

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 250 811 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87107060.3

51 Int. Cl.4: C22C 1/00 , C22F 1/00

22 Anmeldetag: 15.05.87

30 Priorität: 29.05.86 CH 2177/86

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/01

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **CENDRES ET METAUX S.A.**
122, route de Boujean
CH-2501 Bienne(CH)

72 Erfinder: **Von Allmen, Martin**
Grabenstrasse 17
CH-3052 Zollikofen(CH)
Erfinder: **Blatter, Andreas**
Bernstr. 110
CH-3073 Ostermundigen(CH)

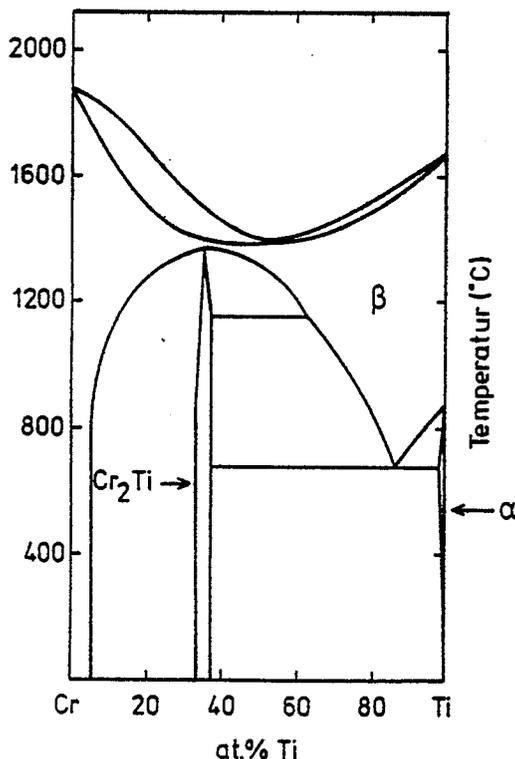
74 Vertreter: **Keller, René, Dr. et al**
Patentanwälte Hartmut Keller, Dr. René
Keller Postfach 12
CH-3000 Bern 7(CH)

54 Verfahren zur Herstellung eines wenigstens teilweise amorphen Legierungsstücks.

57 Eine z.B. aus Chrom und Titan im Atom-Verhältnis 40:60 bestehende Legierung wird in eine metastabile Kristallmodifikation versetzt, indem die Legierung z.B. im Lichtbogen erhitzt und in Wasser abgeschreckt wird. Die metastabile Kristallmodifikation wird unterhalb der Glasatemperatur so lange getempert, z.B. bei 600°C während 48 Stunden, bis sie vollständig verglast ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht die Herstellung grosser, amorpher, harter und porenfreier Legierungsstücke mit Dicken im cm-Bereich.

Fig.1



EP 0 250 811 A2

Verfahren zur Herstellung eines wenigstens teilweise amorphen Legierungsstücks

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wenigstens teilweise amorphen Legierungsstücks.

Amorphe (nichtkristalline, verglaste oder glasartige) Legierungsstücke werden nach dem gegenwärtigen Stand der Technik (z.B. Basler Zeitung 4. Dez. 1985, S. 46) durch ausserordentlich rasches Abschrecken einer geeigneten, metallischen Schmelze erzeugt. Damit beim Abschrecken nicht Kristallisation, sondern Verglasung erfolgt, sind Abkühlraten in der Grössenordnung von 1000°C/ms erforderlich. Um derart hohe Abkühlraten zu erreichen, wird die Schmelze üblicherweise durch Düsen auf eine rasch rotierende Kühlwalze gespritzt. Dieses Verfahren ist bekannt unter dem Namen "melt spinning". Die Produkte dieses und ähnlicher bekannter Verfahren sind Folien oder Bänder mit einer Dicke von einigen 10 Mikrometern. Wegen des grundsätzlich inversen Zusammenhangs zwischen Dicke und Abkühlrate lässt sich erstere bei den Schmelzabschreckverfahren nicht oder zumindest nicht wesentlich vergrössern.

Als Alternativverfahren zur Herstellung amorpher Legierungsdrähte in mm-Stärke ist vorgeschlagen worden (L. Schultz in "Amorphous Metals and Nonequilibrium Processing", ed. by M. von Allmen, Editions de Physique, Les Ulis 1984), sehr dünne Folien aus reinem kristallinem Nickel (Ni) und aus reinem kristallinem Zirkon (Zr) abwechselnd als Laminat aufeinanderzuschichten, spiralförmig zu wickeln, dann wie bei der üblichen Drahtherstellung durch ein Ziehwerkzeug zu ziehen und anschliessend bei niedriger Temperatur zu tempern. Beim Kaltziehen und Tempern durchmischen sich die Elemente Ni und Zr, wobei Verglasung durch eine Festkörperreaktion eintritt. Das Verfahren ist jedoch kompliziert und nur für Mischungen unterschiedlich rasch diffundierender Elemente mit stark negativer Mischwärme anwendbar. Die durch Diffusion entstehende amorphe Legierung ist meist porös und daher mechanisch schwach. Dies gilt mindestens teilweise auch für ein verwandtes Verfahren, bei dem eine Mischung elementarer kristalliner Pulver durch intensives Mahlen und Kaltverformen in einer Kugelmühle zur Durchmischung und Verglasung gebracht wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, anzugeben, wie man in einfacher Weise grosse sowie harte und porenfreie Legierungsstücke erzeugen kann.

