung. Die Durchführung der berührungsfreien statischen Levitationsexperimente erfolgt im Hochvakuum bei einem Minimum an äußeren Einflüssen auf die Kristallisationsprozesse durch heterogene Keimbildungstellen.

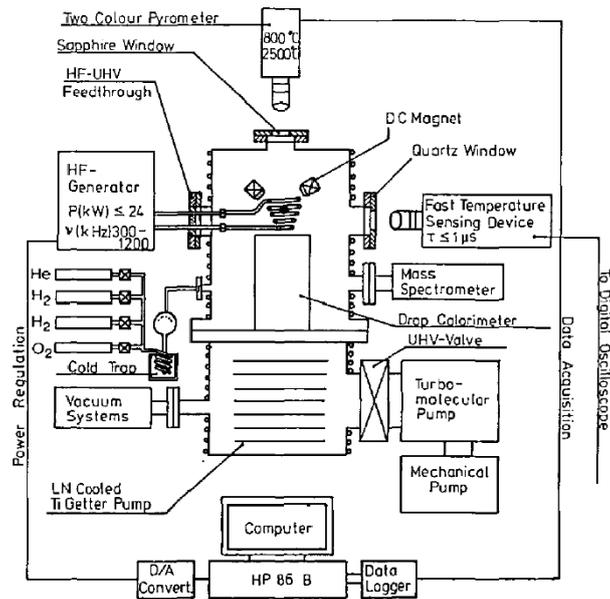


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung eines Systems zur elektromagnetischen Levitation metallischer Schmelzen nach D.M. Herlach et al. [83]: Im Zentrum einer evakuierbaren Messkammer befindet sich eine konische Induktionsspule in deren Magnetfeld eine Probe berührungsfrei levitiert. Die Erwärmung der Probe geschieht über induzierte Wirbelströme; die Kühlung erfolgt in einem Inertgasstrom. Ein Pyrometer dient der berührungsfreien Messung der Temperatur.

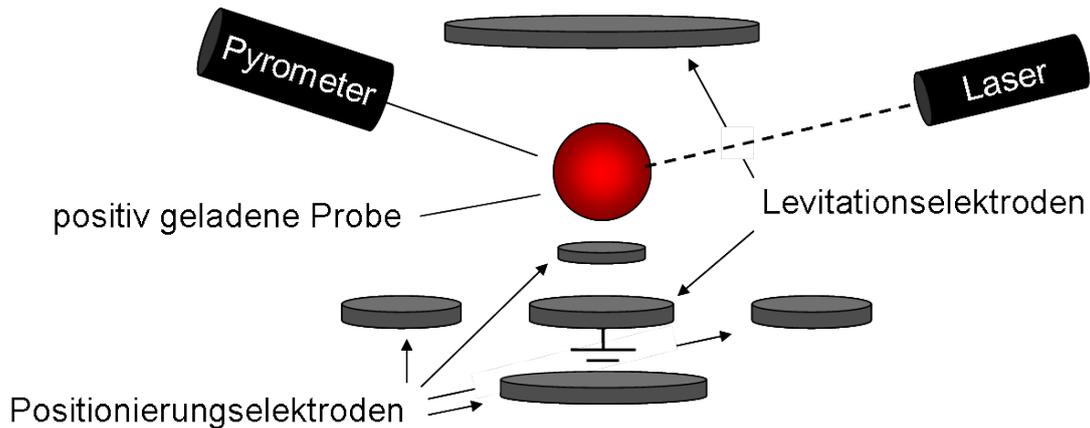


Abbildung 2.16: Prinzip der elektrostatischen Levitation metallischer Schmelzen im Vakuum nach T. Meister et al. [84]: Die berührungsfreie Positionierung der elektrisch geladenen Probe zwischen Elektroden geschieht unabhängig von deren Erwärmung mit Hilfe eines Lasers. Die Messung der Probentemperatur erfolgt durch ein Pyrometer.

2.3 Grundlagen der Verfahrenstechnik

Bis auf die durch die Firma Liquidmetal Inc., USA, vertriebenen Legierungen der VitreloyTM-Familie sind Halbzeuge massivglasbildender Legierungen zur Zeit nicht kommerziell erhältlich. Deshalb erfolgt die Herstellung der Versuchsmaterialien bisher an Forschungseinrichtungen im Labormaßstab. Das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung hochreiner Materialchargen ist das Legieren der Reinelemente in Anteilen entsprechend der nominellen Zusammensetzung in einem Lichtbogenofen unter einer Inertgasatmosphäre. Das Verfahrensprinzip ist in Abb. 2.17 dargestellt. Das Prinzip basiert auf der Erschmelzung der Reinelemente in einem Plasma. Die Kathode, meist in Form einer beweglichen Lanze, und die als Anode fungierende Bodenplatte der Prozesskammer sind mit einer Gleichstromquelle verbunden. Da in diesem Verfahren Temperaturen bis ca. 3000 °C erreicht werden können, sind sowohl die Lanze aus hochschmelzendem W als auch die Bodenplatte aus hochleitfähigem Cu wassergekühlt. Durch den Gasdruck des Plasmas, das Bewegen der Lanze und die konische Vertiefung in der Bodenplatte kommen die Schmelzen der Elemente in Kontakt und legieren miteinander. Die Produkte erstarren nach dem Ausschalten des Lichtbogens aufgrund der Oberflächenspannung der Schmelzen in runden knopfförmigen Halbzeugen, oft Schmelzknöpfe genannt. Bei Verwendung einer Bodenplatte mit rillenförmigen Vertiefungen ähneln die Halbzeuge Zigarren (siehe Abb. 2.17ii).

Die Verfahrenstechniken zur definierten Formgebung von MMG-Halbzeugen lassen sich in zwei Prinzipien untergliedern. Eine Möglichkeit stellt das Urformen durch schmelzmetallurgische Verfahren dar, eine Alternative bietet das Thermoplastische Formen (TPF).

Schmelzmetallurgische Verfahren wie beispielsweise Druckguss werden vorzugsweise zur Herstellung komplexer Konstruktionen verwendet, während sich das TPF besonders zur Formgebung dünnwandiger hohler Teile mittels Blasformen sowie zur Oberflächenmodifikation bis auf Nanometerskala im Prägeprozess eignet. Geschieht bei den schmelzmetallurgischen Verfahren die Formgebung zeitgleich zur Überführung der Schmelze in einen amorphen Festkörper, muss den umformenden TPF-Methoden die Herstellung geeigneter amorpher Halbzeuge vorausgehen. Abb. 2.18 veranschaulicht den zeitlichen Verlauf der beiden Verfahrensprinzipien im Vergleich zu einem schematischen ZTU-Diagramm eines glasbildenden Materials. Bei beiden Methoden wird zunächst die Schmelze ausgehend von Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur ausreichend schnell abgekühlt, um eine Kristallisation zu vermeiden. Im Falle der schmelzmetallurgischen Verfahren erfolgt die Erstarrung direkt in Endform des gewünschten Bauteils, während für das TPF zunächst amorphe Halbzeuge in für die Weiterverarbeitung günstige Formen gegossen werden. Der eigentliche TPF-Prozess beginnt mit der erneuten Erwärmung der Halbzeuge auf Temperaturen im Bereich der unterkühlten Schmelze, d.h. bei $T_g < T < T_x$. In diesem Temperaturintervall erweicht das Material und kann umgeformt werden. Das Zeitfenster Δt_{TPF} sowie die Viskosität bzw. die benötigten Kräfte für die Umformung sind dabei temperaturabhängig. Um eine eintretende Kristallisation zu vermeiden, muss die Formgebung rechtzeitig abgeschlossen sein und das Werkstück auf $T < T_g$ abgekühlt werden.

Einen Sonderfall beschreibt das Patent „Thermoplastic casting of amorphous alloys“ (WO03064076 [86]), das die beiden Verfahren kombiniert. Ausgehend von einer Schmelze

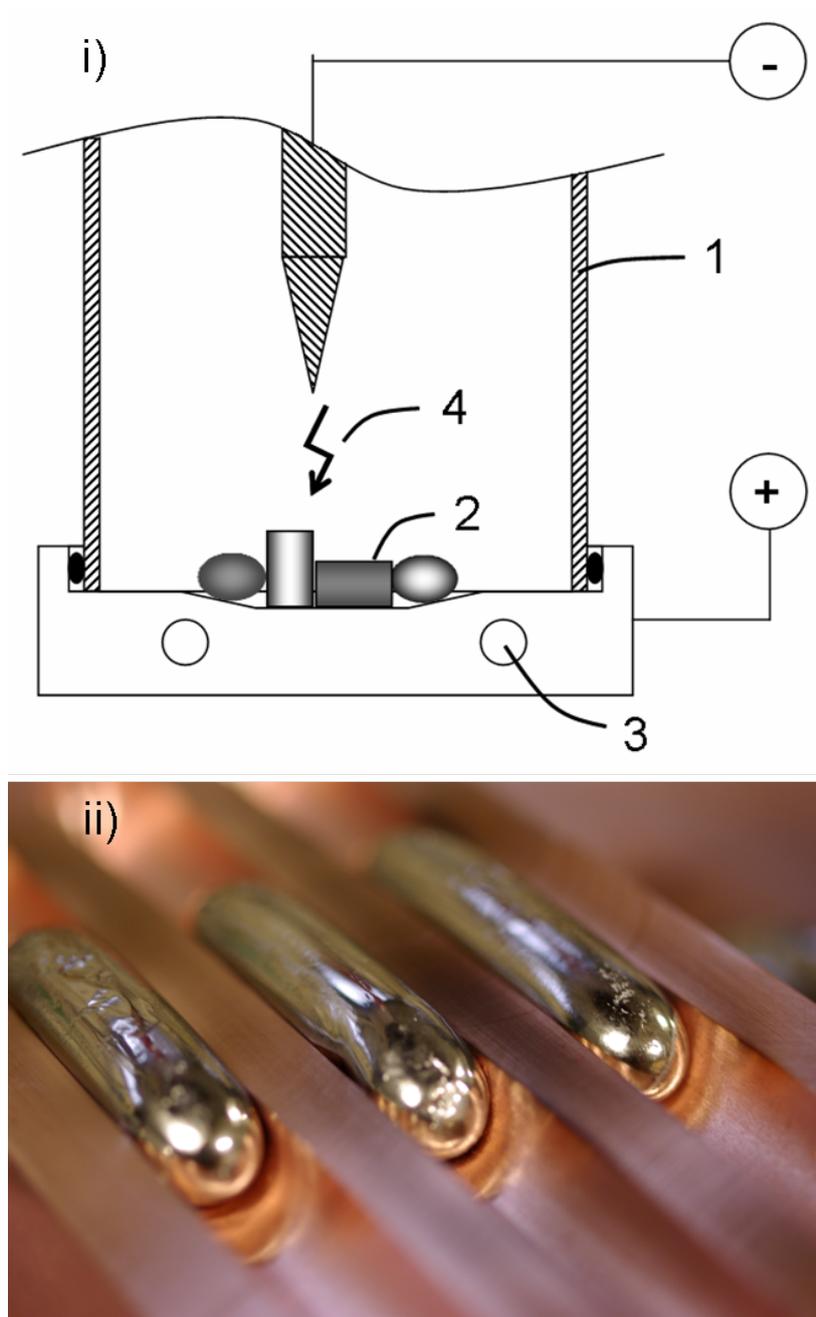


Abbildung 2.17: i) Prinzipskizze des Legierens im Lichtbogenofen: In einer mit Inertgas gefüllten Prozesskammer (1) werden die Reinelemente (2) auf einer wassergekühlten Bodenplatte aus Cu (3) in einem Plasma (4) erschmolzen. ii) Im Lichtbogenverfahren hergestellte Halbzeuge in Zigarrenform

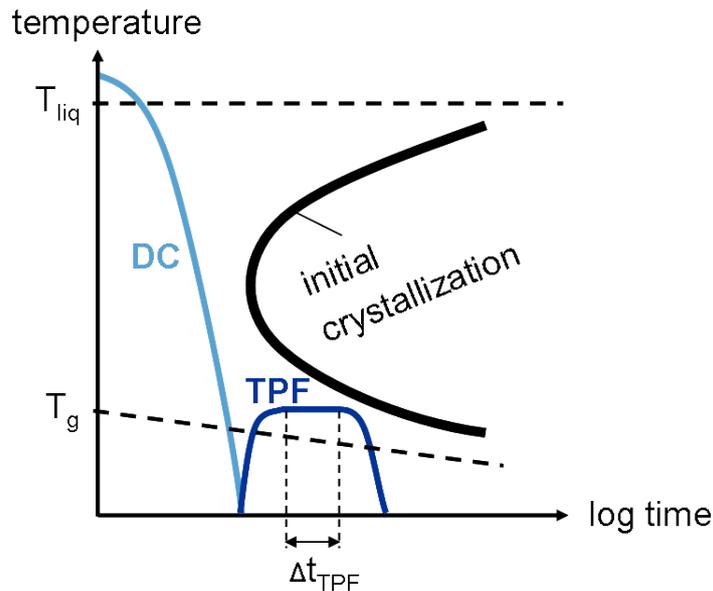


Abbildung 2.18: Verlauf schmelzmetallurgischer Formgebungsverfahren (DC) bzw. des Thermoplastischen Formens (TPF) im Vergleich zu einem schematischen ZTU-Diagramm eines glasbildenden Materials. Mittels der DC-Methode können Artikel direkt in Endform oder in Halbzeugform für anschließendes TPF gegossen werden. Der TPF-Prozess umfasst erneutes Erweichen durch Erwärmen, Formen bei $T_g < T < T_x$ im Zeitintervall Δt_{TPF} und Erstarren bei $T < T_g$.

einer massivglasbildenden Legierung wird zur Formgebung die Schmelze zunächst auf $T > T_g$ unterkühlt, konsekutiv umgeformt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Methode eignet sich prinzipiell besonders für kontinuierliche Formgebungsprozesse wie Stranggießen oder Extrudieren.

2.3.1 Schmelzmetallurgische Verfahren der Formgebung

Grundvoraussetzung für alle schmelzmetallurgischen Formbeverfahren ist die Erwärmung des zu verarbeitenden Halbzeugs auf Temperaturen deutlich oberhalb der jeweiligen Liquidustemperatur und das Homogenisieren der Schmelze zur Lösung arteigener Keime sowie zum Aufbrechen möglicher Atomordnungen mittlerer Reichweite. Abb. 2.19 veranschaulicht die Anordnung der Atome in Cluster nach einem Kugelmodell von D.B. Miracle [87] sowie den Prozess der Spaltung durch Überhitzen zur Zerstörung kristallisationsfördernden Ordnungen [88]. Wesentlicher Vorteil der schmelzmetallurgischen Verfahren gegenüber dem Thermoplastischen Formen (siehe Kap. 2.3.2) ist die Möglichkeit des Urformens ausgehend von amorphen oder kristallinen Halbzeugen. Nachteile sind die höheren Verarbeitungstemperaturen sowie die erforderlichen Abkühlraten zur Wahrung des amorphen Zustands, die die Formgebung limitieren.

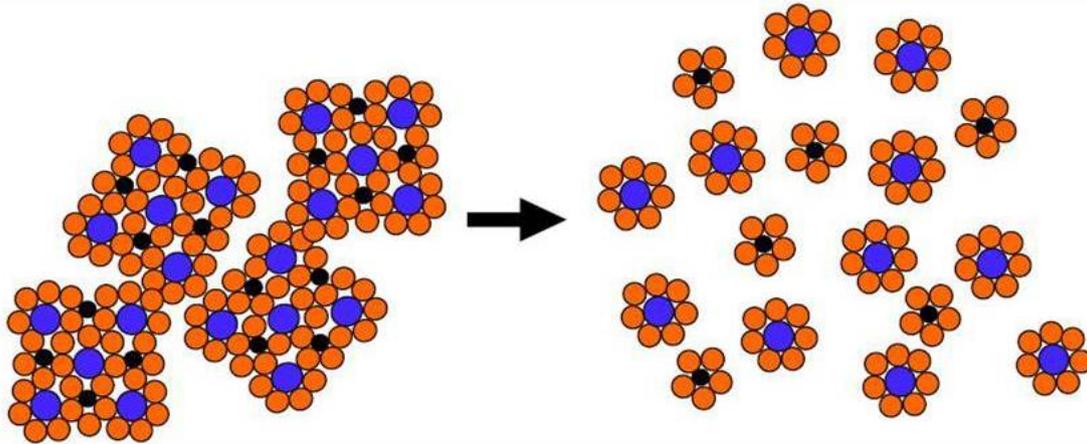


Abbildung 2.19: Auflösen der Cluster mit Mittelreichweitenordnung (links) in der Schmelze durch Überhitzen [87, 88]

Bei der Dimensionierung ungekühlter Kokillen müssen die Schmelzgutmassen und Wärmekapazitäten der beteiligten Materialien berücksichtigt werden, um die maximal mögliche Wärmeableitung gewährleisten zu können. Aus der Wärmebilanz der Wärmemenge der Schmelze Q_S und der von der Kokille aufgenommenen Wärmemenge Q_K

$$Q_K = Q_S \quad (2.18)$$

ergibt sich für die Masse der Kokille m_K in Abhängigkeit der Temperatur der Schmelze T_S , der Ausformtemperatur T_a und der Kokillentemperatur am Anfang T_{K0} bzw. am Ende T_{K1} folgender Zusammenhang zur Schmelzgutmasse m_S , der spezifischen Wärmekapazitäten der Kokille c_K bzw. der Schmelze c_S

$$\begin{aligned} m_K c_K (T_{K1} - T_{K0}) &= m_S c_S (T_S - T_a) \\ \frac{m_K}{m_S} &= \frac{c_S (T_S - T_a)}{c_K (T_{K1} - T_{K0})} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Eine Näherung für den Abguss der Legierung Vit106a ($c_{Vit106a} \approx 0,525 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und $T_{K0} = \text{Raumtemperatur}$ sowie T_{K1} und $T_a \leq T_g = 660 \text{ K}$ bei Verwendung einer Kupferkokille ($c_{Cu} \approx 0,385 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ergibt einen Massenfaktor $m_K / m_S \geq 4$. Beträgt demnach das Gewicht der Kokille mindestens das vierfache der Masse des Schmelzgutes, kann die Schmelze schnellstmöglich bei $T < T_g$ erstarren.

Schmelzspinnen

Das Schmelzspinnen ist ein Rascherstarrungsverfahren mit Abkühlraten von bis zu 10^6 K/s mit dessen Hilfe Bänder mit einer Dicke von ca. $50 \mu \text{ m}$ hergestellt werden können. Abb. 2.20i zeigt eine Prinzipskizze des Verfahrens nach Patent US7575040 [89, 90], das die Herstellung dünner Bänder durch Aufspritzen einer induktiv geheizten Schmelze auf

ein rotierendes Kupferrad vorsieht. Mittels Schmelzspinnen hergestellte Bänder sind in Abb. 2.20ii abgebildet. Ein Anwendungsbeispiel stellen amorphe Fe-basierter Folien mit besonderen weichmagnetischen Eigenschaften der Firma Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Hanau, zur Verwendung in der Sicherheitstechnik dar. Aufgrund der extrem niedrigen Verluste bei der Ummagnetisierung sind Folienstapel im Einsatz als Transformatorenkerne zur Steigerung der Energieeffizienz in Verteileranlagen von Stromnetzen besonders geeignet.

Gravitationsguss

Das Gießen unter Schwerkraft ist ein Verfahren für das Urformen von Bauteilen, deren einfache Geometrien eine Füllung der Gusswerkzeuge ohne Druckunterstützung zulassen. Typische Probenform bei Verwendung dieser Methode sind Stäbe mit Aspektverhältnis > 1 , z.B. 5 mm im Durchmesser und Längen von ca. ≥ 10 mm (siehe Abb. 2.21). Die Aufbereitung der Schmelzen kann unabhängig von der Formgebung in Widerstands-, Induktionsöfen oder im Plasma erfolgen. Vorteil des Gravitationsgusses mit Erschmelzung der Halbzeuge im Plasma wie in Abb. 2.21 sind durch die mittels der Lichtbogentechnik erzielbaren Temperaturen bis ca. 3000 °C gegeben. Aufgrund der punktuellen Energieübertragung können jedoch nur kleine Mengen von ≈ 10 g erschmolzen werden. Widerstands- und Induktionsöfen erreichen ca. 2000 °C und eignen sich für größere Chargen. Allen Varianten ist ein Transfer der Schmelze in eine Kokille z.B. durch eine Kippvorrichtung und einem vertikalen Speiser gemein.

Tauchbadabschrecken

Das Urformen mit Abschrecken in einem Tauchbad ermöglicht die Herstellung massiver Proben einfacher Geometrien bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten. Typische Probenform bei Verwendung dieser Methode sind Stäbe oder Platten mit Abmessungen nahe der kritischen Dicke der verwendeten Legierung (siehe Abb. 2.22). Die skizzierte Methode erreicht unter Verwendung eines Härtesalzes (z.B. Durferit®) im Wasserbad eine Abkühlgeschwindigkeit von mindestens 11 K/s im Temperaturbereich von 900 - 400 °C. Dabei unterbindet das Salz die Verdampfung des Kühlmediums an der Grenzfläche zwischen der zu kühlenden Probe und dem Tauchbad und gewährleistet eine optimale Wärmeableitung.

Druckunterstütztes Gießen

Das Gießen mit Über- (siehe Abb. 2.23) oder Unterdruck (siehe Abb. 2.24) ist die Methode der Wahl zur Herstellung von Bauteilen, deren Strukturen aufgrund ihrer Aspektverhältnisse schwer zu befüllende Kavitäten erfordern. In beiden Verfahren wird ein MMG-Halbzeug erschmolzen, die Schmelze zur Homogenisierung überhitzt und durch Beaufschlagung eines Differenzdrucks in eine Kavität transferiert. Abb. 2.23ii bzw. Abb. 2.24ii zeigen druckunterstützt gegossene Proben mit großen Aspektverhältnissen von Länge/Breite ≈ 14 bzw. ≈ 10 .

Die weltweiten Patentdatenbanken halten vielfältige Beispiele patentierter Methoden zur schmelzmetallurgischen Herstellung von amorphen Metallteilen bereit. Die Recherche

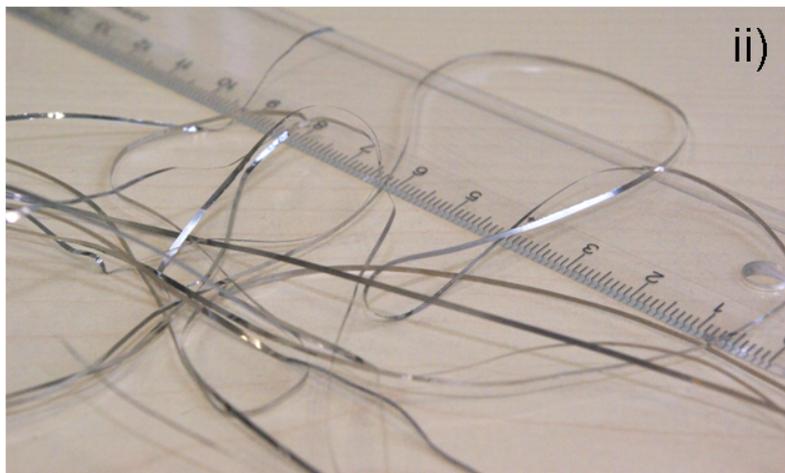
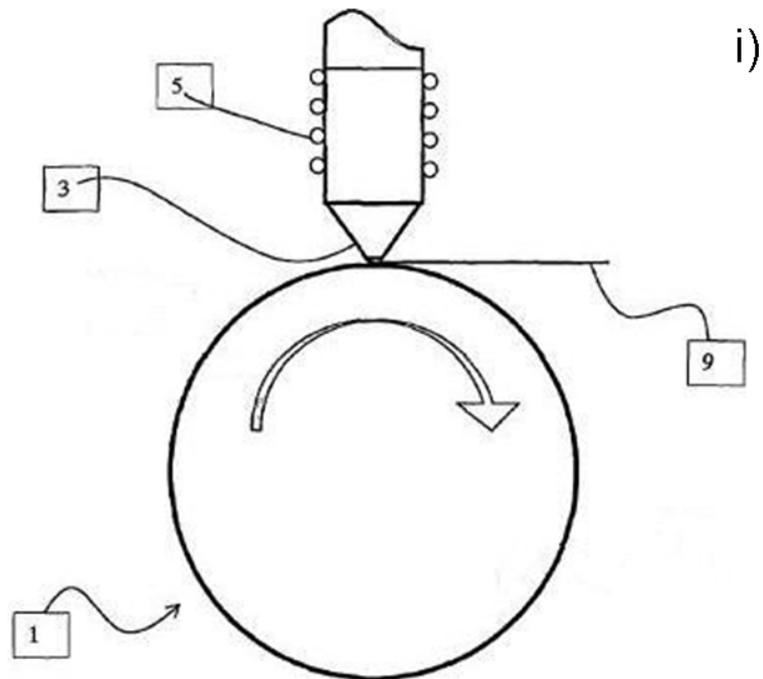


Abbildung 2.20: i) Prinzipskizze des Schmelzspinnens zur Herstellung dünner Bänder (9) durch Aufspritzen (3) einer induktiv geheizten Schmelze (5) auf ein rotierendes Kupferrad (1) nach Patent US7575040 [89, 90] ii) Schmelzgesponnene Bänder mit einer Dicke von 50 μm

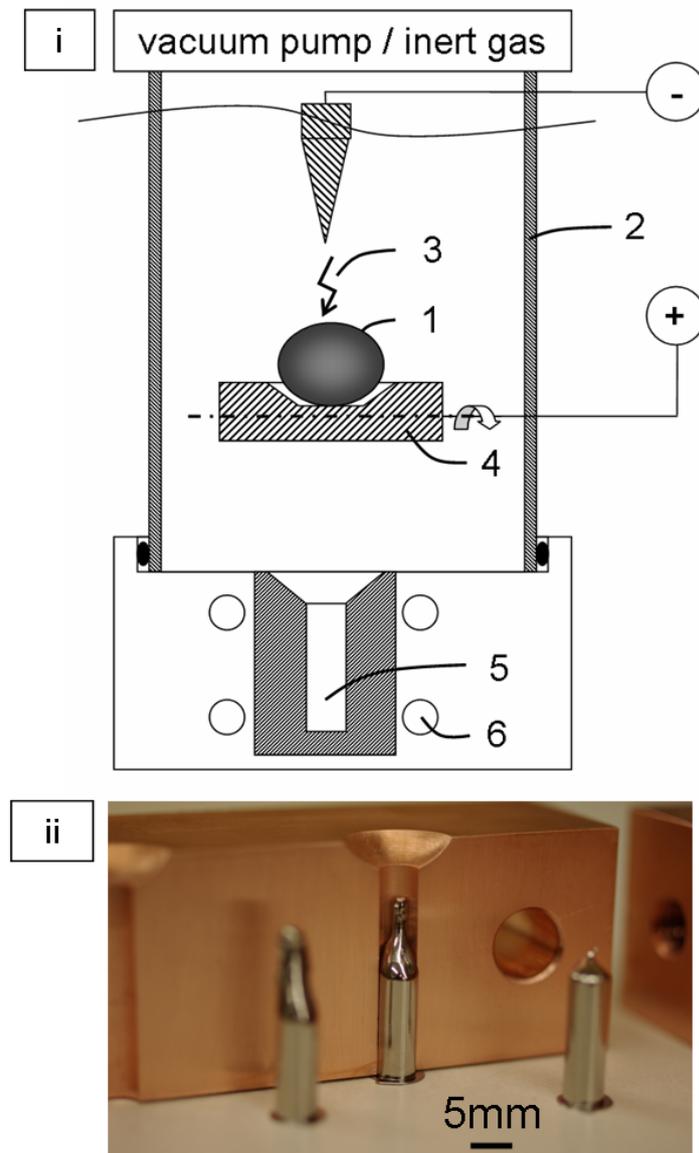


Abbildung 2.21: i) Prinzipskizze des Gravitationsgusses: Ein Halbzeug (1) wird in einem Rezipienten unter Schutzatmosphäre (2) beispielsweise im Plasma (3) erschmolzen und durch eine Kippvorrichtung (4) in eine Kavität (5) mit Kühlung (6) gegossen. ii) Kokille für den Gravitationsguss mit damit gegossene Proben

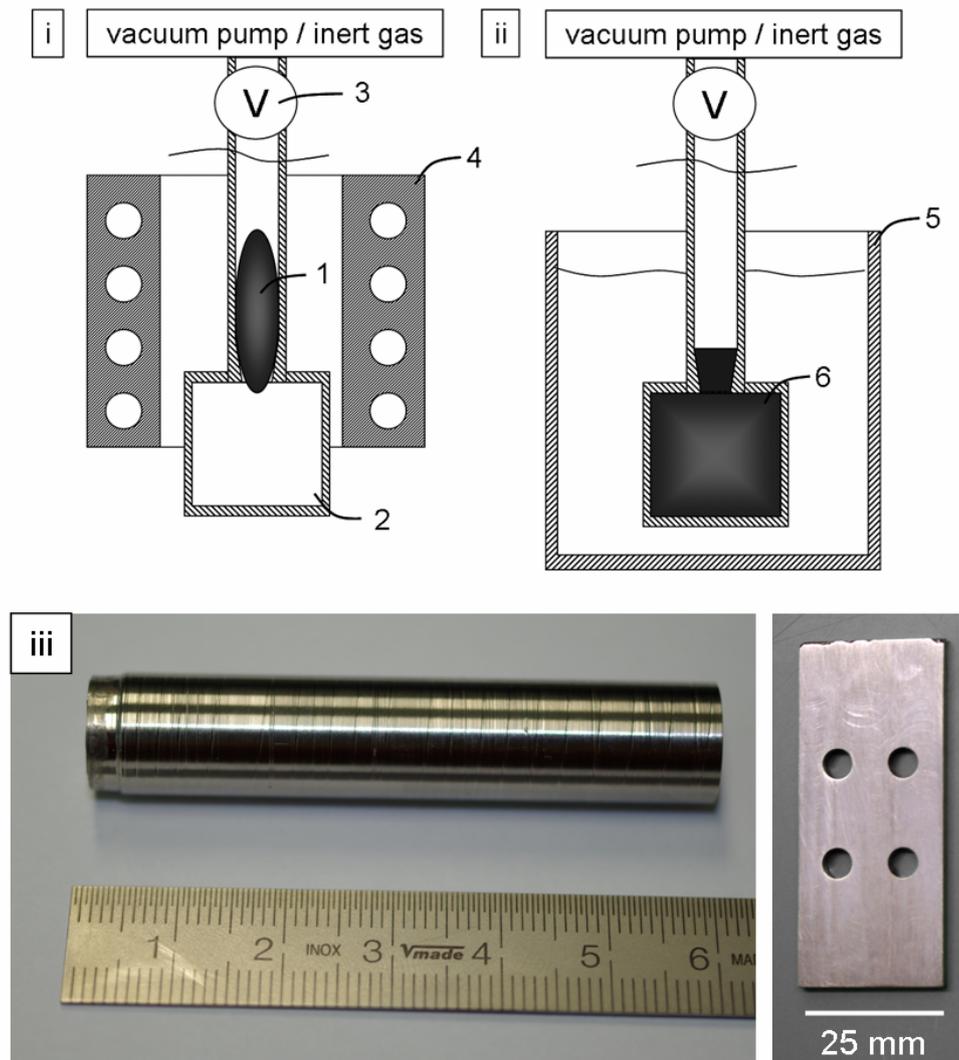


Abbildung 2.22: Prinzipskizze des Tauchbadabschreckverfahrens: Im ersten Schritt (i) wird MMG-Halbzeug (1) in ein vakuumdichtes Reservoir mit einer Kavität (2) in den Dimensionen des gewünschten Gussteil chargiert und in einem Ofen (4) erschmolzen. Die Atmosphäre des Reservoirs kann über ein Ventilsystem (3) geregelt werden. Im zweiten Schritt (ii) wird die Schmelze über einen Gasdruckstoß in die Kavität überführt (6) und in einem Tauchbad (5) abgeschreckt. iii) Im Tauchbadabschreckverfahren hergestellte nachbearbeitete amorphe Proben der Legierung Vit106a

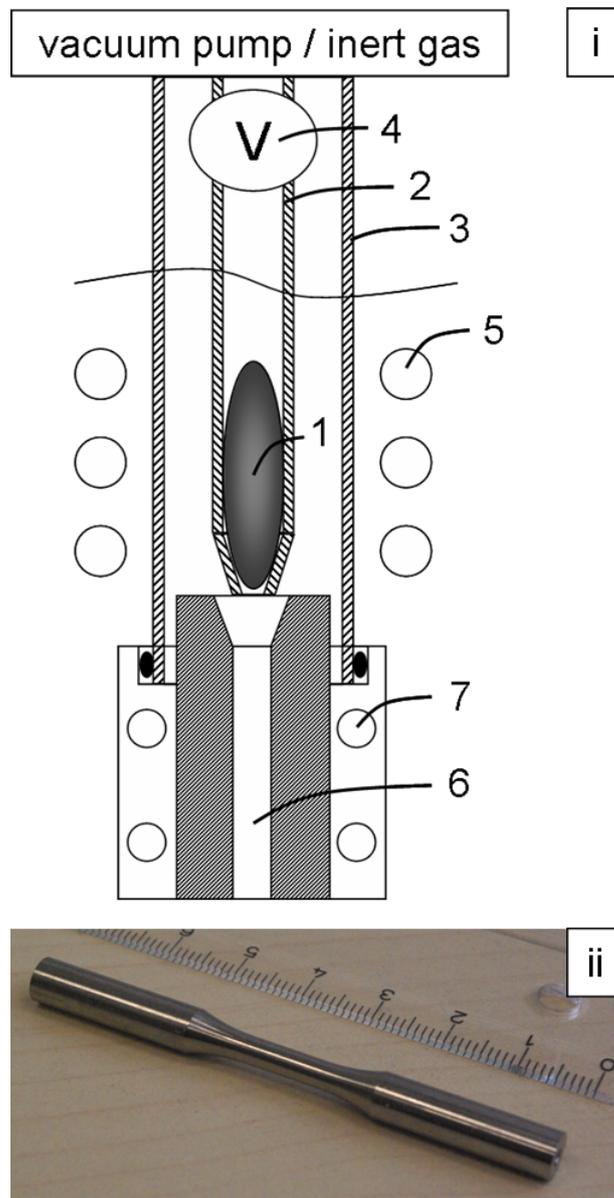


Abbildung 2.23: i) Prinzipskizze des Gießens mit Überdruck: MMG-Halbzeug (1) wird in einer Quarzglasdüse (2), die sich in einer evakuierten Quarzglasröhre (3) befindet, induktiv erschmolzen (5). Die Atmosphäre der Düse kann über ein Ventilsystem (4) geregelt werden. Anschließend wird die Schmelze unter Gasdruck in die Kavität (6) der Kokille überführt, die sich in einem wassergekühlten Mantel (7) befindet. i) Mit Überdruck gegossene für Torsionsexperimente nachbearbeitete Probe mit einer Länge von 70 mm

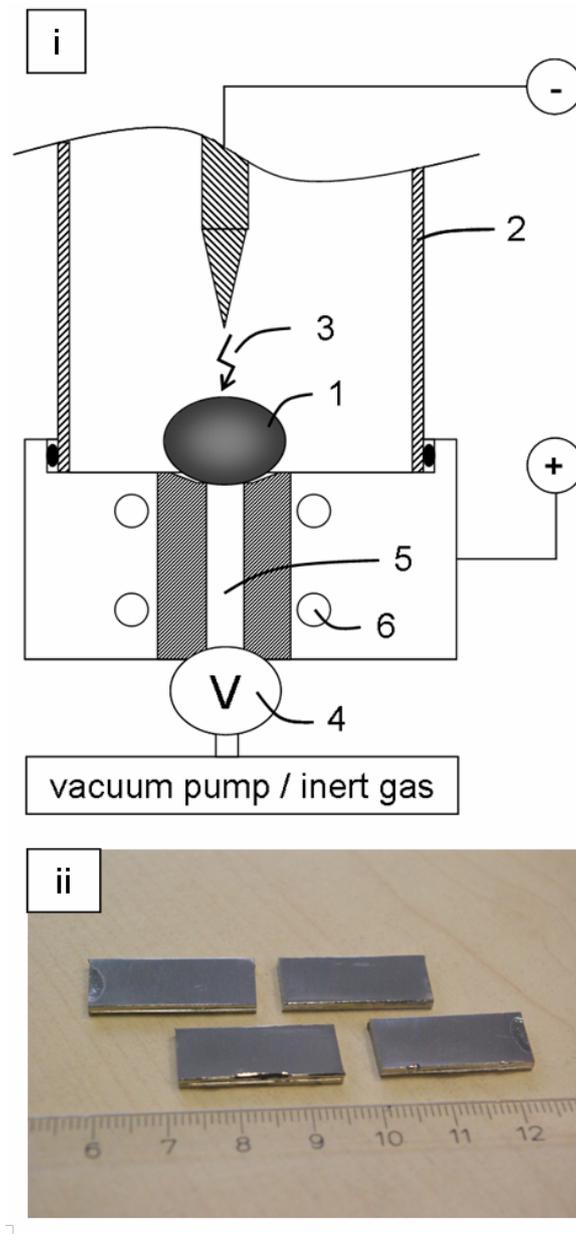


Abbildung 2.24: i) Prinzipskizze des Gießens mit Unterdruck: MMG-Halbzeug (1) wird in einem Rezipienten eines Lichtbogenofens (2) unter Inertgasatmosphäre mit Hilfe eines Plasmas (3) erschmolzen. Die Atmosphäre des Rezipienten kann über ein Ventilsystem (4) geregelt werden. Anschließend wird die Schmelze mittels Unterdruck in die Kavität überführt (5), die sich in der wassergekühlten Elektrode befindet (6). ii) Mit Unterdruck gegossene Platten mit einer Dicke von 3 mm

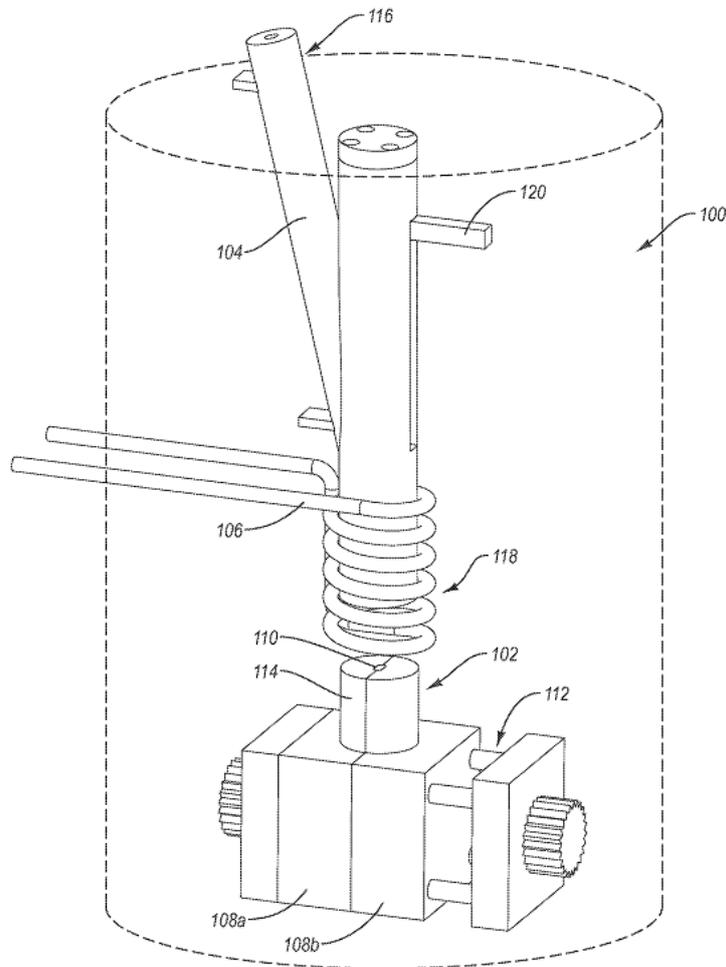


Abbildung 2.25: Prinzipskizze nach Patent WO2009158532 [91]: Über einen Schacht (104) chargiertes Material wird induktiv erschmolzen (106) und mechanisch durch einen Stößel (120) in eine Kavität (110) überführt.

unter Verwendung der Klassen höchster Relevanz wie B22D („Casting of metals“), B22D17 („Pressure die casting or injection die casting, i.e. casting in which the metal is forced into a mould under high pressure“) oder C22C45 („Amorphous alloys“) führt zu hunderten Schutzrechten. Das Patent WO2009158532 der Erfinder P.E. Lewis und D.E. Fischer [91] beschreibt beispielsweise den Druckguss induktiv erwärmter Schmelzen (siehe Abb. 2.25). Das Verfahren ähnelt dem in Abb. 2.23 dargestellten Prinzip des Gießens mit Überdruck. Nach induktivem Erschmelzen des Halbzeugs wird hier jedoch die Kavität nicht mit Hilfe eines Gasdrucks sondern mechanisch durch einen Stößel mit der Schmelze befüllt. Die mechanische Formfüllung erzielt gegenüber einer Befüllung über Gasdruck höhere Drücke und ermöglicht dadurch den Abguss schwierigerer Geometrien.

