

SINTESI E PROPRIETÀ MECCANICHE DI LEGHE AMORFE A BASE Mg.

P. Rizzi, M. Satta, M. Palumbo, M. Baricco

Le leghe amorfe a base Mg hanno suscitato un crescente interesse a causa della elevata resistenza alla corrosione e degli alti carichi di snervamento, proprietà migliorate rispetto alle corrispettive leghe cristalline. In questa ottica vengono analizzati sistemi ternari del tipo Mg-TM-RE (con TM = metallo di transizione quale Cu, Ni; RE = Y e terra rara quale Gd, Nd) a causa dell'ampio intervallo di amorfizzazione che mostrano queste composizioni. Obiettivo di questo lavoro è la sintesi e la caratterizzazione di leghe amorfe con differenti composizioni all'interno di sistemi semplici (Mg-Cu e Mg-Cu-Y) ponendo particolare attenzione alle proprietà meccaniche.

Campioni amorfi di $Mg_{87}Cu_{13}$, $Mg_{85}Cu_{15}$, $Mg_{80}Cu_{20}$, $Mg_{75}Cu_{25}$, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ sono stati ottenuti in forma di nastro tramite melt spinning. La loro struttura è stata controllata utilizzando la diffrazione di raggi X. La stabilità della fase amorfa è stata studiata tramite calorimetria DSC, mettendo in risalto la presenza per alcune composizioni binarie di una temperatura di transizione vetrosa. La composizione $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ è risultata eutettica ad una analisi metallografica (con temperatura di fusione di $463^{\circ}C$). Sono state inoltre effettuate sintesi di leghe multicomponenti ($Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ e $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$) per cui è stata verificata la migliorata tendenza alla amorfizzazione rispetto ai sistemi semplici e l'aumento della stabilità della fase amorfa.

Sui campioni amorfi sono state effettuate delle misure di durezza Vickers ottenendo 2.94 GPa per la lega $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ e valori simili per le leghe multicomponenti (3.10 GPa per la lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ e 2.84 GPa per la lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$).

PAROLE CHIAVE: leghe amorfe a base Mg, temperatura di transizione vetrosa, microdurezza, DSC, XRD

INTRODUZIONE

I materiali metallici possono essere ottenuti con struttura amorfa se, durante la solidificazione, viene evitata la nucleazione di fasi cristalline. Il liquido viene quindi sottoraffreddato fino alla temperatura di transizione vetrosa a cui si trasforma in un solido amorfo. Recentemente, sono state scoperte leghe caratterizzate da una elevata tendenza alla amorfizzazione (GFA) e da basse velocità critiche di tempra (al di sotto di 100 K/s) che consentono la produzione di vetri metallici massivi con spessori dell'ordine di qualche millimetro.

I vetri metallici sono caratterizzati da migliorate proprietà rispetto alle corrispondenti leghe cristalline quali, ad esempio, elevati carichi di snervamento e eccellente resi-

stenza alla corrosione. La combinazione di buone proprietà meccaniche e larghi spessori rende le leghe amorfe massive interessanti per possibili applicazioni come materiali strutturali. Un grande interesse si è quindi sviluppato recentemente per lo studio di leghe caratterizzate da una elevata tendenza alla amorfizzazione e da basso peso atomico quali leghe a base magnesio di composizione Mg-TM-RE (con TM = metalli di transizione quali Cu, Ni; RE = Y e terre rare quali Gd, Nd). In questo caso sono stati prodotti, tramite tempra in stampo di rame, vetri metallici massivi dello spessore di 9 mm per le composizioni $Mg_{58}Cu_{30.5}Y_{11.5}$ e $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$ [1] e di 4 mm per la lega $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [2]. L'aggiunta di un quarto elemento alla lega porta spesso ad un aumento della tendenza alla formazione di vetri [3, 4, 5, 6] e significativi aumenti della GFA sono stati registrati per leghe multicomponenti quali $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Y_{10}Zn_5Ag_5$ [7] e $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Y_5Gd_5Zn_5Ag_5$ [8] che sono state ottenute completamente amorfe con diametri rispettivamente di 9 mm e 14 mm.

