Novel amorphous and nanostructured Al-based alloys

Éva Fazakas

Conclusions: The main results of the thesis

By studying the glass forming ability and devitrification of Al-based amorphous alloys, I have prepared novel amorphous alloys which have primordial importance for the preparation of compacts with high temperature stability and high strength.

The main results of the thesis are:

1. I have applied data processing methods known in the literature for Al-based amorphous alloys (both for the own and literature data) which was useful to place the Al-based alloys among the other metallic glasses (based on Zr, Fe, Cu, etc.) based on some physical characteristics, like heat of mixing, atomic mismatch, crystallization temperature and hardness:

1.1. A combination of the heat of mixing (ΔH_{mix}) and atomic mismatch parameters has been used to assess the GFA of Al-based alloys. It can be stated that for Al-based amorphous compositions, ΔH_{mix} is between -9 and -20 kJ/mole whereas for bulk metallic glasses (based on Fe, Cu, Pd, etc.) ΔH is between -25 and -40 kJ/mole [S1,S2]. The low GFA of Al-based alloys can be attributed to the relatively low heat of mixing and low relative atomic volume differences of the constituent elements. In

addition, the lack of a deep eutectic at high Al-concentrations also contributes to the low GFA.

1.2. By analyzing the density data of Al-based amorphous alloys, I have demonstrated, that the atomic volumes (i.e., the metallic radii) are conserved during alloy formation and the rule of mixture can be applied for the average molar volume [S2].

1.3. A correlation was found [S2] between the crystallization temperatures and hardness values for the Al-based amorphous alloys. Furthermore, a correlation was found between the number of valence electrons and the hardness of Al-based amorphous alloys. In this way, an electronic rule for the formation of amorphous alloys with high thermal stability and strength could be established: the larger the average total electron number, e/a (or the Pauling valency, VEC), the better the strength and stability. Completing our results with the hardness data for other amorphous alloys from the literature, a maximum strength and thermal stability can be envisaged for the single-phase amorphous alloys for e/a around 6-6.5.

2. Based on the findings summarized above in item 1, several novel compositions of Al-based amorphous alloys have been prepared for the first time by rapid quenching from the melt, with the aim of preparing as cheap as possible alloys with high temperature stability and strength:

2.1. In the widely investigated alloy system, Al-RE-Ni, the lanthanida element was replaced (i) by a refractory element, Ta, [S3], which enabled to increase the usual crystallization temperature from 320-350 ^{o}C to 400 ^{o}C ; (ii) by an actinida element, U [S4], which produced no considerable improvement in thermal and mechanical properties.

2.2. Elements with large heat of mixing with Al, like Sb , have a detrimental effect on GFA [S5].

2.3. The cheap mischmetal (Mm) can replace the pure and expensive RE elements without essential modifications of crystallization sequences [S6]. Above 88 at. % Al-content, nanosized Al grains precipitate out of the Al-RE-TM amorphous alloys. Above 88 at.% Al-content, due to the crystal nuclei quenched-in during the melt-spinning process, nanosized Al-grain appear at low temperature (~150 ^{o}C), indicated by a pre-peak in the DSC thermogram. The pre-peak and the glass transition exclude each other. The pre-peak can be suppressed by reducing the Al-content within the ductility range (~84-88 at.% Al).

3. Based on the existing crystallization models, new procedures were introduced in order to estimate:

3.1. The long-term thermal stability on the basic of the Kissinger relation [S8].

3.2. A lower bound for the glass-transition temperature [S9], by applying a scaling approach for the isothermal crystallization.

4. By studying the Al-Si based industrial composition $Al_{89}Si_{11}$ as a function of the cooling rate the following have been established:

4.1. The solubility limit of Si in Al can be extended up to 12 at.% by rapid quenching from the melt. The activation energy for precipitation of Si is much higher for samples with initial complete solid solution than for those with partial solute content [S10-S11, S12, S13].

4.2. Al-Si eutectic composition ($Al_{89}Si_{11}$) with industrial purity can be amorphized by melt quenching when replacing 10 at. % Al by 7.5 at.% Ni and 2.5 at.% Ti [S13].