Das Patent US6021840 des Erfinders G.N. Colvin [92] gibt ein Beispiel für den Spritzguss von massivglasbildenden Metallschmelzen in Anlehnung an die Prozesstechnik von

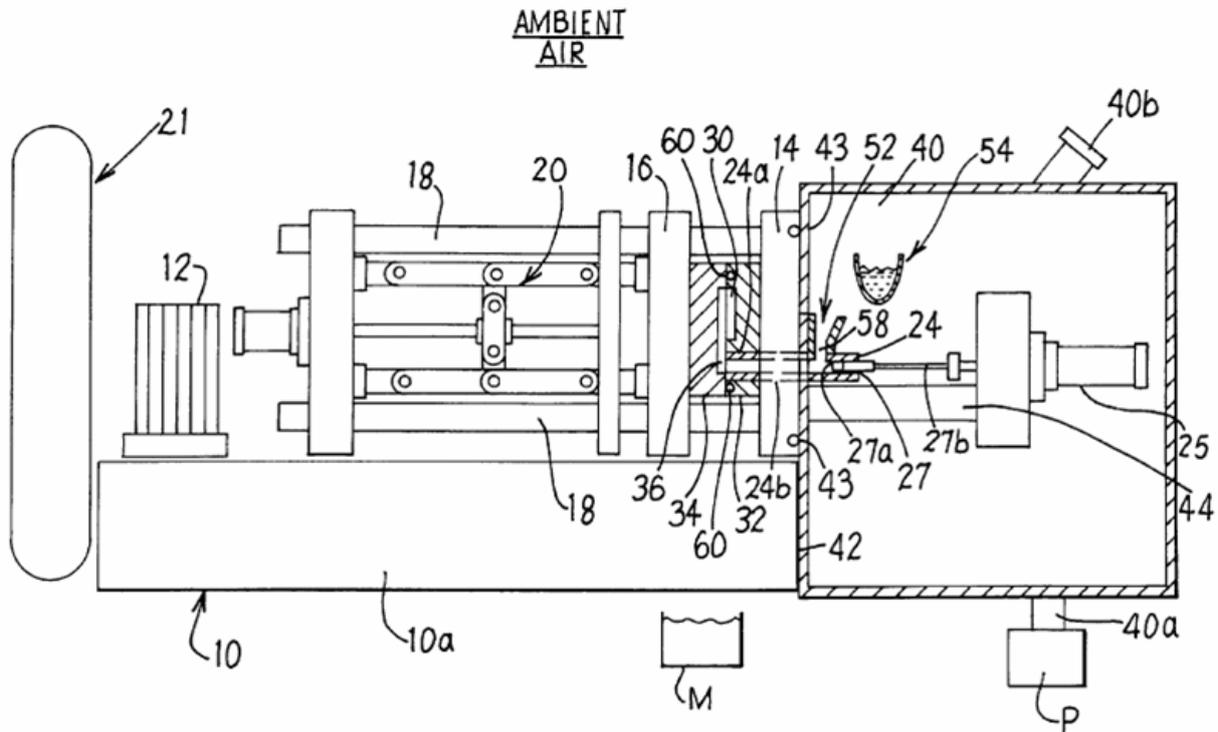


Abbildung 2.26: Prinzipskizze des Druckgusses unter Vakuum nach Patent US6021840 [92]: Die Baugruppe unterteilt sich in eine evakuierbare Schmelzkammer (40), zwei evakuierbare Werkzeughälften (14, 16) und einen Antrieb (18, 20) zum Öffnen und Schließen des Werkzeugs. Der Prozess erfolgt durch Einfüllen flüssigen Materials aus einem Schmelzereservoir (54) in den Angusskanal (52) und die Überführung der Schmelze mit Hilfe eines Stößels (27) in eine Kavität (30) des geteilten Werkzeugs.

Kunststoffen (siehe Abb. 2.26). In diesem Verfahren können Schmelzen in geschützter Atmosphäre unter Druck zu Gussartikeln verarbeitet werden. Erst nach Öffnung des vertikal teilbaren Werkzeugs kommen die gegossenen Produkte mit der Atmosphäre der Umgebung in Kontakt. Die Ausführung des Systems ist auf eine Serienfertigung von Gussartikeln mit Dimensionen bis zur legierungsspezifischen maximalen Dicke ausgelegt. Dies ermöglicht die Anordnung des Werkzeugs außerhalb der Prozesskammer. Nachteile dieser Konstruktion sind der die Taktzeit limitierende Evakuiervorgang des Werkzeugs und die kontaminationsfördernde Bevorratung der Halbzeuge im flüssigen Zustand in einem Reservoir. Insbesondere bei Zr-basierten MMG-Legierungen ist die Kontamination der Schmelzen mit einhergehender Herabsetzung der GFA kritisch.

2.3.2 Thermoplastisches Formen

Thermoplastisches Formen (TPF) ist ein Warmumformprozess, der im Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x mit $T_g < T < T_x$ (engl. „super cooled liquid region“ - SCLR) bei Viskositäten von $\eta_{T_x} = 10^5 < \eta < 10^{12} = \eta_{T_g}$ Pa s unter Druck durchgeführt wird [93]. Eine ausgeprägter SCLR und ein großes ΔT_x -Intervall des zu verarbeitenden metallischen Glases begünstigt die Umformung hinsichtlich Umfang und maximal möglicher Prozesszeit [41, 94]. Die Legierung $Zr_{35}Ti_{30}Cu_{8.25}Be_{26.75}$ mit einem Wert für ΔT_x von 159 K eignet sich hervorragend für TPF [95]. Gläser mit geringer GFA und einem $T_x < T_g$ eignen sich hingegen nicht für TPF, da kein SCLR besteht.

Die TPF-Methode ermöglicht eine Formgebung von makroskopischen Flächen bis hin zu Geometrien im Nanometer-Bereich und wird bei Prägeprozessen zur Oberflächenstrukturierung und zum Blasformen von Hohlteilen angewandt [94]. Dabei wird ein amorphes Halbzeug zur Formgebung erneut in den SCLR erwärmt, in einem temperatur- und materialabhängigen Zeitfenster verformt und abschließend, vor einsetzender Kristallisation, wieder abgekühlt (siehe Abb. 2.18).

Die materialspezifischen temperaturabhängigen Viskositäten und Kristallisationszeitpunkte sind die limitierenden Parameter für den TPF-Prozess. Mit zunehmender Temperatur bzw. abnehmender Viskosität der glasbildenden Legierung steigt einerseits die maximal mögliche Fließrate, andererseits verkürzt sich das Zeitfenster für den Umformprozess. Der TPF-Prozess ist bei Silikatgläsern (Glasblasen) und Polymeren (Spritzgießen von Thermoplasten) unbegrenzt reversibel. Bei metallischen Gläsern tritt allerdings bei $t \geq t_x$ durch Akkumulation von Keimbildungsstellen bei $T \geq T_x$ Kristallisation ein. Amorphe Metalle lassen sich im SCLR endformnah zu hochfesten und hochelastischen Bauteilen formen. Bei Kristallisation erfolgt jedoch ein drastischer Anstieg der Viskosität und Abfall der Festigkeit und Elastizität in Verbindung mit einer erstarrungsbedingten Volumenschwindung von mehreren Prozent.

Prägen

Prägen ist ein etabliertes Verfahren zur Formgebung von Metallen und Kunststoffen durch Umformen. Metallische Prägeteile weisen zwar im Vergleich zu Kunststoffteilen höhere Festigkeiten auf, jedoch ist die Strukturierung bei kristallinen Metallen durch deren Mindestkörngröße limitiert und der Verschleiß der Prägestempel kritisch. Das Prägen amorpher Metalle im TPF-Prozess hingegen vereint die Vorteile der Metalle und Kunststoffe. In der SCLR sind zur MMG-Formgebung nur niedrige Drücke von ca. 0,01 - 100 MPa notwendig, der Werkzeugverschleiß ist entsprechend gering. Die Strukturierung ist theoretisch bis auf atomarer Skala mit überlegenen mechanischen Eigenschaften möglich [96]. Abb. 2.27 zeigt mit einer Pt-basierten MMG-Legierung mit einer SCLR von 230 - 290 °C hergestellte Prägebeispiele [96, 94]. Patent EP1759781 beschreibt die industrielle Umsetzung des TPF-Prozesses mittels Prägen [97]. Aufgrund der niedrigen Verarbeitungstemperaturen ist die Oxidation der Halbzeuge im Vergleich zu schmelzmetallurgischen Verfahren mit Prozesstemperaturen von ca. 1000 °C deutlich geringer. Mit edelmetallbasierten Legierungen kann

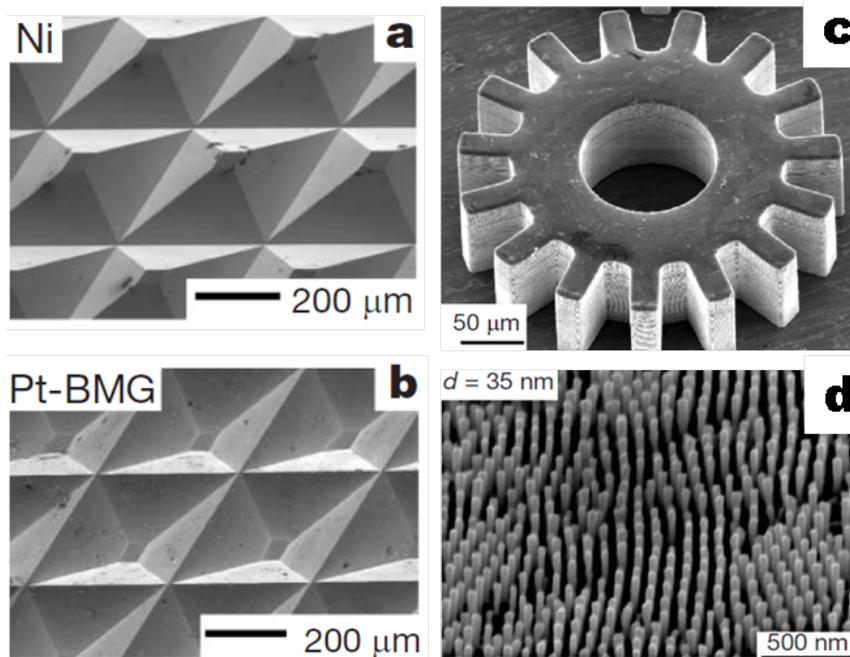


Abbildung 2.27: Prägebeispiele mit einer Pt-basierten MMG-Legierung durch TPF: (a) Abbildung einer Matrize aus Ni auf (b) einem Pt-basierten MMG; (c) Prägen eines Zahnrades mit Hilfe einer geätzten Form aus Si; (d) Stäbe mit einem Durchmesser von 35 nm hergestellt mittels Pressen in eine poröse Al₂O₃-Form unter einem Druck von 130 MPa bei 275 °C innerhalb von 60 s [96, 94]

der TPF-Prozess auch in Luft bei Verwendung amorphen Granulats durchgeführt werden, da die Oxidationsgefahr trotz der eigentlich unvorteilhaft großen Materialoberfläche gering ist [93].

Blasformen

Blasformen ist ein gasdruckunterstütztes TPF-Verfahren zur Herstellung dünnwandiger hohler Artikel. Ausgehend von amorphen, in Abhängigkeit der beabsichtigten Bauteilendform dimensionierten Halbzeugen (sog. „preform“) lassen sich bei Differenzdrücken von ca. 0,1 - 1 bar Hohlkörper mit Wandstärken von 0,8 - 2 mm herstellen [94, 98]. Das Prinzip des Verfahrens (siehe Abb. 2.28) entspricht dem zur Herstellung von Kunststoffflaschen bspw. aus PET (siehe Abb. 1.7 S. 8), jedoch sind die erzielbaren Festigkeiten der beiden Materialklassen mit bis zu 2000 MPa für Zr-MMG bzw. ca. 80 MPa für PET deutlich unterschiedlich (siehe Abb. 1.1 S. 2). In Abhängigkeit der Prozessparameter Druck, Temperatur bzw. Viskosität und maximal verfügbarer Verarbeitungszeit ohne Kristallisation der verwendeten Legierung lassen sich bis zu 100-fache Dehnungen des Halbzeugs erzielen [98].

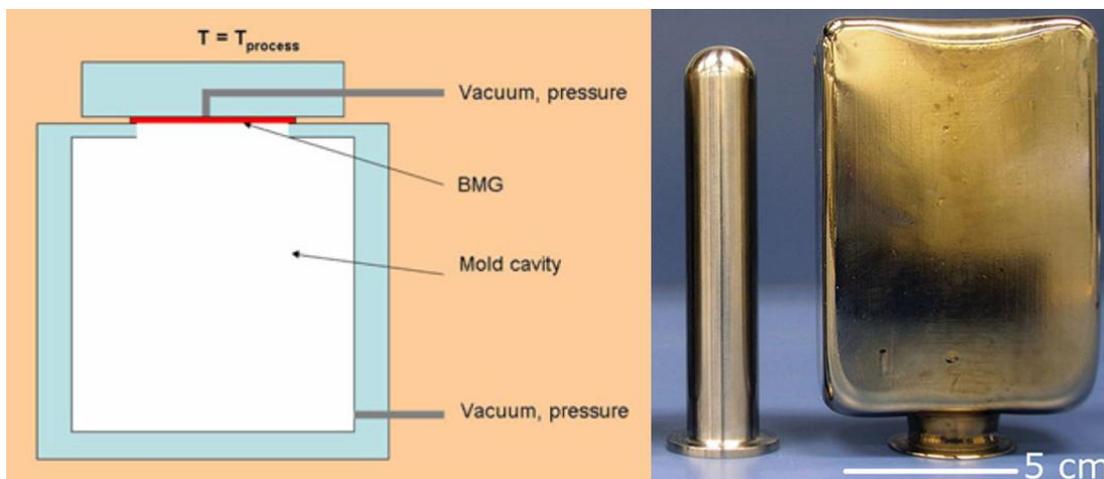


Abbildung 2.28: Schematischer Aufbau eines Blasform-Systems (links), ein Zr-basiertes Ausgangshalbzeug (Mitte) und ein Blasformartikel mit einer Wandstärke von 2 mm (rechts), der bei 400 °C unter einem Gasdruck von 1 bar innerhalb von 60 s geformt wurde. [94, 98]

3 Materialoptimierung und Technologieentwicklung

3.1 Materialoptimierung

In vielen Legierungssystemen lassen sich massivglasbildende Zusammensetzungen finden (siehe Kap. 1.3). Die Legierungen der VitreloyTM-Familie zählen zu den metallischen Legierungen mit den höchsten GFA, allen voran Vit1 ($Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ in at%) mit einer kritischen Dicke von 25 mm und einer kritischen Abkühlgeschwindigkeit von ca. 1 K/s [4, 27]. Aufgrund der Toxizität des enthaltenen Be ist die Verarbeitung jedoch problematisch und die Verwendung der Legierung nur eingeschränkt möglich. Aus diesem Grund bevorzugt die verarbeitende Industrie metallischer Halbzeuge Be-freie Alternativmaterialien. Die Be-freie massivglasbildende Legierung auf Zr-Basis mit der höchsten GFA ist die Legierung Vit106a mit einer im ESL-Verfahren gemessenen kritischen Abkühlrate von 1,75 K/s und einer kritischen Dicke von ca. 15 mm [29].

Ein interessanter kommerzieller Aspekt ist die Patentlage. Wurde für eine Vorgängerversion der Legierung mit ähnlicher Zusammensetzung namens Vit106 ($Zr_{57}Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}Nb_5$ in at%) ein Patentschutz beantragt und erteilt [99, 100], erfolgte eine Patentanmeldung für Vit106a ($Zr_{58,5}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}Nb_{2,8}$ in at%) mit geringfügig geänderter Zusammensetzung erst nach einer Veröffentlichung [28]. Aufgrund der Besonderheit der Neuheitenschonfrist von 12 Monaten im US-amerikanischen Patentrecht wurden die US-Patente [101, 102] erteilt, ein Schutzrecht zur Verwertung außerhalb der U.S.A. konnte jedoch nicht gewährt werden [103].

Herausforderung für die wirtschaftliche Nutzung dieser Legierung sind, unter Voraussetzung des Erhalts ausreichender GFA, zum einen die Reduzierung der relativ hohen Materialkosten aufgrund der Art und der erforderlichen Reinheiten der beteiligten Elemente. Zum anderen sind es der verfahrenstechnische Aufwand zur Herstellung und Verarbeitung sowie die Verfügbarkeit geeigneter Anlagen. Bei einem Zr-Gewichtsanteil von ca. 70 % der Legierung ist der Vergleich der Verunreinigungen und der Kosten verschiedener Zr-Güten wichtig. Tabelle 3.1 verdeutlicht, dass der Preis im Wesentlichen durch den Sauerstoffgehalt bestimmt wird, der entscheidend die GFA der Legierung beeinflusst [56, 57].

Die Überprüfung der Eignung der Güte Zr R60702 (Zr702) für Legierungen mit ausreichender GFA ist sowohl auf der Kostenseite als auch prozesstechnisch interessant. So ist auch für die Herstellung einer Vit106a-ähnlichen Legierung die Verwendung der Zr-Güte Zr R60705 (Zr705) mit einem Nb-Anteil von 3 at% günstig. Ein vorteilhafter Aspekt ist das Legieren in Induktionsöfen, da sich aufgrund des bereits gelöst vorliegenden Nb der

Tabelle 3.1: Güteklassen von Zr: Typische Analysen und Preise (Stand 2012) [104, 105]

Element bzw. Preis	Zr-Kristallstab	Zr R60702	Zr R60705
Sauerstoff [ppm]	70	9160	10300 = 1 at%
Wasserstoff [ppm]	25	4540	4540
Stickstoff [ppm]	20	1630	1630
Kohlenstoff [ppm]	na	3810	3810
Eisen + Chrom [ppm]	300	3280	3280
Niob [ppm]	50	-	30000 = 3 at%
Preis [EUR/kg]	900	80	95

Einsatz eines für hochschmelzende Elemente notwendigen Plasmaschmelzverfahrens erübrigt. Zusätzlich reduziert sich die Anzahl der zuzulegenden Legierungskomponenten. Um von diesen Vorteilen profitieren zu können, muss allerdings ein geringerer Nb-Anteil der Legierung im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung von Vit106a in Kauf genommen werden.

Eine weitere Herausforderung bei der Materialentwicklung ist die Vermeidung von kristallisationsfördernden Elementen und Verbindungen. Im Legierungssystem Zr-Cu-Ni-Al stellte sich bei erhöhten Sauerstoffgehalten eine Phase des Typs NiZr_2 als Kristallisationsförderer heraus. A. Gebert et al. [56] schlussfolgern aus ihren Analysen spritzgegosener Proben der Legierung $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7,5}$ unterschiedlicher Sauerstoffgehalte (0,28-0,6 at%), dass die Kristallisation von einer metastabilen nanokristallinen Phase des Typs NiZr_2 initiiert und mit zunehmender Sauerstoffkonzentration begünstigt wird. Dabei konnten sie ebenfalls beobachten, dass der Anteil und die Struktur der kristallinen Phase von den lokalen Abkühlraten abhängen. Diese zweistufige Kristallisation bestätigten M.V. Akdeniz et al. [106] und D.V. Louzguine-Luzgin et al. [107], wobei letztere den zusätzlichen Einfluss von Verunreinigungen insbesondere von Cl des verwendeten Zr in Schwammform nicht berücksichtigten.

Um die Problematik der Primärkristallisation durch eine NiZr_2 -ähnliche Phase zu umgehen, wurde Ni im Rahmen der Komponentenwahl zur Materialoptimierung ausgeschlossen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Ni und Cu im Hinblick auf die intrinsische Kollektivbewegung der Atome bei maximaler Packungsdichte nach Studien von X.P. Tang et al. [60], wurde Ni durch Cu in Anlehnung an die Zusammensetzung von Vit106a nahe eutektischer Konzentrationen substituiert. Im Gegensatz hierzu verbleibt das in Vit106a enthaltene Al in der optimierten Legierung. Frühere Studien verschiedener Forschergruppen zeigen, dass das Zulegieren von Al einen positiven Effekt auf die GFA in Zr-Cu-Systemen hat [108, 109]: Thermodynamisch stabilisiert ein Al-Anteil von mehreren at% die unterkühlte Schmelze indem es die Hauptkomponenten Cu und Zr an der Bildung der metastabilen für die Primärkristallisation verantwortlichen Phase $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ hindert. Dies geschieht aufgrund einer gleichmäßigen Verteilung der Atomradien (Zr: 0,160 nm, Al: 0,143 nm, Cu 0,128 nm) und der deutlich negativen Mischungsenthalpie für Al-Zr von -44 kJ/mol im Vergleich zu

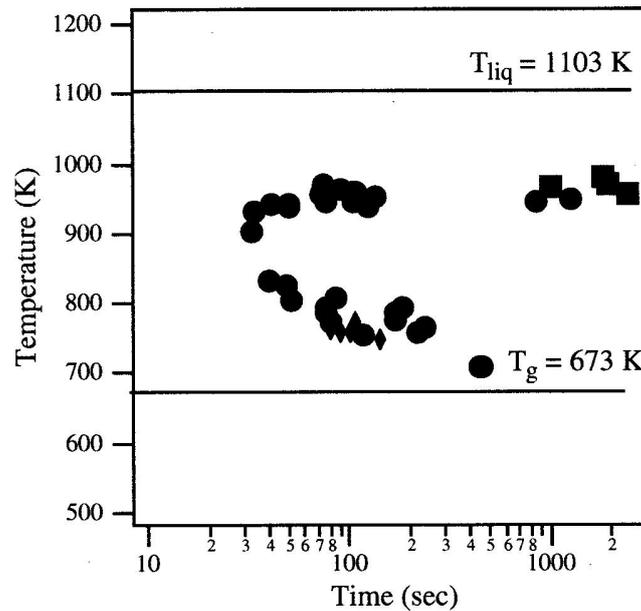


Abbildung 3.1: Experimentell bestimmtes ZTU-Diagramm der Legierung Vit106a; die Datenpunkte kennzeichnen einsetzende Kristallisation nach Unterkühlung der Schmelze von $T > T_{liq}$ und isothermer Auslagerung (runde und quadratische Symbole) bzw. nach kontinuierlichem Erhitzen beginnend im amorphen Zustand von $T < T_g$ (rautenförmige Symbole) jeweils im ESL-Verfahren [29]

Cu-Zr mit -23 kJ/mol. Bei günstiger Stöchiometrie steht die thermodynamisch bevorzugte Reaktion von Zr und Al in Konkurrenz zur Bildung der $Cu_{51}Zr_{14}$ -Phase und beeinträchtigt die Kristallisation durch die Reduktion verfügbarer Zr-Atome. Des Weiteren erschwert die Anreicherung des Stoffgemischs durch Al kinetisch die Bildung der Cu-Zr-Phase aufgrund begrenzter Löslichkeit von Al in Cu und Zr sowie der für eine Kristallisation notwendigen weitreichenden Umordnung durch Diffusion [19].

3.2 Anlagenbau zur Materialcharakterisierung

Unterkühlungsexperimente im elektrostatischen Levitator (ESL) sind eine Möglichkeit, die GFA metallischer Schmelzen zu untersuchen [110] (siehe Kap. 2.2.2). Rekaleszenzereignisse rasch unterkühlter und isotherm ausgelagerter Schmelzen lassen sich in ZTU-Diagrammen zusammenfassen und dienen unter anderem der Bestimmung der Prozessfenster. Abbildung 3.1 zeigt das in ESL-Studien bestimmte ZTU-Diagramm der Legierung Vit106a [29]. In diesem Fall wurden unterkühlte Schmelzen und rasch erwärmte amorphe Proben im ESL-Verfahren bis zur Kristallisation isotherm ausgelagert. Die Kombination der Rekaleszenzereignisse fügen sich zu einem ZTU-Diagramm mit einem Verlauf einsetzender Kristallisation in charakteristischer C-Form.

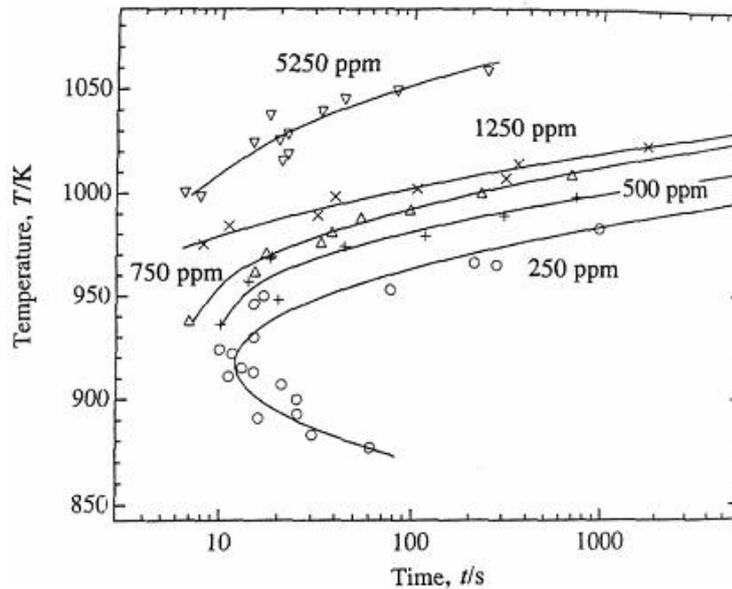


Abbildung 3.2: Isothermes ZTU-Diagramm einsetzender Kristallisation in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts einer Zr-basierten massivglasbildenden Legierung; eine zunehmende Sauerstoffanreicherung durch ZrO_2 -Beimengungen führt zu einer geringeren erzielbaren Unterkühlung und zur verfrühten Kristallisation [55]

Besonderes Merkmal des ESL-Verfahrens in der Anwendung ist das behälterlose Levitieren der Metallschmelze in einem elektrostatischen Feld unter Vakuum. Das Schweben unterbindet bei Unterkühlung eine frühzeitige Kristallisation durch heterogene Keimbildung an Kontaktflächen. Der Einfluss heterogener Keimbildung auf die Kristallisation aufgrund von Verunreinigungen in der Schmelze ist jedoch beobachtbar. X.H. Lin et al. konnten beispielsweise die Abhängigkeit des Kristallisationsbeginns von der Konzentration von ZrO_2 -Beimengungen in einer Zr-basierten massivglasbildenden Legierung nachweisen (siehe Abb. 3.2) [55].

Um kontinuierliche ZTU-Diagramme unter Berücksichtigung des Kontakts der Schmelze mit Oberflächen oder besonderen Atmosphären zu bestimmen, kann die Untersuchung mittels differentieller thermischer Analyse (DTA) erfolgen, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Da handelsübliche DTA-Systeme jedoch nur Abkühlraten von ca. maximal 3 K/s ermöglichen, wurde ein DTA-Eigenbau entwickelt, wie in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellt. Im Zentrum des Aufbaus stehen je ein Proben- und Referenztiegel, deren Temperaturen jeweils mit einem Thermoelement des Typs K gemessen werden. Vorzugsweise finden Tiegel aus Glaskohlenstoff (hier Sigradur® G der Firma HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH) Verwendung, um eine Kontamination der Schmelze durch das Tiegelmateriale auf ein Minimum zu reduzieren. Eine gleichmäßige Erwärmung der Tiegel erfolgt durch Wärmestrahlung eines induktiv erhitzten schwarzen Körpers aus Grafit, der die Tiegel rohr-

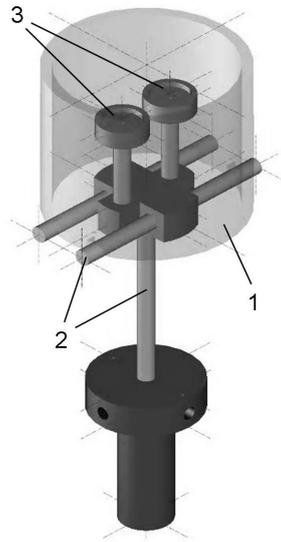


Abbildung 3.3: Konstruktion des Aufbaus zur differentiellen thermischen Analyse in perspektivischer Ansicht: Ein röhrenförmiger Schwarzer Körper (1) wird über eine Stabkonstruktion (2) im Feld einer Induktionsspule (nicht abgebildet) positioniert. Im Zentrum des Schwarzen Körpers befinden sich je eine Proben- und Referenztiegelhalterung (3). Die Temperaturmessung erfolgt über jeweils ein Thermoelement an den Tiegelböden.

förmig umgibt. Die Steuerung des Hochfrequenzgenerators sowie die digitale Verarbeitung der Thermoelementspannungen erfolgt computerunterstützt unter Verwendung der Software LabVIEW (Version 8.2) von National Instruments mittels optimierter PID-Regelung. Durch die Positionierung des Messkopfes in einem Quarzglasrohr mit Ventilsystem lassen sich verschiedene Atmosphären von einem Vakuum $< 10^{-4}$ mbar bis hin zu 0,5 bar Inertgasüberdruck einstellen. Thermoelemente, Tiegelaufbau und Quarzglasprozesskammer lassen Versuchstemperaturen bis 1100 °C zu. Die Kühlung der Proben erfolgt über ein Ventilsystem zugeleitetes Inertgas. Bei Verwendung von He lässt sich im kritischen Temperaturintervall von 1000 - 500 °C eine maximale Kühlrate von 12 K/s realisieren.

Durch dieses DTA-System ist es erstmals möglich, Unterkühlungsexperimente bei deutlich höheren Abkühlraten als bei bestehenden Systemen durchzuführen. Die Versuchsbedingungen und die aus den Versuchen abgeleiteten kontinuierlichen ZTU-Diagramme sind bestmögliche Näherungen für temperaturabhängige Kristallisationszeitpunkte in Prozessen zur schmelzmetallurgischen Verarbeitung der Legierungen. Die generierten ZTU-Diagramme ermöglichen zum einen den Vergleich der GFA der untersuchten Materialien, lassen aber auch eine Abschätzung der für die einzelne Legierung maximal verfügbaren Zeit für einen Urformprozess ohne Kristallisation zu.

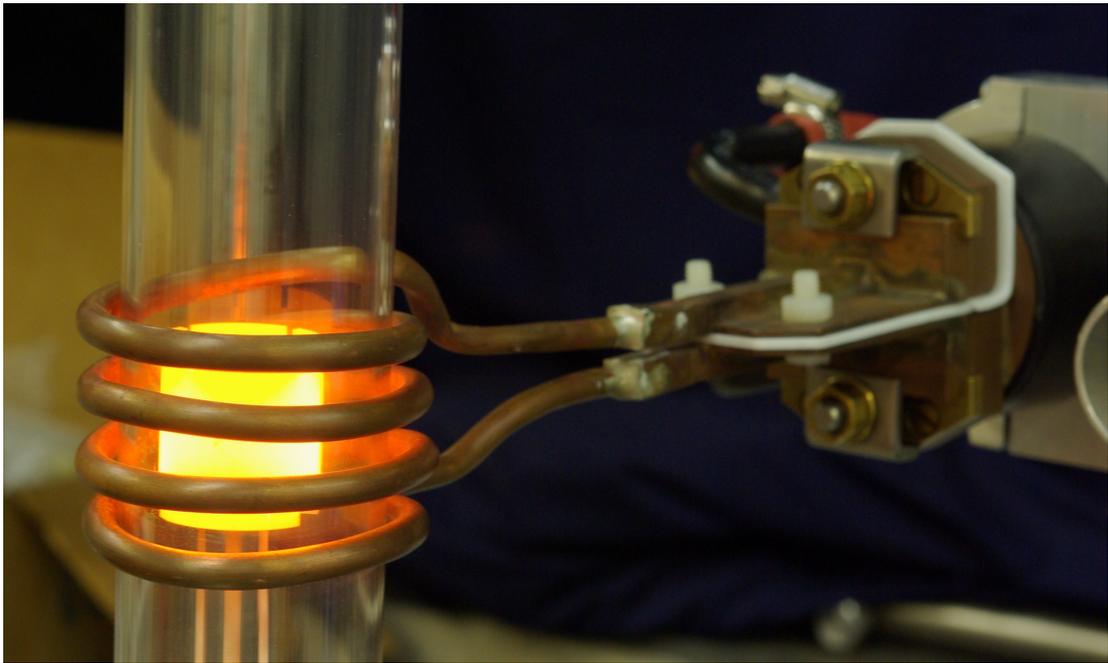


Abbildung 3.4: Aufbau zur differentiellen thermischen Analyse bei erhöhter Temperatur: Der in Abb. 3.3 dargestellte Messkopf ist zur Durchführung der Experimente in einer evakuierten oder mit Inertgas gefüllten Quarzglasröhre positioniert und kann über einen axialen Gasstrom gekühlt werden.

3.3 Verfahrenstechnische Methoden und Entwicklungen

3.3.1 Halbzeugherstellung glasbildender metallischer Legierungen

Induktives Legieren

Erübrigt sich die Verwendung von Plasmaschmelzverfahren wie z.B. Elektronenstrahl-schmelzen aufgrund der Schmelzpunkte der gewünschten Legierungskomponenten, ist das Erschmelzen und Legieren in Induktionsöfen eine weit verbreitete Methode zur Herstellung. Hierbei erzeugt der durch einen meist wendelförmigen Induktor fließende Wechselstrom ein ständig wechselndes Magnetfeld. Befindet sich Schmelzgut im Wirkungsbereich des Magnetfeldes, werden Wirbelströme induziert und das Schmelzgut erwärmt sich. Die Penetration des Magnetfeldes ist abhängig von der Frequenz des fließenden Wechselstroms und zentralisiert sich mit abnehmender Taktung auf die Spulenmitte. Niederfrequente Felder (ca. 50 kHz) verursachen turbulente Schmelzen und fördern dadurch deren Homogenität. Diese Eigenschaft der elektromagnetischen Induktion sowie die im Vergleich zu Plasmaschmelzverfahren wesentlich größere Zone der Erwärmung ist besonders für größere Schmelzgutvolumina von Vorteil. Einfache Induktionsöfen verwenden je nach Materialkompatibilität verschiedene Tiegel zur Aufnahme des Schmelzguts. Es besteht aber auch die Möglichkeit der Verwendung gekühlter metallischer Dauertiegel, sogenannte Kalttiegel. In Kalttiegelöfen werden Reaktionen der Schmelze mit dem Tiegelmateriale unterbunden, sodass diese Methode besonders für die Verarbeitung hochreiner Materialien geeignet ist. Abbildung 3.5 zeigt eine mannshohe Leicomelt®-Kalttiegelanlage der Firma ALD Vacuum Technologies GmbH, Hanau für Schmelzvolumina bis zu 30 l. Im Inset ist ein Kalttiegel im Betrieb abgebildet. Das Material und der Tiegel stehen während des Schmelzprozesses zwar in Kontakt, durch die Kühlung der Tiegelwände wird ein Auflegieren jedoch ausgeschlossen.

Kippguss

Eine Anlage mit Leicomelt-ähnlichem Konzept, allerdings ohne Kalttiegel, stellt die Kippgussanlage des Typs MC15 der Firma Indutherm Erwärmungsanlagen GmbH, Walzbachtal, dar. Diese kleine und kostengünstige Anlage diente der Entwicklung eines geeigneten Aufbaus für die Halbzeugherstellung glasbildender Legierungen. Serienmäßig bietet sie die Möglichkeit, bei 3,5 kW Generatorleistung und Temperaturen bis 2000 °C, unter Über- oder Unterdruck je nach Tiegel Schmelzvolumina von bis zu 10 ml (≈ 70 g der Legierung Vit106a) abzugeben. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Zr sowie der Gefahr kristallisationsfördernder Einflüsse wurde der Standardaufbau hinsichtlich Vakuum, Tiegelmateriale und Kokillenkonstruktion optimiert.

Vakuumoptimierung

Nach Abdichten der Prozesskammerübergänge sowie der Durchführungen insbesondere der Induktoranschlüsse, Entfernung offener Wärmeisolatoren und Einbau eines vakuumtauglichen Ventilsystems für den Anschluss einer Vakuumpumpe und einer Inertgaszufüh-

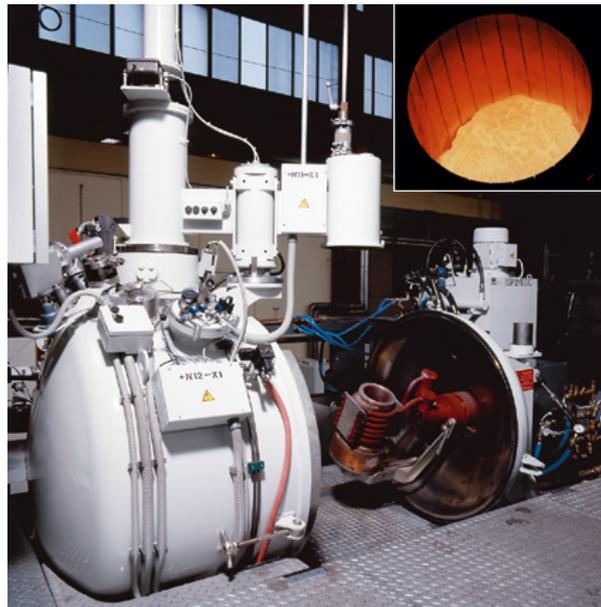


Abbildung 3.5: Leicomelt®-Induktionsofen mit 30 l-Kalttiegel für die Herstellung hochreiner Legierungen reaktiver Metalle; Inset: Kalttiegel mit Schmelze

Tabelle 3.2: Güteklassen des Schutzgases Ar: typische Nebenbestandteile nach DIN EN ISO 14175: I1

Element	Ar 4.6	Ar 4.8	Ar 5.0
Reinheit [at%]	≥ 99,996	≥ 99,998	≥ 99,999
O ₂ [ppm]	≤ 4	≤ 3	≤ 2
N ₂ [ppm]	≤ 10	≤ 10	≤ 5
H ₂ O [ppm]	≤ 5	≤ 5	≤ 3
CO ₂ [ppm]	≤ 1	≤ 5	≤ 3

zung ist das Evakuieren auf $\leq 10^{-3}$ mbar möglich. Der Aufbau der optimierten Kippgussanlage ist in Abb. 3.6 dargestellt. Als Inertgas wurde Ar der Reinheit 4.8 verwendet, dessen Nebenbestandteile in Tabelle 3.2 im Vergleich zu Ar anderer Reinheiten zusammengefasst sind. Ar 4.8 entspricht somit ungefähr einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Tiegelmaterialien

Häufig eingesetzte Tiegelmaterialien sind oxidische Keramiken (z.B. Aluminiumoxid), nicht-oxidische Keramiken (z.B. Bornitrid) oder auch Elementkeramiken (z.B. Grafit). Die Wahl des verwendeten Tiegelmaterials ist abhängig von der Zusammensetzung des Schmelzguts, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden. Schmelztiegel aus Al₂O₃ eignen sich beispielsweise sehr gut für edelmetallbasierte Schmelzen, die den Tiegel nur schlecht benetzen. Im Falle der Zr-basierten Legierungen empfehlen sich die nichtoxidischen Keramiken oder Ele-

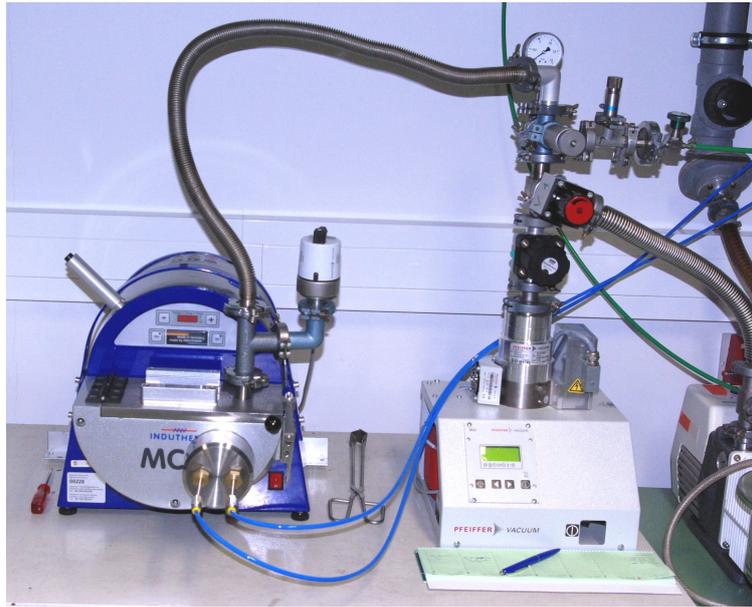


Abbildung 3.6: Induktive Vakuum-Kippgussanlage mit Prozesskammer für 10 ml-Tiegel (links) und Vakuumpumpstand (rechts) zur Herstellung von hochreinen Legierungen und MMG-Halbzeugen im Labormaßstab

mentkeramiken. Abbildung 3.7 zeigt für die oben beschriebene Kippgussanlage einsetzbare Tiegel aus Al_2O_3 , aus Al_2O_3 mit Grafitinsatz und aus Al_2O_3 mit Glaskohlenstoff (hier Sigradur® G der Firma HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH).