Anche se masselli di diametri relativamente elevati sono

P. Rizzi, M. Satta, M. Palumbo, M. Baricco
Dipartimento di Chimica IFM e Centro di Eccellenza NIS,
Università di Torino, Torino, Italy

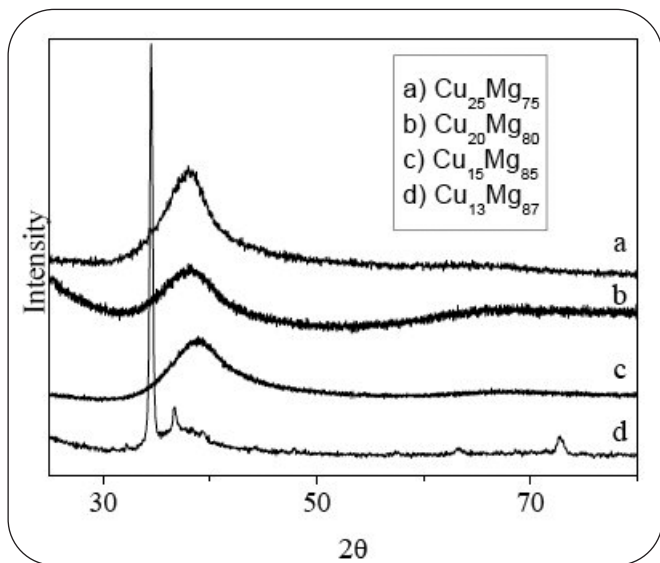


Fig. 1

Spettro di diffrazione di raggi X relativo ai nastri dopo tempra delle leghe binarie Mg-Cu.
X-ray diffraction patterns of Mg-Cu as quenched ribbons.

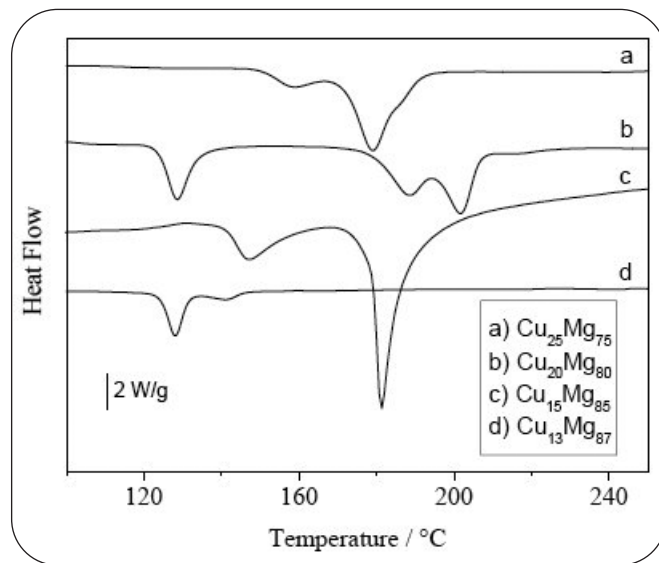


Fig. 2

Traccia DSC di nastri dopo tempra delle leghe binarie Mg-Cu. Velocità di scansione di 40 K/min.
DSC traces of Mg-Cu as quenched ribbons obtained by using a scanning rate of 40 K/min.

già stati ottenuti per leghe a base magnesio, uno studio approfondito del sistema ternario Mg-TM-RE e dei sistemi binari collegati può aiutare nella ricerca di nuove composizioni multicomponenti con migliorata tendenza alla amorfizzazione, che permettano di ottenere masselli amorfi di diametri maggiori e, quindi, che consentano un più ampio sfruttamento di queste leghe per applicazioni strutturali. In questo lavoro verranno quindi studiate sia leghe semplici (binarie e ternarie) di composizione $Mg_{87}Cu_{13}$, $Mg_{85}Cu_{15}$, $Mg_{80}Cu_{20}$, $Mg_{75}Cu_{25}$, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ sia leghe multicomponenti ($Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ e $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$) con lo scopo di ottenere sia dati sulla loro amorfizzabilità e stabilità delle fasi amorfe ottenute, sia dati di microdurezza, che possono dare indicazioni sul carico di rottura di questi materiali.

PROCEDURE SPERIMENTALI

Leghe di composizione $Mg_{87}Cu_{13}$, $Mg_{85}Cu_{15}$, $Mg_{80}Cu_{20}$, $Mg_{75}Cu_{25}$, $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ sono state preparate per fusione in forno ad induzione degli elementi puri. La preparazione delle leghe multicomponenti ($Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ and $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$) è, invece, avvenuta in due passaggi: fusione in forno ad arco della lega (Cu-Ni)-(Gd-Y)-Ag e sua successiva rifusione in forno ad induzione con l'aggiunta di Mg e Zn. La microstruttura delle leghe madri è stata studiata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e microanalisi EDS. A partire dalle leghe madri sono stati prodotti nastri per rapida solidificazione sotto

atmosfera protettiva di Ar utilizzando la tecnica del melt spinning e campioni in forma massiva (tipicamente conica) tramite colata in stampo di rame.