Exploitation of the results

This work can be characterized as fundamental research with both theoretical and practical applications. The novel alloys complement our knowledge concerning the Al-based amorphous alloys published so far. The correlation between hardness and crystallization temperatures and between the hardness and e/a number can be used to compare them with the theoretical estimations of these parameters. In order to facilitate the practical applications of rapidly quenched amorphous and/or nanostructured Al-based alloys:

- Experimental setups were developed and applied for the compaction of amorphous ribbon flakes in order to obtain amorphous and partly nanocrystalline disk samples [E1].
- Al-Mn based permanent magnet have been prepared by rapid quenching from the melt for the first time in the literature [E7] wich provided a nanocrystalline precursor magnet having a texture along the ribbon. The ribbon flakes can be used for preparing highly oriented composite magnets.

Az új tudományos eredmények összefoglalása

Az üvegképződési hajlam és az amorf-kristályos átalakulás tanulmányozása alapján új Al-alapú amorf ötvözeteket állítottam elő olvadékból való gyorshűtéssel, a gyakorlati alkalmazások szempontjából fontos, magas hőmérsékletű és nagyszilárdságú kompaktok készítése céljából.

A főbb eredmények a következők:

1. Elemeztem az Al-alapú saját és mások által vizsgált amorf ötvözetek egyes fizikai jellemzőit (keveredési hő, atomi átmérők különbözősége, egy atomra eső térfogat és keménység) és összehasonlítottam ezeket a többi fontos (Zr, Fe, Cu, stb. alapú) fémüveg megfelelő tulajdonságaival. Ennek kapcsán az alábbi megállapításokat tettem:

1.1. Az üvegképződési hajlam (GFA) megbecsüléséhez a keveredési hőt ábrázoltam az atomátmérő eltérések függvényében. Megállapítottam, hogy Al-alapú amorf ötvözetek keveredési hője (ΔH_{mix}) -9 és -20 kJ/mól közé esik, ezzel szemben a tömbi amorf ötvözetek (Fe-, Cu-, Pd-, stb. alapú) esetében ez a tartomány mélyebben fekszik, -25 és -40 kJ/mól között [S1,S2]. Az Al-alapú ötvözetek esetére megfigyelt alacsonyabb GFA egyrészt a kisebb keveredési hőnek tulajdonítható, másrészt annak, hogy az Al nem képez alacsony hőmérsékleten mély eutektikumot egyetlenegy amorfképző ötvözővel sem a nagy Al koncentrációk tartományában.

1.2. Az Al-alapú amorf ötvözetek sűrűségadatainak elemzésével megmutattam, hogy az összetevők atomi térfogata (és ezzel együtt a fémes atomátmérő) változatlan marad a tiszta elemhez képest. Az

ötvözetre jellemző átlagos atomtérfogatot az alkotó elemek atomtérfogatainak a koncentrációval súlyozott átlagaként kaphatjuk meg [S2].

1.3. Az Al-alapú amorf ötvözetek esetén korrelációt találtam [S2] a kristályosodási hőmérséklet és a keménységértékek között. Továbbá korrelációt találtam a valenciaelektronok száma és a keménység között is. Ilyeténképpen egy, az átlagos valenciaszámtól függő szabály állapítható meg: minél nagyobb az átlagos összes vegyértékelektronszám, e/a (vagy a Pauling-szerinti vegyértékszám, VEC), annál nagyobb az ötvözet szilárdsága és termikus stabilitása.

Az Al-alapú ötvözetekre kapott eredményeimet más (Fe-, Cu-, Ni-, stb. alapú) fémüvegekre vonatkozó irodalmi adatokkal kiegészítve megállapítottam, hogy a maximális szilárdságú egyfázisú amorf ötvözetek összetételének az átlagos elektronszáma e/a ~ 6-6,5 körüli érték.

2. Az 1. tézisponban megfogalmazott következtetések alapján új, az irodalomban még nem publikált összetételű Al-alapú amorf ötvözeteket állítottam elő olvadékból való gyorshűtéssel abból a célból, hogy olcsóbb, nagyobb szilárdságú és magasabb termikus stabilitású ötvözetet kapjunk:

2.1. A szokásos Al-RE-Ni ternér ötvözetben lecseréltem a lantanida sorozatba tartozó ritkaföldfém (RE) elemeket (i) magas olvadáspontú Ta-ra [S3], ami 320-350 ^{o}C –ról 400 ^{o}C-ra növelte a kristályosodási hőmérsékletet és (ii) az aktinida sorozatba tartozó U-ra [S4], utóbbi elem nem okozott számottevő javulást a termikus és mechanikai tulajdonságokban.