Aufgrund unvorteilhafter Infiltrationen von angeblich porenfreien Grafits in Vorversuchen mit Zr-Legierungen (siehe Abb. 3.8) wurden für das Schmelzen von Zr-Legierungen in der Kippgussanlage Sondertiegel mit porenfreiem Glaskohlenstoffeinsatz verwendet. Eine Kontamination der Schmelze ist dadurch auf ein Minimum reduziert und beschränkt sich im ungünstigsten Fall auf eine zurückbleibende dünne Folie Zirkoniumcarbids. Gewöhnlich können in den Glaskohlenstofftiegeln erstarrte Schmelzen durch Stürzen entnommen werden; Abb. 3.9 zeigt hierzu einen Teil Zr-Material, das in einem Glaskohlenstofftiegel erstarrt ist und dessen Querschnitt im REM untersucht wurde. Eine Infiltration des Tiegels und eine Kontamination des erstarrten Schmelzguts war nicht zu beobachten.

Kokillenkonstruktionen

Als Kokillenmaterial wurde aufgrund der Anforderung hoher Wärmeleitfähigkeit und zur Vermeidung von Reaktionen mit dem Schmelzgut bevorzugt Cu eingesetzt. Die Positionierung der verwendeten teilbaren Kokillen mit Kavitäten je nach gewünschter Halbzeugform erfolgte durch eine Mantelkokille aus Cu, welche bei Bedarf zusätzlich wassergekühlt ist. Abbildung 3.10 zeigt die Anordnung von Tiegel und Kokille in der Prozesskammer der Kippgussanlage. Dieser Aufbau ermöglicht je nach Legierung und Kokilleneinsatz den Abguss kristalliner oder amorpher zylindrischer Halbzeuge mit Durchmessern bis 18 mm und Längen bis 50 mm oder von Platten in den Dimensionen 3 mm x 30 mm x 30 mm.

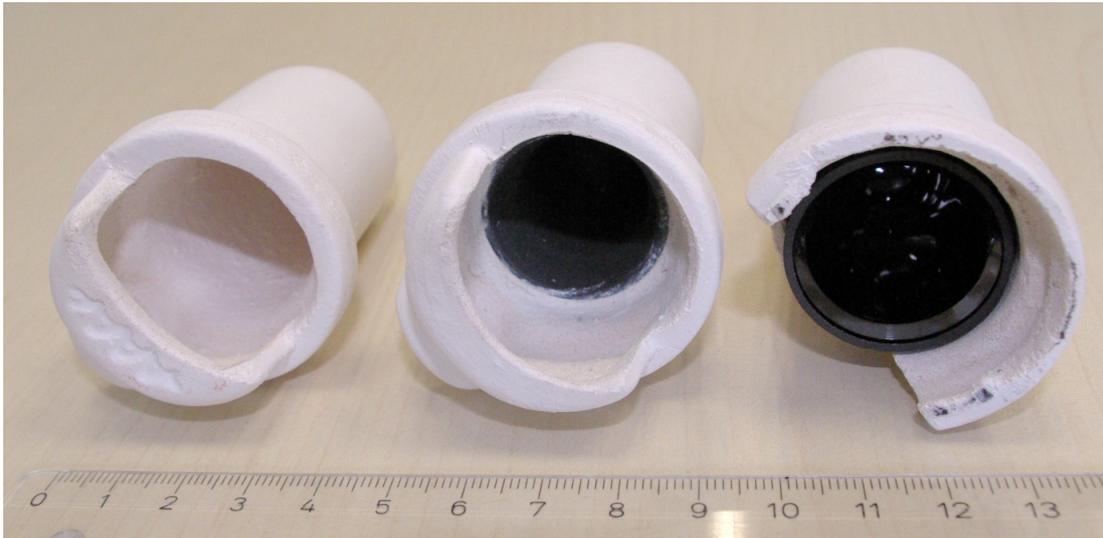


Abbildung 3.7: Schmelztiegel aus Al₂O₃ (links), Al₂O₃ mit Grafiteinsatz (Mitte) und Al₂O₃ mit Glaskohlenstoff (rechts) zur Verwendung in Induktionsöfen zur Legierungsherstellung; Tiegel aus Al₂O₃ sowie Einsätze aus Grafit eignen sich zur Verarbeitung von Edelmetalllegierungen; Tiegel mit Glaskohlenstoffeinsätzen werden zur Verarbeitung von Zr-Legierungen verwendet.

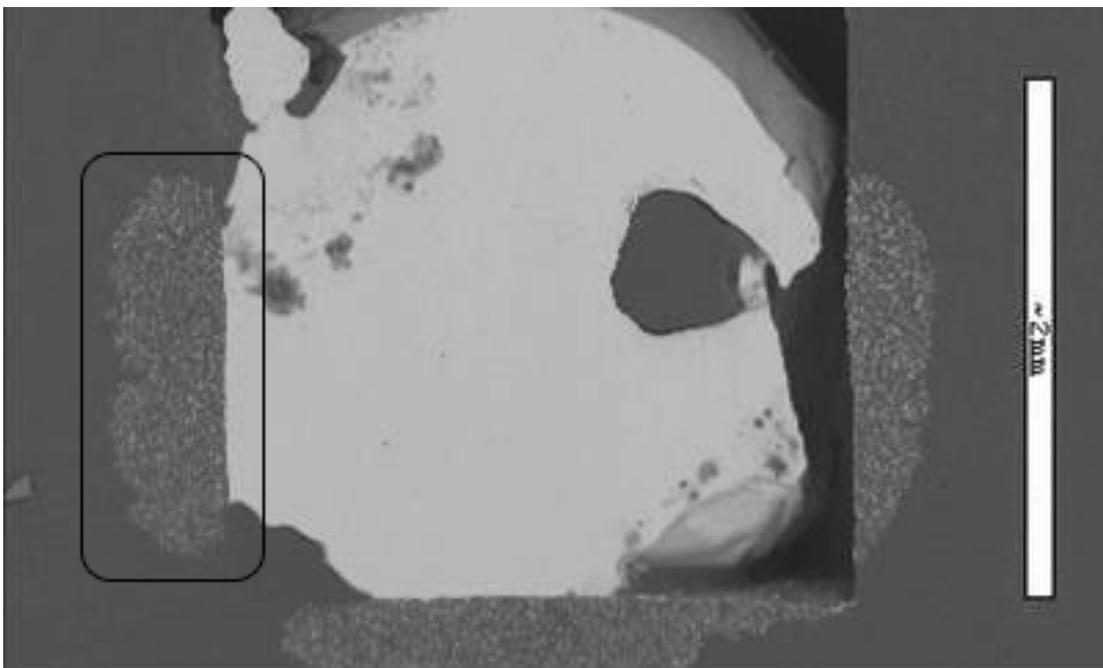


Abbildung 3.8: REM-Aufnahme eines Querschnitts eines Grafittiegels nach Erschmelzen einer Zr-Legierung: Der Rahmen markiert einen Tiegelbereich in dem die Legierung das poröse Grafit infiltriert hat.



Abbildung 3.9: REM-Aufnahme eines Querschnitts eines Schmelzguts aus einer Zr-Legierung nach Legieren und Erstarren in einem Glaskohlenstofftiegel. Das erstarrte Material konnte als Negativ der Tiegelgeometrie durch Stürzen entformt werden, eine Infiltration der Tiegeloberflächen fand nicht statt.

3.3.2 Neuentwicklung eines Kaltkammerdruckgussverfahrens

Im Gegensatz zum mehrstufigen Feingussverfahren (siehe Kap. 1.2.1) beschränkt sich das beabsichtigte Druckgussverfahren auf die Schritte Erschmelzen des Halbzeugs und Überführung der Schmelze in ein Gusswerkzeug. Bei der hier zu realisierenden Ausführung des Kaltkammerdruckgusses wird die Menge des Schmelzguts auf das Volumen der Kavität angepasst. Der Schmelzetransport erfolgt druckunterstützt über einen Stößel. Da die zu verarbeitenden Schmelzen massivglasbildender Legierungen gewöhnlich oxidationsgefährdet sind und eine minimale Kontamination während des Prozesses erfordern, können kommerzielle Druckgussanlagen zur Verarbeitung von Metallen und Kunststoffen nicht verwendet werden. Dies begründet die notwendige Neuentwicklung einer für die Verarbeitung massivglasbildender Schmelzen geeignete Druckgussanlage.

Die Anlagenentwicklung geschah auf diesem Grund auf Basis des Kaltkammerprinzips unter Berücksichtigung einer Prozesskammer mit einstellbarer Inertgasatmosphäre sowie der Eignung für eine Serienproduktion von Bauteilen mit den Abmessungen weniger Zentimeter. Die Prinzipskizze in Abb. 3.11 zeigt entsprechend eine evakuierbare und mit Inertgas spülbare Prozesskammer, die sowohl die Station zum Erschmelzen der Halbzeuge als auch das Werkzeug umgibt. Wegen gefährlicher Glimmentladungen sind gemäß dem Paschen-Gesetz bspw. bei Verwendung des Inertgases Ar, Drücke im Bereich von 1-100 mbar bei 1 mm Abstand der Induktorwindungen zu vermeiden. Bei der Schmelzkammer wurde bewusst auf Oxidkeramiken zur Vermeidung von Reaktionen mit der Schmelze ver-

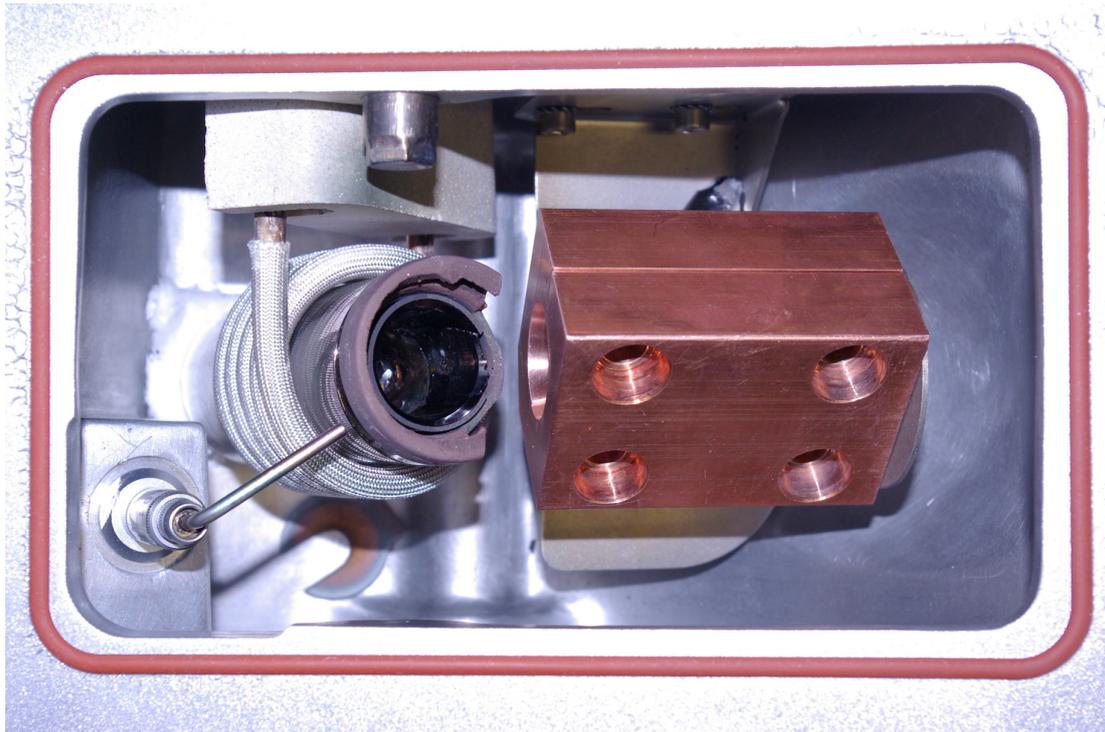


Abbildung 3.10: Prozesskammer der Kippgussanlage bestückt mit Tiegel (links) und Kokille (rechts): Nach Erschmelzen, Legieren und Homogenisieren der Halbzeuge im Wechselfeld der Induktionsspule kann die Schmelze durch Kippen der Kammer um die Bildlängsachse in die Kokille abgegossen werden.

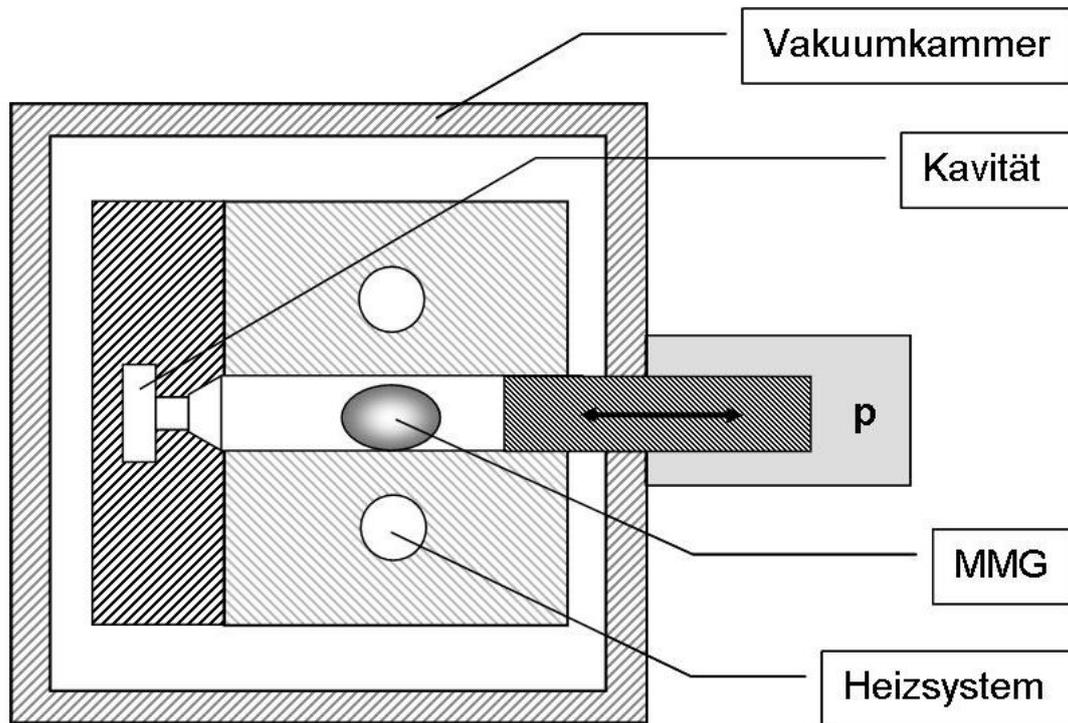


Abbildung 3.11: Prinzipskizze für den Kaltkammerdruckguss von MMG-Halbzeugen: In einer evakuierbaren Prozesskammer wird ein MMG-Halbzeug erwärmt und durch Druckbeaufschlagung p in die Kavität eines Formwerkzeugs überführt.

zichtet. Metallische Dauerformen gewährleisten ausreichende Abkühlraten und ermöglichen je nach Verschleißbeständigkeit des eingesetzten Metalls unterschiedlich hohe Standzeiten, d.h. Intervalle in denen das Werkzeug ohne nennenswerte Nachteile verwendet werden kann.

Abb. 3.12 zeigt die Umsetzung der Skizze in einen Konstruktionsentwurf. Diese Konstruktion sieht die Positionierung aller notwendigen Module in einer Prozesskammer unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre vor. Der Prozess beginnt durch Positionierung eines an das Werkzeugvolumen angepassten Halbzeugs in der Schmelzstation. Die Zuführung des Halbzeugs im wassergekühlten Angusskanal aus Cu erfolgt hierzu mit Hilfe eines Stößels. Die Erschmelzung des Halbzeugs geschieht induktiv im Kernfeld einer Induktorspule. Die Überführung der Schmelze in ein angeflanshtes teilbares Werkzeug durch den Stößel kann je nach Volumen des Schmelzguts bei offenem oder geschlossenem Angusskanal durchgeführt werden. Nach Erstarrung des Gussteils im Werkzeug, wird dieses durch Öffnen des Werkzeugs mit Hilfe von Stiften ausgeworfen. Während der Stößel in seine Ausgangsposition zurückfährt, wird das nächste Halbzeug aus dem Magazin in den Angusskanal freigegeben. Nicht abgebildet sind die Peripheriegeräte wie Ar-betriebene externe pneuma-

tische Ansteuerung der Stößel- und Werkzeugschlitten, die Vorrichtung zur Reinigung der Kammeratmosphäre, die Induktoranbindung sowie die Kammerwände.

Wesentlicher Vorteil dieser Konstruktion gegenüber bestehenden Entwicklungen [3, 111, 112, 92] ist zum einen die Tauglichkeit für eine serielle Produktion aufgrund der Anwendung des Kaltkammerprinzips und der horizontalen Anordnung aller Module in einer Prozesskammer inklusive des Gusswerkzeugs. Weiterer Vorteil ist die Minimierung der Kontamination der Schmelzen durch kurzes Erschmelzen eines optimierten Halbzeugs unmittelbar vor dem Abguss. Im Vergleich zu Systemen, die größere Mengen der Legierungen im flüssigen Zustand für die Verarbeitung bereithalten, wird bei dieser Ausführung des Kaltkammerprinzips mit einer in Reihe zum Gießkanal platzierten Schmelzstation eine hinsichtlich Kavitätvolumen angepasste Materialmenge lediglich unmittelbar vor der Überführung in das Werkzeug erschmolzen. Geeignete Halbzeuge sind vergleichsweise kleine Mengen mit einem Gewicht von wenigen Gramm, die somit leichter portionierbar und einfacher in der Handhabung im Vergleich zu größeren Schmelzvolumina sind.

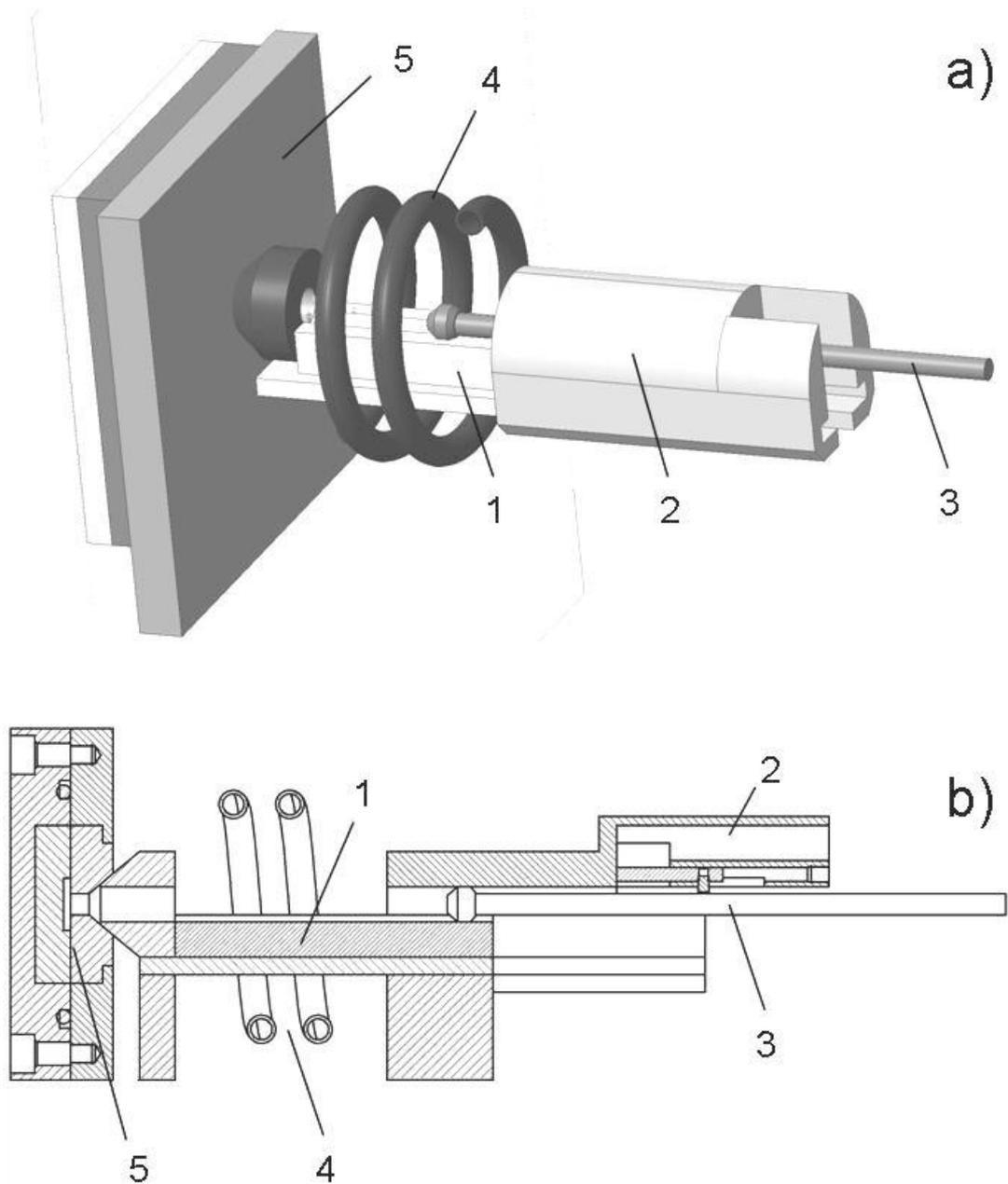


Abbildung 3.12: a) Perspektivische Ansicht des Entwurfs einer Kaltkammerdruckgussanlage mit horizontaler Anordnung der Module entlang des Angusskanals (1): Halbzeugmagazin (2), Stößel (3), Spule zur induktiven Erwärmung eines Halbzeugs (4) und Werkzeug mit Trennebene (5); b) Ansicht der Anlage im Längsschnitt

4 Ergebnisse der Materialoptimierung und Technologieentwicklung

4.1 Ergebnisse der Materialcharakterisierung und -optimierung

Die Ergebnisse beruhen, wenn nicht gesondert beschrieben, auf Untersuchungen mit hochreinen Metallen. Höchstmögliche Reinheiten der hergestellten Proben wurden durch die Verwendung von Elementen der Reinheit von mindestens 99,95 %, Prozessrestdrücken der Vakua von maximal $1 \cdot 10^{-3}$ mbar oder unter Ar-Inertgasatmosphäre mit mindestens Ar 4.8 (siehe Tabelle 3.2) erzielt. Vor der Erschmelzung von Chargen in Lichtbogenöfen wurde der Restsauerstoffgehalt des Inertgases zusätzlich durch Erschmelzen eines Titanknopfes und Absorption des Sauerstoffs reduziert. Analysen typischer Sauerstoffgehalte wurden extern bei Analytical Services Goslar H.C. Starck GmbH mittels Trägergasheißeextraktion durchgeführt. Tabelle 4.1 zeigt die Messwerte für verschiedene Zr-Güten und damit hergestellter Legierungen.

Resultat der Legierungsentwicklung und -optimierung im Hinblick auf eine einfache kostengünstige Herstellung ist die Zusammensetzung $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}$ (at% - AMZ4) unter Verwendung der kommerziellen Zr-Nb-Legierung der Güteklasse R60705 (Zr705) [113]. Abbildung 4.1 zeigt einen isothermen Schnitt bei 800 °C des ternären Phasendiagramms der Elemente Al, Cu und Zr [114]. Die Zusammensetzung von AMZ4 findet sich darin bei Vernachlässigung des Nb-Anteils nahe der eutektischen Rinne zwischen $CuZr_2$ und des lokalen Eutektikums τ_2 wieder.

Tabelle 4.1: Typische Sauerstoffgehalte verschiedener Zr-Güten und damit hergestellter Legierungen

Probe	Sauerstoffgehalt [ppm]
Zr-Kristallstab	125
Zr702	7450 - 10300
Zr705	≤ 10300
Vit106a auf Basis Zr-Kristallstab	666
Vit106a auf Basis Zr702	2160 - 3450
AMZ4 auf Basis Zr705	≤ 6240

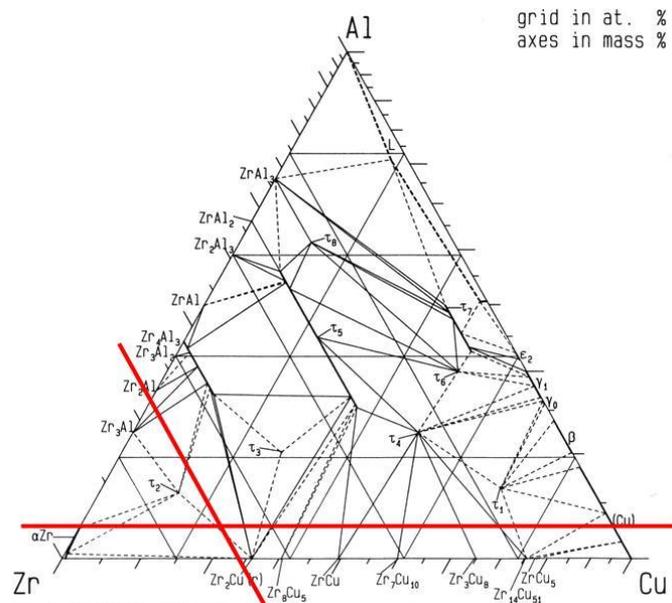


Abbildung 4.1: Isothermer Schnitt bei 800 °C des ternären Phasendiagramms der Elemente Al, Cu und Zr [114]; unter Vernachlässigung des Nb-Gehalts findet sich die Zusammensetzung von AMZ4 nahe der eutektischen Rinne zu τ_2 wieder (siehe Schnittpunkt der Markierungen)

4.1.1 Mikrostruktur

Homogenität

Die Legierungszusammensetzung von AMZ4 gewährleistet eine homogene Mikrostruktur der Legierung und eine Vermeidung von kristallinen Zweitphasen. Phasenseparationen oder Entmischungen traten weder in Form der bei der Herstellung von Vit106a gelegentlich auftretenden Inhomogenitäten auf, noch war eine frühzeitige Primärkristallisation aufgrund von $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ zu beobachten (siehe Kap. 3.1). Abb. 4.2 zeigt ein typisches Diffraktogramm einer im induktiven Legier- und Kippgießverfahren hergestellten amorphen AMZ4-Probe in Stabform mit einem Durchmesser von 5 mm.

Erklärung für die im Vergleich bei größeren Schmelzgutmengen der Legierung Vit106a und ungünstigen Abkühlbedingungen beobachteten kugelförmigen Zweitphasen geben Ergebnisse der Untersuchungen der Proben mit Hilfe von Lichtmikroskop, Härtemessung, EDX, XRD und TEM. Abb. 4.3 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Vit106a-Halbzeugs im Querschnitt bei polarisiertem Licht. Die Kugeln ähneln in einer Matrix eingebetteten Blasen und kommen in Durchmessern bis zu mehreren hundert Mikrometer vor. Im Vergleich der Mikrohärtigkeit und Zusammensetzung sind keine deutlichen Unterschiede zwischen den Blasen und der Matrix festzustellen.

Röntgenbeugungsexperimente und der Abgleich der ermittelten Diffraktogramme (siehe Abb. 4.4) mit der Kristallografie-Datenbank ICDD [115] lassen auf eine kristalline Phase

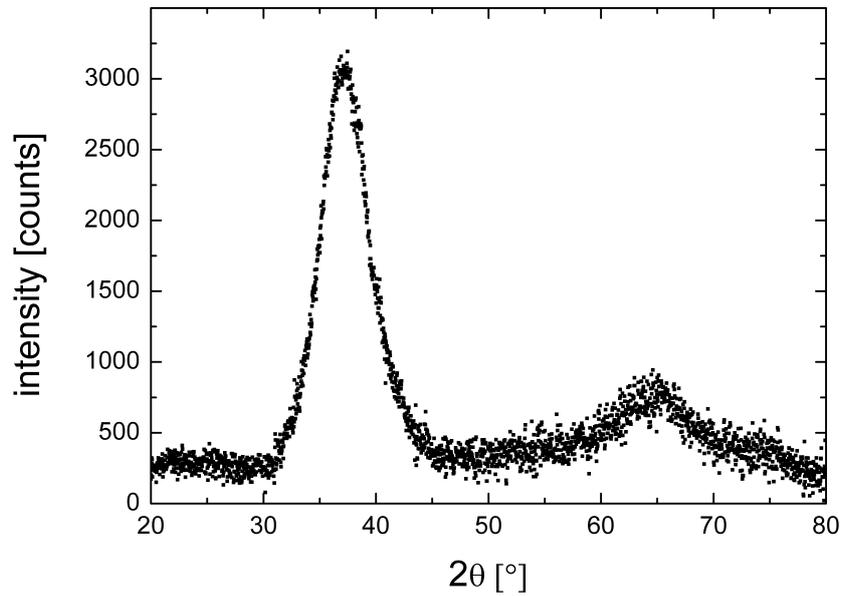


Abbildung 4.2: Diffraktogramm einer amorphen AMZ4-Probe in Stabform mit einem Durchmesser von 5 mm

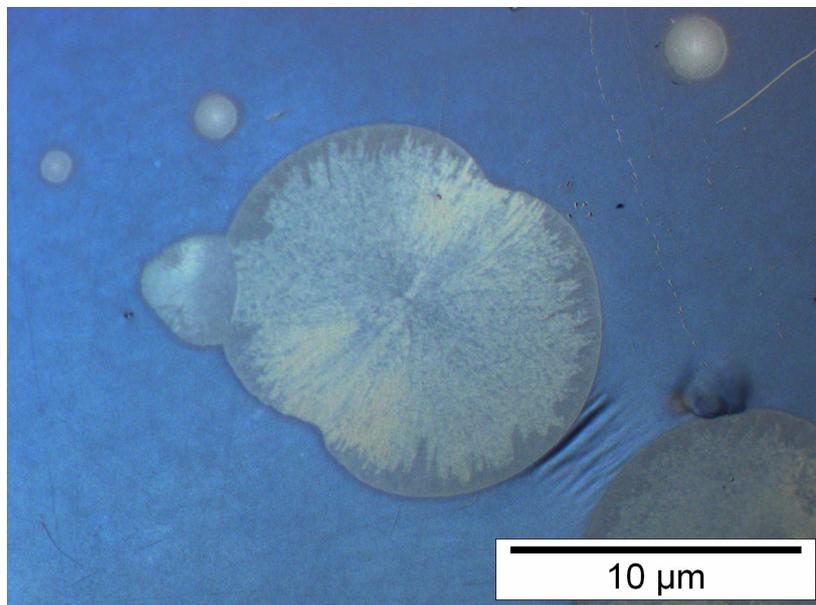


Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahme eines präparierten Schiffs eines Vit106a-Halbzeugs unter polarisiertem Licht; eine Separation in eine globulare Phase und eine Matrixphase ist deutlich zu erkennen

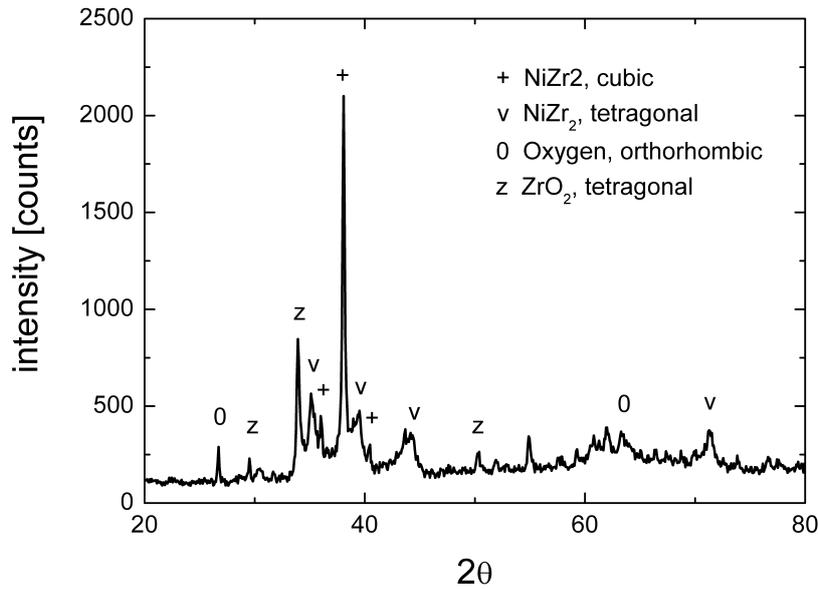


Abbildung 4.4: Diffraktogramm einer teilkristallinen Vit106a-Probe, angezeigte Hauptreflexe nach Z. Altounian [116], F. Aubertin [117] und ICDD [115]

einer metastabilen übersättigten NiZr_2 -ähnlichen Zelle schließen.

Zusätzliche Untersuchungen einer Probe aus dem Kugel-Matrix-Grenzflächenbereich mittels TEM bestätigen diese Folgerung. Abb. 4.5 zeigt einen Grenzflächenbereich mit der Matrix auf der linken und der Blase auf der rechten Hälfte. Aufnahmen bei höherer Auflösung sowie unter Beugung weisen auf einen amorphen Charakter der Matrix hin (siehe Abb. 4.6). Der Bereich der Blase zeigt hingegen eine deutliche Ordnung (siehe Abb. 4.7). Die Auswertung der Beugungsaufnahme hinsichtlich Phasenidentifikation ergab dominante Netzebenenabstände von 2,58, 1,65 und 1,40 Å. Diese Abstände können den Phasen ω -CuZr, AlZr_3 und NiZr_2 zugeordnet werden, mit größter Übereinstimmung bei letzterer. Auch andere Forschergruppen stellten eine kristallisationsfördernde Eigenschaft der Phase des Typs NiZr_2 in Legierungssystem Zr-Cu-Ni-Al insbesondere bei erhöhten Sauerstoffgehalten fest (siehe Kap. 3.1) [56, 106, 107]. Die Ausgrenzung von Ni bei der Wahl der Zusammensetzung der optimierten Legierung AMZ4 ist folglich von Vorteil für eine homogene Mikrostruktur der Legierung und eine Vermeidung einer frühzeitigen Primärkristallisation durch Ni-haltige Phasen.

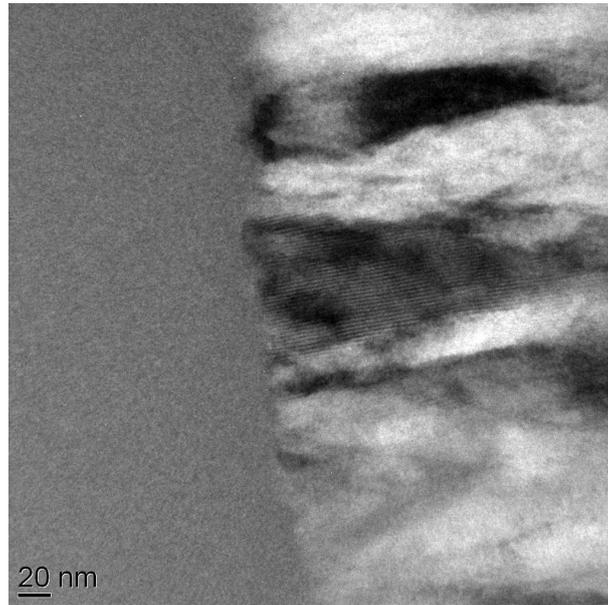


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahme der Grenzfläche der Matrixphase (links) und einer globularen Phase (rechts) in einer Vit106a-Probe

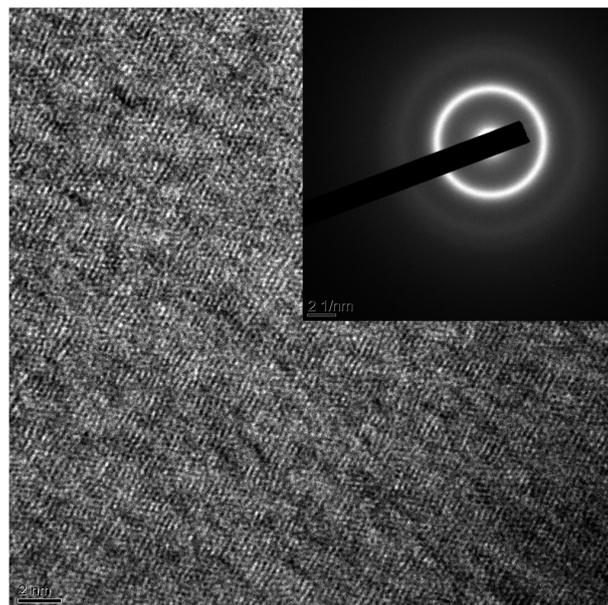


Abbildung 4.6: Hochauflöste TEM-Aufnahme der Matrixphase in Vit106a. Das Inset zeigt den Bereich unter Beugung mit einem für den amorphen Zustand charakteristischen Muster

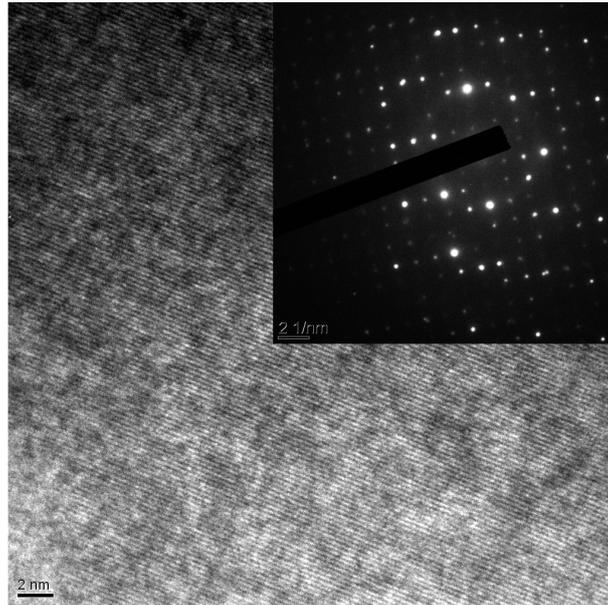


Abbildung 4.7: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der kugelförmigen Phase in Vit106a. Das Inset zeigt den Bereich unter Beugung: Das Muster deutet auf ein einheitlich aufgebautes Kristallgitter hin.