Per controllare la struttura sia delle leghe madri sia dei campioni dopo tempra si è ricorsi alla diffrazione di raggi X (XRD) e alla calorimetria differenziale a scansione (DSC) con cui è stata anche verificata la stabilità della fase amorfa.

La durezza Vickers è stata misurata usando uno strumento Micromet 2001 e utilizzando carichi di 500 gf. Per ottenere superfici di misura perfettamente piane, i campioni sono stati levigati con carte abrasive molto fini.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Leghe binarie

Per le composizioni binarie $Mg_{87}Cu_{13}$, $Mg_{85}Cu_{15}$, $Mg_{80}Cu_{20}$ e

	$T_{x1}(^{\circ}C)$	$T_{x2}(^{\circ}C)$	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_l(^{\circ}C)$	$\Delta H_x(kJ/mol)$
$Mg_{75}Cu_{25}$	150	169		492	550	4.1
$Mg_{80}Cu_{20}$	123	178	120	492	520	4.5
$Mg_{85}Cu_{15}$	140	171	128	490	540	5.6
$Mg_{87}Cu_{13}$	124	136		492	545	2.0

Tab. 1

Dati DSC determinati con velocità di scansione di 40 K/min su nastri amorfi e temperature di transizione vetrosa (T_g) determinati con velocità di scansione di 80 K/min.
DSC data of Mg-Cu amorphous ribbons obtained by using a scanning rate of 40 K/min. The glass transition temperatures was obtained by using a scanning rate of 80 K/min.

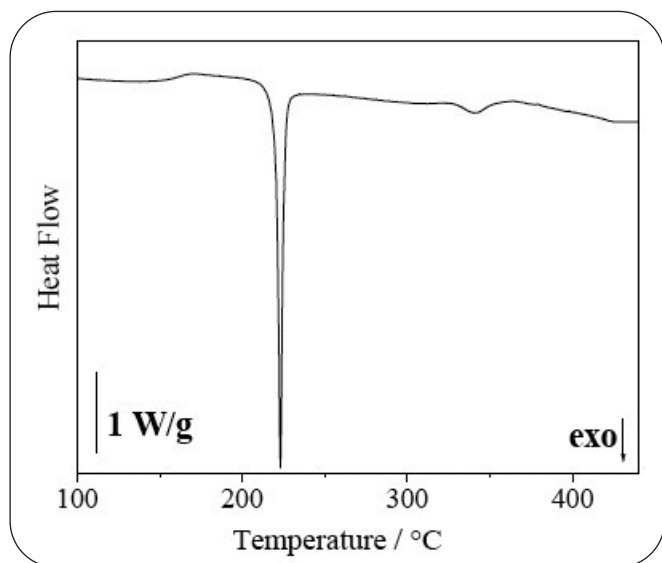


Fig. 3

Traccia DSC del nastro dopo tempra della lega $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$. Velocità di scansione di 40 K/min.
DSC trace of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ as quenched ribbon obtained by using a scanning rate of 40 K/min.

$Mg_{75}Cu_{25}$ sono stati preparati dei campioni in forma di nastro tramite rapida solidificazione e la loro struttura è stata controllata tramite diffrazione di raggi X (Fig. 1). Nastri completamente amorfi sono stati ottenuti per leghe con contenuto in Mg fino a un massimo del 85% at., mentre per la lega $Mg_{87}Cu_{13}$ è stata osservata la presenza di cristalli di Mg dispersi nella matrice amorfa, così come mostrato in Fig. 1 dove per le curve a, b, c si osserva solo l'alone allargato tipico di una fase amorfa, mentre per la curva c sono presenti picchi di diffrazione sovrapposti all'alone di amorfo.

La stabilità della fase amorfa al riscaldamento è stata studiata tramite DSC e le tracce calorimetriche sono riportate in Fig. 2. La sequenza di cristallizzazione dipende fortemente dalla composizione, per cui piccole variazioni di composizione portano a una variazione delle temperature di inizio dei picchi di cristallizzazione