2.2. Megállapítottam, hogy a ternér ötvözethez hozzáadott további elem (például Sb adagolása az Al-Y-Fe összetételű fémüveghez)

leronthatja az üvegképződési hajlamot, ha nagy a keveredési hője a főkomponens alumíniummal [S5].

2.3. Megállapítottam [S6], hogy a drága ritkaföldfém elem az olcsó mischmetallal helyettesíthető az Al-RE-TM (TM=átmeneti fém) összetételű amorf ötvözetekben anélkül, hogy számottevően változnának a kristályosodási tulajdonságok. Azt találtam, hogy általában teljesülnek a következők: (i) 88 at.% Al-tartalom fölött megjelenik egy alacsony hőmérsékletű (~ 150-180 ^{o}C) előcsúcs, amelynél nanoméretű Al-precipitátumok válnak ki a mátrixból a gyorshűtés során befagyasztott kristálycsírák miatt, és ez az előcsúcs kizárja az üvegátmenet (T_g) megfigyelhetőségét; (ii) az Al-tartalom csökkentésével, de még a szívós szalagot eredményező tartományban maradva (~84-88 at.% Al), az előcsúcs eltűnik és általában megfigyelhető az üvegesedési átmenet néhány fokkal a kristályosodás előtt.

3. A meglévő kristályosodási modellek alapján új eljárásokat vezettem be a termikus adatok kiértékelésére:

3.1. Kissinger diagramra alapozva módszert dolgoztam ki a hosszú távú hőmérsékleti stabilitás megállapítására, és alkalmaztam az Al-alapú amorf és részben nanokristályos ötvözetekre [S8].

3.2. Skálázási megközelítést alkalmazva az izoterm kristályosodás leírására, egy alsó korlátot adtam meg az üvegesedési hőmérséklet, T_g, értékére [S9].

4. A gyakorlat szempontjából fontos Al-Si összetételű ötvözetek öntészeti és gyorshűtési technológiájának a hűtési sebesség függvényében végzett szisztematikus elemzése alapján a következő megállapításokat tettem:

4.1. Kísérletileg kimutattam, hogy a szilícium oldódási határa az alumíniumban 12 at.%-ig kiterjeszthető az olvadékból történő gyorshűtés által. Az oldott Si kiválásának aktiválási energiája a teljesen oldott állapotot eredményező gyorshűtés után a legnagyobb értékű és kisebb értékű azokban az öntészeti mintákban, ahol a kisebb hűlési sebesség miatt a Si részben már az előállítás során kivált [S10, S11, S12, S13].

4.2. Megállapítottam [S14], hogy az ipari tisztaságú Al-Si eutektikus ötvözet ($Al_{89}Si_{11}$) gyorshűtéssel amorfizálható, ha 10 at.% Al-ot 7,5 at.% Ni-re és 2,5 at.% Ti-ra cseréltem le.

Az eredmények hasznosítása

Az ismertetett kutatási eredmények alapkutatás jellegűek, hasznosításuk mind elméleti, mind gyakorlati szempontból lehetséges. Kiegészítik az Al-alapú amorf ötvözetekre vonatkozó korábbi ismereteinket. A keménység és a kristályosodási hőmérséklet, valamint a keménység és az e/a között kapott kísérleti korrelációk alapul szolgálhatnak elméleti számolások eredményeivel való összehasonlításhoz. A gyakorlati alkalmazások elősegítése szempontjából nemcsak az új ötvözetösszetételek fontosak, hanem a következők is:

- Megteremtettem a kísérleti feltételeit annak, hogy elővákuumozott amorf pormintát kompaktáljak préseléssel melegen és/vagy elektromos áramimpulzus segítségével. Tiszta amorf, valamint részben nanokristályos korong alakú mintákat tudtam előállítani 95 % fölötti tömörségben [E2].

- Al-Mn alapú állandó mágnest állítottam elő olvadékból való gyorshűtéssel először az irodalomban [E8]. Hosszirányban texturált, nanokristályos szalagdarabkákat kaptam, amik alkalmasak orientált kompozit mágnesek előállítására.