4.1.2 Thermophysikalische Eigenschaften

Thermische Analyse

Grundlegende thermophysikalische Materialparameter wie Glasübergangstemperatur T_g , Kristallisationstemperatur T_x , Liquidustemperatur T_l , Kristallisationswärme ΔH_x und Schmelzenthalpie ΔH_f wurden durch DSC- und DTA-Analysen für mehrere Varianten der Legierungen Vit106a und AMZ4 ermittelt. Abb. 4.8 zeigt leistungskompensierte DSC-Messungen des Wärmeflusses als Funktion des Temperaturunterschieds mit AMZ4 im Vergleich zu Vit106a legiert mit Zr der Güte 702 bzw. hochreinem Zr-Kristallstab. Die Liquidustemperaturen für AMZ4 und Vit106a mit Zr702 wurden aufgrund der höheren Temperaturen mittels DTA-Analyse bestimmt (siehe Abb. 4.9 und Kap. 2.2.2). Tabelle 4.2 fasst die ermittelten thermophysikalischen Daten zusammen.

Tabelle 4.2: Thermophysikalische Daten der Legierungen AMZ4 und Vit106a mit Zr702 legiert gemäß der Analysen in Abb. 4.8 und 4.9 bei einer Heizrate von 30 K/min

Legierung	T_g^{onset} [K]	T_x [K]	T_l [K]	ΔH_x [J/g]	ΔH_f [J/g]
AMZ4	671	742	1203	-62,0	112
Vit106a	680	742	1159	-62,9	123

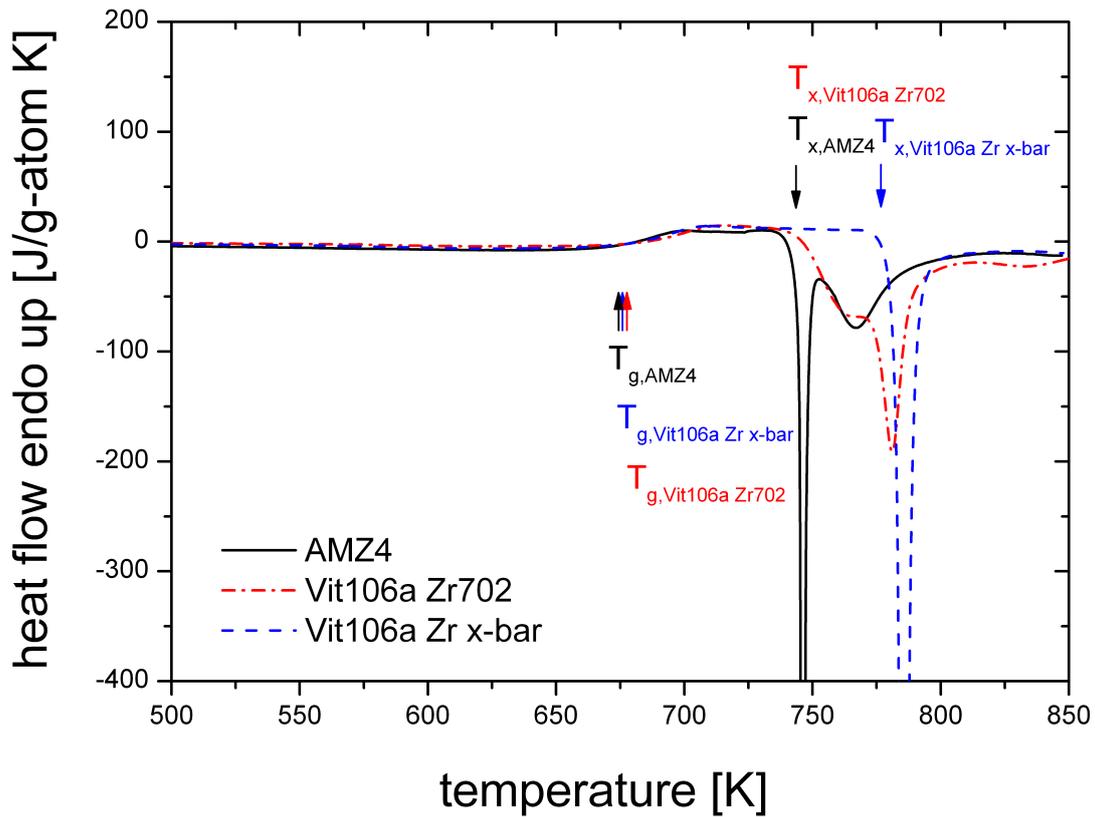


Abbildung 4.8: Leistungskompensierte DSC-Messungen des Wärmeflusses als Funktion des Temperaturunterschieds mit AMZ4, Vit106a mit Zr702 und Vit106a mit Zr Kristallstab bei einer Heizrate von 30 K/min. Der Glasübergang bei T_g ist bei diesen Legierungen vergleichbar während Legierungen auf Basis von Zr mit technischer Reinheit (Zr702 und Zr 705) gegenüber der Legierung auf Basis von hochreinem Zr bei niedrigeren Temperaturen T_x kristallisieren.

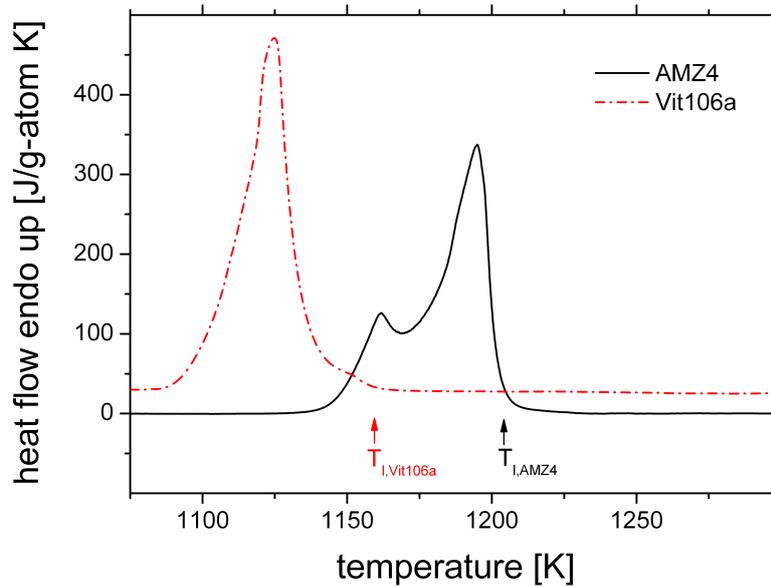


Abbildung 4.9: Schmelzereignisse von AMZ4 und Vit106a mit Zr702 im Vergleich bei DTA-Messungen mit einer Heizrate von 30 K/min zur Bestimmung von T_l und der Berechnung der Schmelzenthalpien ΔH_f durch Integration der Grafen

Thermodynamik

Messungen der spezifischen Wärmekapazität c_p mittels DSC und DTA sind Grundlage für die Berechnung des Unterschieds der Enthalpie ΔH , Entropie ΔS und der freien Enthalpie ΔG zwischen den Zuständen der unterkühlten Flüssigkeit und des Kristalls (siehe Kap. 2.2.2). Wärmekapazitätsdaten für AMZ4 wurden in einem Temperaturbereich von 473 bis 833 K mit einer Stufenmethode und Berechnung nach R. Busch et al. [74] relativ zu einer Safirreferenz in einem leistungskompensierten DSC gemessen. Die verwendete Stufenmethode ermöglicht die Bestimmung von c_p im Gleichgewicht durch Entkopplung von kinetischen Effekten und ist genauer als eine kontinuierliche Messmethode. Da der Einsatz des leistungskompensierten Kalorimeters in diesem Fall auf $T < 850$ K beschränkt ist, wurde c_p bei höheren Temperaturen bis 1375 K kontinuierlich mittels DTA gemessen. Abb. 4.10 zeigt c_p -Daten in Abhängigkeit der Temperatur einer zunächst amorphen AMZ4-Probe im Vergleich zur wiederholten Messung mit der kristallisierten Probe. Das Diagramm enthält zusätzlich Interpolationen für den flüssigen (l) und kristallinen (x) Zustand nach O. Kubaschewski et al. [80] und den Gleichungen 2.11 und 2.12 (S. 32). Die für AMZ4 errechneten Konstanten der Gleichungen betragen $a = 5,225 \cdot 10^{-4} \text{ Jg} - \text{atom}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $b = 1,031 \cdot 10^7 \text{ JKg} - \text{atom}^{-1}$, $c = 6,23 \cdot 10^{-3} \text{ Jg} - \text{atom}^{-1} \text{ K}^{-2}$ und $d = -6,047 \cdot 10^{-7} \text{ Jg} - \text{atom}^{-1} \text{ K}^{-3}$.

Basierend auf den ermittelten Daten der Wärmekapazität c_p , der Schmelzenthalpie ΔH_f (siehe Tab. 4.2) und der Schmelzentropie $\Delta S_f = \Delta H_f / T_l$ errechnen sich die Enthalpie- ΔH , Entropie- ΔS und freien Energieunterschiede ΔG unter Verwendung der Gleichungen 2.13,

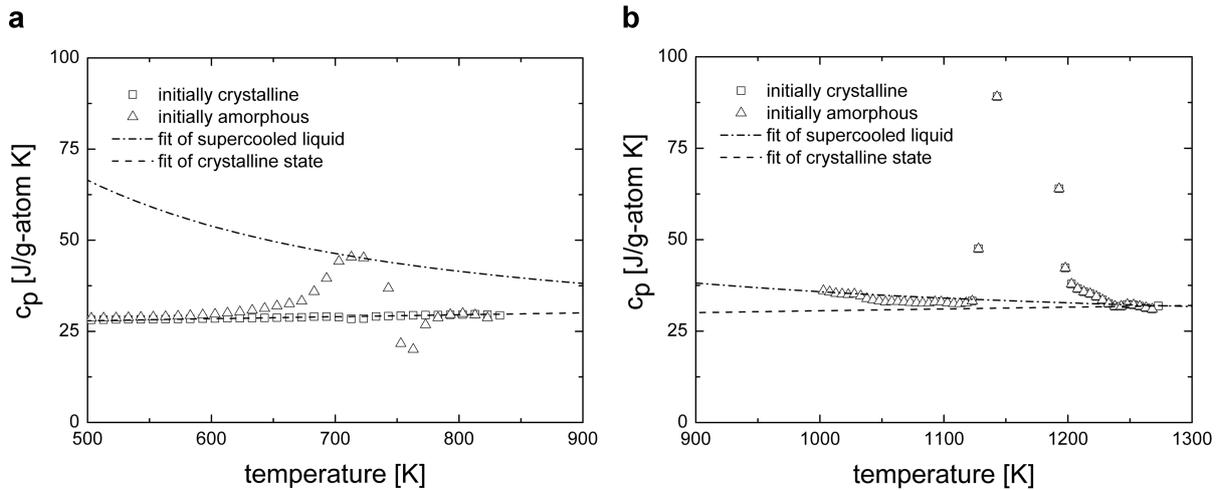


Abbildung 4.10: Spezifische Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur für AMZ4 und entsprechende Interpolationen für den flüssigen (Dreiecksymbole bzw. Strich/Punkt-Linie) und den kristallinen (Rechtecksymbole bzw. gestrichelte Linie) Zustand; Messungen erfolgten im Temperaturbereich a mit Hilfe eines leistungskompensierten DSC und im Temperaturbereich b kontinuierlich mittels DTA

2.14 und 2.15 (S. 32). Die Abb. 4.11 und 4.12 zeigen den Verlauf von ΔH und ΔS für AMZ4 als eine Funktion der Temperatur. Die Kauzmann-Temperatur T_K , d.h. die Temperatur bei der die Entropien des flüssigen und des kristallinen Zustands übereinstimmen, ergibt sich zu $T_K = 597$ K. Diese Berechnung ermöglicht eine Extrapolation der Enthalpie für $T < T_g$. In Abb. 4.13 sind die resultierenden Werte des freien Energieunterschieds ΔG für AMZ4 im Vergleich mit analog durch I. Gallino et al. ermittelten Daten für Vit106a [49] als eine Funktion der mit der jeweiligen Liquidustemperatur normalisierten Temperatur aufgetragen. ΔG als treibende Kraft zur Kristallisation zeigt bis zu Temperaturen unterhalb des Glasübergangs bei $T/T_l \approx 2/3$ keinen signifikanten Unterschied für die beiden Legierungen. Die thermodynamische Stabilität der unterkühlten Schmelzen von AMZ4 und Vit106a ist demnach vergleichbar.

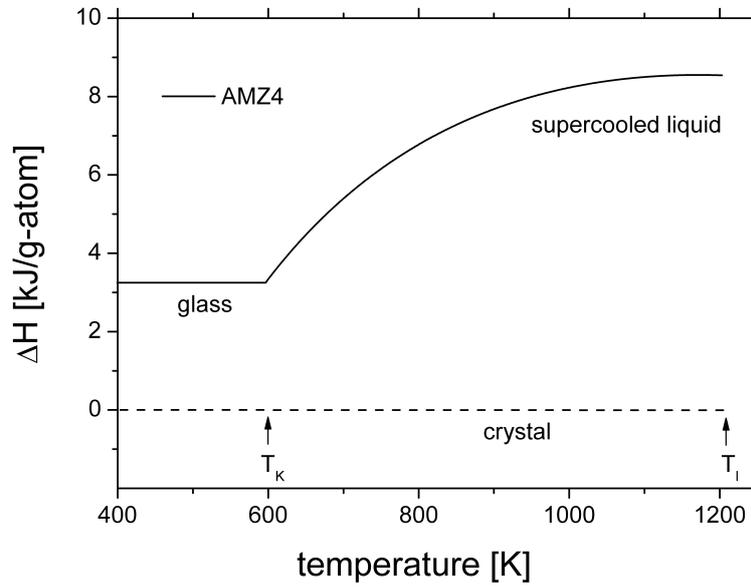


Abbildung 4.11: Enthalpieunterschiede ΔH der unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zum Kristall als Funktion der Temperatur für AMZ4

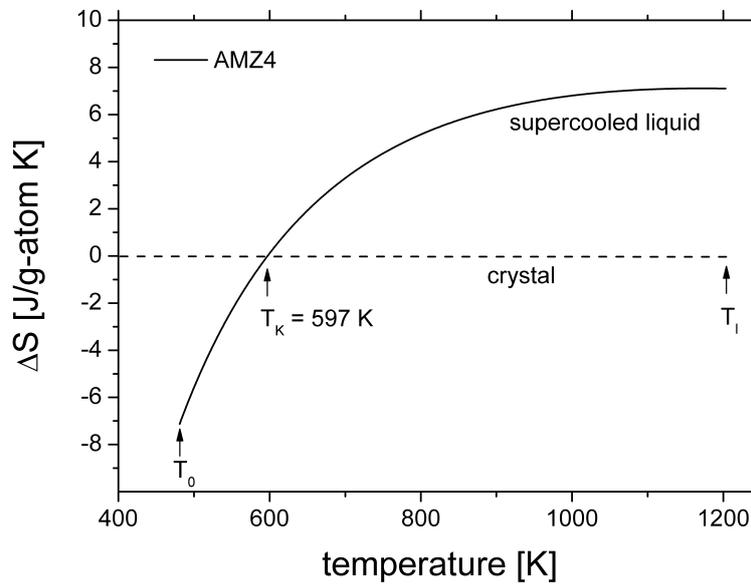


Abbildung 4.12: Entropieunterschiede ΔS der unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zum Kristall als Funktion der Temperatur für AMZ4

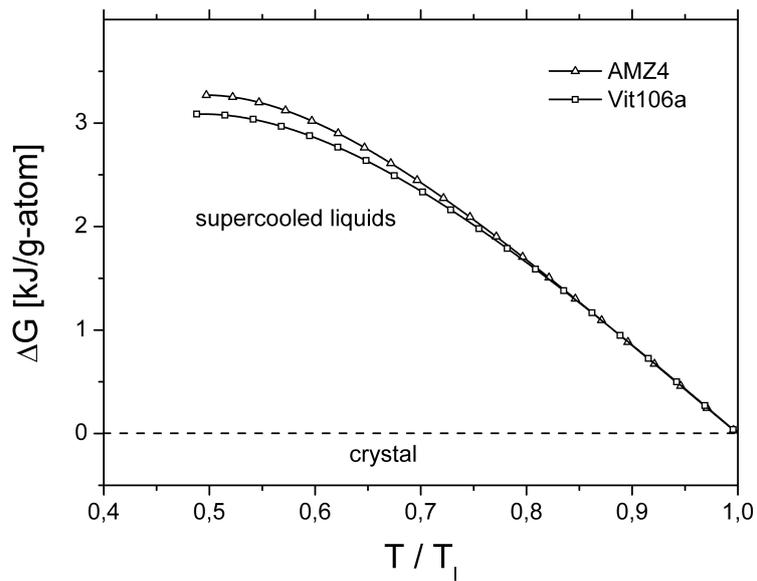


Abbildung 4.13: Unterschiede der freien Energie ΔG für AMZ4 und Vit106a im Zustand unterkühlter Flüssigkeiten im Vergleich zum Kristall als Funktion der mit der jeweiligen Liquidustemperatur normalisierten Temperatur: ΔG als treibende Kraft zur Kristallisation zeigt bis zu Temperaturen unterhalb des Glasübergangs bei $T/T_l \approx 2/3$ keinen signifikanten Unterschied für die Legierungen AMZ4 bzw. Vit106a. Die thermodynamische Stabilität der unterkühlten Schmelzen ist vergleichbar. [113]

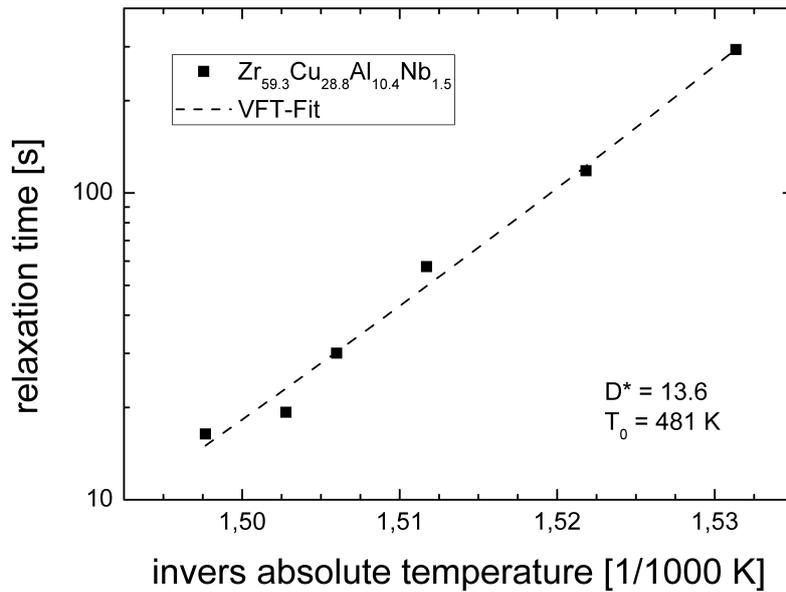


Abbildung 4.14: Errechnete Relaxationszeiten als Funktion der inversen absoluten Temperatur für AMZ4 und Näherung der Daten unter Verwendung der Gleichung 2.16 und der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung 2.17; der Fragilitätsparameter D^* beträgt 13,6.

Kinetik

Als kinetische Größe wurde die Fragilität von AMZ4 aus der Abhängigkeit des Glasübergangs mit der Aufheizrate in DSC-Messungen ermittelt (siehe Gleichung 2.16 S. 32). Die Berechnung des Fragilitätsparameters D^* basiert auf einer Messreihe mit 6 unterschiedlichen Aufheizraten im Bereich von 0,1 - 2 K/s und einer Näherung unter Verwendung der VFT-Gleichung (siehe Gleichung 2.17 S. 33). Da die Abkühlraten bei der Herstellung der Proben die Fragilitätswerte beeinflussen, wurden die Proben vor den Versuchen wärmebehandelt. Diese Maßnahme gewährleistet vergleichbare strukturelle Zustände der untersuchten Materialien und repräsentative Fragilitätsdaten. Die Wärmebehandlung erfolgt durch Abkühlung der Probe aus dem Zustand der unterkühlten Schmelze bei einer Rate, die dem Betrag der Aufheizrate der folgenden Messung entspricht [82, 118]. Abb. 4.14 fasst die gemäß der Gleichungen 2.16 und 2.17 bestimmten Daten für AMZ4 zusammen. Der für AMZ4 errechnete Wert des Fragilitätsparameter D^* beträgt 13,6 und ist mit Werten anderer vierkomponentiger massivglasbildender Legierungen vergleichbar [73, 119]. Der analog durch I. Gallino et al. bestimmte Wert für Vit106a beträgt 19,7 und spiegelt eine im Vergleich zu AMZ4 trägere Kinetik wider [49].

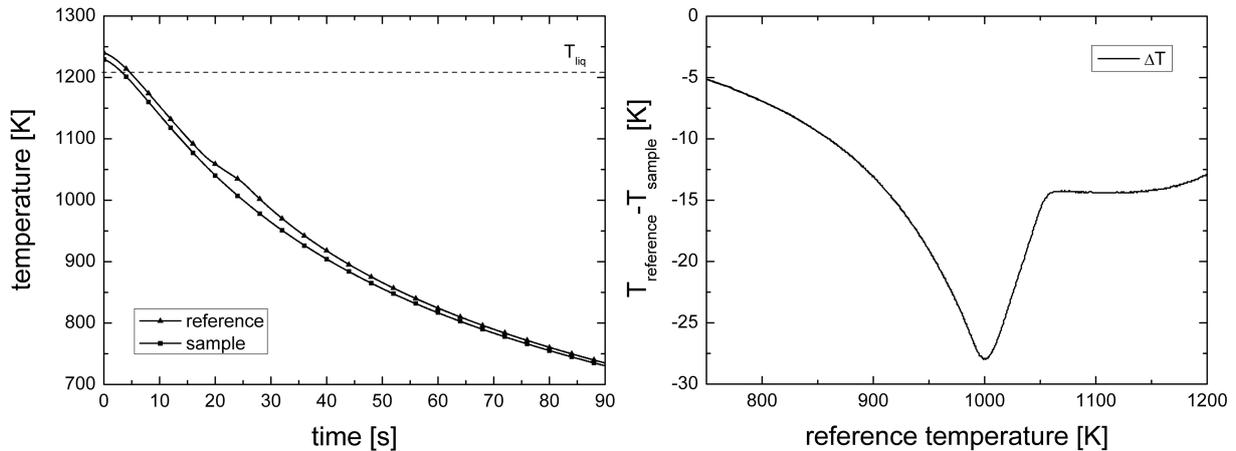


Abbildung 4.15: Unterkühlungsexperiment an Vit106a auf Basis von Zr702 in He-Atmosphäre: Zeitlicher Verlauf der Temperatur (links) und Verlauf des Temperaturunterschieds ΔT der Proben- im Vergleich zur Referenztemperatur (rechts)

Glasbildungsfähigkeit

Unterkühlungsexperimente zur Untersuchung der GFA wurden mit unterschiedlichen Zr-basierten Legierungen verschiedener Reinheiten mit Hilfe des in Kap. 3.2 beschriebenen DTA-Systems durchgeführt. Abb. 4.15 zeigt ein Beispiel einer Abkühlkurve gemessen bei einer Vit106a-Charge auf Basis Zr702 in He-Atmosphäre. In beiden Diagrammen ist hier die einsetzende Rekaleszenz bei 1055 K zu erkennen.

Die Experimente wurden zur Ableitung kontinuierlicher ZTU-Diagramme zu untersuchender Legierungen bei Abkühlraten von 1 bis 12 K/s wiederholt und die Rekaleszenzergebnisse ausgewertet. Kontinuierliche ZTU-Diagramme der Legierungen Vit106a auf Basis Zr hoher (Zr-Kristallstab) und technischer Reinheit (Zr702) sowie AMZ4 auf Zr705-Basis sind in Abb. 4.16 gegenübergestellt. Alle Legierungen wurden anfangs gegenüber der jeweiligen T_l um 100 K überhitzt und konnten bei maximaler Kühlrate um bis zu 73 K im Falle von AMZ4 bzw. 145 K bei Vit106a unterkühlt werden. Diese im Gegensatz zum ESL-Verfahren in Tiegel gemessenen Kristallisationsereignisse berücksichtigen auch den Einfluss heterogener Keimbildung an benetzten Tiegeloberflächen. Früheste Zeitpunkte beginnender Kristallisation sind für AMZ4 $\leq 4,3$ s und für Vit106a $\leq 8,9$ s. Die resultierenden Zeitfenster für die schmelzmetallurgische Verarbeitung sind ca. 20 s im Falle von AMZ4 und bis zu 50 s für Vit106a. Die kritischen Dicken betragen erfahrungsgemäß ≥ 5 mm für AMZ4 bzw. ≥ 10 mm für Vit106a.

Auffällig waren die Ergebnisse der Unterkühlungsexperimente für die Vit106a-Chargen unterschiedlicher Reinheit. Die Legierungen unterscheiden sich aufgrund der in der Herstellung verwendeten Zr-Güte insbesondere im Sauerstoffgehalt (siehe Tabellen 3.1 und 4.1). Vit106a auf Basis von Zr702 hat mit bis zu 3450 ppm O gegenüber Vit106a auf Basis von Zr-Kristallstab einen bis zu 5-fachen Sauerstoffgehalt. Sinkt gewöhnlich die GFA mit

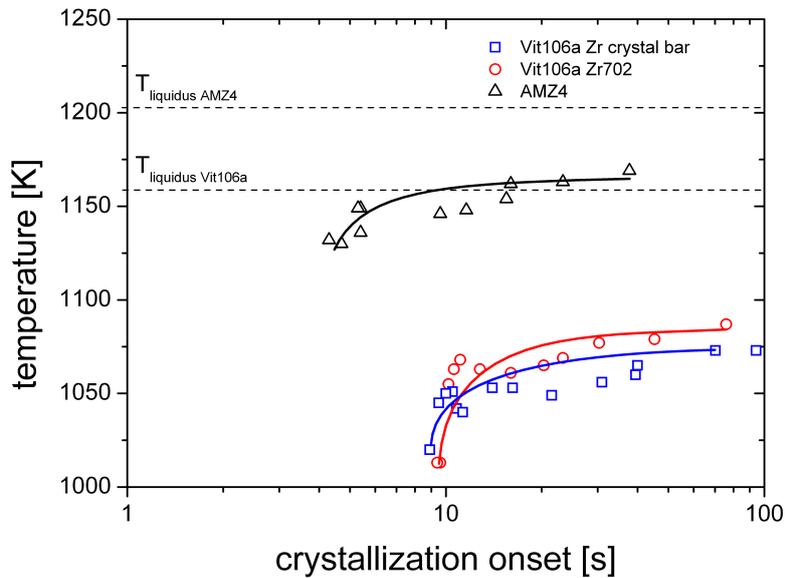


Abbildung 4.16: Kristallisationsbeginn als Funktion der Temperatur bei kontinuierlicher Unterkühlung der Legierung AMZ4 auf Basis von Zr705 im Vergleich zu den Legierungen Vit106a auf Zr-Kristallstab- bzw. Zr702-Basis. Schmelzen von AMZ4 bzw. Vit106a können um 73 K bzw. 145 K unterkühlt werden; früheste Kristallisation tritt bei AMZ4 bzw. Vit106a nach 4 s bzw. 9 s ein. Ein signifikanter Unterschied im Kristallisationsverhalten von Vit106a in Abhängigkeit der verwendeten Zr-Güten ist nicht zu erkennen.

zunehmender Konzentration an Sauerstoff (siehe Abb. 3.2 S. 53) [55, 57, 107, 56], ist der in Abb. 4.16 dokumentierte Kristallisationsbeginn für beide Chargen ähnlich. Auch die Möglichkeit zur Unterkühlung der Schmelzen zeigt keinen signifikanten Unterschied. Eine Reduzierung der GFA von Vit106a durch den erhöhten Sauerstoffgehalt ist nicht zu erkennen. Im Vergleich zu Vit106a ist die GFA von AMZ4 geringer. Es ist anzunehmen, dass nicht die Thermodynamik (siehe Abb. 4.13) sondern der hohe Sauerstoffgehalt von AMZ4 mit bis zu 6240 ppm O und die geringere Fragilität dieser Legierung mit vier Komponenten mit einem Wert von $D^* = 13,6$ gegenüber Vit106a mit fünf Komponenten und einem Wert von $D^* = 19,7$ Gründe für die geringere GFA sind.

4.1.3 Spektroskopische Untersuchung der Bindungszustände

Die Ergebnisse der Unterkühlungsexperimente mit Vit106a-Chargen mit vergleichbarer GFA trotz unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen lassen vermuten, dass die Sauerstofftoleranz der Legierungen erhöht ist. Zur Bestimmung möglicher Sauerstoffabsorbate wurden spektroskopische Untersuchungen der Legierungen mittels XPS genutzt. XPS-Analysen ermöglichten die Messung der Ionisierungszustände und somit der Bindungsverhältnisse der Komponenten für Si-mikrolegierte Vit106a-Proben (1 at% Si) sowohl auf Basis von Zr-Kristallstab als auch Zr702 [120]. Mittels Trägergasheißextraktion ermittelte Sauerstoffgehalte der Legierungen lagen bei 590 bzw. 4120 ppm Sauerstoff für die Chargen auf Basis von Zr-Kristallstab bzw. Zr702. Im Vergleich zu Arbeiten anderer Gruppen, die sich auf die Oberflächenoxidation Zr-basierter MMG konzentriert hatten [121, 122, 123, 124], wurde zusätzlich die Erstellung eines Tiefenprofils durch Ionenstrahlätzen ermöglicht.

Abb. 4.17 zeigt jeweils die Übersichtsspektren der Intensitäten als Funktion der Bindungsenergie für Oberflächenbereiche und für oberflächenferne Bereiche in einer Tiefe von 100 nm für die Legierung auf Basis von Zr-Kristallstab bzw. Zr702. Spektren einzelner Elemente mit Ausnahme des zusätzlichen C-1s Maximum aufgrund von Kohlenstoffverunreinigungen wurden zur detaillierten Studie bei höher Auflösung gemessen. Gemäß der Spektrenform und/oder der gemessenen Bindungsenergien für oberflächennahe Bereiche der Proben (ca. 1-2 nm Wechselwirkungstiefe) weisen Cu-2p, Ni-2p, Nb-3d und Si-2p charakteristische Merkmale für metallische Zustände oder den nichtoxidierten Zustand im Falle von Si auf. Lediglich die Spektren von Zr-3d und Al-2p zeigen zusätzlich zum metallischen Zustand einen deutlichen Versatz zu höheren Bindungsenergien, bedingt durch den Einfluss von ZrO₂ bzw. Al₂O₃-Anteilen (siehe Abb. 4.18, 4.19).

Nach Ionenstrahlätzen bis zu einer Tiefe von 100 nm verweisen die Spektren von Cu-2p, Ni-2p, Nb-3d und Si-2p weiterhin auf metallische bzw. nichtoxidische Bindungen. Auch ist im Zr-3d-Spektrum für oberflächenferne Bereiche im Gegensatz zu oberflächennahen Bereichen kein Einfluss durch einen ZrO₂-Anteil zu erkennen, d.h. Zr ist in oberflächenfernen Bereichen nur metallisch gebunden. Um die Dicke der ZrO₂-Schicht zu bestimmen, wurde das Zr-3d-Spektrum nach wiederholten Ablationen mit einer Abtragtiefe von jeweils 2 nm gemessen. Wie in Abb. 4.20 zu sehen ist, erfolgt mit zunehmender Tiefe ein Übergang von höheren, d.h. ZrO₂-typischen, zu niedrigeren Bindungsenergien, typisch für metallische Zr-Bindungen. Folglich liegt an der Oberfläche eine ZrO₂-Schicht mit einer Dicke von 5-10 nm Dicke vor. Dies ist im Einklang mit einer theoretisch minimalen logarithmischen Oxidation reinen Zr bei $T < 300$ °C nach Literaturangaben von P. Kofstad [125] und mit einer von S. Buzzi et al. [126] für eine ähnliche Legierung publizierten Oxidschichtdicke von 7-8 nm.

Bei Al ist die Situation allerdings unterschiedlich, da es als einziges Element Einflüsse eines Oxid-Anteils für oberflächenferne Bereiche zeigt. Die Spektren für Al-2p in Abb. 4.19 weisen sowohl für die Probenoberfläche als auch für oberflächenferne Bereiche Al₂O₃-typische Bindungen auf. Dies trifft für beide Legierungsgüten zu und ist unabhängig von den intrinsischen Sauerstoffgehalten der Zr-Ausgangsmaterialien gültig.

Hervorzuheben ist die überraschende Tatsache, dass das gesamte Zr-Vorkommen in oberflächenfernen Bereichen sogar im Falle der Probe mit hohem Sauerstoffgehalt ausschließ-

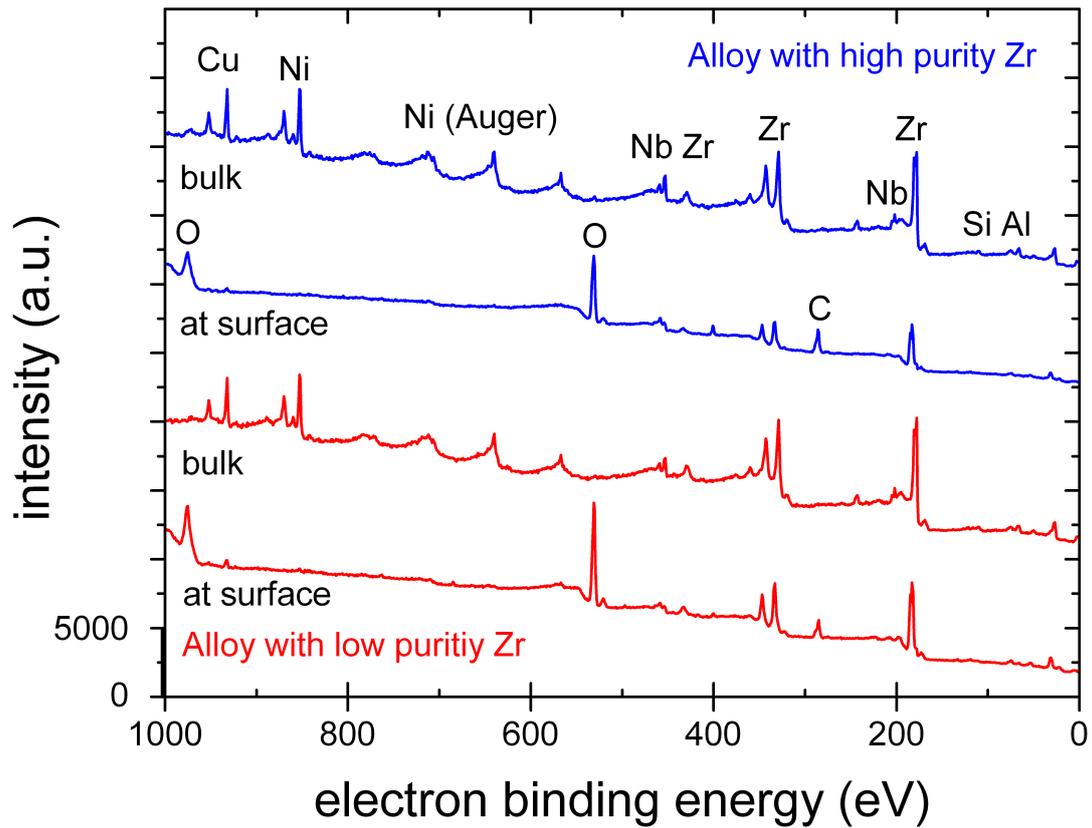


Abbildung 4.17: Übersichtsspektren der Bindungsenergien für Vit106a mit 1 at% Si auf Basis von Zr-Kristallstab (oben) und Zr702 (unten) jeweils für Oberflächenbereiche und für oberflächenferne Bereiche nach einer Ablation von 100 nm

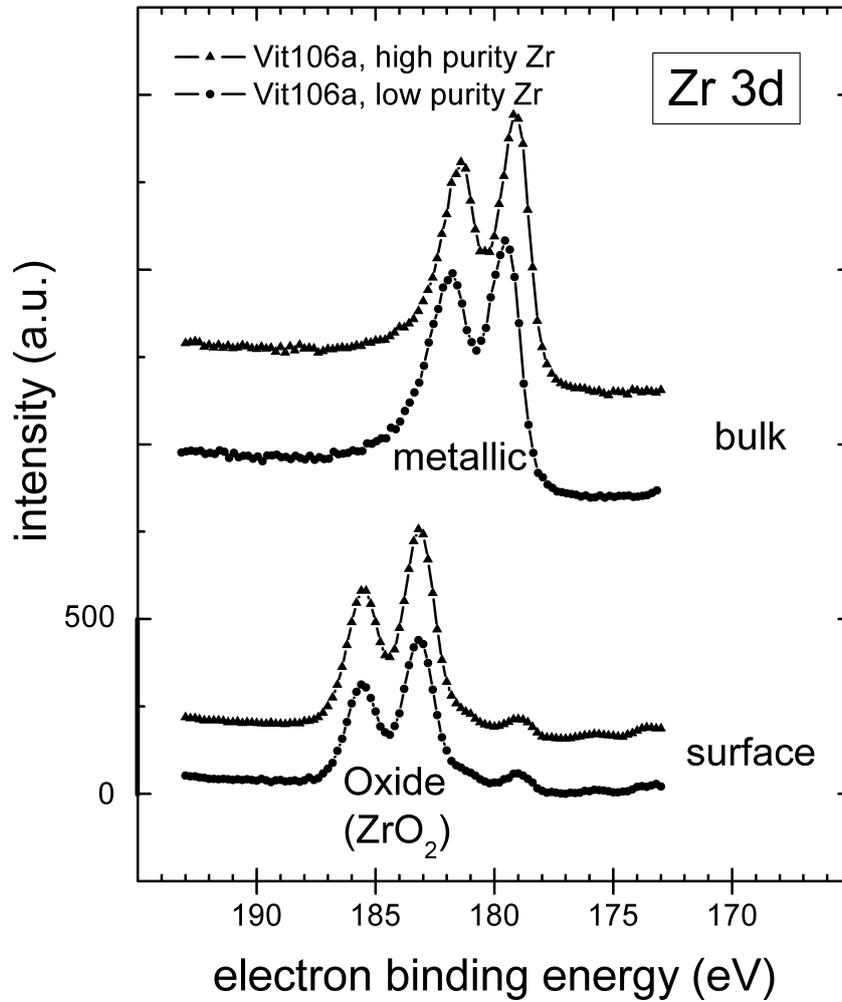


Abbildung 4.18: Spektren der Bindungsenergien für Zr-3d im oberflächennahen und im oberflächenfernen Bereich bei einer Tiefe von 45 nm freigelegt durch Ablation: Zr liegt an der Oberfläche als ZrO₂, im Bulk im metallisch gebundenen Zustand vor.