e alla variazione del numero degli eventi di cristallizzazione. Per ogni lega si ottengono però, per riscaldamento ad alta temperatura, le stesse fasi cristalline stabili Mg e Mg_2Cu . La temperatura di transizione vetrosa è ben evidente per le leghe $Mg_{85}Cu_{15}$ e $Mg_{80}Cu_{20}$ quando si effettuino riscaldamenti a velocità di scansione superiori a 40 °C/min e sono stati rilevati valori pari a 128 °C ($Mg_{85}Cu_{15}$) e 120 °C ($Mg_{80}Cu_{20}$) per velocità di scansione di 80 °C/min. Per queste due leghe è quindi possibile determinare un intervallo di temperatura in cui sia presente un liquido in condizioni di sottoraffreddamento (ΔT_x). La presenza di questa separazione fra temperatura di transizione vetrosa e di cristallizzazione è uno dei parametri che aiutano ad identificare la tendenza di una lega a formare vetri e un ampio intervallo è in genere associato alla formazione di un liquido sottoraffreddato molto stabile e quindi a una composizione in grado di formare facilmente fasi vetrose. Per le leghe $Mg_{85}Cu_{15}$ e $Mg_{80}Cu_{20}$ il ΔT_x è pari a 20 °C e 15 °C rispettivamente. I dati calorimetrici relativi alle leghe binarie sono riportati in Tab. 1.

$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$

I nastri ottenuti per rapida solidificazione sono risultati completamente amorfi e la stabilità al riscaldamento è stata verificata tramite misure calorimetriche. Dalla traccia calorimetrica riportata in Fig. 3 è evidente la presenza della temperatura di transizione vetrosa a 155 °C (velocità di scansione di 40 °C/min) e di due segnali esotermici corrispondenti a due successive cristallizzazioni di cui il primo comincia a 220 °C. Si registra dunque per questa lega un elevato valore di ΔT_x pari a 65 °C. La fusione avviene in modo eutettico con inizio alla temperatura di 463 °C. I dati calorimetrici sono riportati in Tab. 2. La microstruttura della lega madre è stata studiata tramite SEM verificando la presenza di un eutettico ternario, come si può osservare dalla micrografia riportata in Fig. 4. Delle tre fasi presenti nell'eutettico è stata assegnata la fase Mg_2Cu partendo dallo spettro di diffrazione della lega, mentre l'assegnazione delle altre due fasi è complicata dalla assenza in letteratura di informazioni sulle fasi ternarie presenti nel sistema. Si è proceduto quindi ad effettuare una analisi tramite microanalisi EDS da cui è emersa la presenza di due fasi ternarie di composizione Mg 60%, Cu 23%, Y 17% e Mg 65%, Cu 20%, Y 15% da cui

si può pensare di proporre l'esistenza rispettivamente delle fasi ternarie Mg_3CuY e Mg_4CuY .

La misura della microdurezza effettuata su nastri completamente amorfi è pari a 2.94 GPa.

Leghe multicomponenti

Le leghe multicomponenti $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ e $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ sono state ottenute sia in forma di nastro tramite melt spinning sia in forma di cono per colata in stampo di rame. Dai coni sono state tagliate delle fette di diametro via via crescente e, di conseguenza, ottenute con velocità di raffreddamento dif-

	T_g	T_x	ΔT_x	T_m	T_l	T_{gr}	T_g/T_l	Y	Hv
$Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$	155	220	65	463	495	0.58	0.56	0.41	2.94
$Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$	175	248	73	416	580	0.65	0.53	0.40	3.53
$Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$	164	227	63	416	490	0.63	0.57	0.42	2.84

Tab. 2

Dati DSC determinati con velocità di scansione di 40 K/min su nastri amorfi e microdurezze Vickers determinate su campioni massivi.

DSC data of amorphous ribbons, obtained by using a scanning rate of 40 K/min and Vickers microhardness, measured on bulk amorphous samples, for multicomponent alloys.

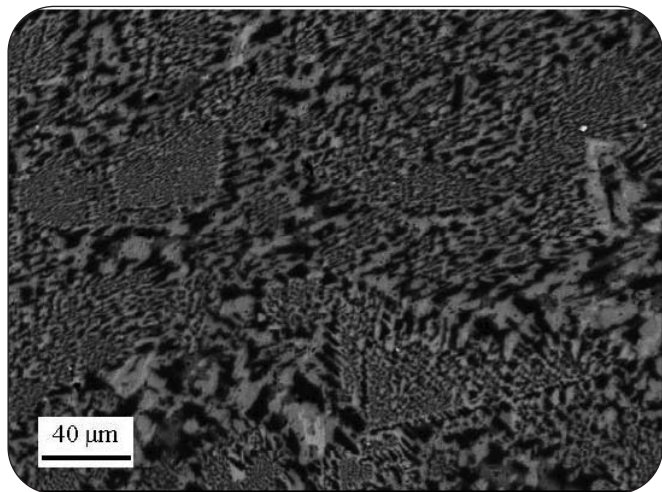


Fig. 4

Micrografia SEM della lega $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ ottenuta con elettroni retrodiffusi.
SEM backscattered electrons image of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ master alloy.