Az értekezés alapját képező közleményeim

S1. **E. Fazakas** and L.K. Varga: Glass forming ability (GFA) of Cu and Al based alloys by melt quenching. *J. Mater. Sci. Technol.* **15** (2007) 211-224

S2. **E. Fazakas** and L.K. Varga: Role of valence electrons for glass forming ability of Al-based alloys. *J. All. Comp.* (közlésre beküldve) [IF(2009) = 2.135]

S3. **E. Fazakas**, K Russew, L Stojanova, A Csanády and L.K.Varga: $Al_{85}Ni_9Ta_6$, a refractory Al-rich ternary alloy glass and its crystallization kinetics. *J. Phys. Conf. Series* **144** (2009) 012100/1-4

S4. **E. Fazakas** and L.K. Varga : Al-U based amorphous alloys obtained by melt spinning method. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18** (2008) 494-496
[IF(2008) = 0.891]

S5. **E. Fazakas**, S. N. Kane, K. Lazar and L. K. Varga: Mössbauer study of rapidly solidified Al-Fe based amorphous alloys. *Hyperfine Int*. **189** (2009) 119-123

S6. J.S. Blazquez, **E. Fazakas**, H. Dimitrov, J. Latuch, L.K. Varga , T Kulik: Effect of substitution of rare earth by mishmetal on the devitrification process of Al-X-Ni-Co (X=Y,Ce,Mm) alloys. *J. Non-Cryst. Sol.* **351** (2005) 158-166
[IF(2005) = 1.26]

S7. L Stojanova, **E Fazakas**, L K Varga, S Yankova and K Russew:Thermal stability and viscosity of rapidly solidified amorphous alloys $Al_{85}Ni_5Co_2RE_8$ (RE= Gd, Ce, U). *J. All. Comp*. (közlésre beküldve) [IF(2009) =2.135]

S8. **E. Fazakas**, L.K. Varga and T. Kulik: Al-based amorphous alloys at the limit of glass forming ability. Book chapter: B Idzikowski et al (eds), *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*, Kluwer Academic publishers (2005) pp. 321-329

S9. **E. Fazakas**, L.K. Varga: Scaling approach to describe the nanocrystallization kinetics in Al-based bulk amorphous alloys. *Arch. Mater. Sci.* **25** (2004) 365-372

S10. B. Varga, **E. Fazakas**, and L.K. Varga: Dilatometer study of aluminium-silicon based alloys with metastabile structures. *Mater. Sci. Forum* **649** (2010) 529-532

S11. **E. Fazakas**, B. Varga, L.K. Varga: Study of amorphous-crystalline phase transformations by dilatometer in the case of $Al_{88}Y_7Fe_5$ and $Al_{88}Y_7Fe_4Sb_1$ amorphous alloys. *Metalurgia* **61** (2009) 5-7

S12. B Varga, **E Fazakas**, H Hargitai and L K Varga: Dilatometer study of rapidly solidified aluminium-silicon based alloys. *J. Phys.: Conf. Series* **144** (2009) 012105/ 1-5

S13. B Varga., **E Fazakas**. L.K Varga: Preparation of nanocrystalline $Al_{100-x}Si_x$ ($6<x<40$) based alloys by rapid solidification methods. *Metallurgia International* **13** (2008) 41-44

Szóbeli előadásaim az értekezés témakörében

- **15 March, 2003 Paris (France), Workshop within EU** Proiect: ***HiT-Fcore*** **(EU FW 5** Contract number: G5RD-CT-2001-03009) **,** *"Kinetics study of* $(Fe_{100-x}Co_x)Si_9B_9Nb_3Cu$ *alloys"*

- **6 May, 2003 Waterford (Ireland),** Manufacture and Characterization of Nanostructured Al alloys" – project under Research Training Networks, FP5, contract HPRN-CT2000-00038 "*Effect of substitution of rare earth by mischmetal on the devitrification process of* $Al_{85}X_8Ni_5Co_2$ *(X=y,Ce,Mm) alloys"*

- **8 June, 2003 Budmerice (Slovakia),** NATO ARW, Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursor, *"Glass forming ability of aluminium-based amorphous alloys"*

- **3-7 July, 2005 Paris (France), Conference International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 2005,** "*Preparation of nanocrystalline Mn-Al-C magnets by melt spinning and subsequent heat treatments"*

- **2008 június 24, Veszprém (Magyarország), Korróziós Munkabizottság tudományos ülése (VEAB székház), "***Újszerű amorf és nanokristályos alumínium alapú ötvözetek előállítása és tanulmányozása"*

- **10 July, 2008 Brasov (Romania),** Faculty of Materials Science and Engineering**, Universitatea "Transilvania" Brasov, "***Dilatometer study of rapidly solidified aluminium-silicon-based alloys***"**