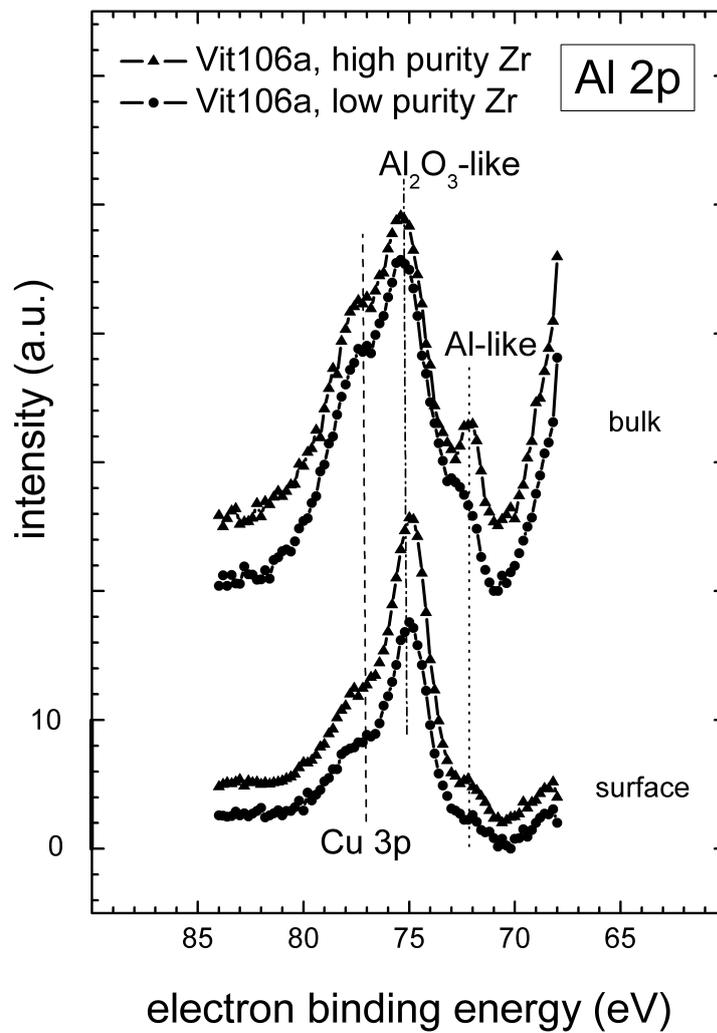


Abbildung 4.19: Spektren der Bindungsenergien für Al-2p im oberflächennahen und im oberflächenfernen Bereich bei einer Tiefe von 45 nm freigelegt durch Ablation: Al liegt sowohl an der Oberfläche als auch in oberflächenfernen Bereichen vorwiegend in Form von Al₂O₃ vor. [120]

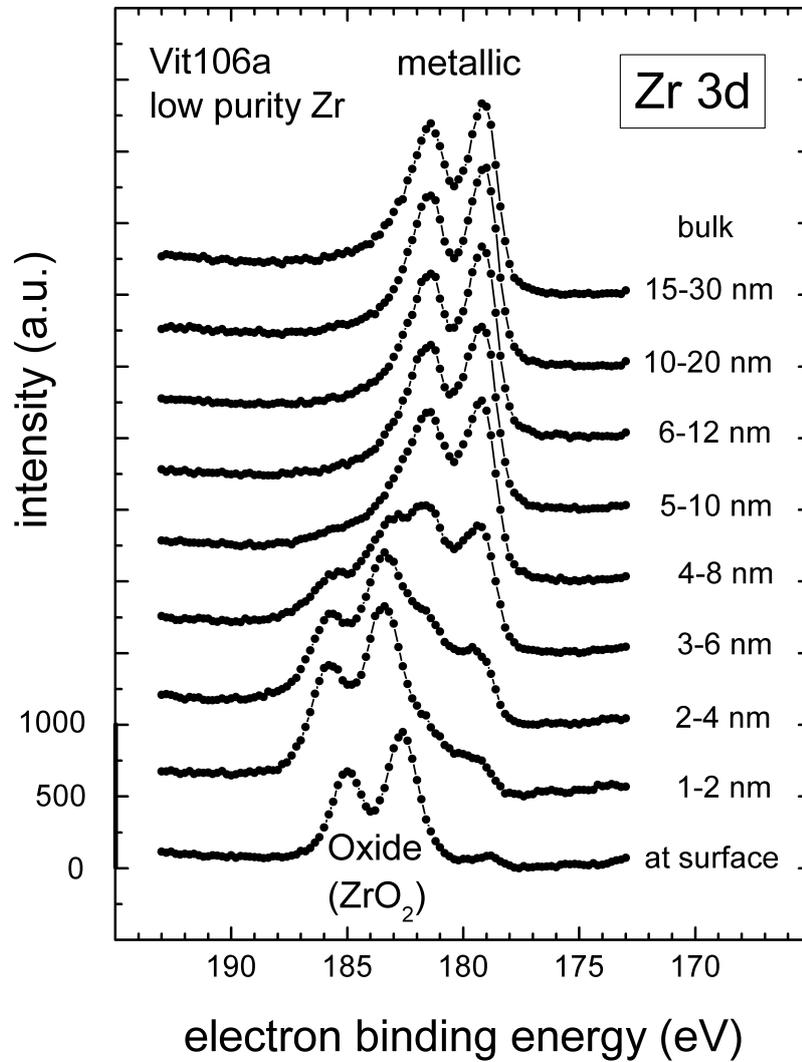


Abbildung 4.20: Der Verlauf der Spektren der Bindungsenergien für Zr-3d nach Ablation in Schritten von 2 nm bis zu einer Tiefe von 30 nm verdeutlicht den Übergang von ZrO₂ an der Oberfläche zu metallischem Zr im oberflächenfernen Bereich; die Dicke der Oxidschicht an der Oberfläche beträgt ca. 5 nm. [120]

lich im reduzierten, d.h. metallisch gebundenen Zustand vorliegt. Sauerstoff kommt nur in Kombination mit Al vor.

XPS-Experimente mit AMZ4 wurden ebenfalls durchgeführt. Das Spektrum der Bindungsenergie für Zr-3d zeigt wie bei den Untersuchungen mit Vit106a in oberflächenfernen Bereichen einen Zustand rein metallischer Bindung und indiziert eine Reduktion des Zr durch einen Sauerstoffabsorber (siehe Abb. 4.21). Da die Spektren für Al-2p in Abb. 4.22 sowohl für die Probenoberfläche als auch für oberflächenferne Bereiche Al_2O_3 -typische Bindungen aufweisen, ist anzunehmen, dass auch in AMZ4 der Sauerstoff nur in Kombination mit Al vorliegt.

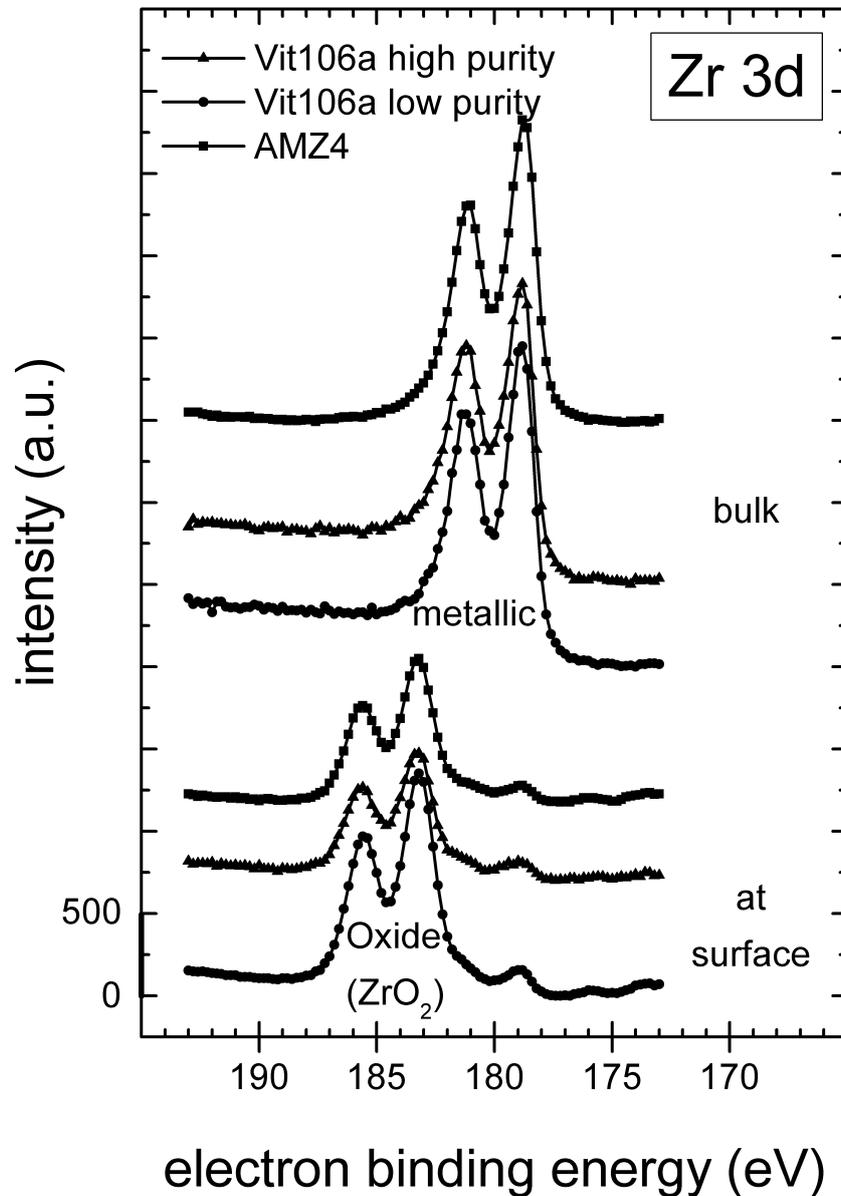


Abbildung 4.21: Spektren der Bindungsenergien für Zr-3d in oberflächennahen und in oberflächenfernen Bereichen bei einer Tiefe von 100 nm der Legierung AMZ4 im Vergleich zu Vit106a verschiedener Reinheit: Alle Legierungen zeigen eine ZrO₂-Schicht an der Oberfläche und rein metallisch gebundenes Zr in oberflächenfernen Bereichen.

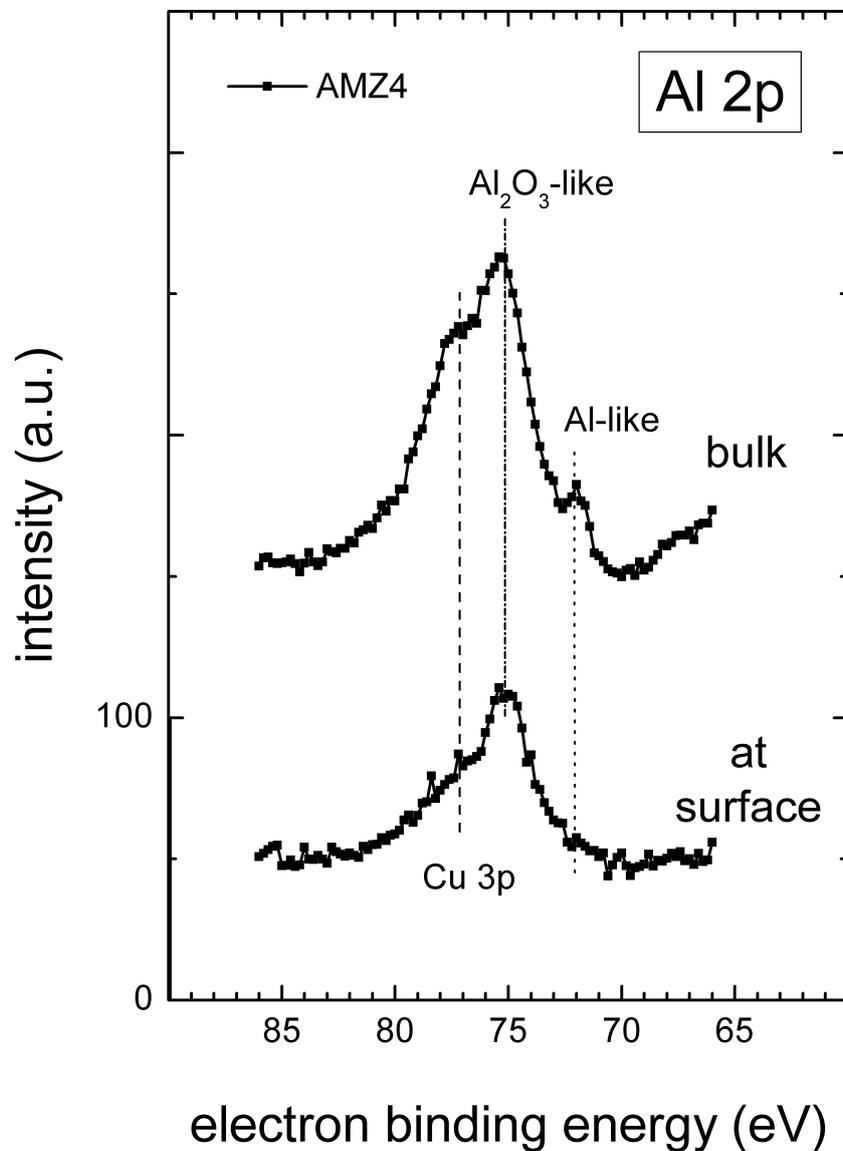


Abbildung 4.22: Spektren der Bindungsenergien der Legierung AMZ4 für Al-2p in oberflächennahen und in oberflächenfernen Bereichen bei einer Tiefe von 100 nm: Al liegt sowohl an der Oberfläche als auch in oberflächenfernen Bereichen vorwiegend in Form von Al₂O₃ vor.

4.2 Verfahrenstechnische Neuentwicklungen

4.2.1 Induktives Legieren und Halbzeugherstellung

Die beschriebene Vakuum-Kippgussanlage (siehe Kap. 3.3.1) ermöglicht zuverlässig das Legieren, Homogenisieren und Gießen von Halbzeugchargen mit einem typischen Gewicht von 20 g [113]. Der Prozess des Legierens, Homogenisierens und Gießens dauert bei der Herstellung von AMZ4 erfahrungsgemäß insgesamt weniger als 120 s. Besonders vorteilhaft hinsichtlich Heiz- und Homogenisierungsdauer erweist sich die Induktionstechnik des Ofens. Das hochfrequent wechselnde Induktionsfeld koppelt mit den verwendeten Tiegelmaterialein und deren Chargierung effektiv an und bewirkt eine schnelle Erwärmung sowie eine starke Konvektion und Homogenisierung der Schmelze. Energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Analysen bestätigen die Homogenität der Chargen. Die gereinigte Ar-Atmosphäre reduziert die Kontamination der Schmelze auf ein Minimum, erhält die GFA der Legierungen und erhöht die Standzeit der verwendeten Tiegelkonstruktion aus Al_2O_3 mit Glaskohlenstoffeinsatz auf maximal 10 Prozesse. Das Kippen der Prozesskammer um 90° zur Überführung der Schmelze in das Werkzeug erweist sich aufgrund der im Vergleich zu Gasdruck- oder Schleudergussanlagen niedrigen Gießgeschwindigkeit als günstig hinsichtlich der Unterbindung scherbedingter frühzeitiger Kristallisation. Ergebnisse von B. Lohwongwatana et al. [127] und C. Way et al. [68, 69] lassen vermuten, dass mit zunehmender Scherung sowohl die Viskosität als letztlich auch die GFA der Schmelze herabgesetzt wird. Abb. 4.23 zeigt verschiedene Halbzeugbeispiele und die dazu verwendeten teilbaren Kokillen aus Cu. Die Entnahme der Gussteile ist ohne Aufwand möglich. Ein nennenswerter Verschleiß der Kokillen ist nicht zu beobachten.

Die Option der zusätzlichen Wasserkühlung der Kokille ermöglicht Abkühlraten, die für die Herstellung amorpher Halbzeuge in der für die verwendete Legierung bekannten kritischen Dicke ausreichen. Im Hinblick auf die Herstellung geeigneter Mengeneinheiten zur weiteren Verarbeitung mittels Kaltkammerdruckguss, wurde ein mehrteiliger Kokilleneinsatz wie in Abb. 4.24 verwendet. Die Portionierung geschieht in diesem Falle über Verjüngungen am Umfang, die als Sollbruchstellen dienen und zu tonnenförmigen Pellets führen.

4.2.2 Kaltkammerdruckguss

Abb. 4.25 zeigt das Ergebnis des in Kooperation mit Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG, Ölbronn-Dürren, entwickelten Druckgussystems [128], das die in Kap. 3.3.2 beschriebenen Anforderungen und Konzepte berücksichtigt [113]. Das System besteht aus einer Prozesskammer und Modulen zur Regulierung der Atmosphäre, induktiven Erwärmung und pneumatischen Automatisierung.

Die Kernmodule der Anlage befinden sich in der Prozesskammer wie in Abb. 4.26 dargestellt. Die Kammer ist bis zu Drücken von $\leq 10^{-3}$ mbar evakuierbar und integriert ein Halbzeugmagazin, eine Station zum induktiven Erschmelzen und einen pneumatisch betriebenen Stößel zur Injektion des Schmelzguts in ein teilbares metallisches Werkzeug mit

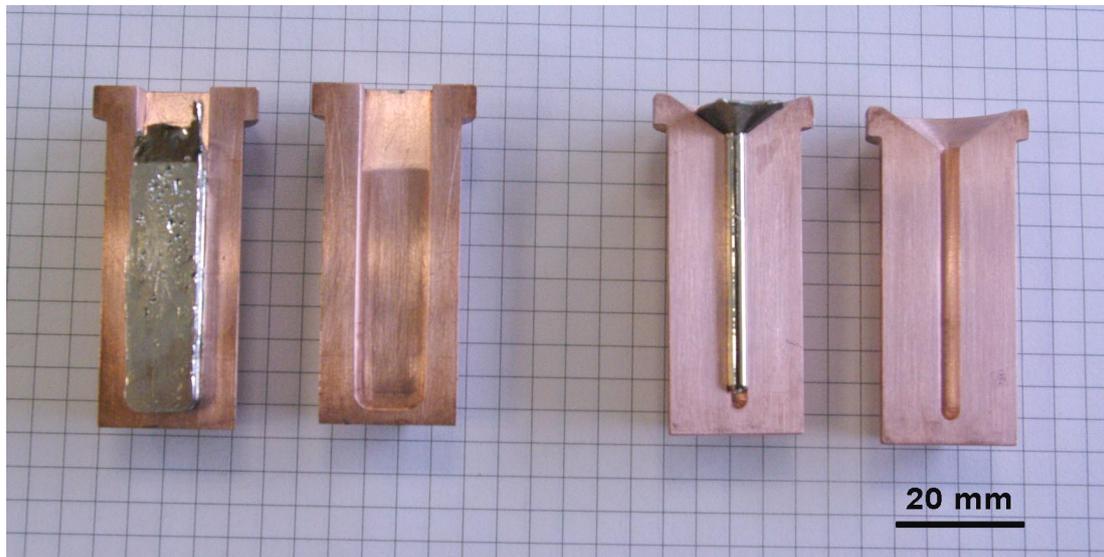


Abbildung 4.23: Kokilleneinsätze zum Gießen einer Platte (links) und eines Stabs (rechts). Diese amorphen Halbzeuge dienen der Charakterisierung oder können mittels TPF sowie spanenden Methoden zu Bauteilen weiterverarbeitet werden.

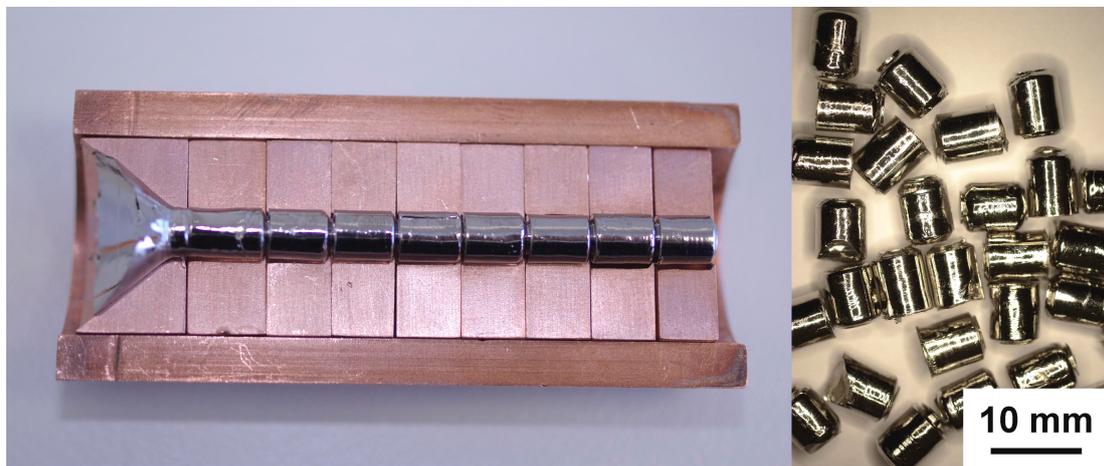


Abbildung 4.24: Kokille zum Gießen eines Stabs mit Sollbruchstellen (links) zur Trennung und Portionierung in einzelne Pellets (rechts). Amorphe Pellets können z.B. mittels TPF, kristalline Pellets im Druckgussverfahren weiterverarbeitet werden.

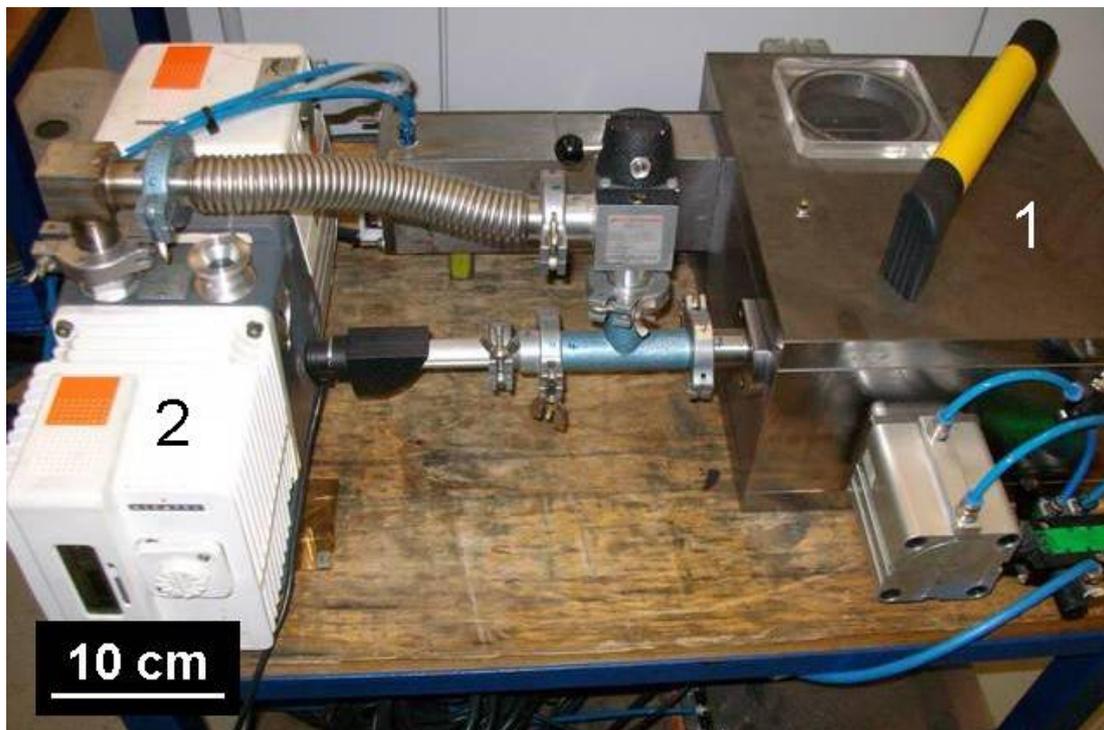


Abbildung 4.25: Ausführung des Druckgussystems bestehend aus Prozesskammer (1) und Vakuumpumpe (2) [128]

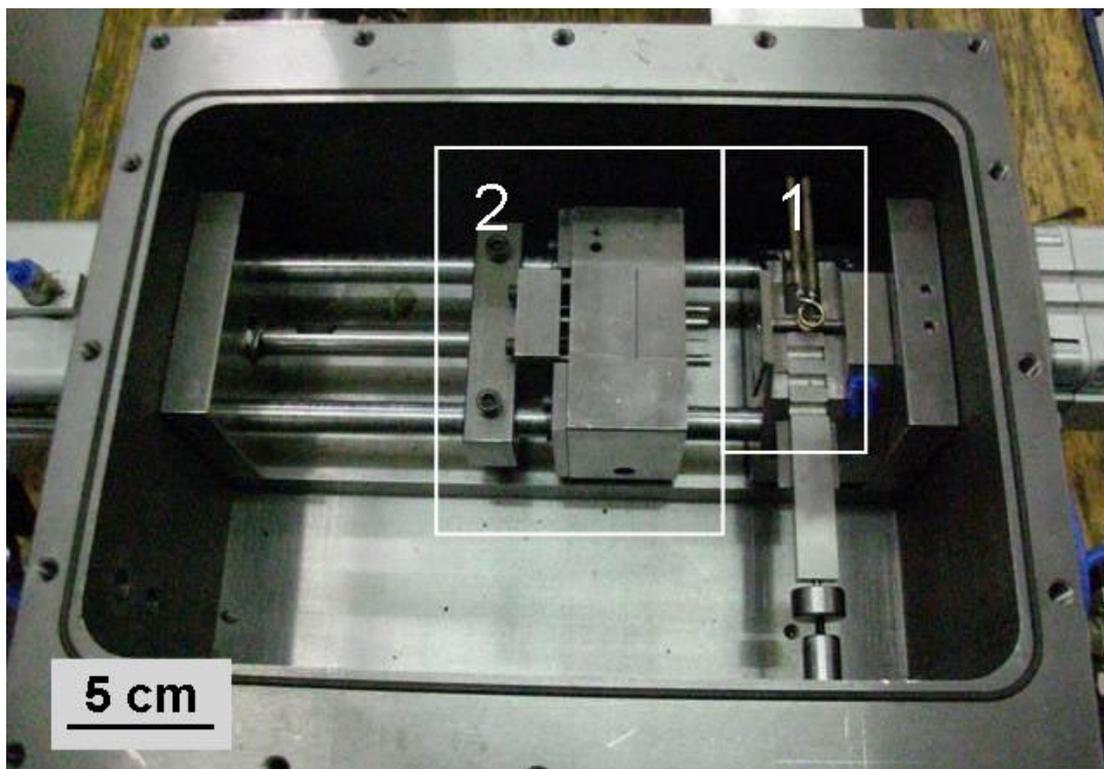


Abbildung 4.26: Ausführung der Prozesskammer im geöffneten Zustand mit der Station zum induktiven Erschmelzen tonnenförmiger Halbzeuge (1) und dem teilbaren Werkzeug mit Auswurfvorrichtung (2) [128]

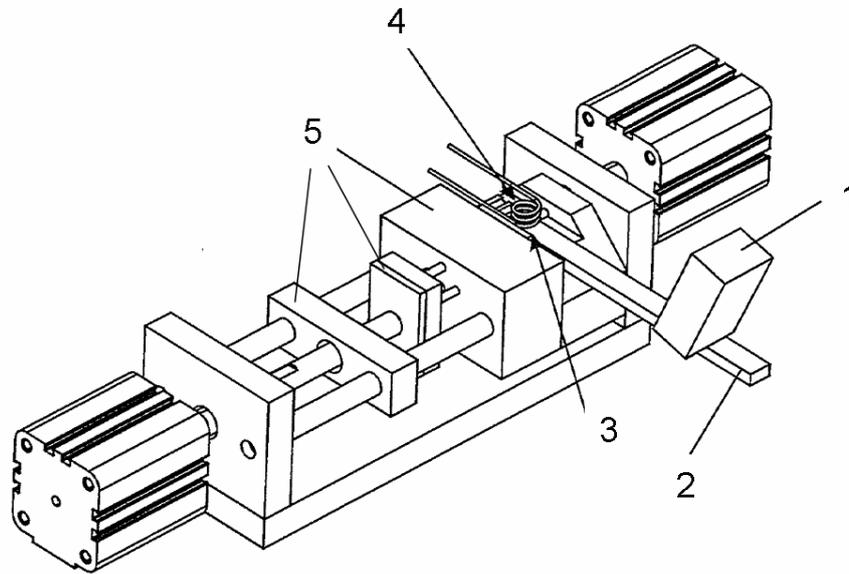


Abbildung 4.27: Perspektivische Ansicht der Konstruktion der Kernmodule des Druckguss-systems mit Halbzeugmagazin (1), Halbzeugzuführung (2), Station für das Erschmelzen der Halbzeuge (3) in einem Induktionsfeld (4) und geteiltes Werkzeug mit Auswurfmechanismus (5) [128, 129]

Dauerform und Auswerferpaket (siehe Abb. 4.27). Eine Konstruktionszeichnung des Systems im Längsschnitt ist in Abb. 4.28 und im Querschnitt in Höhe der Schmelzstation in Abb. 4.29 dargestellt.

Der Prozess beginnt unter gereinigter Ar-Atmosphäre mit der Positionierung des Halbzeugs in der Schmelzstation unterhalb der Induktorstirnfläche mit Hilfe eines Schlittens zur Halbzeugzuführung. Da bei schmelzmetallurgischen Verarbeitungsverfahren wie dem des Druckgusses das Material erneut in die Schmelze überführt wird, können kristalline Halbzeuge massivglasbildender Legierungen genutzt werden. Die induktive Erschmelzung dauert im Falle tonnenförmiger Pellets aus AMZ4 mit einer Liquidustemperatur von 930 °C weniger als 5 s. Der Transport der Schmelze in die Kavität des Werkzeugs erfolgt unmittelbar nach Homogenisierung der Schmelze im Induktionsfeld bei einer Stößelgeschwindigkeit von ca. 5 cm/s und einem Einspritzdruck von maximal 8 bar. Sowohl höhere als auch niedrigere Transfergeschwindigkeiten beeinflussen das Formfüllverhalten negativ und begünstigen eine Kristallisation (siehe auch Kap. 4.2.1). Die Schmelze erstarrt je nach Temperierung des Werkzeugs in ≤ 3 s. Abschließend wird das Bauteil mit Anguss beim Öffnen des Werkzeugs mithilfe von Stiften ausgeworfen und aufgefangen. Nach Schließen des Werkzeugs kann der nächste Produktionszyklus beginnen. Aufgrund der Anordnung aller Module inkl. des geteilten Werkzeugs und des Halbzeugmagazins innerhalb der Prozesskammer mit Schutzatmosphäre ist eine erneute Evakuierung des Werkzeugs nicht notwendig.

Der beschriebene Ablauf des Prozesses wurde in mehreren Reihen von Gießversuchen er-

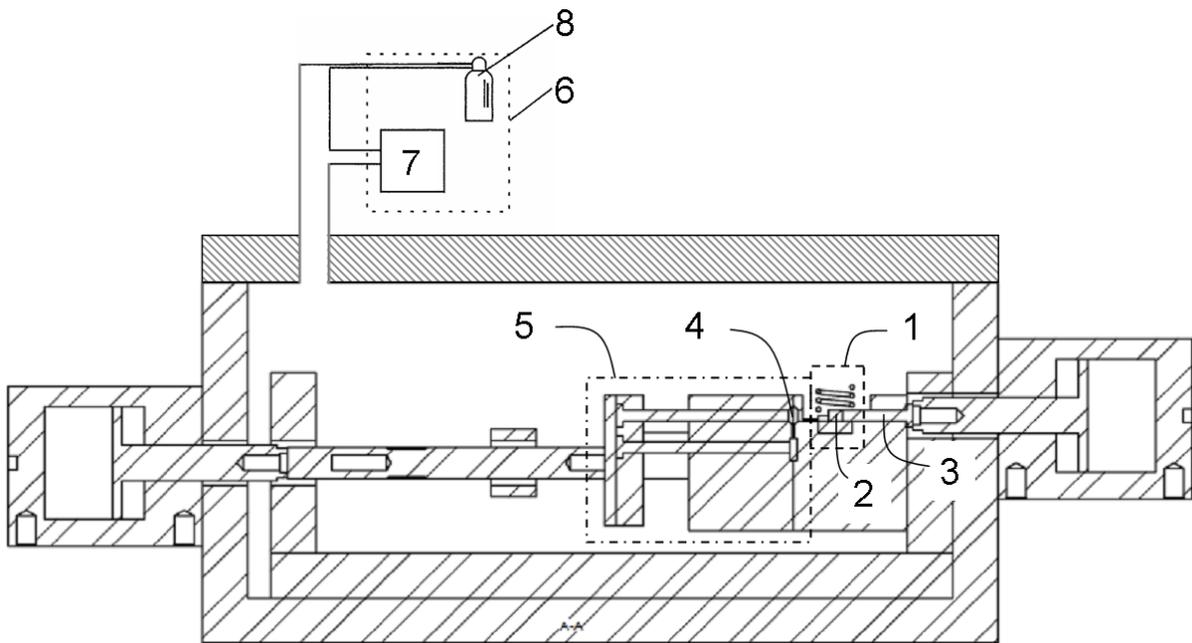


Abbildung 4.28: Konstruktionszeichnung des Druckgussystems im Längsschnitt mit der Station zur induktiven Erschmelzung (1) eines Halbzeugs (2) und einem Stößel zur Injektion (3) der Schmelze in die Kavität (4) des Werkzeugs mit Auswurfmechanismus (5); die Atmosphäre in der Prozesskammer kann durch ein Ventilsystem (6), eine Vakuumpumpe (7) und ein Inertgasreservoir (8) eingestellt werden [128, 129]

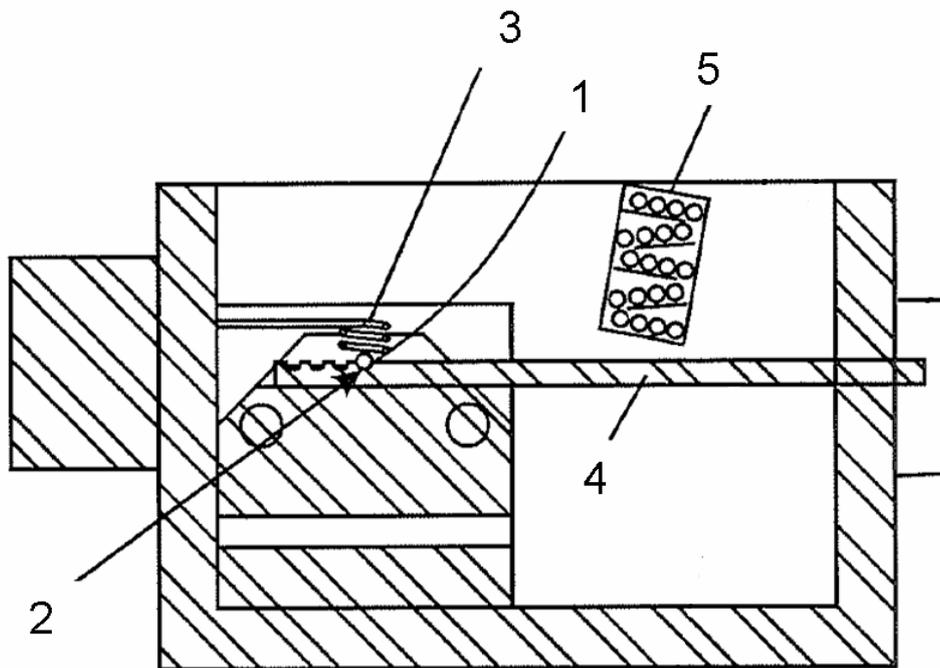


Abbildung 4.29: Konstruktionszeichnung des Druckgussystems im Querschnitt mit der Station zur Erschmelzung (1) eines Halbzeugs (2) mit Hilfe eines Flächeninduktors (3), der Halbzeugzuführung (4) und dem Halbzeugmagazin (5) [128, 129]



Abbildung 4.30: Gussteil aus Versuchen zum Formfüllverhalten: Sowohl Form als auch angrenzende Spalte in der Werkzeugtrennebene sind gefüllt.

arbeitet. Die Abb. 4.30, 4.31 und 4.32 zeigen Demonstratoren aus Experimenten des Formfüllverhaltens und des Einflusses unterschiedlicher Prozessatmosphären. Bei sehr niedrigen Viskositäten der Schmelze durch starke Überhitzung füllt die Schmelze nicht nur das Werkzeug sondern auch Trennebenenspalte mit einer Breite von $\leq 100 \mu\text{m}$. Der Vergleich der Oberflächen der Gussteile in Abb. 4.31 verdeutlicht die Notwendigkeit einer Reinigung der Prozessatmosphäre durch Evakuierung auf $\approx 10^{-3}$ mbar und Wiederbefüllung der Kammer mit Ar-Inertgas.

Untersuchungen von Demonstratoren aus AMZ4 bestätigen, dass sich das Verfahren für die Herstellung amorpher Gussteile massivglasbildender Legierungen eignet (siehe Diffraktogramm in Abb. 4.33). Das in Unterkühlungsexperimenten bestimmte Zeitfenster für die Verarbeitung von AMZ4 von maximal 20 s (siehe Kap. 4.1.2) wird im vorgestellten Prozess mit einer Dauer von etwa 3 s eingehalten. Eine entsprechend hohe Abkühlrate gewährleistet einen Temperaturverlauf, der den kritischsten Kristallisationszeitpunkt von 4,3 s gemäß des ermittelten kontinuierlichen ZTU-Diagramms (siehe Abb. 4.16) umgeht. Im Vergleich kalorimetrischer Untersuchungen einer Referenzprobe und eines im beschriebenen Verfahren hergestellten Gussteils aus AMZ4 ist der Verlauf des Wärmeflusses als Funktion der Temperaturänderung nahezu identisch (siehe Abb. 4.33). Lediglich erfolgt das für AMZ4 typische zweite Kristallisationsereignis bei der Analyse des Gussteils in einem größeren Temperaturintervall als im Falle der Referenz, was sich auch in einer geringeren Kristallisationsenthalpie von -58 J/g gegenüber -62 J/g (siehe Tab. 4.2) bemerkbar macht. Das entsprechende Diffraktogramm des Gussteils gibt keinen Hinweis auf kristalline Anteile. Bei Untersuchungen der Mikrostruktur mittels REM und EDX bestätigen Werteabweichungen



Abbildung 4.31: Gussteile aus AMZ4 hergestellt bei unterschiedlichen Prozessatmosphären: Ar-Inertgas (links), Evakuierung auf $\approx 10^{-1}$ mbar und Wiederbefüllen mit Ar-Inertgas (Mitte), Evakuierung auf $\approx 10^{-3}$ mbar und Wiederbefüllen mit Ar-Inertgas (rechts)



Abbildung 4.32: Instrumentenzeiger aus AMZ4 als Demonstrator amorpher metallischer Gussteile hergestellt in Endform im Druckgussverfahren [113]

der einzelnen Analysen in der Größenordnung der Messgenauigkeit ein homogenes Gefüge im betrachteten Querschnitt (siehe Abb. 4.34). Die beobachteten vereinzelt Sekundärphasen mit Abmessungen von wenigen Mikrometern (siehe Abb. 4.34 b) können den kalorimetrisch gemessenen Unterschied in der Kristallisationsenthalpie begründen, sofern es sich um kristalline Phasen handelt.

Bei der erfolgreichen Umsetzung des Verfahrens unter Verwendung der massivglasbildenden Legierung AMZ4 ist zusätzlich die leichte Ausformbarkeit der Gussteile bemerkenswert, da diese ein automatisiertes Auswerfen ermöglicht und eine lange Standzeit der Dauerform begünstigt. Das von kristallin erstarrenden Legierungen bei konventionellen Gießverfahren bekannte Anhaften der Gussstücke unter Reaktion mit dem Werkzeugmaterial ist trotz des reinheitsbedingten Verzichts auf ein Formtrennmittel nicht zu beobachten.