ferente. L'amorficità dei campioni è stata verificata tramite XRD. I nastri della lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ sono stati ottenuti amorfi come si può osservare dallo spettro di diffrazione riportato in Fig. 5 curva a, dove, oltre all'alone di amorfo, sono presenti dei deboli riflessi dovuti alla presenza di ossidi sulla superficie del nastro. Le sezioni del cono risultano invece parzialmente cristalline e la frazione cristallina cresce aumentando il diametro delle sezioni, così come si può osservare dalla riduzione dell'alone di amorfo (Fig. 5 curve c, d). Aumentando la sezione dei coni, infatti, diminuisce la velocità di tempra e, di conseguenza, la frazione di fase amorfa presente nel campione.

La lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ è stata ottenuta completamente amorfa sia in forma di nastro, sia in forma massiva fino al diametro di 4 mm, diametro massimo del cono prodotto (Fig. 5 curva b).

Tre picchi di cristallizzazione sono presenti nella traccia calorimetrica della lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$, sia per quanto riguarda il nastro (fig. 6 a), sia i campioni massivi (fig. 6 b). La temperatura di transizione vetrosa è evidente a una temperatura di 165 °C, dato rilevato a velocità di scansione pari a 40 °C/min.

Un unico picco di cristallizzazione è presente quando vengano esaminati i nastri completamente amorfi della composizione $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ (Fig. 5 c) con temperatura di inizio di 247°C (velocità di scansione di 40 K/min). L'andamento della cristallizzazione cambia, però, se vengono esaminati i campioni massivi in cui sono presenti frazioni crescenti di fasi cristalline (Fig. 6 curve d, e) e in particolare si osserva la presenza di una spalla alle basse temperature rispetto al picco principale e una riduzione complessiva del calore di trasformazione. La temperatura di transizione vetrosa è evidente solamente per il nastro amorfo a una temperatura di 180°C. La fusione inizia per tutte e due le leghe ad una temperatura di 416°C ma si hanno differenti temperature di liquidus: 490°C per la lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ e 590°C per la lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$. Tutti i dati calorime-

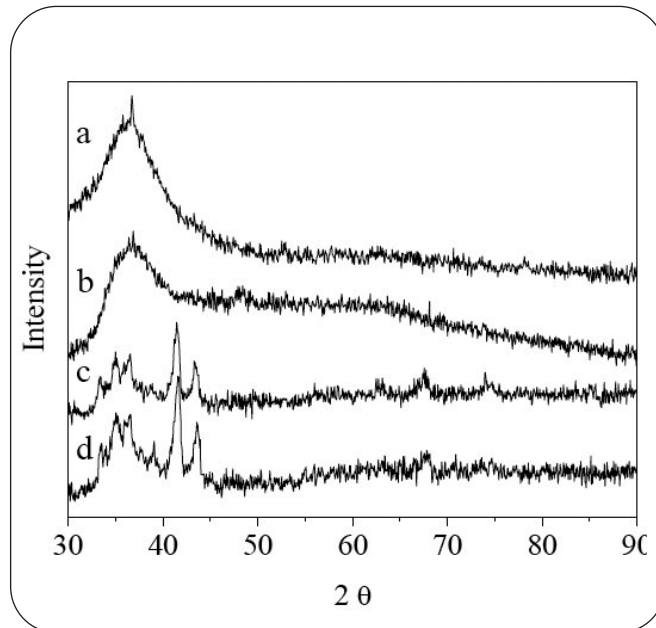


Fig. 5

Spettro XRD relativo a: a) nastri della lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$; b) sezione di 4 mm del cono della lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$; c) sezione di 2 mm del cono della lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$; d) sezione di 4 mm del cono della lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$.
XRD diffraction pattern of: a) $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ amorphous ribbons; b) $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ bulk sample of 4 mm diameter; c) $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ bulk sample of 2 mm diameter; d) $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ bulk sample of 4 mm diameter.

trici relativi alle leghe multicomponenti sono riportati in Tab. 2.