- **25 July, 2009 Brasov (Romania),** Faculty of Materials Science and Engineering**, Universitatea "Transilvania" Brasov,** *"Bulk amorphous and nanocrystalline aluminium-based alloys obtained by hot pressure consolidation"*

- **2009 december 22, Budapest, MTA-KKI, (Magyarország), HUNKOR Gyűlés,** *"Üvegképződési hajlam tanulmányozása az aluminium alapú amorf vagy nanokristályos ötvözeteknél"*

- **15 July, 2010 Brasov (Romania),** Faculty of Materials Science and Engineering**,** Universitatea "Transilvania" Brasov**,** *"Study of amorphous-crystalline phase transformations by DSC and dilatometer in the case of Al-based amorphous alloys"*

Egyéb közlemények

E1. S. Michalik, J. Bednarcik, P. Jóvári, V. Honkimäki, A. Webb, H. Frany, **E. Fazakas,** L.K. Varga: Modelling the atomic structure of $Al_{92}U_8$ metallic glass. *J. Phys.: Cond. Matter* **22** (2010) 404209/1-6 [IF(2009) = 1.964]

E2. **E. Fazakas**, B. Varga, L. K. Varga: Bulk amorphous and nanocrystalline aluminium based alloys obtained by hot pressure consolidation. *J. Optoelectr. Adv. Mater. - Symposia* **1** (2009) 983-985 [IF(2009) = 0.747]

E3. **Fazakas É.**, Varga B., Varga L. K.: Dilatométerrel és DSC-vel vizsgált amorf-kristályos fázisátalakulások aluminium ötvözetekben, *Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság -Bányászati Kohászati és Földtani Konferencia*, **11** (2009) 190-194

E4. L. Stojanova, S. Yankova, **E. Fazakas**, L.K. Varga and K. Russew: Thermal stability and mechanical properties of $Al_{100-x}U_x$ amorphous ribbons, Preceedings of XXIV national Conference on Nondestructive Testing with international participation, Defectoskopia, *Nauchno-technicheskii saiuz po masinostroene*, *Bulgaria* **16** (2009) 260-266

E5. L. Stojanova, S. Yankova, **E. Fazakas**, L.K. Varga and K. Russew: Thermal properties of $Al_{100-x}Y_x$ amorphous ribbons, Proceedings of XXIV national Conference on Nondestructive Testing with international participation", Defectoskopia, *Nauchno-technicheskii saiuz po masinostroene*, *Bulgaria* **16** (2009) 267-272

E6. K. Russew, L. Stojanova, L.K. Varga, **E. Fazakas**, S. Yankov: Glass forming ability and thermal behavior of binary Co-Zr amorphous alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* **17** (2009) 29-36

E6. K. Russew, L. Stojanova, S. Yankova, **E. Fazakas**, L.K. Varga: Thermal behavior and melt fragility number of $Cu_{100-x}Zr_x$ glassy alloys in terms of crystallization and viscous flow. *J. Phys.: Conf. Series* **144** (2009) 1-4

E8**. E. Fazakas**, L.K. Varga and F. Mazaleyrat: Preparation of nanocrystalline Mn-Al-C magnets by melt spinning and subsequent heat treatments. *J. All. Comp*. **434-435** (2007) 611-613 [IF (2007)=1.46]

E9. L.K. Varga, Gy. Kovacs, A. Kakay, F. Mazaleyrat, Zs. Gercsi, J. Ferenc, **E. Fazakas**, T. Kulik, C. Conde: Microstructure and magnetic properties of $Fe_{85-x}Co_xNb_5B_8P_2$ high temperature nanocrystalline alloys. *J. Magn. Magn. Mater*. **272–276** (2004) 1506–1507 [IF (2004)=1.04]

E10. L.K. Varga, A. Slawska-Waniewska, A. Roig, K. Racka, **E. Fazakas**, J. Ferenc, T. Kulik: Microstructure and magnetic properties of $Fe_{81}P_{13}Si_2Nb_3Cu_1$ nanocrystalline alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** (2004) 1360–1361 [IF (2004)=1.04]

E11. R. Szewczyk, A. Bienkowski, J. Salach, **E. Fazakas**, L. K. Varga:The influence of microstructure on compressive stress characteristics of the FINEMET-type nanocrystalline sensors. *J. Optoel. Adv. Mater.* **5** (2003) 705-708 [IF (2003)=1.00]