Aufgrund der positiven Ergebnisse der Demonstratorserien folgte die Fertigung von Prototypen für eine mikromechanische Anwendung (siehe Abb. 4.35). Die Gegenüberstellung des Gusswerkzeugs und eines damit hergestellten Gussteils in Abb. 4.36 bestätigt die vollständige Füllung und Abformung der Kavität durch die MMG-Schmelze. Mikroskopische Untersuchungen der Oberflächen des Prototypen und des Gusswerkzeugs zeigen eine Abformgenauigkeit von mindestens $10\ \mu\text{m}$.

Die erfolgreiche Herstellung von Prototypserien unter Verwendung der Legierung AMZ4 und des vorgestellten Formgeberverfahrens ermöglicht eine Eignungsprüfung hinsichtlich industrieller Anforderungen. Die Kombination der vorgestellten Entwicklungen seitens der Materialien sowie der Verfahrenstechnik sollten bisher unerreichte wettbewerbsfähige Produktkosten erzielen, welche bislang einer der Hauptgründe für das Scheitern der Verwendung amorpher Metalle sind. Ergebnisse von Studien zur mechanischen und korrosiven Dauerbelastbarkeit der Prototypen können bedingt durch den zeitlichen Rahmen und aus rechtlichen Gründen in dieser Arbeit nicht veröffentlicht werden.

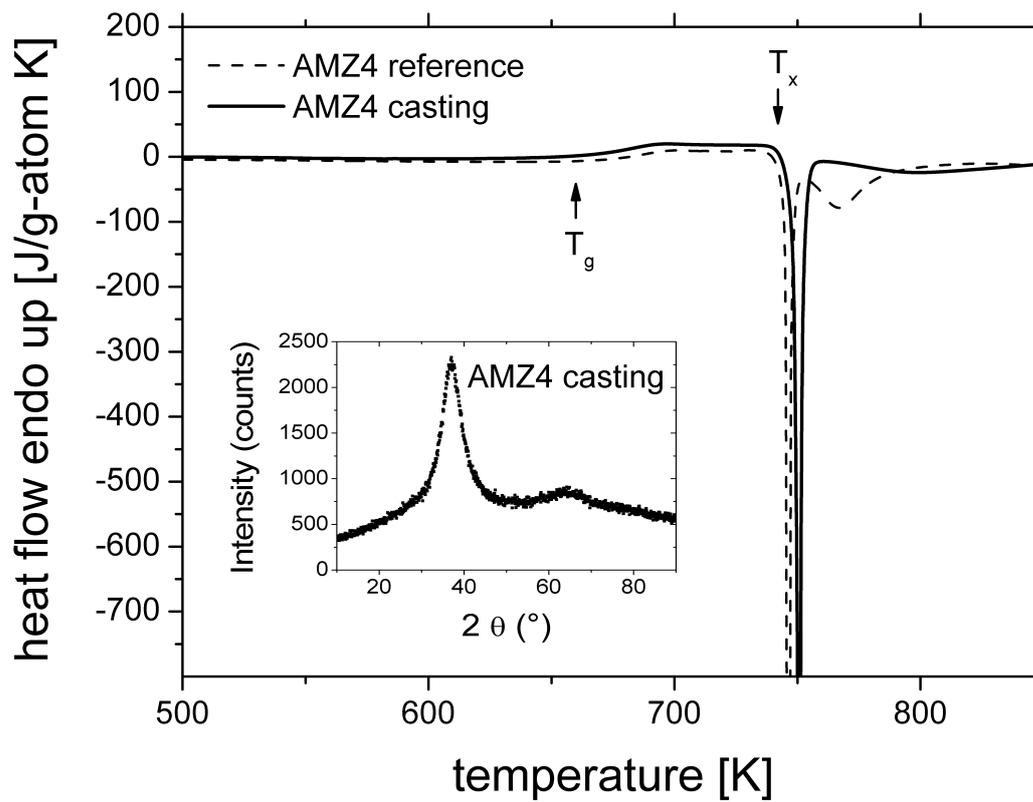


Abbildung 4.33: Kalorimetrische Untersuchungen einer Referenzprobe und eines im beschriebenen Verfahren hergestellten Gussteils aus AMZ4 mit ähnlichem Verlauf; das entsprechende Diffraktogramm im Inset bestätigt den amorphen Zustand des Gussteils. [113]

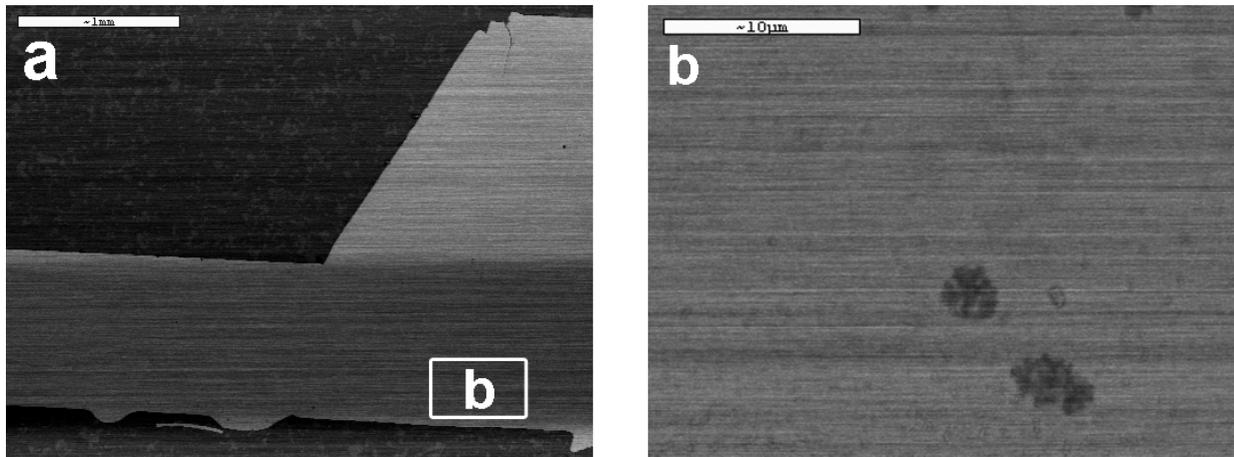


Abbildung 4.34: a: REM-Aufnahme im Rückstreumodus des Demonstratorgussteils in Zeigerform (siehe Abb. 4.32) im Querschnitt. b: Der in Abb. a hervorgehobene Bereich des sonst homogenen Querschnitts zeigt bei höherer Auflösung isolierte Inhomogenitäten mit Ausmaßen von wenigen Mikrometern.



Abbildung 4.35: Prototypen amorpher metallischer Gussteile aus AMZ4 mit (oben) und ohne Anguss (unten) für die Anwendung in einer mikromechanischen Baugruppe

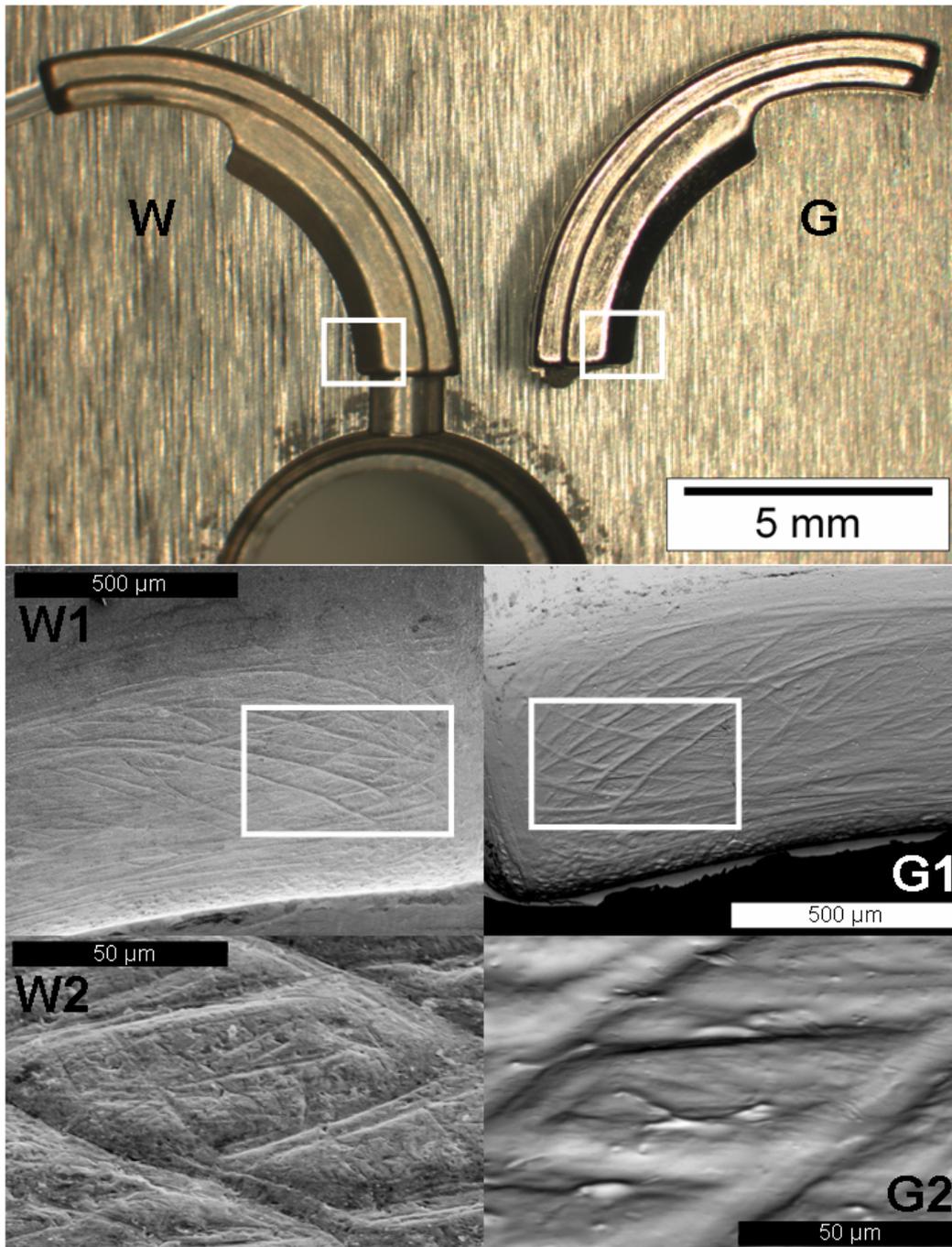


Abbildung 4.36: Lichtmikroskopische Aufnahme der Werkzeugkavität (W) und des damit hergestellten Gussteils (G). W1 und W2 bzw. G1 und G2 geben REM-Aufnahmen der gekennzeichneten Bereiche bei jeweils höherer Auflösung wieder. Die Strukturen der Werkzeugoberfläche werden durch das Gussteil mit einer Genauigkeit von mindestens $10\ \mu\text{m}$ abgeformt.

5 Diskussion der Methoden und der Ergebnisse

5.1 Materialeigenschaften und -optimierung

Seit Beginn der Forschungsarbeiten von Duwez et al. im Jahre 1960 [5, 130] hat sich die Anwendungen limitierende kritische Dicke d_c vollständig amorpher Proben von $d_c = 10 \mu\text{m}$ im Verlauf der Jahrzehnte auf bis zu mittlerweile $d_c = 70 \mu\text{m}$ gesteigert (siehe Abb. 1.11 S. 12). Diese Entwicklung ist mit einer zunehmenden Anzahl der Komponenten und Komplexität der Legierungen verbunden und äußert sich entsprechend in den Kosten zur Herstellung. Mit modernen MMG-Legierungen lassen sich zwar Bauteilabmessungen bis zu mehreren Zentimetern realisieren, die Markteinführung der Materialklasse der MMG als Konstruktionswerkstoff ist aber aufgrund der Produktkosten bislang unwirtschaftlich [7]. Die Motivation für die in dieser Arbeit beschriebene Materialoptimierung war deshalb, MMG in Anwendungen wettbewerbsfähig einsetzen zu können. Die Herausforderung dabei war, ein optimales Verhältnis von Materialkosten, Materialreinheiten und der resultierenden GFA der Legierung zu finden. Einher ging die Entwicklung geeigneter Verarbeitungsverfahren, die sich in industriellen Prozessen nutzen lassen.

5.1.1 Mikrostruktur

Der Aspekt der Wirtschaftlichkeit erfordert, eine ausreichende GFA der Legierungen bei Verwendung von Materialien mit einerseits niedrigeren Kosten, andererseits aber meist auch höheren Anteilen an Verunreinigungen zu erreichen. Leider zeigen die Zr-basierten Legierungen, die aufgrund ihrer thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften als Konstruktionswerkstoff ein hohes Innovationspotenzial aufweisen, eine deutliche Abhängigkeit der GFA von den Sauerstoffverunreinigungen der verwendeten Zr-Materialien [57, 56, 55]. Der enthaltene Sauerstoff kann die Kristallisation direkt durch heterogene Keimbildung an Oxidpartikeln (siehe Abb. 5.1) oder indirekt durch die Unterstützung der Bildung kristalliner Phasen begünstigen. Im Fall von Ni-haltigen Zr-basierten Legierungen wurden solche kristallisationsbegünstigten Phasen zunächst von C.C. Hays et al. [28] in Vit106a in Form von Entmischungen in stark unterkühlten Flüssigkeiten als ein der Kristallisation vorhergehendes Stadium beobachtet (siehe Abb. 5.2). A. Gebert et al. [56] und D.V. Louzguine-Luzgin et al. [107] konnten darüber hinaus bei zunehmendem Sauerstoffgehalt eine frühzeitige Kristallisation auf eine metastabile Phase des Typs NiZr_2 zurückführen.

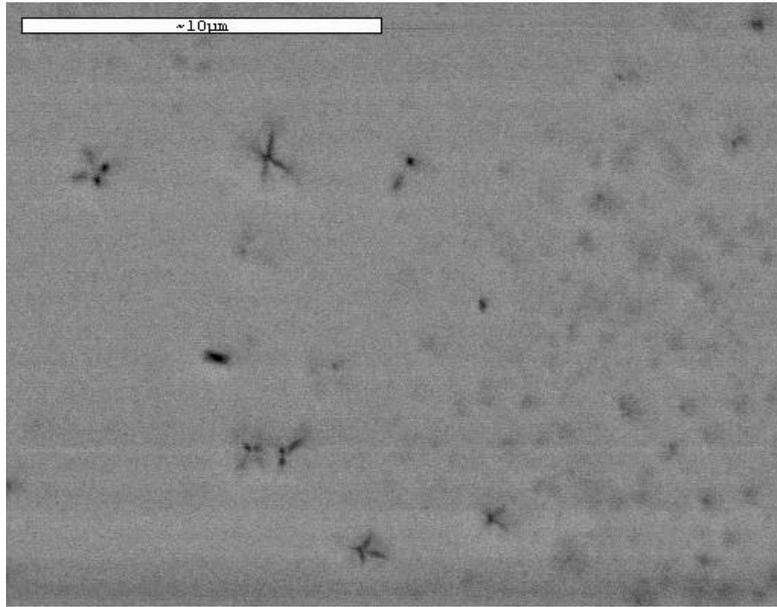


Abbildung 5.1: REM-Aufnahme im Rückstreumodus einer Y-mikrolegierten Vit106a-Charge mit sternförmigen Y_2O_3 -Partikeln umgeben von einer amorphen Matrix

Die vorgestellten Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen von Schmelzknöpfen aus Vit106a (siehe Kap. 4.1.1) weisen auf eine ähnliche Problematik hin. Ungünstige Abkühlbedingungen können demnach im Fall von Vit106a zu einer Phasenseparation führen, die eine von stark übersättigten $NiZr_2$ -ähnlichen Einheitszellen ausgehende Kristallisation verursacht. Daraus resultieren globulare kristalline Inhomogenitäten mit bis zu makroskopischen Volumenausdehnungen, die von einer amorphen Matrix umgeben sind.

Im Gegensatz zu Vit106a-Chargen, konnten diese Inhomogenitäten bei der Legierung AMZ4 nicht beobachtet werden. Die entsprechend der Überlegungen aus Kap. 3.1 gewählte Zusammensetzung ohne Ni führt zu einer Legierung, die auch bei höheren Sauerstoffkonzentrationen homogen herstellbar ist. Eine frühzeitige Primärkristallisation ausgehend von Cu-Zr-Kristallen trat ebenfalls nicht ein.

Bindungsverhältnisse

Eine mögliche Erklärung für eine erhöhte Sauerstofftoleranz der untersuchten Vit106a-Variationen und der Legierung AMZ4 lässt sich von den Ergebnissen der Analysen der Bindungsverhältnisse ableiten (siehe Kap. 4.1.3). Der hierbei überraschende Befund ist das im oberflächenfernen Material der mittels XPS untersuchten Proben ausschließlich im reduzierten, d.h. metallisch gebundenen Zustand, vorhandene Zr. Der Sauerstoff liegt nur in Kombination mit Al vor. Demnach reduziert das Al das Zr und die restlichen Komponenten und bindet die Sauerstoffbestandteile.

Die für Vit106a ermittelte Dicke der ZrO_2 -Schicht an der Oberfläche von 5-10 nm ist weniger überraschend und deckt sich mit anderen Studien zur Oxidation von Zr-basierten

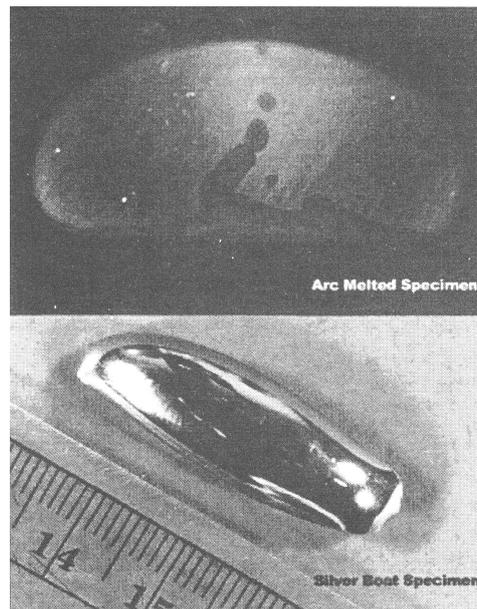


Abbildung 5.2: Aufnahme eines Vit106a-Barrens (unten); eine Phasentrennung ist in der zugehörigen REM-Aufnahme im Rückstreumodus eines Querschnitts deutlich zu erkennen (oben) [28]

MMG [57, 126, 131]. Diese begrenzte Oxidschicht ist auf die Reaktion mit der Atmosphäre zurück zu führen und sollte für Anwendungen unkritisch sein. Stark oxidierte Oberflächen von Zr-Halbzeugen sollten allerdings vor der Verarbeitung abgetragen werden.

Die beobachteten unterschiedlichen Sauerstoffaffinitäten sind in Einklang mit O. Kubaschewski [80], nach dessen Aussagen zur Thermodynamik der Oxidbildung die Elemente Al und Zr gegenüber den übrigen Legierungsbestandteilen von Vit106a und AMZ4 negativere Werte der Bildungsenthalpien für das entsprechende Oxid pro Mol Sauerstoff aufzeigen. Während die Werte pro Mol Sauerstoff für die Reaktion mit Al im Vergleich zu Zr bei Raumtemperatur und auch bei höheren Temperaturen ähnlich sind (Raumtemperatur: $\Delta G_{Al_2O_3}^0 = -1113$ kJ, $\Delta G_{ZrO_2}^0 = -1088$ kJ; Verlauf siehe Abb. 5.3), weisen alle anderen Bestandteile wesentlich positivere Bildungsenthalpien und geringere Sauerstoffaffinitäten auf. Aufgrund der nachweislich bevorzugten Oxidation von Al ist anzunehmen, dass die Oxidbildung mit Al kinetisch begünstigt ist.

Untersuchungen der XPS-Proben mittels XRD und TEM dienten der strukturellen Beschreibung der Al-O-Bindungen, ergaben jedoch keine Hinweise auf kristalline Phasen (siehe Abb. 5.4). Auch der Fall einer Überlagerung gebeugter Strahlen der Matrix und möglicher Al_2O_3 -Kristalle kann ausgeschlossen werden. Die entsprechende Dunkelfeldanalyse mit einer auf den Hauptbeugungsring fokussierten Blende zeigt keine Kontraste aufgrund von Bragg Maxima bedingt durch eine zweite Phase mit Fernordnung. Demnach ist davon auszugehen, dass das Al-O in oberflächenfernen Bereichen auf atomarer Skala gelöst ist und eine Kristallisation durch heterogene Keimbildung nicht begünstigt. Vielmehr ist

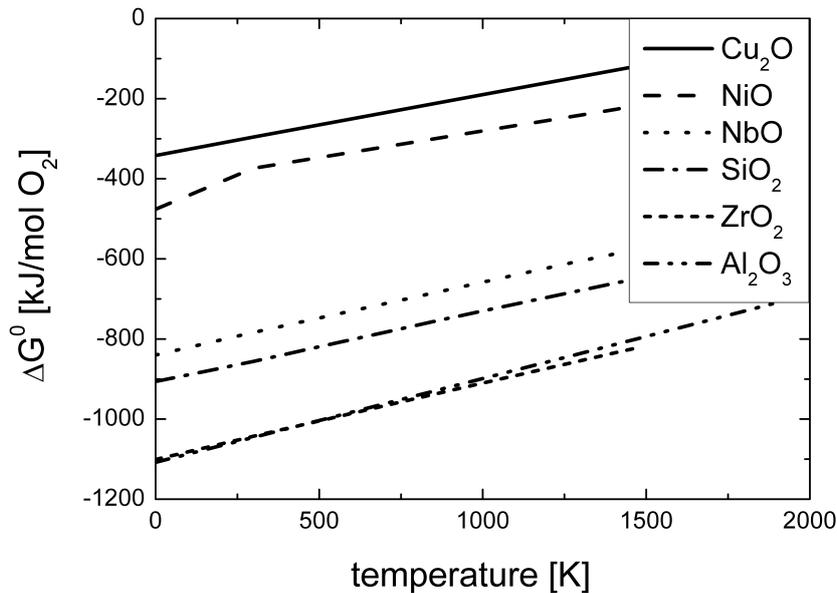


Abbildung 5.3: Standardbildungsenthalpien ΔG^0 der Oxide der Elemente Cu, Ni, Nb, Si, Zr und Al berechnet nach O. Kubaschewski [80]: In dieser Gruppe zeigen Al und Zr die höchste und Cu die niedrigste Affinität gegenüber Sauerstoff.

anzunehmen, dass das gemeinsame Vorkommen von Al und Sauerstoff eine Kristallisation insbesondere bei Vit106a aus zwei Gründen verzögert. Zum einen ist der Sauerstoff als Initiator für die Bildung einer sauerstoffstabilisierten kristallisationsfördernden NiZr₂-Phase nicht verfügbar [107, 56]. Zum anderen verzögern die Al-O-Ansammlungen die notwendige lokale Umverteilung der Elemente bevor sich eine praktisch Al-freie NiZr₂-Verbindung bilden kann [132, 133].

Auch W.H. Wang et al. [109, 19, 108] konnten einen positiven Effekt des Al auf die GFA im Zr-Cu-System aufgrund einer trägen Kinetik und thermodynamisch unterdrückten Primärkristallisation beobachten (siehe Kap. 3.1). Die hier beschriebene Sauerstoff absorbierende Funktion des Al ist ein weiterer Vorteil Al-haltiger Zr-Legierungen. Demnach sollte die Rolle des Al in Legierungen des frühen Übergangsmetalls Zr mit späten Übergangsmetallen wie Cu, Ni, Co oder Fe mit geringeren Sauerstoffaffinitäten vergleichbar sein. Ungeeignet scheinen hingegen Legierungen mit Elementen mit im Vergleich zu Zr deutlich höheren Sauerstoffaffinitäten wie beispielsweise Y. Im Fall von Y-mikrolegiertem Vit106a mit erhöhtem Sauerstoffgehalt weisen Proben in die amorphe Matrix eingebettete Y₂O₃-Inseln auf. Abbildung 5.1 zeigt eine REM-Aufnahme dieser kristallinen Phase im Rückstreumodus. DSC-Experimente mit der Legierung zeigen gegenüber Y-freiem Material um ca. 15 K verkürzte Temperaturintervalle der unterkühlten Schmelze, was vermutlich auf die Anlagerung kristallisationsfördernder intermetallischer Phasen an die Oxidpartikel beim Aufheizen zurück zu führen ist. Dies verdeutlicht eine auf die GFA negative Auswirkung einer Oxidbildung.

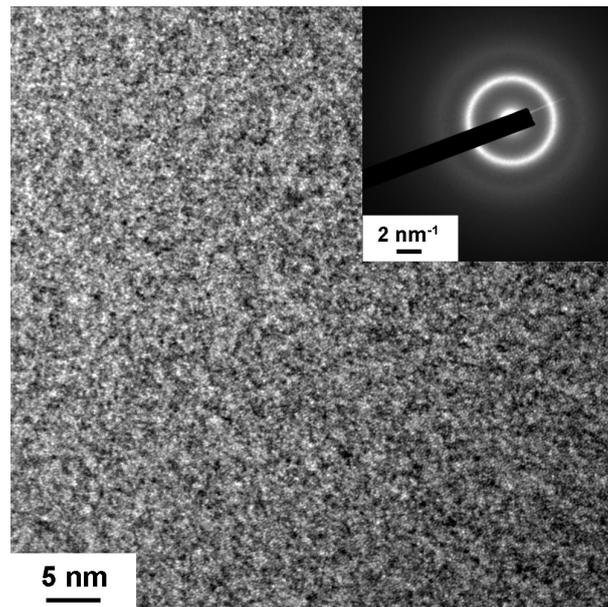


Abbildung 5.4: TEM-Aufnahme in Transmission und im Beugungsmodus (siehe Inset) einer amorphen Vit106a-Probe mit 1 at% Si [120]

Das Ausmaß der GFA-förderlichen Wirkung der Sauerstoff-Absorption ist offensichtlich abhängig von den Zusammensetzungen der Legierungen. Einfluss nehmende Faktoren können die Erscheinungsform des Sauerstoffs, das Verhältnis von Absorber- zu Sauerstoffkonzentration sowie die bei der jeweiligen Legierung dominierenden Kristallisationsprozesse sein. Beispiele eingeschränkter Wirkung der Absorber-Funktion von Al lassen sich aus den Arbeiten mit Zr-basierten Legierungen von C.T. Liu et al. [57], A. Gebert et al. [56] und X.H. Lin et al. [55] ableiten. Die Kristallisation der unterkühlten Schmelzen aufgrund sauerstoffinduzierter Primärkristalle (siehe Liu und Gebert) bzw. die heterogene Kristallisation an Oxidpartikeln (siehe Lin) konnte in deren Experimenten nicht verhindert werden. Im Fall von Liu und Gebert könnte ein höhere Al-Konzentration die Bildung der Primärkristalle Zr_4Ni_2O bzw. $NiZr_2$ beeinträchtigen und die GFA der Legierungen steigern. Bei Lin liegen die Sauerstoffverunreinigungen allerdings in Form von schwer löslichen Zirkonia-Partikeln vor. Eine wie in der vorliegenden Arbeit beobachtete Absorption von auf atomarer Skala gelöster Sauerstoffatome ist nicht möglich, und eine heterogene Kristallisation kann nicht verhindert werden.

Empfehlenswert sind weitere XPS-Experimente, um die Funktion der Sauerstoff-Absorption von Legierungsbestandteilen zu untersuchen und sauerstofftolerante Zusammensetzungen zu finden. Interessant sind hierzu beispielsweise Ti-haltige Legierungen wie Vit1, Vit1b ($Zr_{44}Be_{25}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}$) und Vit105 ($Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$). Eine Absorber-Funktion des Al kann hingegen bei Legierungen mit hohem Cu-Anteil wie Vit101 ($Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$) mit Hilfe von XPS-Analysen wegen einer Überlagerung der Intensitätsmaxima bei Cu-3p und Al-2p Bindungen nicht eindeutig überprüft werden. Unter diesen Voraussetzungen ist nur

eine Interpretation auf Basis der Bindungszustände der übrigen Komponenten möglich.

5.1.2 Thermophysikalische Eigenschaften

Besonderer Beachtung bei der Evaluation der Legierungen bedarf die Tatsache, dass AMZ4 auf der kommerziellen Zr-Legierung Zr705 mit technischer Reinheit basiert. Typische Anwendungen von Zr705 aufgrund des hohen Korrosionswiderstands sind Kessel für die chemische Industrie. Im Gegensatz zur Reinheit von AMZ4 beziehen sich die für Vergleiche genutzten Literaturangaben meist auf Legierungen, die ausgehend von Reinelementen hergestellt wurden. Bei der Verwendung des in Kap. 3.1 beschriebenen Ausgangsmaterials Zr705 wird ein höherer Sauerstoffgehalt in Kauf genommen, um die Materialkosten der Legierung entscheidend senken zu können. Die Vorteile gegenüber dem gewöhnlich rein verwendeten Zr bestehen jedoch nicht nur in um einen Faktor 10 geringeren Materialkosten, sondern äußern sich auch durch die bessere Verfügbarkeit und die Vereinfachung des Herstellprozesses aufgrund der enthaltenen Nb-Beimengung. AMZ4 ist eine quasi-ternäre Legierung, die in Induktionsöfen hergestellt werden kann und eine für die Verarbeitung zu amorphen Gussartikeln ausreichende GFA aufweist.

Vergleichsmöglichkeit der GFA durch den DTA-Eigenbau

Der Eigenbau eines DTA-Systems war eine der Herausforderungen im Rahmen der Arbeiten zur Materialcharakterisierung. Der Aufbau nach dem in Kap. 3.2 vorgestellten Konzept eignet sich zur Erstellung von kontinuierlichen ZTU-Diagrammen und ermöglicht die Bestimmung des Prozessfensters für die schmelzmetallurgische Verarbeitung der untersuchten Legierungen.

Wesentlicher Unterschied der entwickelten Messmethode im Vergleich zu Standardmethoden (siehe Kap. 2.2.2) wie elektromagnetische oder -statische Levitation (behälterlos, Abkühlraten von ≈ 10 K/s) [83, 27, 85] oder temperaturgesteuerte Differenzialkalorimetrie (Tiegel-basiert, Abkühlraten von ≈ 3 K/s) besteht in der Relevanz für den beabsichtigten Formgebungsprozess des Druckgießens (Kokillen-basiert, hohe Abkühlraten). Im Hinblick auf die Erarbeitung der Parameter Verarbeitungstemperatur und maximal verfügbare Zeit für die Formgebung im Druckgussprozess ohne einsetzende Kristallisation lassen sich in dem verwendeten DTA-System Unterkühlungsexperimente realisieren, die bei Abkühlraten von bis zu 12 K/s einen Kristallisationseinfluss durch den Kontakt der Schmelze mit der Tiegeloberfläche berücksichtigen. Im Vergleich der Methoden anhand von Experimenten mit Vit106a sind die gemessenen Unterkühlungen von bis zu 150 K noch gleich, jedoch ist im Fall des mittels ESL-Verfahren ermittelten isothermen ZTU-Diagramms eine erste Kristallisation bei ungefähr 30 s (siehe Abb. 3.1 S. 52) im Gegensatz von ca. 10 s im kontinuierlichen ZTU-Diagramm (siehe Abb. 4.16 S. 78) zu beobachten. Während die Levitationsversuche der Grundlagenforschung dienen, sind die Werte der kontinuierlichen Messungen relevant für die MMG-Verarbeitungsverfahren.

Die Übertragbarkeit der Messwerte auf ein Prozessfenster für die Verarbeitung im vorgestellten Kaltkammer-Druckgussverfahren wurde auf Basis des kontinuierlich ermittelten

ZTU-Diagramms für AMZ4 nachgewiesen. In den Versuchsreihen konnten verschiedene Demonstratoren und Prototypen mit komplexen Geometrien im ermittelten Prozessfenster erfolgreich amorph hergestellt werden (siehe Kap. 4.1.2 und Abb. 4.33 S. 97). AMZ4 zeigt eine für hochrein hergestellte ternäre oder quaternäre Legierungen im Zr-Cu-Al-System übliche GFA, obwohl es auf Zr technischer Reinheit basiert [109, 108, 19]. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass ein geringerer Gehalt an Sauerstoffverunreinigungen der für die Herstellung verwendeten Materialien zu einer niedrigeren Keimbildungs- und Wachstumsrate, trägeren Kristallisationskinetik und letztlich zu einer höheren GFA dieser Legierungszusammensetzung führt. In diesem Fall muss die höhere GFA allerdings sowohl durch höhere Zr-Kosten als auch einem höheren Aufwand zur Herstellung im Lichtbogenverfahren erkauft werden (siehe Kap. 3.1). Ein alternativer Ansatz zur Steigerung der GFA von AMZ4 kann das Zulegieren einer weiteren Komponente sein, wie im Anschluss diskutiert.

Im Vergleich zu AMZ4 findet bei der Legierung Vit106a eine Kristallisation zu späteren Zeitpunkten und bei größerer Unterkühlung statt (siehe Abb. 4.16 S. 78). Die höhere GFA von Vit106a ist vermutlich bedingt durch die zusätzliche Störung der Kristallbildung durch ein weiteres Element dieser fünfkomponentigen Legierung. Eine Minderung der GFA aufgrund erhöhter Sauerstoffgehalte war bei Vit106a im Rahmen der Unterkühlungsexperimente nicht festzustellen. Die ermittelten kontinuierlichen ZTU-Diagramme kennzeichnen ähnliche Umwandlungszeitpunkte und -temperaturen für die untersuchten Vit106a-Chargen basierend auf hochreinem Zr und Zr geringerer Reinheit. Auszuschließen ist ein dominanter Einfluss heterogener Keimbildung an den Oberflächen der Schmelzen, da die Kristallisation Zr-basierter Legierungen maßgeblich durch homogene Keimbildung und Kristallwachstum bestimmt wird. Dies bestätigen Unterkühlungsexperimente mit Vit1 bei denen die ZTU-Diagramme für Versuche in Grafittiegeln bzw. mittels ESL übereinstimmen [134, 135]. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die in Kap. 5.1.1 beschriebene Sauerstoff-Absorber-Funktion des Al die Kinetik und Thermodynamik der Kristallisationsprozesse im Sinne einer gesteigerten Sauerstofftoleranz positiv beeinflusst und somit zu einer höheren GFA führt. Da die Reduktion des Zr und die Lösung des Al_2O_3 nachweislich im Volumen oberflächenferner Bereiche stattfindet, ist der negative Einfluss des Sauerstoffs auf das Kristallisationsverhalten global geschmälert und die GFA der verunreinigten Legierung bewahrt.

Fragilität als Indikator der Kinetik

Die Ergebnisse der Unterkühlungsexperimente mit AMZ4 und Vit106a spiegeln sich weniger in der Thermodynamik als in den ermittelten Werten der Fragilität wider. Der Fragilitätsparameter D^* von 13,6 im Fall von AMZ4 deutet im Vergleich zu Vit106a mit einem Wert von 19,7 auf eine schnellere Kinetik hin [49], ist jedoch vergleichbar mit anderen quaternären massivglasbildenden Legierungen (siehe Abb. 5.5) [73, 119].

Der Vergleich der GFA und Fragilität der Legierungen lässt vermuten, dass eine träge Kinetik insbesondere bei hohen Sauerstoffkonzentrationen förderlich für die GFA ist. Es ist daher nicht auszuschließen, dass eine Weiterentwicklung von AMZ4 hinsichtlich einer trägeren Kinetik zu einer Steigerung der GFA führt. Ein Entwicklungsansatz für eine verbesserte GFA durch die Hemmung der Kristallisationskinetik besteht in der Addition eines

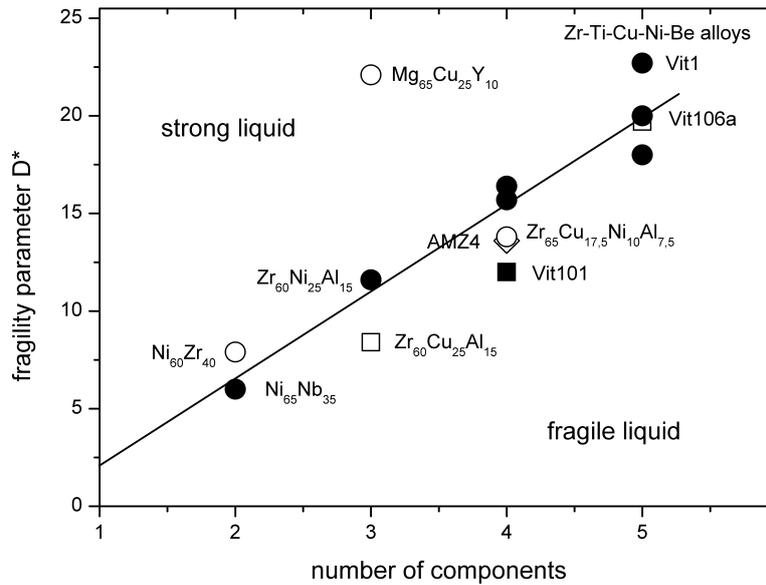


Abbildung 5.5: Werte des Fragilitätsparameters D^* als Funktion der Anzahl der Komponenten: Je komplexer die Legierung desto höher D^* mit Ausnahme von $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$. [73]

weiteren Elements [136]. Abgesehen von thermodynamischen Auswirkungen ist die Beimengung von Si aufgrund des Atomradiusunterschieds zu den Radien der AMZ4-Komponenten interessant ($r_{\text{Zr}} = 160$ pm, $r_{\text{Nb}} = 143$ pm, $r_{\text{Cu}} = 128$ pm, $r_{\text{Si}} = 118$ pm). Si ist kleiner als die Elemente in AMZ4 und sollte zu einer höheren Packungsdichte führen. Daraus resultierende höhere Viskositäten der unterkühlten Schmelze beeinträchtigen die Atommobilität und stabilisieren den flüssigen Zustand. Eine ähnliche Verteilung der Atomradien ist bei Vit1 zu finden ($r_{\text{Zr}} = 160$ pm, $r_{\text{Ti}} = 147$ pm, $r_{\text{Cu}} = 128$ pm, $r_{\text{Ni}} = 124$ pm, $r_{\text{Be}} = 112$ pm, siehe Kap. 2.1.1), der Legierung auf Zr-Basis mit der höchsten GFA. Eine Steigerung der GFA durch Si-Addition konnte auch bei den Legierungen $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7$, $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{44}\text{Al}_9$ und $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ beobachtet werden [137, 138, 139].

Des Weiteren hat sich Si unkritisch hinsichtlich erhöhter Sauerstoffgehalte bei Untersuchungen der GFA von Vit106a-Variationen mit unterschiedlichen Reinheiten erwiesen (siehe 4.1.3). Die Sauerstoffaffinität ist im Vergleich zu Al, der Vit106a-Komponente mit der höchsten Affinität, deutlich geringer (siehe Abb. 2.4 S. 18). Eine Beeinträchtigung der Sauerstoff-Absorber-Funktion des Al in AMZ4 ist daher nicht zu erwarten. Die Mischungsenthalpien ΔH_{mix} von Si und den Elementen in AMZ4 sind z.T. deutlich negativ ($\Delta H_{\text{mix,Al-Si}} = -19$; $\Delta H_{\text{mix,Cu-Si}} = -19$; $\Delta H_{\text{mix,Zr-Si}} = -84$ kJ/mol) [137], was eine Nahordnung begünstigt und die flüssige Phase stabilisiert. Darüber hinaus kann eine Si-Addition die Primärkristallisation von Cu-Zr-Phasen in Zr-Cu-basierten Legierungen beeinträchtigen und deren GFA steigern [138]. Durch den Schmelzpunkt von $T_{m,\text{Si}} = 1410$ °C und die Abwesenheit hochschmelzender Verbindungen von AMZ4-Komponenten und Si-Anteilen

weniger at% sollte die Herstellung im vorgestellten induktiven Legierverfahren möglich sein. Aufgrund der Löslichkeit von Si in Cu von mehreren at% könnte eine Cu-Si-Vorlegierung eingesetzt werden.