Per ottenere una stima del carico di rottura è stata sfruttata la relazione di Tabor ($\sigma_t = 1/3H_v$) che è risultata essere in buon accordo con i dati sperimentali per leghe di composizioni simili [9]. Le misure di microdurezza sono state effettuate sia sui campioni in forma di nastro, sia sui campioni massivi ed è stato ottenuto lo stesso valore (2.84 GPa) per la lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ per cui sono stati ottenuti campioni completamente amorfi in tutte e due le forme. La lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ è caratterizzata da valori diversi di durezza a seconda che si esaminino campioni completamente amorfi (nastri, 3.10 GPa) o campioni parzialmente cristallini (sezioni di cono, 3.53 GPa). Il carico di rottura che può essere stimato con la relazione di Tabor è dunque pari a 947 MPa per la lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$; per la lega $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ è pari a 1177 MPa se si esaminano campioni parzialmente cristallini, mentre può essere stimato pari a 1030 MPa per nastri amorfi. Il carico di rottura stimato per la lega ternaria $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, precedentemente riportata, è pari a 980 MPa, essendo la durezza pari a 2.94 GPa.

È possibile fare un confronto fra i carichi di rottura (σ_t) stimati per le leghe multicomponenti e i valori misurati tramite test di compressione su composizioni simili riportate in letteratura. In particolare è stato fatto un confronto con la lega amorfa massiva

$Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Ag_5Zn_5Y_5Gd_5$ che ha un carico di rottura pari a 928 MPa [8], valore simile alle nostre leghe ottenute completamente amorfe. Il valore di σ_f ottenuto per la lega massiva parzialmente cristallina ($Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$, 1177 MPa) è stato confrontato con la lega amorfa massiva $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Ag_5Zn_5Y_{10}$ a cui è stato aggiunto un 20% di particelle di TiB_2 disperse nella matrice amorfa [9], riscontrando un valore simile (1212 MPa). Questi risultati sembrano indicare da un lato che la relazione di Tabor può essere sfruttata per ottenere delle stime adeguate del carico di rottura per questo tipo di leghe, dall'altro che la presenza di cristalli dispersi all'interno della matrice amorfa può portare a un aumento della durezza della lega e, di pari passo, a un aumento del carico di rottura del materiale e, quindi, può essere una indicazione che la produzione di materiali massivi parzialmente cristallini porta a un miglioramento complessivo delle proprietà meccaniche delle leghe a base Mg.

Tendenza alla amorfizzazione

Il metodo più semplice per capire con quale facilità si possa ottenere una lega allo stato amorfo è di colarla in lingotti di diametro via via maggiore e di trovare il diametro massimo in cui si riesce ad ottenere il materiale allo stato completamente vetroso. Questo metodo richiede però un certo numero di colate e spesso si cercano dei metodi alternativi per valutare la tendenza a formare vetri (GFA) di una lega. Ad esempio è possibile prendere in considerazione differenti parametri quali la presenza della temperatura di transizione vetrosa (T_g) ben separata dall'inizio della cristallizzazione e, quindi, di un intervallo in cui esista un liquido in condizioni di sottoraffreddamento ($\Delta T_x = T_x - T_g$). In genere questo indica la presenza di un amorfo molto stabile e un ampio ΔT_x dovrebbe indicare una elevata tendenza alla amorfizzazione. Un altro parametro importante è la temperatura di inizio fusione della lega e la temperatura di liquidus che possono essere sfruttate per calcolare i parametri $T_{gr} = T_g/T_m$ e T_g/T_l ; valori di questi parametri intorno a 0.6 caratterizzano una lega come buona formatrice di vetri, indicano infatti una relativa vicinanza fra la temperatura in cui la lega si trova allo stato liquido e la temperatura in cui il liquido solidifica in una fase vetrosa e quindi indicano la necessità di condizioni di sottoraffreddamento poco spinte per ottenere la solidificazione di un vetro. Anche γ [$\gamma = T_x/(T_g + T_l)$] [10] è stato proposto come parametro utile per avere indicazioni sulla tendenza a formare vetri di una lega ed anche in questo caso valori tanto più elevati indicano maggiore GFA, cioè maggiore stabilità del liquido sottoraffreddato e, quindi, minore tendenza del liquido stesso a cristallizzare. In genere quindi si tende a sfruttare le misure calorimetriche di stabilità della fase amorfa per avere informazioni sulla tendenza a formare vetri della lega e quindi sulla dimensione massima dei vetri che potranno essere prodotti.

Lo studio delle leghe binarie, ternarie e multicomponenti ha fornito una serie di dati calorimetrici, che sono stati sfruttati per avere informazioni sulla GFA di queste leghe. Fra le leghe binarie solo due composizioni mostrano la presenza di una temperatura di transizione vetrosa, evidenziata solo utilizzando velocità di scansione elevate (superiori a 40 °C/min). Anche il valore di ΔT_x non è molto elevato (20°C e 15°C per $Mg_{85}Cu_{15}$ e $Mg_{80}Cu_{20}$ rispettivamente). Nel gruppo delle leghe binarie quindi le

composizioni più facilmente amorfizzabili stanno nell'intorno della composizione eutettica ($Mg_{85}Cu_{15}$) fra Mg e Mg₂Cu. L'amorficità aumenta in genere quando si aggiungono più elementi in lega. L'aggiunta di Y al sistema Cu-Mg porta a un aumento della GFA e la lega $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ mostra un ΔT_x pari a 65°C. La T_g è ben separata dall'inizio della cristallizzazione, quindi il liquido sottoraffreddato è molto stabile e mostra poca tendenza alla cristallizzazione. Questa lega è stata ottenuta in forma massiva raggiungendo spessori di 4 mm [2]. Se si aggiungono altri elementi in lega (Zn, Gd, Ag, Ni) si osserva la presenza di T_g e di un ampio ΔT_x (63°C e 73°C rispettivamente per $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ e $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$), che è simile a quello osservato per la lega ternaria. Prendendo in considerazione solo questo parametro, quindi, non sembrerebbero registrarsi aumenti di GFA per le leghe multicomponenti. Vengono quindi esaminati altri parametri, quali T_{gr} , T_g/T_l e γ . Per quanto riguarda la T_{gr} si riscontra un valore di 0.58 per la lega ternaria, valore piuttosto elevato, mentre per le leghe multicomponenti il valore è maggiore di

0.6 (Tab. 2), valore che indica una buona GFA e che rende conto del fatto che in genere l'incremento del numero degli elementi in lega, per il principio di confusione, aumenta la GFA del materiale. Dall'esame di T_g/T_l e γ si osserva che i valori ottenuti per la lega ternaria e per le leghe multicomponenti non si discostano molto fra di loro, ma in genere i valori relativi alla composizione $Mg_{51}Ni_{11}Cu_{13}Zn_4Y_5Ag_7Gd_9$ sono più bassi degli altri. In effetti questa lega è stata ottenuta completamente amorfa solo in forma di nastro, mentre la lega $Mg_{60}Ni_9Cu_9Zn_5Y_6Ag_5Gd_6$ è stata ottenuta vetrosa in forma massiva fino a un diametro di 4 mm.

Dall'esame di questi parametri sembra emergere l'ipotesi che essi siano utili per discriminare fra leghe che formano facilmente vetri e altre che li formano con difficoltà, ma che non siano sufficienti per distinguere, fra composizioni con elevata GFA, quali formino i masselli completamente vetrosi di maggior diametro.

CONCLUSIONI

Sono state esaminate differenti leghe binarie e multicomponenti a partire dal sistema Mg-Cu e ne sono stati studiati il comportamento calorimetrico e i parametri che ne caratterizzano la tendenza alla amorfizzazione. All'interno delle leghe binarie è stato individuato un intervallo in cui si ha una buona tendenza a formare fasi vetrose, che corrisponde all'intorno della composizione eutettica fra le fasi Mg e Mg₂Cu, cioè $Mg_{85}Cu_{15}$.

A partire dall'esame dei parametri che descrivono la tendenza alla amorfizzazione si è ipotizzato che essi siano utili per discriminare fra composizioni che formano facilmente fasi vetrose e altre composizioni che le formano con difficoltà, ma che non siano sufficienti per distinguere fra leghe che hanno una elevata tendenza alla amorfizzazione.

RINGRAZIAMENTI

Lavoro svolto con fondi ottenuti a seguito del Bando Regionale Ricerca Scientifica Applicata 2004, progetto D23, Regione Piemonte; MCRTN-CT-2003-504692 e MIUR-PRIN 2005-097983-002

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.Ma, Q.Zheng, J.Xu, Y.Li, E.Ma, J. Mater. Res., 20 (2005) 2252
- [2] A.Inoue, T.Nakamura, N.Nishiyama, T.Masumoto, Mat. Trans. JIM, 33 (1992) 937
- [3] W.Y.Liu, H.F.Zhang, Z.Q.Hu, H.Wang, J. Alloys Comp. 397 (2005) 202
- [4] H.Men, W.T.Kim, D.H.Kim, J. Non-Crys. Sol. 337 (2004) 29
- [5] N.H.Pryds, Mater. Sci. Eng. A, 375-377 (2004) 186
- [6] M.Baricco, A.Castellero, M.Di Chio, Zs.Kovacs, P.Rizzi, M.Satta, A.Ziggiotti, J. Alloy Compd. 434-435 (2007) 183
- [7] H.Ma, E.Ma, J.Xu, J.Mater. Res. 18 (2003) 2288
- [8] E.S.Park, D.H.Kim, J Mater. Res. 20 (2005) 1465
- [9] Y.Xu, H.Ma, J.Xu, E.Ma, Acta. Mater. 53 (2005) 1857
- [10] Z.P.Lu, C.T.Liu, Acta Mater. 50 (2002) 3501