Thermodynamik

Weniger die Kinetik als eine günstige Thermodynamik sichert die gute GFA von AMZ4 mit einer $d_c \geq 5$ mm. Dies resultiert aus einer geringen treibenden Kraft zur Kristallisation aufgrund eines geringen Unterschieds der freien Energie zwischen der unterkühlten Flüssigkeit und des Kristalls, ausgehend von einer geringen Schmelzentropie (siehe Abb. 4.13 S. 75 und 2.6 S. 20) [32]. Es ist nicht auszuschließen, dass die Addition weiterer Komponenten wie z.B. Si zu einer weiteren Stabilisierung der unterkühlten Schmelze führen kann. Deshalb sollte die Überprüfung hinsichtlich Thermodynamik und daraus resultierender GFA vorteilhafter Variationen der Legierung AMZ4 Gegenstand anschließender Forschungsaktivitäten sein.

5.2 Technologieentwicklung

Die in Kap. 4.2.1 vorgestellten verfahrenstechnischen Fortschritte umfassen sowohl die Prozesstechnik zur Herstellung von Halbzeugen als auch der formgebenden Weiterverarbeitung. Die Bereitstellung dieser Verfahren und Anlagen sind grundlegend für die Fertigungskette von MMG-Artikeln. Die Diskussion funktionaler und ökonomischer Aspekte der Innovationen geschieht hinsichtlich typischer Feingussanwendungen.

5.2.1 Induktives Legieren und Halbzeugherstellung

Das Legieren und die Portionierung in der beschriebenen Vakuum-Kippgussanlage stellt eine reproduzierbare Möglichkeit dar, verschiedene Halbzeuge in einem leicht zu handhabenden Ablauf herzustellen. Ausgehend von den einzelnen Komponenten erfolgt zunächst mit Hilfe der Induktionsofentechnik ein schnelles Legieren und Homogenisieren der Schmelze sowie konsekutives Gießen in eine Halbzeugform (siehe Abb. 4.23 S. 88 und 4.24 S. 88). Dabei erwies sich die Atmosphäre der Ofenkammer als kritisch für die Qualität der Gussteile sowie für die Standzeit der Tiegeleinsätze aus Glaskohlenstoff. Zielführend sind eine Evakuierung auf Restdrücke im Bereich von 10^{-3} mbar und die Verwendung des Inertgases Ar der Reinheit 4.8.

Zur Herstellung größerer Mengen soll zukünftig eine analog modifizierte Vakuum-Kippgussanlage genutzt werden (siehe Abb. 5.6). Bei einem Tiegelvolumen von ≤ 370 ml und Küvettenabmessungen bis $\varnothing 125$ mm und einer Länge ≤ 220 mm können in dieser Anlage bis zu 2,5 kg AMZ4 legiert und abgegossen werden. Die maximal mögliche Menge hängt zusätzlich von der gewünschten Halbzeugform und der dafür benötigten Kokillenkonstruktion ab. Bei maximaler Chargierung mit AMZ4 und einem Halbzeuggewicht von 2-3 g könnte das Nest beispielsweise eine Matrix mit $10 \times 10 \times 10$ Kavitäten plus Anguss bereithalten.



Abbildung 5.6: Induktive Vakuumpkippgussanlagen mit einem Tiegelvolumen von 10 ml (rechts) bis 370 ml (links)

Der große Bauraum der Küvettenkammer erlaubt zusätzlich eine Integration einer wassergekühlten Kokille zur Herstellung amorpher Halbzeuge für die spanende Verarbeitung oder das thermoplastische Formen [93]. Im Fall der kleineren Kippgussanlage wurde eine Wasserkühlung der Kokille auch ermöglicht, allerdings beschränkt sich das verbleibende Volumen für die Kavität auf Materialproben mit einem Volumen von $\leq 10 \text{ cm}^3$ (siehe Abb. 4.23 S. 88). Bei größeren AMZ4-Chargen mit bis zu 200 kg bietet sich die Nutzung einer Leicomelt®-Kalttiegelanlage an (siehe Abb. 3.5 S. 57).

5.2.2 Horizontaler Kaltkammer-Vakuum-Druckguss

Das vorgestellte Kaltkammer-Vakuum-Druckgussverfahren in horizontaler Anordnung aller Module ist eine in dieser Form bisher ungenutzte Möglichkeit der Formgebung von MMG-Artikeln. Die Untersuchungen der unter Verwendung der Legierung AMZ4 gegossenen Demonstratoren und Prototypbauteilen bestätigen die erfolgreiche Herstellung amorpher Gussteile mit einer Abformgenauigkeit der Werkzeugkavität von mindestens $10 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 4.33 und 4.36 auf S. 97 bzw. 99). Die Kontamination der Materialien ist bei der vorgestellten Ausführung des Druckgussverfahrens gegenüber Konstruktionen mit Kaltkammerprinzip, die eine von dem Einspritzkanal getrennte Einheit zum Erschmelzen des Halbzeugs oder ein Reservoir mit Schmelzgut aufweisen [140, 97], auf ein Minimum

reduziert. Dies wird durch die schnelle Erschmelzung eines an die Kavität angepassten Halbzeugs direkt im Einspritzkanal und dem konsekutiven Abguss ermöglicht. Weitere wesentliche Vorteile der horizontalen Anordnung der Module in Reihe sind die kurze Prozessdauer sowie die Tauglichkeit für einen Serienprozess mit einer Taktzeit von ca. 15 s.

Das Verfahren steht mit realisierbaren Gussteilabmessungen von mehreren Millimetern offensichtlich in Konkurrenz zum Feinguss von Metallen oder dem Metallpulver-Spritzgießen (MIM). Hinsichtlich der erzielbaren mechanischen Eigenschaften (ca. 2 GPa Festigkeit, 2 % elastische Dehnung) und der Produktkosten sollten Druckguss-Artikel aus AMZ4 jedoch gegenüber Feingussteilen aus Cu-Be (ausgehärtet ca. 1,3 GPa Festigkeit und 1 % elastische Dehnung) und MIM-Teilen (je nach Material bis zu 1 GPa Festigkeit) eine hochwertigere und günstigere Alternative darstellen. Das in Kap. 4.2.2 beschriebene Druckgussverfahren ermöglicht eine schnellere, reproduzierbare und automatisierbare Herstellung komplexer Bauteile in einem Schritt, während MIM- und Feingussartikel einen mehrstufigen aufwändigen Produktionsprozess durchlaufen müssen (siehe Kap. 1.2.1). Die optimierten Produktionsverhältnisse zusammen mit der entwickelten Legierung AMZ4 erlauben einen MMG-Druckguss, der günstiger als der Feinguss oder die MIM-Verarbeitung konventioneller kristalliner Legierungen sein sollte. MMG-Druckgussteile sollten insbesondere bei mit abnehmender Gussteilgröße sinkenden Materialkostenanteilen außer Konkurrenz kostengünstig sein. Die Grenze der Wirtschaftlichkeit liegt vermutlich im Bereich der kritischen Dicken, in der Bauteile vollständig amorph hergestellt werden können.

Besondere Aufmerksamkeit bei der Anwendung der Methode bedarf die Atmosphärenabhängigkeit der Gussteilqualität und die damit verbundenen Anforderungen an die Vakuumtechnik. Zudem stellen die Materialeigenschaften massivglasbildender Legierungen Konstrukteure von Gießwerkzeugen vor neue Herausforderungen. Viskositäten und Temperaturen der Schmelzen bewegen sich in Größenordnungen, die eine Übertragung der Kenntnisse vom konventionellen Gießen kristallin erstarrender Metalle bzw. der Kunststofftechnik nur bedingt zulassen.

Aufgrund eines kunststoffähnlichen Fließ- und Erstarrungsverhalten massivglasbildender metallischer Schmelzen wurde der Versuch einer Gussimulation mit Hilfe der Software Autodesk Moldflow Insight durchgeführt. Das Programm dient gewöhnlich der Darstellung von Verarbeitungsparametern wie Temperatur-, Viskositäts- und Dichteverteilung sowie von Fließ- und Schergeschwindigkeiten in den für Polymere typischen Wertebereichen der Materialeigenschaften. Eine Simulation wurde für die Formfüllung einer balkenförmigen Geometrie mit einem mittigen Angusspunkt unter Verwendung der Materialparameter von Vit106a durchgeführt und ist in Abb. 5.7 dargestellt [141]. Die gewonnenen Ergebnisse basieren auf Extrapolationen der um etwa eine Größenordnung niedrigeren Verarbeitungstemperaturen und Wärmeleitfähigkeiten von Polymeren im Vergleich zu Zr-basierten MMG (siehe Tab. 2.1 bzw. [9]). Bei Gießversuchen mit derselben Geometrie mit konventionellen Legierungen war ein mit der Simulation vergleichbares Formfüllverhalten mit der kritischsten Stelle im vom Anguss entferntesten dünnsten Querschnitt zu beobachten. Die Anpassung eines Simulationsprogramms auf die Materialeigenschaften der MMG und die Verifizierung in Gießversuchen muss jedoch Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten sein.

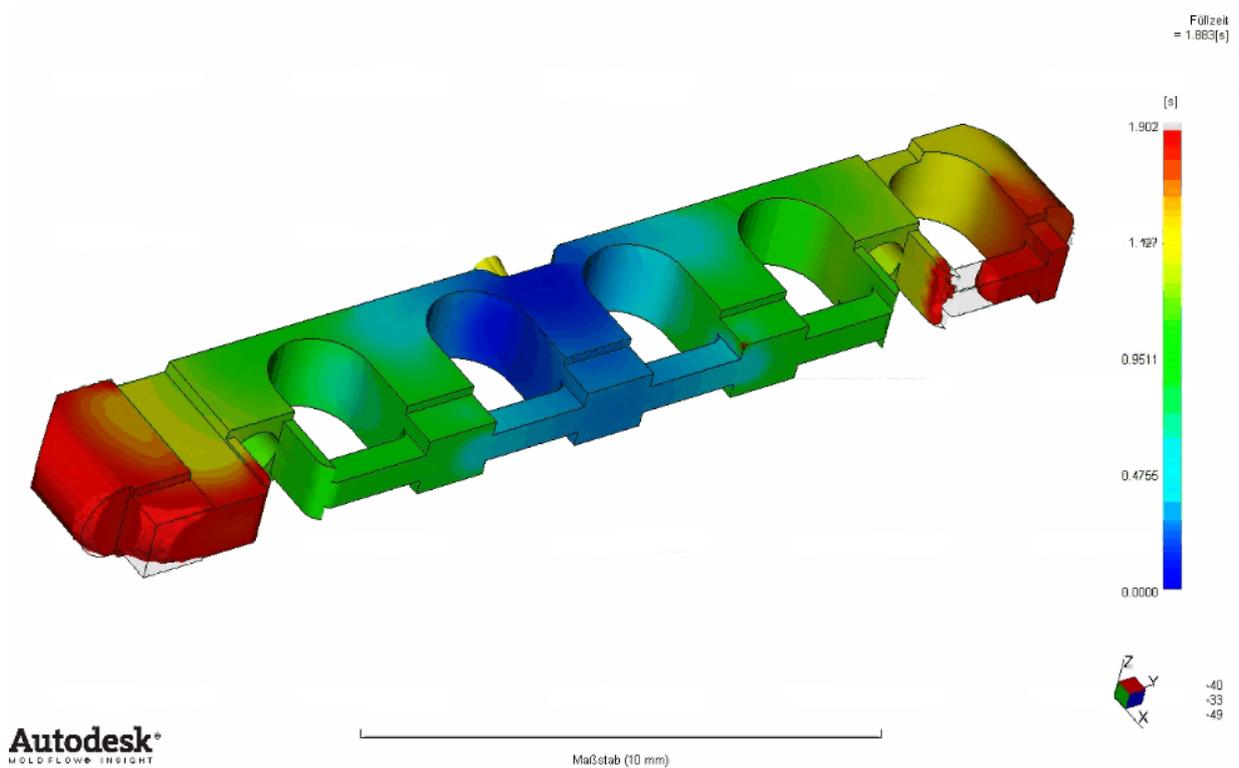


Abbildung 5.7: Simulation der Formfüllung einer balkenförmigen Geometrie mit einer Vit106a-Schmelze bei einem mittigen Anguss; der Farbton gibt den Füllzeitpunkt der entsprechenden Stelle wider (blau = Beginn der Befüllung, rot = Ende) [141]

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die vorangegangenen Untersuchungen und Entwicklungen verdeutlichen die Komplexität der Herausforderungen, massivglasbildende metallische Legierungen als Konstruktionswerkstoff Anwendungen zugänglich zu machen. Die mangelnde Verfügbarkeit sowohl von wirtschaftlichen MMG-Legierungen mit ausreichender GFA als auch geeigneter Verfahrenstechnik für die Halbzeugherstellung und Formgebung erschwerten bislang die Substitution kristalliner metallischer Werkstoffe durch MMG. Die vorgestellte MMG-Legierung AMZ4 sowie die Verfahren zur Halbzeugfertigung und schmelzmetallurgischen Formgebung sind Innovationen, die die an sie gestellten Prozess- und Wirtschaftlichkeitsanforderungen erfüllen und für Konstruktionen genutzt werden können. Die Vorteile und Alleinstellungsmerkmale der MMG-Technologie können dadurch gezielt für Anwendungen genutzt werden.

6.1 Materialpotenzial

Materialcharakterisierung und -optimierung

Angesichts der Notwendigkeit einer wirtschaftlichen massivglasbildenden metallischen Legierung mit ausreichender GFA wurde AMZ4 mit der Zusammensetzung $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}$ (at%) entwickelt. AMZ4 ist eine Legierung ohne das krebserregende Be und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der kommerziell am weitest verbreiteten Legierung Vitreloy 1. AMZ4 enthält außerdem kein Ni, um einer durch Sauerstoffbestandteile begünstigten Primärkristallisation von $NiZr_2$ -ähnlichen Phasen vorzubeugen und dadurch die Sauerstofftoleranz der Legierung zu erhöhen. Positiver Nebeneffekt ist eine verbesserte Biokompatibilität.

Der Kostenvorteil von AMZ4 gegenüber anderen MMG sowohl hinsichtlich der Materialkosten als auch bei der Herstellung der Rohlegierung wird durch die Verwendung der kommerziellen Zr-Nb-Vorlegierung Zr705 technischer Reinheit ermöglicht. Die Materialkosten für die Vorlegierung sind bei ca. 10-fachem Sauerstoffgehalt der Vorlegierung im Vergleich zu reinen Zr-Kristallstäben um ein 10-faches niedriger. Bei insgesamt etwa 3/4 Massenanteil von Zr und Nb in AMZ4 bestimmt der Kostenanteil dieser Elemente wesentlich den Legierungspreis.

Ein weiterer Vorteil der Vorlegierung ist das bereits gelöst vorliegende hochschmelzende Nb. Das Zulegieren der weiteren Komponenten Cu und Al kann dadurch bei deutlich kürzeren Prozesszeiten zur Homogenisierung der Schmelze und niedrigeren Temperaturen

als im Vergleich zu Hochtemperatur-Plasmaschmelzverfahren in Lichtbogenöfen erfolgen. Das vorgestellte Legierverfahren mit Erschmelzung im Induktionsofen erwies sich zudem als eine Möglichkeit, größere Mengen der Rohlegierung homogen herzustellen.

Die Entwicklung eines speziellen DTA-Systems dient der Untersuchung der Kristallisationsverhalten von Legierungen in Unterkühlungsexperimenten mit Kühlraten bis zu 12 K/s. Die für AMZ4 und Vit106a ermittelten kontinuierlichen ZTU-Diagramme ermöglichen den Vergleich der GFA und geben die verfügbaren Zeitfenster für die schmelzmetallurgische Verarbeitung zu amorphen Bauteilen vor. Die thermophysikalischen Analysen von AMZ4 zeigen, dass die GFA aufgrund einer günstigen Thermodynamik gegeben ist. Die Fragilität als Kennwert der Kinetik ist vergleichbar mit anderen vierkomponentigen Legierungen. Verschiedene Gießexperimente bestätigen, dass amorphe Proben von AMZ4 mit einer kritischen Dicke von mindestens 5 mm hergestellt werden können. In Anbetracht des hohen Sauerstoffgehalts mit bis zu 1 at% des bei der Herstellung von AMZ4 verwendeten Zr technischer Reinheit ist die gegebene GFA ein Indiz für eine hohe Sauerstofftoleranz dieser Zr-basierten Legierung.

Sauerstoff absorbierende Funktion des Aluminiums

Analysen der Bindungsverhältnisse der Elemente in Vit106a und AMZ4 mittels XPS deuten daraufhin, dass Al in den Legierungen eine Sauerstoff absorbierende Funktion zeigt. Da das oberflächenferne Zr im metallischen Zustand vorliegt, absorbiert Al nicht nur den Sauerstoff, sondern kann zudem andere Legierungskomponenten reduzieren. Es ist anzunehmen, dass die auf atomarer Skala gelöst vorliegenden Al-O-Bindungen keine frühzeitige Kristallisation durch heterogene Keimbildung provozieren, sondern die Kristallisationsprozesse durch kinetische und thermodynamische Faktoren beeinträchtigen. Folglich kann eine gewisse Zugabe von Al förderlich für die Sauerstofftoleranz und die GFA glasbildender Legierungen sein. Dies kann in der Entwicklung neuer Legierungszusammensetzungen mit erhöhter GFA genutzt werden oder wie im Falle von AMZ4 den kostengünstigen Einsatz einer kommerziellen Vorlegierung technischer Reinheit als Ausgangsmaterial für die Halbzeugherstellung ermöglichen.

Verwertung

Die Kombination der thermophysikalischen und ökonomischen Eigenschaften von AMZ4 ist ein Alleinstellungsmerkmal dieser massivglasbildenden metallischen Legierung. Da sich die nominelle Zusammensetzung von AMZ4 ohne Beteiligung von Be und Ni sowie des nicht vernachlässigbaren Sauerstoffgehalts auch von anderen Zr-basierten Legierungen [43, 142, 143, 44, 144, 45, 145] unterscheidet, stellt es im patentrechtlichen Sinne eine Erfindung dar. Aufgrund der potenziellen Verwertungsmöglichkeiten hat die Universität des Saarlandes ein Schutzrecht beim Europäischen Patentamt beantragt. Die Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen EP 11 009 331 [146] dient der Sicherung vor Missbrauch und der Vermarktungsmöglichkeit der Legierung und der damit verbundenen Produkte.

6.2 Technologische Innovationen

MMG sind aufgrund ihrer mechanischen und technologischen Eigenschaften insbesondere für Anwendungen interessant, die hochfeste und/oder hochelastische millimetergroße Konstruktionsteile mit komplexen Geometrien erfordern. Ausgereizter Stand der Technik zur Herstellung solcher Teile aus kristallinen Legierungen ist der Feinguss von Cu-Be-Legierungen. Feingussteile sind MMG-Bauteilen jedoch nicht nur mechanisch unterlegen, sondern ist ihre Herstellung zusätzlich mit höherem Aufwand verbunden. Die Entwicklung von Verfahren zur Halbzeugfertigung und Formgebung massivglasbildender metallischer Legierungen geschah deshalb mit Fokus auf eine Alternative für Feingussartikel.

Halbzeugherstellung

Das beschriebene Kippgussverfahren mit induktiver Erschmelzung ermöglicht die reproduzierbare Herstellung von Halbzeugen und erweist sich zudem als günstig bezüglich der Handhabung sowie der Homogenität des Materials. Die Halbzeuggeometrie kann durch die Möglichkeit der Verwendung unterschiedlicher Kokilleneinsätze hinsichtlich der Anforderungen der weiterverarbeitenden Methoden angepasst werden. Eine Verunreinigung der Materialien während der Verarbeitung in einer gereinigten Ar-Inertgasatmosphäre war nicht zu beobachten. Das Verfahren empfiehlt sich in Verbindung mit Legierungen wie AMZ4 für eine Hochskalierung auf einen industriellen Maßstab der Halbzeugproduktion.

Innovation im Feinguss

Das vorgestellte Druckgussverfahren eignet sich für die reproduzierbare Herstellung amorpher Bauteile aus AMZ4. Das Verfahren ermöglicht nicht nur die Herstellung höherwertiger MMG-Artikel als Konkurrenz zu typischen MIM- und Feingussteilen, sondern stellt bei der Verwendung von Legierungen wie AMZ4 zudem eine ökonomische Methode dar. Ein wesentlicher Vorteil der Konstruktion gegenüber bestehenden schmelzmetallurgischen Verfahren zur Verarbeitung von MMG [111, 112, 92] besteht in der Tauglichkeit für eine Massenproduktion aufgrund wesentlicher Detaillösungen wie die Anordnung aller Module innerhalb einer Prozesskammer, eine Schmelzstation für an das Werkzeugvolumen angepasste Halbzeuge sowie der horizontale Materialfluss. Dies äußert sich unter anderem in einer minimalen Taktzeit der Teileherstellung von ca. 15 s. Positiver Nebeneffekt ist eine Minimierung einer möglichen Kontamination der Schmelze.

Da diese Ausführung der Formgebung von MMG-Artikeln bisher unbekannt und die Verwertungsmöglichkeit gegeben ist, hat Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG gemeinsam mit der Universität des Saarlandes eine europäische Patentanmeldung für den Schutz der entwickelten Spritzgießvorrichtung unter dem Aktenzeichen EP 12 000 730 eingereicht [129].

Diese Innovationen werden den MMG hoffentlich zu einem Durchbruch als Konstruktionswerkstoff verhelfen. Bei steigender Nachfrage und entsprechend sinkenden Kosten ist

die Substitution mechanisch belasteter Kunststoffanwendungen ein interessanter nächster Schritt.

Glossar

Abkürzung	Beschreibung
AMZ4	Zr _{59,3} Cu _{28,8} Al _{10,4} Nb _{1,5} (at%)
BMG	Bulk Metallic Glass
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Dynamische Differenzialkalorimetrie
DTA	Differentielle Thermische Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EML	Elektromagnetische Levitation
ESL	Elektrostatische Levitation
GFA	Glass Forming Ability - Glasbildungsfähigkeit
MIM	Metal Injection Molding - Metallpulverspritzgießen
MMG	Metallisches Massivglas - engl.: BMG - Bulk Metallic Glass
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCLR	Super Cooled Liquid Region - Unterkühlte Schmelze bei $T_g < T < T_x$
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TPF	Thermoplastisches Formen
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung
Vit1	Vitreloy TM 1: Zr _{41,2} Be _{22,5} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ (at%)
Vit1b	Vitreloy TM 1b: Zr ₄₄ Be ₂₅ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ (at%)
Vit4	Vitreloy TM 4: Zr _{46,75} Ti _{8,25} Cu _{7,5} Ni ₁₀ Be _{27,5} (at%)
Vit101	Vitreloy TM 101: Cu ₄₇ Ti ₃₄ Zr ₁₁ Ni ₈ (at%)
Vit105	Vitreloy TM 105: Zr _{52,5} Cu _{17,9} Ni _{14,6} Al ₁₀ Ti ₅ (at%)
Vit106	Vitreloy TM 106: Zr ₅₇ Cu _{15,4} Ni _{12,6} Al ₁₀ Nb ₅ (at%)
Vit106a	Vitreloy TM 106a: Zr _{58,5} Cu _{15,6} Ni _{12,8} Al _{10,3} Nb _{2,8} (at%)
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	X-ray Diffraction Analysis - Röntgenbeugungsanalyse
Zr702	Zr der Güte R60702 [104]
Zr705	Zr der Güte R60705 [104]
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm

Literaturverzeichnis

- [1] H.S. Chen. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22(12):1505, 1974.
- [2] A. Inoue, K. Kita, T. Zhang, und T. Masumoto. An amorphous $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy prepared by water quenching. *Materials Transactions Jim*, 30(9):722, 1989.
- [3] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, und T. Masumoto. Mg-Cu-Y bulk amorphous-alloys with high-tensile strength produced by a high-pressure die-casting method. *Materials Transactions Jim*, 33(10):937, 1992.
- [4] A. Peker und W. L. Johnson. A highly processable metallic-glass - $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 63(17):2342, 1993.
- [5] W. Klement, R. H. Willens, und P. Duwez. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, 187(4740):869, 1960.
- [6] P. Duwez, R. H. Willens, und W. Klement. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys. *Journal of Applied Physics*, 31(6):1136, 1960.
- [7] Mark Telford. The case for bulk metallic glass. *Materials Today*, 7(3):36, 2004.
- [8] M. F. Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann, 2. Edition, 1999.
- [9] H. Domininghaus. *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. Springer, 7. Edition, 2008.
- [10] M. D. Ediger, C. A. Angell, und Sidney R. Nagel. Supercooled liquids and glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 100:13200, 1996.
- [11] H.-J. Bargel, H. Hilbrans, K.H. Huebner, O. Krueger, und G. Schulze. *Werkstoffkunde*. Springer, 9. Edition, 2005.
- [12] D. Turnbull. Under what conditions can a glass be formed. *Contemporary Physics*, 10(5):473, 1969.
- [13] Y. W. Kim, H. M. Lin, und T. F. Kelly. Amorphous solidification of pure metals in sub-micron spheres. *Acta Metallurgica*, 37(1):247, 1989.

- [14] W. L. Johnson. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. *Mrs Bulletin*, 24(10):42, 1999.
- [15] TAPP. *Thermochemical and Physical Properties*. E.S. Microwave Inc., 2.1 Edition, 1991.
- [16] A.L. Greer und E. Ma. Bulk metallic glasses: At the cutting edge of metals research. *Mrs Bulletin*, 32:9, 2007.
- [17] A. Lindsay Greer. Metallic glasses...on the threshold. *Materials Today*, 12(1-2):14, 2009.
- [18] Joerg Loeffler. Bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 11(6):529, 2003.
- [19] P. Yu, H. Y. Bai, M. B. Tang, und W. L. Wang. Excellent glass-forming ability in simple $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ -based alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(14-15):1328, 2005.
- [20] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim, und T. Masumoto. Mg-Cu-Y amorphous-alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Materials Transactions Jim*, 32(7):609, 1991.
- [21] D. H. Xu und W. L. Johnson. Crystallization kinetics and glass-forming ability of bulk metallic glasses $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ and $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ from classical theory. *Physical Review B*, 74(2), 2006.
- [22] J. Schroers, W. L. Johnson, und R. Busch. Crystallization kinetics of the bulk-glass-forming $\text{Pd}_{43}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{27}\text{P}_{20}$ melt. *Applied Physics Letters*, 77(8):1158, 2000.
- [23] A. Inoue, N. Nishiyama, und H. Kimura. Preparation and thermal stability of bulk amorphous $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions Jim*, 38(2):179, 1997.
- [24] J. Schroers und W. L. Johnson. Highly processable bulk metallic glass-forming alloys in the Pt-Co-Ni-Cu-P system. *Applied Physics Letters*, 84(18):3666, 2004.
- [25] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, und A. Peker. Precious bulk metallic glasses for jewelry applications. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 449:235, 2007.
- [26] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, und A. Peker. Gold based bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 87(6), 2005.
- [27] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J. Rulison, und W. K. Rhim. Metallic-glass formation in highly undercooled $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ during containerless electrostatic levitation processing. *Applied Physics Letters*, 65(17):2136, 1994.

- [28] C. C. Hays, J. Schroers, U. Geyer, S. Bossuyt, N. Stein, und W. L. Johnson. Glass forming ability in the Zr-Nb-Ni-Cu-Al bulk metallic glasses. *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2*, 343-3:103, 2000.
- [29] C. C. Hays, J. Schroers, W. L. Johnson, T. J. Rathz, R. W. Hyers, J. R. Rogers, und M. B. Robinson. Vitrification and determination of the crystallization time scales of the bulk-metallic-glass-forming liquid $Zr_{58.5}Nb_{2.8}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}$. *Applied Physics Letters*, 79(11):1605, 2001.
- [30] X. H. Lin und W. L. Johnson. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 78(11):6514, 1995.
- [31] J. Shen, Q. J. Chen, J. F. Sun, H. B. Fan, und G. Wang. Exceptionally high glass-forming ability of an Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y alloy. *Applied Physics Letters*, 86(15), 2005.
- [32] R. Busch, J. Schroers, und W. H. Wang. Thermodynamics and kinetics of bulk metallic glass. *Mrs Bulletin*, 32(8):620, 2007.
- [33] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. Springer, 3. Edition, 1994.
- [34] Y. Li, S. J. Poon, G. J. Shiflet, J. Xu, D. H. Kim, und J. F. Loffler. Formation of bulk metallic glasses and their composites. *Mrs Bulletin*, 32(8):624, 2007.
- [35] S. J. Poon, G. J. Shiflet, F. Q. Guo, und V. Ponnambalam. Glass formability of ferrous- and aluminum-based structural metallic alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317(1-2):1, 2003.
- [36] V. Ponnambalam, S. J. Poon, G. J. Shiflet, V. M. Keppens, R. Taylor, und G. Petculescu. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys. *Applied Physics Letters*, 83(6):1131, 2003.
- [37] J. J. Lewandowski, W. H. Wang, und A. L. Greer. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*, 85(2):77, 2005.
- [38] Shimizu, Mori, und Shioda. Noble-metal-based amorphous alloys, Tanaka Kikinzoku Kogyo, EP1308527A1, 2003.
- [39] W.L. Johnson und A. Peker. Jewellery made of precious amorphous metal and method of making such articles, Liquidmetal Technologies, WO2004047582A2, 2004.
- [40] J. Schroers und A. Peker. Au-base bulk solidifying amorphous alloys, Liquidmetal Technologies, Inc., WO2006/045106A1, 2006.
- [41] J. Schroers. On the formability of bulk metallic glass in its supercooled liquid state. *Acta Materialia*, 56(3):471, 2008.

- [42] S. Mozgovoy, J. Heinrich, U. E. Klotz, und R. Busch. Investigation of mechanical, corrosion and optical properties of an 18 carat Au-Cu-Si-Ag-Pd bulk metallic glass. *Intermetallics*, 18(12):2289, 2010.
- [43] Inoue. High-strength high-toughness amorphous zirconium alloy, Japan Science and Technology Agency Zhang Tau, EP1063312B1, 2004.
- [44] J.F. Loeffler und K. Jin. Amorphous alloys an the base of Zr and their use, Eidgenoessische Technische Hochschule Zuerich, EP1632584A1, 2006.
- [45] X. Lin, A. Peker, und W.L. Johnson. Metallic glass alloys of Zr, Ti, Cu and Ni, California Institute of Technology, US5618359A, 1997.
- [46] R. Busch, Y. J. Kim, und W. L. Johnson. Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass-transition of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ alloy. *Journal of Applied Physics*, 77(8):4039, 1995.
- [47] R. D. Conner, A. J. Rosakis, W. L. Johnson, und D. M. Owen. Fracture toughness determination for a beryllium-bearing bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 37(9):1373, 1997.
- [48] A. Masuhr, R. Busch, und W. L. Johnson. Rheometry and crystallization of bulk metallic glass forming alloys at high temperatures. *Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials, Part 2*, 269-2:779, 1998.
- [49] I. Gallino, M. B. Shah, und R. Busch. Enthalpy relaxation and its relation to the thermodynamics and crystallization of the $Zr_{58.5}Nb_{2.8}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}$ bulk metallic glass-forming alloy. *Acta Materialia*, 55(4):1367, 2007.
- [50] M. Stolpe. *Diplomarbeit*. Universitaet des Saarlandes, 2010.
- [51] P. Wadhwa. *PhD-thesis*. Oregon State University, 2009.
- [52] S. L. Philo, J. Heinrich, I. Gallino, R. Busch, und J. J. Kruzic. Fatigue crack growth behavior of a $Zr_{58.5}Nb_{2.8}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}$ bulk metallic glass-forming alloy. *Scripta Materialia*, 64(4):359, 2010.
- [53] M. E. Launey, R. Busch, und J. J. Kruzic. Influence of structural relaxation on the fatigue behavior of a $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ bulk amorphous alloy. *Scripta Materialia*, 54(3):483, 2006.
- [54] M. F. Ashby und A. L. Greer. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, 54(3):321, 2006.
- [55] X. H. Lin, W. L. Johnson, und W. K. Rhim. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloy. *Materials Transactions Jim*, 38(5):473, 1997.

- [56] A. Gebert, J. Eckert, und L. Schultz. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{7.5}Ni_{10}$ metallic glass. *Acta Materialia*, 46(15):5475, 1998.
- [57] C. T. Liu, M. F. Chisholm, und M. K. Miller. Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy. *Intermetallics*, 10(11-12):1105, 2002.
- [58] D.R. Gaskell. *Introduction to the thermodynamics of materials*. Taylor and Francis Books, 4. Edition, 2003.
- [59] David Turnbull. Metastable structures in metallurgy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 12(2):217, 1981.
- [60] X. P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, und Y. Wu. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. *Nature*, 402(6758):160, 1999.
- [61] D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu, und E. Ma. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system. *Applied Physics Letters*, 84(20):4029, 2004.
- [62] K. W. Park, J. I. Jang, M. Wakeda, Y. Shibutani, und J. C. Lee. Atomic packing density and its influence on the properties of Cu-Zr amorphous alloys. *Scripta Materialia*, 57(9):805, 2007.
- [63] R. Busch. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *Jom-Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 52(7):39, 2000.
- [64] Z. P. Lu, H. Tan, Y. Li, und S. C. Ng. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 42(7):667, 2000.
- [65] B. Zhang, R. J. Wang, D. Q. Zhao, M. X. Pan, und W. H. Wang. Superior glass-forming ability through microalloying in cerium-based alloys. *Physical Review B*, 73(9):092201, 2006.
- [66] A. Inoue, T. Zhang, und T. Masumoto. Glass-forming ability of alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156:473, 1993.
- [67] J. M. Barandiaran und J. Colmenero. Continuous cooling approximation for the formation of a glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 46(3):277, 1981.
- [68] C. Way, P. Wadhwa, und R. Busch. The influence of shear rate and temperature on the viscosity and fragility of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ metallic-glass-forming liquid. *Acta Materialia*, 55(9):2977, 2007.
- [69] C. Way, T. Shaw, P. Wadhwa, und R. Busch. Shear rate dependence of viscosity and configurational entropy of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ metallic glass forming liquid. *Journal of Alloys and Compounds*, 434, 2007.

- [70] Zach Evenson, Sven Raedersdorf, Isabella Gallino, und Ralf Busch. Equilibrium viscosity of Zr-Cu-Ni-Al-Nb bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 63(6):573, 2010.
- [71] Zach Evenson und Ralf Busch. Enthalpy recovery and free volume relaxation in a $\text{Zr}_{44}\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Be}_{25}$ bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 59:4404, 2011.
- [72] T. A. Waniuk, R. Busch, A. Masuhr, und W. L. Johnson. Equilibrium viscosity of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ bulk metallic glass-forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation, and primary crystallization. *Acta Materialia*, 46(15):5229, 1998.
- [73] L. Shadowspeaker und R. Busch. On the fragility of Nb-Ni-based and Zr-based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 85(13):2508, 2004.
- [74] R. Busch, W. Liu, und W. L. Johnson. Thermodynamics and kinetics of the $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ bulk metallic glass forming liquid. *Journal of Applied Physics*, 83(8):4134, 1998.
- [75] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206):1924, 1995.
- [76] Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson, A. J. Rulison, und W. K. Rhim. Experimental determination of a time-temperature-transformation diagram of the undercooled $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ alloy using the containerless electrostatic levitation processing technique. *Applied Physics Letters*, 68(8):1057, 1996.
- [77] T. Waniuk, J. Schroers, und W. L. Johnson. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys. *Physical Review B*, 67(18), 2003.
- [78] A. Inoue und N. Nishiyama. Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 226:401, 1997.
- [79] S. Huefner. *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*. Springer, 3. Edition, 2003.
- [80] O. Kubaschewski, P. J. Spencer, und C. B. Alcock. *Materials thermochemistry*, Pergamon Press New York, 1993.
- [81] R. Busch, E. Bakke, und W. L. Johnson. Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ bulk metallic glass forming alloy. *Acta Materialia*, 46(13):4725, 1998.

- [82] Z. Evenson, I. Gallino, und R. Busch. The effect of cooling rates on the apparent fragility of Zr-based bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 107(12):7, 2010.
- [83] D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egry, H. J. Fecht, und A. L. Greer. Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification. *International Materials Reviews*, 38(6):273, 1993.
- [84] T. Meister, H. Werner, G. Lohoefer, D. M. Herlach, und H. Unbehauen. Gain-scheduled control of an electrostatic levitator. *Control Engineering Practice*, 11(2):117, 2003.
- [85] D. Holland-Moritz, J. Schroers, D. M. Herlach, B. Grushko, und K. Urban. Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co. *Acta Materialia*, 46(5):1601, 1998.
- [86] W.L. Johnson, C. Kim, und A. Peker. Thermoplastic casting of amorphous alloys, Liquidmetal Technologies, WO03064076A1, 2003.
- [87] D. B. Miracle. The efficient cluster packing model - an atomic structural model for metallic glasses. *Acta Materialia*, 54(16):4317, 2006.
- [88] C. D. Way. *PhD-thesis*. Oregon State University, 2005.
- [89] W.L. Johnson. Continuous casting of bulk solidifying amorphous alloys, Liquidmetal Technologies, US7575040B2, 2009.
- [90] W.L. Johnson. Method and apparatus for continuous sheet casting bulk solidifying amorphous alloys, Liquidmetal Technologies, WO2004092428A2, 2004.
- [91] P.E. Lewis und D.E. Fischer. Mold assembly apparatus and method for molding metal articles, UL-TRADENT PRODUCTS, INC., WO2009/158532A1, 2009.
- [92] G. N. Colvin. Vacuum die casting of amorphous alloys, Howmet Research Corporation, US6021840A, 2000.
- [93] J. Schroers. The superplastic forming of bulk metallic glasses. *Jom*, 57(5):35, 2005.
- [94] J. Schroers. Processing of bulk metallic glass. *Advanced Materials*, 22(14):1566, 2010.
- [95] G. Duan, A. Wiest, M. L. Lind, J. Li, W. K. Rhim, und W. L. Johnson. Bulk metallic glass with benchmark thermoplastic processability. *Advanced Materials*, 19(23):4272, 2007.
- [96] G. Kumar, H. X. Tang, und J. Schroers. Nanomoulding with amorphous metals. *Nature*, 457(7231):868, 2009.