ABSTRACT

SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES OF MG-BASED AMORPHOUS ALLOYS

Keywords: Mg-based amorphous alloys, glass transition temperature, microhardness, solidification, physical metallurgy, production and properties

Metallic materials can be obtained in an amorphous structure if during solidification the nucleation of crystalline phases is avoided. In recent years, compositions were found characterised by a high glass forming ability (GFA) with critical cooling rates below 100 K/s that allow the production of ingots of a few millimetres in thickness. When a glassy structure is obtained, properties different from the correspondent crystalline materials are observed, due to the disordered structure of the amorphous phase. In particular, bulk metallic glasses (BMG) show peculiar mechanical properties, such as high hardness giving good wear resistance, low modulus of elasticity and high yield strength often combined with excellent corrosion resistance. The combination of large thickness (i.e. of high GFA) and good mechanical properties are essential for possible applications of BMG as structural materials.

Among a large number of amorphous alloys, Mg-based alloys are interesting because of their high specific strength and low weight. Ternary systems with general composition Mg-TM-RE (with TM = transition metals such as Cu, Ni; RE = Y and rare earth elements such as Gd, Nd) show wide composition ranges in which amorphous bulk materials can be obtained by copper mould casting. Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ alloy exhibit high GFA and can be obtained as amorphous phase with a diameter up to 4 mm.

Aim of this work is to produce and characterise amorphous alloys in the frame of the Mg-Cu-Y system starting from simple binary and ternary alloys (Mg₈₇Cu₁₃, Mg₈₅Cu₁₅, Mg₈₀Cu₂₀, Mg₇₅Cu₂₅, Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀), in order to

compare the glass forming tendency of different compositions. The binary alloys were rapidly solidified by melt spinning and the structure of the obtained ribbons were studied by XRD (Fig. 1). The Mg₈₇Cu₁₃ alloy lies at the limit of the glass forming range of the Mg-Cu system and only partially amorphous ribbons were obtained for this composition. DSC analysis of various ribbons is shown in Fig. 2. In the DSC trace (Fig. 2 c) relative to the eutectic composition (Mg₈₅Cu₁₅) a glass transition temperature is evident by using an heating rate of 80 K/min (T_g = 128°C), well separated from the onset of the crystallisation event (T_x) that starts at 148°C. In the temperature range from T_g to T_x (ΔT_x) an undercooled liquid is stable, and this is an evidence of the relatively high glass forming ability (GFA) of this eutectic composition. The calorimetric data of the binary alloys are reported in Tab. 1.

A larger ΔT_x range is obtained for the alloy with ternary composition (Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀) that shows a T_g at 155°C and T_x at 220°C when amorphous ribbons are analysed by DSC (Fig. 3). The Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ is a ternary eutectic composition as confirmed by its microstructure, reported in Fig 4.

Moreover, two multicomponent compositions were studied (Mg₅₁Ni₁₁Cu₁₃Zn₄Y₅Ag₇Gd₉ e Mg₆₀Ni₉Cu₉Zn₅Y₆Ag₅Gd₆) in order to verify the improvement of the glass forming ability and of the stability of the amorphous phase by increasing the number of elements in the alloy.

The microhardness was measured on amorphous ternary and multicomponent alloys; 2.94 GPa was obtained for Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ alloy and similar values were obtained for the multicomponent alloys (3.10 GPa for Mg₅₁Ni₁₁Cu₁₃Zn₄Y₅Ag₇Gd₉ and 2.84 GPa for Mg₆₀Ni₉Cu₉Zn₅Y₆Ag₅Gd₆). An estimation of ultimate fracture strength (σ_f) was derived from Vickers microhardness measurements (σ_f = 1/3 Hv) and higher values (σ_f = 1177 MPa) were observed for partially crystalline Mg₅₁Ni₁₁Cu₁₃Zn₄Y₅Ag₇Gd₉ with respect to Mg₆₀Ni₉Cu₉Zn₅Y₆Ag₅Gd₆ (σ_f = 947 MPa).