- [97] N. Muramatsu, K. Suzuki, A. Inoue, und H. Kimura. Method for forming metallic glass, NGK Insulators Tohoku University, EP1759781A1, 2007.
- [98] J. Schroers, Q. Pham, A. Peker, N. Paton, und R. V. Curtis. Blow molding of bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 57(4):341, 2007.
- [99] X. Lin und W.L. Johnson. Quinaere Metallglaslegierungen, California Institute of Technology, DE19706768A1, 1997.
- [100] X. Lin und W.L. Johnson. Quinary metallic glass alloys, California Institute of Technology, 1998.
- [101] Charles C. Hays. Fractional variation to improve bmg forming capability, Caltech, US6592689B2, 2003.
- [102] Charles C. Hays. Fractional variation to improve bmg forming capability, Caltech, US7070665B2, 2006.
- [103] C. Hays. Fractional variation to improve bulk metallic glass forming capability, California Institute of Technology, WO0183841A1, 2001.
- [104] Wah Chang Allegheny Technologies (USA). Technical data sheet Zircadyne 702®/705®.
- [105] Wah Chang Allegheny Technologies (USA). Technical data sheet zirconium crystal bar.
- [106] M. V. Akdeniz und A. O. Mekhrabov. Impurity-driven nanocrystallization of Zr-based bulk amorphous alloys. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(2):894, 2008.
- [107] D. V. Louzguine-Luzgin, C. Suryanarayana, T. Saito, Q. S. Zhang, N. Chen, J. Saida, und A. Inoue. Unusual solidification behavior of a Zr-Cu-Ni-Al bulk glassy alloy made from low-purity Zr. *Intermetallics*, 18(8):1531, 2010.
- [108] G. J. Fan, M. Freels, H. Choo, P. K. Liaw, J. J. Z. Li, W. K. Rhim, W. L. Johnson, P. Yu, und W. H. Wang. Thermophysical and elastic properties of Cu₅₀Zr₅₀ and (Cu₅₀Zr₅₀)₉₅Al₅ bulk-metallic-glass-forming alloys. *Applied Physics Letters*, 89(24):3, 2006.
- [109] W. H. Wang. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 52(4):540, 2007.
- [110] Stefan Klein, Dirk Holland-Moritz, und Dieter M. Herlach. Crystal nucleation in undercooled liquid zirconium. *Physical Review B*, 80(21):212202, 2009.
- [111] Ishida Mamoru und Kawanishi Makoto. Spritzgussvorrichtung, YKK Corporation, DE112005000190B4, 2010.

- [112] D.M. Scruggs, W.L. Johnson, und A. Peker. Die casting of bulk-solidifying amorphous alloys, Amorphous Technologies International, US5711363A, 1998.
- [113] J. Heinrich, R. Busch, und B. Nonnenmacher. Processing of a bulk metallic glass forming alloy based on industrial grade Zr. *Intermetallics*, 25:1, 2012.
- [114] G. Petzow und G. Effenberg. *Ternary Alloys*. VCH, 1992.
- [115] ICDD. *Diffraction Data*. International Centre for Diffraction Data, 2004.
- [116] Z. Altounian, E. Batalla, J. O. Stromolsen, und J. L. Walter. The influence of oxygen and other impurities on the crystallization of NiZr₂ and related metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 61(1):149, 1987.
- [117] F. Aubertin. *Private Communication*. International Centre for Diffraction Data, 1987.
- [118] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, und J. Tucker. Dependence of glass-transition temperature on heating and cooling rate. *Journal of Physical Chemistry*, 78(26):2673, 1974.
- [119] I. Gallino, J. Schroers, und R. Busch. Kinetic and thermodynamic studies of the fragility of bulk metallic glass forming liquids. *Journal of Applied Physics*, 108(6), 2010.
- [120] J. Heinrich, R. Busch, F. Mueller, S. Grandthyll, und S. Huefner. Role of aluminum as an oxygen-scavenger in zirconium based bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 100(7), 2012.
- [121] S. K. Sharma, T. Strunskus, H. Ladebusch, und F. Faupel. Surface oxidation of amorphous Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} and Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5}. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 304:747, 2001.
- [122] S. K. Sharma, T. Strunskus, H. Ladebusch, V. Zaporojtchenko, und F. Faupel. XPS study of the initial oxidation of the bulk metallic glass Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5}. *Journal of Materials Science*, 43(16):5495, 2008.
- [123] Y. Wu, T. Nagase, und Y. Umakoshi. Effect of crystallization behavior on the oxidation resistance of a Zr-Al-Cu metallic glass below the crystallization temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(28-29):3015, 2006.
- [124] C. W. Kim, H. G. Jeong, und D. B. Lee. Oxidation of Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ bulk metallic glass. *Materials Letters*, 62(4-5):584, 2008.
- [125] P. Kofstad. *High temperature corrosion*. Elsevier, 1988.

- [126] S. Buzzi, K. F. Jin, P. J. Uggowitzer, S. Tosatti, T. Gerber, und J. F. Loffler. Cytotoxicity of Zr-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 14(7):729, 2006.
- [127] B. Lohwongwatana, J. Schroers, und W. L. Johnson. Strain rate induced crystallization in bulk metallic glass-forming liquid. *Physical Review Letters*, 96(7), 2006.
- [128] B. Nonnenmacher, J. Heinrich, und R. Busch. Mikroguss Metallischer Massivgläser. *Nonnenmacher GmbH & Co. KG und Lehrstuhl fuer Metallische Werkstoffe an der Universitaet des Saarlandes*, Forschungs- und Entwicklungsprojekt im Rahmen des Foerderprogramms PRO INNO II des Bundesministeriums fuer Wirtschaft und Technologie, 2007-2010.
- [129] B. Nonnenmacher, J. Heinrich, und R. Busch. Kaltkammer-Spritzgiessvorrichtung, Nonnenmacher GmbH Co. KG Universitaet des Saarlandes, EP12000730, 2012.
- [130] P. Duwez, R. H. Willens, und W. Klement. Metastable electron compound in ag-ge alloys. *Journal of Applied Physics*, 31(6):1137, 1960.
- [131] U. Koester und Triwikantoro. Oxidation of amorphous and nanocrystalline Zr-Cu-Ni-Al alloys. *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Ismanam-2000*, 360-3:29, 2001.
- [132] J. Schroers, R. Busch, A. Masuhr, und W. L. Johnson. Continuous refinement of the microstructure during crystallization of supercooled $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ melts. *Applied Physics Letters*, 74(19):2806, 1999.
- [133] L. Shadowspeaker, M. Shah, und R. Busch. On the crystalline equilibrium phases of the $Zr_{57}Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}Nb_5$ bulk metallic glass forming alloy. *Scripta Materialia*, 50(7):1035, 2004.
- [134] A. Masuhr, T. A. Waniuk, R. Busch, und W. L. Johnson. Time scales for viscous flow, atomic transport, and crystallization in the liquid and supercooled liquid states of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Physical Review Letters*, 82(11):2290, 1999.
- [135] J. Schroers, R. Busch, A. Masuhr, und W. L. Johnson. Nucleation in undercooled $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}Be_{23}$ melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 252:699, 1999.
- [136] A. L. Greer. Confusion by design. *Nature*, 366, 1993.
- [137] M. Malekan, S. G. Shabestari, W. Zhang, S. H. Seyedein, R. Gholamipour, A. Makino, und A. Inoue. Effect of Si addition on glass-forming ability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering: A*, 527:7192, 2010.
- [138] Baoqing Zhang, Yuanzhi Jia, Suotao Wang, Gong Li, Shengfeng Shan, Zaiji Zhan, Riping Liu, und Wenkui Wang. Effect of silicon addition on the glass-forming ability of a Zr-Cu-based alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 468:187, 2009.

- [139] H. Choi-Yim, R. Busch, and W. L. Johnson. The effect of silicon on the glass forming ability of the $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ bulk metallic glass forming alloy during processing of composites. *Journal of Applied Physics*, 83(12):7993, 1998.
- [140] J.A. Yurko, R.J. Mcinerney, R.W. Brower, and D. Kozachik. Vacuum die casting machine and process, Buhlerprince, Inc., WO2009/067512A1, 2009.
- [141] J. Zimmermann und M. Stommel. Gussimulation mit unterkuehlten massivglasbildenden Schmelzen. *Universitaet des Saarlandes*, interne Kommunikation, 2009.
- [142] Q. Gong, F. Zhang, Y. Li, J. Qu, and X. Hu. Zirconium-based amorphous alloy and preparing method thereof, Byd Company Limited, WO2011/050695A1, 2011.
- [143] Inoue, Zhang W., und Zhang T. Cu-base amorphous alloys, Japan Science and Technology Corporation, EP1354976A1, 2003.
- [144] J.F. Loeffler und K. Jin. Amorphous alloys on the base of Zr and their use, Eidgenoessische Technische Hochschule Zuerich, WO2006/026882A1, 2006.
- [145] U. Kuehn, J. Eckert, und L. Schultz. Hochfeste, bei Raumtemperatur plastisch verformabare, berylliumfreie Formkoerper aus Zirkonlegierungen, Leibniz-Institut fuer Festkoerper- und Werkstoffforschung e.V., DE10237992B4, 2006.
- [146] J. Heinrich und R. Busch. Bulk metallic glass forming alloy, Saarland University, EP11009331, 2011.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersicht der Festigkeiten und maximal möglicher elastischer Dehnungen verschiedener Materialklassen. Die angedeuteten Flächen sind ein Maß der elastisch speicherbaren Energie des jeweiligen Materials; Amorphe Metalle können gegenüber Stählen bzw. Polymeren eine bis zu 8-fache elastische Energie speichern. [7]	2
1.2	Überblick der Festigkeiten und Dichten wichtiger Materialklassen: Die höchsten Druckfestigkeiten erzielen technische Keramiken; metallische Legierungen zeigen die höchsten Zugfestigkeiten aber auch die höchsten Dichten; die höchsten spezifischen Zugfestigkeiten σ_f/ρ weisen technische Verbundwerkstoffe wie faserverstärkte Polymere auf [8].	4
1.3	Feingussteile aus einer Cu-Be-Legierung der Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG in Form eines Kontaktpins (oben links), Zeigers (oben rechts) und von Umlenkhebeln für den Einsatz in mikromechanischen Anwendungen . .	5
1.4	Darstellung des Feinguss-Verfahrens mit Beispielen von Firma Nonnenmacher GmbH & Co. KG	5
1.5	Schematische Darstellung des Metallpulver-Spritzgieß-Verfahrens (MIM) .	6
1.6	Schema des Spritzgießens von Kunststoffen: Halbzeuge in Form von Kunststoffgranulat werden über eine Schnecke in das Formwerkzeug injiziert. Eine Heizung am Mantel der Schnecke sowie die durch den Materialvortrieb in der Schnecke entstehenden Scherkräfte plastifizieren die Halbzeuge in der Spritzeinheit zu einer homogenen fließfähigen Masse. Über eine Angussöffnung wird die Masse in die Kavität der Schließeinheit überführt und in Form gespritzt. [9]	7
1.7	Schematische Darstellung des Streckblas-Verfahrens: 1. Spritzgießen einer Preform 2. Plastifizierung durch Erwärmung und Verteilen der Masse über die Gesamtlänge der Form durch Vorblasen 3. Strecken und Blasen in Endform bei erhöhtem Druck 4. Auswerfen des erstarrten Blasformteils und Vorbereitung für den nächsten Zyklus [9]	8
1.8	Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Silikatglas mit Na^+ - und Ca^{2+} -Anteilen. Bei ausreichender Unterkühlung der Schmelze auf $T < T_g$ erstarrt die Flüssigkeit zu Glas; der Glasübergang bei $T = T_g$ ist verbunden mit einem Viskositätsanstieg auf $\eta > 10^{12}$ Pa s. [11]	9

1.9	Eigenschaften wie Volumen oder Enthalpie als Funktion der Temperatur für reines Quarzglas und einen Quarzkristall; bei ausreichend schneller Unterkühlung der Schmelze entfällt beispielsweise der Volumensprung durch Erstarrungsschwindung bei der Schmelztemperatur T_s [11]	10
1.10	Binäres Phasendiagramm der Elemente Au und Si; die Liquidustemperatur ist bei eutektischer Zusammensetzung mit 18,6 at% Si gegenüber den Schmelztemperaturen der Reinelemente deutlich herabgesetzt [15]	11
1.11	Kritische Dicken verschiedener Legierungen in Korrelation mit dem Erfindungsjahrzehnt; Im Verlauf von 50 Jahren stieg mit der Komplexität der Legierungen die maximal mögliche Dicke amorpher Proben um mehr als 3 Größenordnungen [18]	12
2.1	Ternäres Phasendiagramm der Stoffe A, B und C mit den binären Eutektika e_1 , e_2 und e_3 . Die Schmelze einer ternären Legierung A-B-C mit eutektischer Konzentration E ist bis zu tiefen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht. [33]	14
2.2	Streckgrenze σ_y als Funktion des Elastizitätsmoduls E für verschiedene Metalle und Legierungen; das Verschieben der Konturlinie σ_y^2/E zur Optimierung der Federeigenschaften führt links oben im Diagramm zu den besten Federwerkstoffen. [54]	16
2.3	Elastisch speicherbare Energie σ_y^2/E als Funktion des Verlustkoeffizienten für verschiedene Metalle und Legierungen. Die beschrifteten Zr-basierten MMG sind die besten Federwerkstoffe aufgrund der niedrigsten Dämpfung und der hohen Fähigkeit, elastische Energie zu speichern. [54]	17
2.4	Standardbildungsenthalpien ΔG^0 verschiedener Oxide als Funktion der Temperatur nach D.R. Gaskell [58]: In dieser Gruppe zeigt Cu bzw. Fe_3O_4 die niedrigste und Ca die höchste Affinität gegenüber Sauerstoff.	18
2.5	2-dimensionale schematische Ansicht einer Legierung mit fünf Komponenten; die unterschiedlichen Atomradien ermöglichen eine hohe Packungsdichte [60]	19
2.6	Unterschied der freien Energie zwischen flüssigem und kristallinem Zustand glasbildender Flüssigkeiten; die Energieunterschiede korrelieren mit Ausnahme von Mg-Cu-Y mit der kritischen Abkühlgeschwindigkeit und mit der Anzahl der Komponenten [63]	20
2.7	Schematische Darstellung der Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur im Vergleich zum kristallinen Zustand	21
2.8	Spezifische Wärmekapazitäten unterkühlter glasbildender Flüssigkeiten und des kristallinen Zustands als Funktion der Temperatur normalisiert durch die jeweilige eutektische Temperatur [63]	22

2.9	Messungen des Wärmeflusses von Vit1 bei einer Heizrate von 0,167 K/s; T_g und T_x begrenzen den Bereich der unterkühlten Schmelze ΔT_x , gefolgt von einer mehrstufigen Kristallisation mit der Gesamtenergie ΔH_x und des Schmelzereignisses mit der Energie ΔH_f abgegrenzt durch die eutektische Temperatur T_{eut} und die Liquidustemperatur T_l [46]	22
2.10	Zusammenhang der kritischen Abkühlrate R_c und der reduzierten Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ für verschiedene glasbildende Legierungen; eine hohe GFA bzw. niedrige R_c korreliert mit einer hohen T_{rg} [65]	23
2.11	Zusammenhang der kritischen Abkühlrate R_c und der reduzierten Glasübergangstemperatur $T_{rg} = T_g/T_l$ bzw. des Temperaturintervalls $\Delta T_x = T_x - T_g$ für verschiedene glasbildende Legierungen; niedrige R_c korrelieren mit einem hohen ΔT_x und einer hohen T_{rg} [66]	24
2.12	Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten als Funktion der inversen Temperatur normiert mit der jeweiligen Glasübergangstemperatur. Fragile Flüssigkeiten wie die organische Verbindung o-therphenyl weisen bei $T_g < T < T_l \approx \frac{T_g}{2/3}$ Viskositätsänderungen von bis zu 15 Größenordnungen auf; starke Flüssigkeiten wie SiO_2 -Schmelzen zeigen in dieser logarithmischen Auftragung der Viskositäten in einem Arrheniusgraphen einen linearen Zusammenhang mit der inversen Temperatur [32, 75]	27
2.13	Schematische ZTU-Diagramme für binäre Legierungen (a), Legierungen Metallischer Gläser (b) und Metallischer Massivgläser mit hoher GFA (c); die Temperaturverläufe stellen Abkühlraten von 10^6 K/s (RQ) bzw. 10^2 K/s (SQ) dar [14]	29
2.14	Schematische Darstellung der Analyse mittels XPS: Die Bestrahlung einer Probe mit Röntgenstrahlen mit der Energie E_{ph} verursacht aufgrund des photoelektrischen Effekts die Emission von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin}	31
2.15	Schematische Darstellung eines Systems zur elektromagnetischen Levitation metallischer Schmelzen nach D.M. Herlach et al. [83]: Im Zentrum einer evakuierbaren Messkammer befindet sich eine konische Induktionsspule in deren Magnetfeld eine Probe berührungsfrei levitiert. Die Erwärmung der Probe geschieht über induzierte Wirbelströme; die Kühlung erfolgt in einem Inertgasstrom. Ein Pyrometer dient der berührungsfreien Messung der Temperatur.	34
2.16	Prinzip der elektrostatischen Levitation metallischer Schmelzen im Vakuum nach T. Meister et al. [84]: Die berührungsfreie Positionierung der elektrisch geladenen Probe zwischen Elektroden geschieht unabhängig von deren Erwärmung mit Hilfe eines Lasers. Die Messung der Proben temperatur erfolgt durch ein Pyrometer.	34

2.17	i) Prinzipskizze des Legierens im Lichtbogenofen: In einer mit Inertgas gefüllten Prozesskammer (1) werden die Reinelemente (2) auf einer wassergekühlten Bodenplatte aus Cu (3) in einem Plasma (4) erschmolzen. ii) Im Lichtbogenverfahren hergestellte Halbzeuge in Zigarrenform	36
2.18	Verlauf schmelzmetallurgischer Formgebungsverfahren (DC) bzw. des Thermoplastischen Formens (TPF) im Vergleich zu einem schematischen ZTU-Diagramm eines glasbildenden Materials. Mittels der DC-Methode können Artikel direkt in Endform oder in Halbzeugform für anschließendes TPF gegossen werden. Der TPF-Prozess umfasst erneutes Erweichen durch Erwärmen, Formen bei $T_g < T < T_x$ im Zeitintervall Δt_{TPF} und Erstarren bei $T < T_g$	37
2.19	Auflösen der Cluster mit Mittelreichweitenordnung (links) in der Schmelze durch Überhitzen [87, 88].	38
2.20	i) Prinzipskizze des Schmelzspinnens zur Herstellung dünner Bänder (9) durch Aufspritzen (3) einer induktiv geheizten Schmelze (5) auf ein rotierendes Kupferrad (1) nach Patent US7575040 [89, 90] ii) Schmelzgesponnene Bänder mit einer Dicke von $50 \mu\text{m}$	40
2.21	i) Prinzipskizze des Gravitationsgusses: Ein Halbzeug (1) wird in einem Rezipienten unter Schutzatmosphäre (2) beispielsweise im Plasma (3) erschmolzen und durch eine Kippvorrichtung (4) in eine Kavität (5) mit Kühlung (6) gegossen. ii) Kokille für den Gravitationsguss mit damit gegossene Proben	41
2.22	Prinzipskizze des Tauchbadabschreckverfahrens: Im ersten Schritt (i) wird MMG-Halbzeug (1) in ein vakuumdichtes Reservoir mit einer Kavität (2) in den Dimensionen des gewünschten Gussteil chargiert und in einem Ofen (4) erschmolzen. Die Atmosphäre des Reservoirs kann über ein Ventilsystem (3) geregelt werden. Im zweiten Schritt (ii) wird die Schmelze über einen Gasdruckstoß in die Kavität überführt (6) und in einem Tauchbad (5) abgeschreckt. iii) Im Tauchbadabschreckverfahren hergestellte nachbearbeitete amorphe Proben der Legierung Vit106a	42
2.23	i) Prinzipskizze des Gießens mit Überdruck: MMG-Halbzeug (1) wird in einer Quarzglasdüse (2), die sich in einer evakuierten Quarzglasröhre (3) befindet, induktiv erschmolzen (5). Die Atmosphäre der Düse kann über ein Ventilsystem (4) geregelt werden. Anschließend wird die Schmelze unter Gasdruck in die Kavität (6) der Kokille überführt, die sich in einem wassergekühlten Mantel (7) befindet. i) Mit Überdruck gegossene für Torsionsexperimente nachbearbeitete Probe mit einer Länge von 70 mm	43

2.24	i) Prinzipskizze des Gießens mit Unterdruck: MMG-Halbzeug (1) wird in einem Rezipienten eines Lichtbogenofens (2) unter Inertgasatmosphäre mit Hilfe eines Plasmas (3) erschmolzen. Die Atmosphäre des Rezipienten kann über ein Ventilsystem (4) geregelt werden. Anschließend wird die Schmelze mittels Unterdruck in die Kavität überführt (5), die sich in der wassergekühlten Elektrode befindet (6). ii) Mit Unterdruck gegossene Platten mit einer Dicke von 3 mm	44
2.25	Prinzipskizze nach Patent WO2009158532 [91]: Über einen Schacht (104) chargiertes Material wird induktiv erschmolzen (106) und mechanisch durch einen Stößel (120) in eine Kavität (110) überführt.	45
2.26	Prinzipskizze des Druckgusses unter Vakuum nach Patent US6021840 [92]: Die Baugruppe unterteilt sich in eine evakuierbare Schmelzkammer (40), zwei evakuierbare Werkzeughälften (14, 16) und einen Antrieb (18, 20) zum Öffnen und Schließen des Werkzeugs. Der Prozess erfolgt durch Einfüllen flüssigen Materials aus einem Schmelzereservoir (54) in den Angusskanal (52) und die Überführung der Schmelze mit Hilfe eines Stößels (27) in eine Kavität (30) des geteilten Werkzeugs.	46
2.27	Prägebeispiele mit einer Pt-basierten MMG-Legierung durch TPF: (a) Abbildung einer Matrize aus Ni auf (b) einem Pt-basierten MMG; (c) Prägen eines Zahnrades mit Hilfe einer geätzten Form aus Si; (d) Stäbe mit einem Durchmesser von 35 nm hergestellt mittels Pressen in eine poröse Al ₂ O ₃ -Form unter einem Druck von 130 MPa bei 275 °C innerhalb von 60 s [96, 94]	48
2.28	Schematischer Aufbau eines Blasform-Systems (links), ein Zr-basiertes Ausgangshalbzeug (Mitte) und ein Blasformartikel mit einer Wandstärke von 2 mm (rechts), der bei 400 °C unter einem Gasdruck von 1 bar innerhalb von 60 s geformt wurde. [94, 98]	49
3.1	Experimentell bestimmtes ZTU-Diagramm der Legierung Vit106a; die Datenpunkte kennzeichnen einsetzende Kristallisation nach Unterkühlung der Schmelze von $T > T_{liq}$ und isothermer Auslagerung (runde und quadratische Symbole) bzw. nach kontinuierlichem Heizen beginnend im amorphen Zustand von $T < T_g$ (rautenförmige Symbole) jeweils im ESL-Verfahren [29]	52
3.2	Isothermes ZTU-Diagramm einsetzender Kristallisation in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts einer Zr-basierten massivglasbildenden Legierung; eine zunehmende Sauerstoffanreicherung durch ZrO ₂ -Beimengungen führt zu einer geringeren erzielbaren Unterkühlung und zur verfrühten Kristallisation [55]	53
3.3	Konstruktion des Aufbaus zur differentiellen thermischen Analyse in perspektivischer Ansicht: Ein röhrenförmiger Schwarzer Körper (1) wird über eine Stabkonstruktion (2) im Feld einer Induktionsspule (nicht abgebildet) positioniert. Im Zentrum des Schwarzen Körpers befinden sich je eine Proben- und Referenztiegelhalterung (3). Die Temperaturmessung erfolgt über jeweils ein Thermoelement an den Tiegelböden.	54

3.4	Aufbau zur differentiellen thermischen Analyse bei erhöhter Temperatur: Der in Abb. 3.3 dargestellte Messkopf ist zur Durchführung der Experimente in einer evakuierten oder mit Inertgas gefüllten Quarzglasröhre positioniert und kann über einen axialen Gasstrom gekühlt werden.	55
3.5	Leicomelt®-Induktionsofen mit 30 l-Kalttiegel für die Herstellung hochreiner Legierungen reaktiver Metalle; Inset: Kalttiegel mit Schmelze	57
3.6	Induktive Vakuum-Kippgussanlage mit Prozesskammer für 10 ml-Tiegel (links) und Vakuumpumpstand (rechts) zur Herstellung von hochreinen Legierungen und MMG-Halbzeugen im Labormaßstab	58
3.7	Schmelztiegel aus Al ₂ O ₃ (links), Al ₂ O ₃ mit Grafitinsatz (Mitte) und Al ₂ O ₃ mit Glaskohlenstoff (rechts) zur Verwendung in Induktionsöfen zur Legierungsherstellung; Tiegel aus Al ₂ O ₃ sowie Einsätze aus Grafit eignen sich zur Verarbeitung von Edelmetallegierungen; Tiegel mit Glaskohlenstoffeinsätzen werden zur Verarbeitung von Zr-Legierungen verwendet.	59
3.8	REM-Aufnahme eines Querschnitts eines Grafittiegels nach Erschmelzen einer Zr-Legierung: Der Rahmen markiert einen Tiegelbereich in dem die Legierung das poröse Grafit infiltriert hat.	59
3.9	REM-Aufnahme eines Querschnitts eines Schmelzguts aus einer Zr-Legierung nach Legieren und Erstarren in einem Glaskohlenstofftiegel. Das erstarrte Material konnte als Negativ der Tiegelgeometrie durch Stürzen entformt werden, eine Infiltration der Tiegeloberflächen fand nicht statt.	60
3.10	Prozesskammer der Kippgussanlage bestückt mit Tiegel (links) und Kokille (rechts): Nach Erschmelzen, Legieren und Homogenisieren der Halbzeuge im Wechselfeld der Induktionsspule kann die Schmelze durch Kippen der Kammer um die Bildlängsachse in die Kokille abgegossen werden.	61
3.11	Prinzipskizze für den Kaltkammerdruckguss von MMG-Halbzeugen: In einer evakuierbaren Prozesskammer wird ein MMG-Halbzeug erwärmt und durch Druckbeaufschlagung p in die Kavität eines Formwerkzeugs überführt.	62
3.12	a) Perspektivische Ansicht des Entwurfs einer Kaltkammerdruckgussanlage mit horizontaler Anordnung der Module entlang des Angusskanals (1): Halbzeugmagazin (2), Stößel (3), Spule zur induktiven Erwärmung eines Halbzeugs (4) und Werkzeug mit Trennebene (5); b) Ansicht der Anlage im Längsschnitt	64
4.1	Isothermer Schnitt bei 800 °C des ternären Phasendiagramms der Elemente Al, Cu und Zr [114]; unter Vernachlässigung des Nb-Gehalts findet sich die Zusammensetzung von AMZ4 nahe der eutektischen Rinne zu τ_2 wieder (siehe Schnittpunkt der Markierungen)	66
4.2	Diffraktogramm einer amorphen AMZ4-Probe in Stabform mit einem Durchmesser von 5 mm	67
4.3	Lichtmikroskopische Aufnahme eines präparierten Schliffs eines Vit106a-Halbzeugs unter polarisiertem Licht; eine Separation in eine globulare Phase und eine Matrixphase ist deutlich zu erkennen	67

4.4	Diffraktogramm einer teilkristallinen Vit106a-Probe, angezeigte Hauptreflexe nach Z. Altounian [116], F. Aubertin [117] und ICDD [115]	68
4.5	TEM-Aufnahme der Grenzfläche der Matrixphase (links) und einer globularen Phase (rechts) in einer Vit106a-Probe	69
4.6	Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Matrixphase in Vit106a. Das Inset zeigt den Bereich unter Beugung mit einem für den amorphen Zustand charakteristischen Muster	69
4.7	Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der kugelförmigen Phase in Vit106a. Das Inset zeigt den Bereich unter Beugung: Das Muster deutet auf ein einheitlich aufgebautes Kristallgitter hin.	70
4.8	Leistungskompensierte DSC-Messungen des Wärmeflusses als Funktion des Temperaturunterschieds mit AMZ4, Vit106a mit Zr702 und Vit106a mit Zr Kristallstab bei einer Heizrate von 30 K/min. Der Glasübergang bei T_g ist bei diesen Legierungen vergleichbar während Legierungen auf Basis von Zr mit technischer Reinheit (Zr702 und Zr 705) gegenüber der Legierung auf Basis von hochreinem Zr bei niedrigeren Temperaturen T_x kristallisieren. .	71
4.9	Schmelzereignisse von AMZ4 und Vit106a mit Zr702 im Vergleich bei DTA-Messungen mit einer Heizrate von 30 K/min zur Bestimmung von T_l und der Berechnung der Schmelzenthalpien ΔH_f durch Integration der Grafen .	72
4.10	Spezifische Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur für AMZ4 und entsprechende Interpolationen für den flüssigen (Dreiecksymbole bzw. Strich/Punkt-Linie) und den kristallinen (Rechtecksymbole bzw. gestrichelte Linie) Zustand; Messungen erfolgten im Temperaturbereich a mit Hilfe eines leistungskompensierten DSC und im Temperaturbereich b kontinuierlich mittels DTA	73
4.11	Enthalpieunterschiede ΔH der unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zum Kristall als Funktion der Temperatur für AMZ4	74
4.12	Entropieunterschiede ΔS der unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zum Kristall als Funktion der Temperatur für AMZ4	74
4.13	Unterschiede der freien Energie ΔG für AMZ4 und Vit106a im Zustand unterkühlter Flüssigkeiten im Vergleich zum Kristall als Funktion der mit der jeweiligen Liquidustemperatur normalisierten Temperatur: ΔG als treibende Kraft zur Kristallisation zeigt bis zu Temperaturen unterhalb des Glasübergangs bei $T/T_l \approx 2/3$ keinen signifikanten Unterschied für die Legierungen AMZ4 bzw. Vit106a. Die thermodynamische Stabilität der unterkühlten Schmelzen ist vergleichbar. [113]	75
4.14	Errechnete Relaxationszeiten als Funktion der inversen absoluten Temperatur für AMZ4 und Näherung der Daten unter Verwendung der Gleichung 2.16 und der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung 2.17; der Fragilitätsparameter D^* beträgt 13,6.	76

4.15	Unterkühlungsexperiment an Vit106a auf Basis von Zr702 in He-Atmosphäre: Zeitlicher Verlauf der Temperatur (links) und Verlauf des Temperaturunterschieds ΔT der Proben temperatur im Vergleich zur Referenztemperatur (rechts)	77
4.16	Kristallisationsbeginn als Funktion der Temperatur bei kontinuierlicher Unterkühlung der Legierung AMZ4 auf Basis von Zr705 im Vergleich zu den Legierungen Vit106a auf Zr-Kristallstab- bzw. Zr702-Basis. Schmelzen von AMZ4 bzw. Vit106a können um 73 K bzw. 145 K unterkühlt werden; frühs-te Kristallisation tritt bei AMZ4 bzw. Vit106a nach 4 s bzw. 9 s ein. Ein signifikanter Unterschied im Kristallisationsverhalten von Vit106a in Ab-hängigkeit der verwendeten Zr-Güten ist nicht zu erkennen.	78
4.17	Übersichtsspektren der Bindungsenergien für Vit106a mit 1 at% Si auf Basis von Zr-Kristallstab (oben) und Zr702 (unten) jeweils für Oberflächenberei-che und für oberflächenferne Bereiche nach einer Ablation von 100 nm . . .	80
4.18	Spektren der Bindungsenergien für Zr-3d im oberflächennahen und im ober-flächenfernen Bereich bei einer Tiefe von 45 nm freigelegt durch Ablation: Zr liegt an der Oberfläche als ZrO_2 , im Bulk im metallisch gebundenen Zustand vor.	81
4.19	Spektren der Bindungsenergien für Al-2p im oberflächennahen und im ober-flächenfernen Bereich bei einer Tiefe von 45 nm freigelegt durch Ablation: Al liegt sowohl an der Oberfläche als auch in oberflächenfernen Bereichen vorwiegend in Form von Al_2O_3 vor. [120]	82
4.20	Der Verlauf der Spektren der Bindungsenergien für Zr-3d nach Ablation in Schritten von 2 nm bis zu einer Tiefe von 30 nm verdeutlicht den Über-gang von ZrO_2 an der Oberfläche zu metallischem Zr im oberflächenfernen Bereich; die Dicke der Oxidschicht an der Oberfläche beträgt ca. 5 nm. [120]	83
4.21	Spektren der Bindungsenergien für Zr-3d in oberflächennahen und in ober-flächenfernen Bereichen bei einer Tiefe von 100 nm der Legierung AMZ4 im Vergleich zu Vit106a verschiedener Reinheit: Alle Legierungen zeigen ei-ne ZrO_2 -Schicht an der Oberfläche und rein metallisch gebundenes Zr in oberflächenfernen Bereichen.	85
4.22	Spektren der Bindungsenergien der Legierung AMZ4 für Al-2p in oberflä-chennahen und in oberflächenfernen Bereichen bei einer Tiefe von 100 nm: Al liegt sowohl an der Oberfläche als auch in oberflächenfernen Bereichen vorwiegend in Form von Al_2O_3 vor.	86
4.23	Kokilleneinsätze zum Gießen einer Platte (links) und eines Stabs (rechts). Diese amorphen Halbzeuge dienen der Charakterisierung oder können mit-tels TPF sowie spanenden Methoden zu Bauteilen weiterverarbeitet werden.	88
4.24	Kokille zum Gießen eines Stabs mit Sollbruchstellen (links) zur Trennung und Portionierung in einzelne Pellets (rechts). Amorphe Pellets können z.B. mittels TPF, kristalline Pellets im Druckgussverfahren weiterverarbeitet werden.	88

4.25	Ausführung des Druckgussystems bestehend aus Prozesskammer (1) und Vakuumpumpe (2) [128]	89
4.26	Ausführung der Prozesskammer im geöffneten Zustand mit der Station zum induktiven Erschmelzen tonnenförmiger Halbzeuge (1) und dem teilbaren Werkzeug mit Auswurfvorrichtung (2) [128]	90
4.27	Perspektivische Ansicht der Konstruktion der Kernmodule des Druckgussystems mit Halbzeugmagazin (1), Halbzeugzuführung (2), Station für das Erschmelzen der Halbzeuge (3) in einem Induktionsfeld (4) und geteiltes Werkzeug mit Auswurfmechanismus (5) [128, 129]	91
4.28	Konstruktionszeichnung des Druckgussystems im Längsschnitt mit der Station zur induktiven Erschmelzung (1) eines Halbzeugs (2) und einem Stößel zur Injektion (3) der Schmelze in die Kavität (4) des Werkzeugs mit Auswurfmechanismus (5); die Atmosphäre in der Prozesskammer kann durch ein Ventilsystem (6), eine Vakuumpumpe (7) und ein Inertgasreservoir (8) eingestellt werden [128, 129]	92
4.29	Konstruktionszeichnung des Druckgussystems im Querschnitt mit der Station zur Erschmelzung (1) eines Halbzeugs (2) mit Hilfe eines Flächeninduktors (3), der Halbzeugzuführung (4) und dem Halbzeugmagazin (5) [128, 129]	93
4.30	Gussteil aus Versuchen zum Formfüllverhalten: Sowohl Form als auch angrenzende Spalte in der Werkzeugtrennebene sind gefüllt.	94
4.31	Gussteile aus AMZ4 hergestellt bei unterschiedlichen Prozessatmosphären: Ar-Inertgas (links), Evakuierung auf $\approx 10^{-1}$ mbar und Wiederbefüllen mit Ar-Inertgas (Mitte), Evakuierung auf $\approx 10^{-3}$ mbar und Wiederbefüllen mit Ar-Inertgas (rechts)	95
4.32	Instrumentenzeiger aus AMZ4 als Demonstrator amorpher metallischer Gussteile hergestellt in Endform im Druckgussverfahren [113]	95
4.33	Kalorimetrische Untersuchungen einer Referenzprobe und eines im beschriebenen Verfahren hergestellten Gussteils aus AMZ4 mit ähnlichem Verlauf; das entsprechende Diffraktogramm im Inset bestätigt den amorphen Zustand des Gussteils. [113]	97
4.34	a: REM-Aufnahme im Rückstreumodus des Demonstratorgussteils in Zeigerform (siehe Abb. 4.32) im Querschnitt. b: Der in Abb. a hervorgehobene Bereich des sonst homogenen Querschnitts zeigt bei höherer Auflösung isolierte Inhomogenitäten mit Ausmaßen von wenigen Mikrometern.	98
4.35	Prototypen amorpher metallischer Gussteile aus AMZ4 mit (oben) und ohne Anguss (unten) für die Anwendung in einer mikromechanischen Baugruppe	98
4.36	Lichtmikroskopische Aufnahme der Werkzeugkavität (W) und des damit hergestellten Gussteils (G). W1 und W2 bzw. G1 und G2 geben REM-Aufnahmen der gekennzeichneten Bereiche bei jeweils höherer Auflösung wieder. Die Strukturen der Werkzeugoberfläche werden durch das Gussteil mit einer Genauigkeit von mindestens $10 \mu\text{m}$ abgeformt.	99

5.1	REM-Aufnahme im Rückstreumodus einer Y-mikrolegierten Vit106a-Char- ge mit sternförmigen Y_2O_3 -Partikeln umgeben von einer amorphen Matrix	101
5.2	Aufnahme eines Vit106a-Barrens (unten); eine Phasentrennung ist in der zu- gehörigen REM-Aufnahme im Rückstreumodus eines Querschnitts deutlich zu erkennen (oben) [28]	102
5.3	Standardbildungsenthalpien ΔG^0 der Oxide der Elemente Cu, Ni, Nb, Si, Zr und Al berechnet nach O. Kubaschewski [80]: In dieser Gruppe zeigen Al und Zr die höchste und Cu die niedrigste Affinität gegenüber Sauerstoff. . .	103
5.4	TEM-Aufnahme in Transmission und im Beugungsmodus (siehe Inset) einer amorphen Vit106a-Probe mit 1 at% Si [120]	104
5.5	Werte des Fragilitätsparameters D^* als Funktion der Anzahl der Kompo- nenten: Je komplexer die Legierung desto höher D^* mit Ausnahme von $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$. [73]	107
5.6	Induktive Vakuum-Kippgussanlagen mit einem Tiegelvolumen von 10 ml (rechts) bis 370 ml (links)	109
5.7	Simulation der Formfüllung einer balkenförmigen Geometrie mit einer Vit106a- Schmelze bei einem mittigen Anguss; der Farbton gibt den Füllzeitpunkt der entsprechenden Stelle wider (blau = Beginn der Befüllung, rot = Ende) [141]	111

Abdruckgenehmigungen

Für die Verwendung von bereits veröffentlichten Abbildungen bestehen folgende Genehmigungen via Rightslink Copyrights Clearance Center, Boston, MA, U.S.A.:

Abbildung	Referenz	Lizenz
1.1	[7]	2901830668644
1.11	[18]	2901840843353
2.2, 2.3	[54]	2901841297906
2.5	[60]	2901850445274
2.6	[63]	2901851264315
2.9	[46]	2901860211665
2.11	[66]	2901870285873
2.12	[32]	2901910620783
2.27	[96]	2901920616310
2.28	[94]	2901921352924
	[98]	2901920932047
3.1	[29]	2901930483100
4.13, 4.32, 4.33	[113]	2901940129514
4.19, 4.20, 5.4	[120]	2901931324184
5.5	[73]	2901941125942

Tabellenverzeichnis

1.1	Nominelle Zusammensetzung verschiedener Vertreter massivglasbildender Legierungen und deren kritische Abkühlraten, R_c , bzw. kritische Dicken, d_c	12
2.1	Zusammenfassung einiger Materialeigenschaften der Legierungen $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$ (at%) (Vit1) und $Zr_{58,5}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}Nb_{2,8}$ (at%) (Vit106a) [4, 14, 46, 47, 48, 28, 29, 49, 50, 51, 52, 53]	15
2.2	Vergleich der theoretischen Größenordnungen kritischer Abkühlraten R_c und der entsprechenden kritischen Dicken d_c nach Gleichung 2.7	26
3.1	Güteklassen von Zr: Typische Analysen und Preise (Stand 2012) [104, 105]	51
3.2	Güteklassen des Schutzgases Ar: typische Nebenbestandteile nach DIN EN ISO 14175: I1	57
4.1	Typische Sauerstoffgehalte verschiedener Zr-Güten und damit hergestellter Legierungen	65
4.2	Thermophysikalische Daten der Legierungen AMZ4 und Vit106a mit Zr702 legiert gemäß der Analysen in Abb. 4.8 und 4.9 bei einer Heizrate von 30 K/min	70