Die erfindungsgemässe Lösung dieser Aufgabe ist Gegenstand des Patentanspruchs 1. Bevorzugte Ausführungsarten sind in den Ansprüchen 2 bis 10 umschrieben.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass geeignete Legierungen in eine metastabile Kristallmodifikation versetzt und durch Tempern spontan (ohne irgendwelche zusätzliche Massnahmen) und ohne makroskopische Diffusion (d.h. Diffusion über viele Atomdurchmesser) verglast werden können. Unter einer metastabilen Kristallmodifikation versteht man eine zwar unter geeigneten Bedingungen beliebig langlebige, aber nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Kristallstruktur.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht die Herstellung durchgehend (vollständig) amorpher Legierungsstücke mit Dicken im cm Bereich. Es lassen sich so Werkstücke in praktisch verwertbaren Dimensionen, anstatt wie bisher nur dünne Folien, erzeugen. Der Grund liegt darin, dass die Verglasung nicht durch das nur bei dünnen Schichten mögliche rasche Schmelzabschrecken, sondern durch (langes) Tempern als Festkörperreaktion erreicht wird. Da das erfindungsgemässe Verfahren auf dem Tempern einer homogenen metastabilen Kristallmodifikation anstatt eines inhomogenen Laminates beruht, erfolgt das Verglasen ohne makroskopische Diffusion, so dass das entstehende amorphe Produkt porenfrei ist.

Um durch blosses Tempern eine Verglasung zu erreichen, muss die Legierung bzw. der zu verglasende Teil der Legierung gemäss der Erfindung zunächst in den speziellen Zustand einer metastabilen Kristallmodifikation gebracht werden. Diese kann aus einem bei hohen Temperaturen stabilen Misch- oder Verbindungskristall bestehen, welcher bei niedrigen Temperaturen unterkühlt und somit metastabil ist. Die Herstellung der metastabilen Kristallmodifikation kann durch einen Abschreckvorgang erfolgen, wobei die dafür erforderlichen Abkühlraten jedoch typischerweise viele Grössenordnungen kleiner sind, als diejenigen, die beim bekannten Verglasen durch Schmelzabschrecken erforderlich sind.

Als Ausgangsprodukt kann für das erfindungsgemässe Verfahren eine durch konventionelle metallurgische Techniken, z.B. durch Zusammenschmelzen oder Giessen hergestellte, homogene Legierung verwendet werden. Beispielsweise kann eine binäre Legierung verwendet werden, wobei die Zusammensetzung so zu wählen ist, dass im binären Legierungssystem eine metastabile kristalline Lösung oder Verbindung der gewählten Zusammensetzung existiert, welche bei Temperaturen unterhalb der Glasstemperatur eine höhere Freie Energie aufweist als die Glasphase, sich aber trotzdem bei Raumtemperatur darstellen lässt. Dafür in Frage kommen Systeme mit stabilen

Hochtemperatur-oder Hochdruck-Lösungen oder -verbindungen, (wovon es Dutzende bis Hunderte gibt), sowie Systeme mit Lösungen oder Verbindungen, die bei allen Temperaturen metastabil sind, sich jedoch durch Schmelzabschrecken herstellen lassen. Besonders günstig sind Lösungskristalle mit hoher Gitterverspannung (Spannungsenergie), wie sie bei Kombinationen von Elementen mit merklich unterschiedlichen Atomradien auftreten. Unterkühlte Hochtemperaturphasen lassen sich durch Aufheizen über eine charakteristische Uebergangstemperatur und anschliessendes Abschrecken, etwa in Wasser, herstellen. Andere Möglichkeiten der Herstellung metastabiler Kristallmodifikationen liegen in der Anwendung hohen Druckes oder chemischer Abscheideverfahren.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele des erfindungsgemässen Verfahrens anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 das Phasendiagramm des Systems Cr-Ti (Chrom-Titan), worin Cr_2Ti und Alpha bei Raumtemperatur stabile Phasen, und Beta ein (bei niedriger Temperatur metastabiler) Hochtemperatur-Lösungskristall ist,

Fig. 2 die Freie Enthalpie (auch Gibbs'sche Freie Energie genannt) als Funktion der Zusammensetzung im System Cr-Ti bei 600 und 800°C, worin a die amorphe und c_e die Gleichgewichtskonfiguration bezeichnen, und senkrechte Pfeile mögliche Umwandlungen andeuten.

Ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung amorpher Cr-Ti Legierungsstücke umfasst drei Schritte: In einem ersten Schritt werden chemisch reine Cr und Ti Pulver im Atom-Verhältnis 40:60 abgewogen und zusammengeschmolzen. Die Kristallstruktur der entstehenden Legierung entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht ($Cr_2Ti + \text{Alpha}$, vgl. Fig. 1). Als nächstes werden einige mm grosse Stücke der Legierung im Lichtbogen oder durch einen Laserstrahl unter Schutzgas für einige Sekunden auf 1200°C erhitzt und dann in Wasser abgeschreckt. Dabei bildet sich ein bei Raumtemperatur metastabiler Hochtemperatur-Lösungskristall ($\text{Beta-Cr}_{40}\text{Ti}_{60}$). Im letzten Schritt werden die Stücke bei 600°C (unterhalb der Glasstemperatur von ca. 650°C) im Vakuum während etwa 48 Stunden getempert, wobei sie spontan und vollständig verglasen. Die Verglasung äussert sich u.a. durch ein Ansteigen des elektrischen Widerstandes, der Elastizität sowie der Härte, (letztere von ca. 6 auf ca. 10 GPa Meyer-Ritzhärte). Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass eine mechanische Bearbeitung des Werkstücks nicht im harten Glaszustand, sondern bereits im wesentlich weicheren Beta-Zustand erfolgen kann.

Die metastabile Kristallmodifikation kann auch direkt aus einer Legierungsschmelze hergestellt werden, indem z. B. eine Schmelze aus Cr-Ti im Atom-Verhältnis 40:60 langsam mit einer Abkühlrate von 10°C/s auf 1200°C abgekühlt und dann rasch mit einer Abkühlrate von einigen 100°C/s auf 600°C abgeschreckt wird, worauf die Temperung bei der Endtemperatur des Abschreckvorgangs von 600°C erfolgt.

Um die vorteilhaften Eigenschaften sowohl der amorphen wie der kristallinen Beschaffenheit für bestimmte Anwendungen zu kombinieren, können auch Stücke aus nur teilweise amorphem und teilweise kristallinem Material hergestellt werden. Stücke, die im Innern kristallin sind und eine amorphe Oberflächenschicht haben, lassen sich dadurch herstellen, dass man nur die Oberflächenschicht eines Legierungsstücks in die metastabile Kristallmodifikation versetzt und das ganze Stück dann tempert. Das Verfahren kann dabei gleich wie oben erläutert, jedoch mit langsamerem Abschrecken (ggf. ohne Wasser) durchgeführt werden. Von dem auf 1200°C erhitzten Legierungsstück kühlt dann nur eine Oberflächenschicht rasch genug ab, dass die metastabile Beta-Modifikation bestehen bleibt, während sich im Innern des Werkstückes die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Kristallstruktur ($Cr_2Ti + \text{Alpha-Ti}$) bildet. Beim anschliessenden Tempern wird demzufolge nur die Oberflächenschicht verglast und das Innere bleibt kristallin.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann im Cr-Ti System auch mit anderer Zusammensetzung als 40:60 durchgeführt werden. Beispielsweise kann eine Zusammensetzung von Cr und Ti im Atomverhältnis 30:70 gewählt werden. Der Verglasungsvorgang ist dabei zwar langsamer (längeres Tempern erforderlich), dafür aber reversibel, indem sich durch Erhitzen der durch das beschriebene Verfahren erhaltenen amorphen Cr-Ti-Legierung auf eine über der Glasstemperatur liegende Temperatur von z.B. 800°C (und ggf. tempern bei dieser höheren Temperatur) wieder der metastabile Beta-Kristall erzeugen lässt. Zur Veranschaulichung zeigt Figur 2 die Freie Energie der beteiligten Phasen als Funktion der Zusammensetzung bei 600 und 800°C, wobei Pfeile verschiedene mögliche Umwandlungen symbolisieren.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auch mit anderen Legierungen als Cr-Ti durchgeführt werden. Diese können binär, ternär oder auch komplexer sein. Beispiele von binären und ternären Systemen, die sich für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sind Kobalt-Niob, Kupfer-Titan, Eisen-Titan, Mangan-Titan, Iob-Nickel sowie Eisen-

Chrom-Titan. Allgemein werden vorzugsweise Legierungen verwendet, die mindestens eines der Elemente Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Pt oder Au enthalten.

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines wenigstens teilweise amorphen Legierungsstücks, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil einer Legierung zunächst in eine metastabile Kristallmodifikation versetzt, und diese anschliessend so getempert wird, dass sie verglast.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metastabile Modifikation aus einem nur bei hohen Temperaturen stabilen Misch- oder Verbindungskristall besteht.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung mindestens zwei Elemente mit merklich unterschiedlichen Atomradien enthält.

20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung mindestens eines der Elemente Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Pt, Au enthält.

25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4; dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungszusammensetzung so gewählt wird, dass die durch das Verglasen erhaltene amorphe Legierung bzw. der amorphe Legierungsteil durch Erhitzen über die Glastemperatur wieder in die metastabile Kristallmodifikation zurückversetzbar ist.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die metastabile Kristallmodifikation bei einer unter der Glastemperatur liegenden Temperatur getempert wird.

35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei der die metastabile Kristallmodifikation getempert wird, um eine Toleranz von vorzugsweise mindestens einigen °C unter der Glastemperatur liegt.

40

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung bzw. der Teil der Legierung durch Erhitzen und anschliessendes Abschrecken in die metastabile Kristallmodifikation versetzt wird.

45

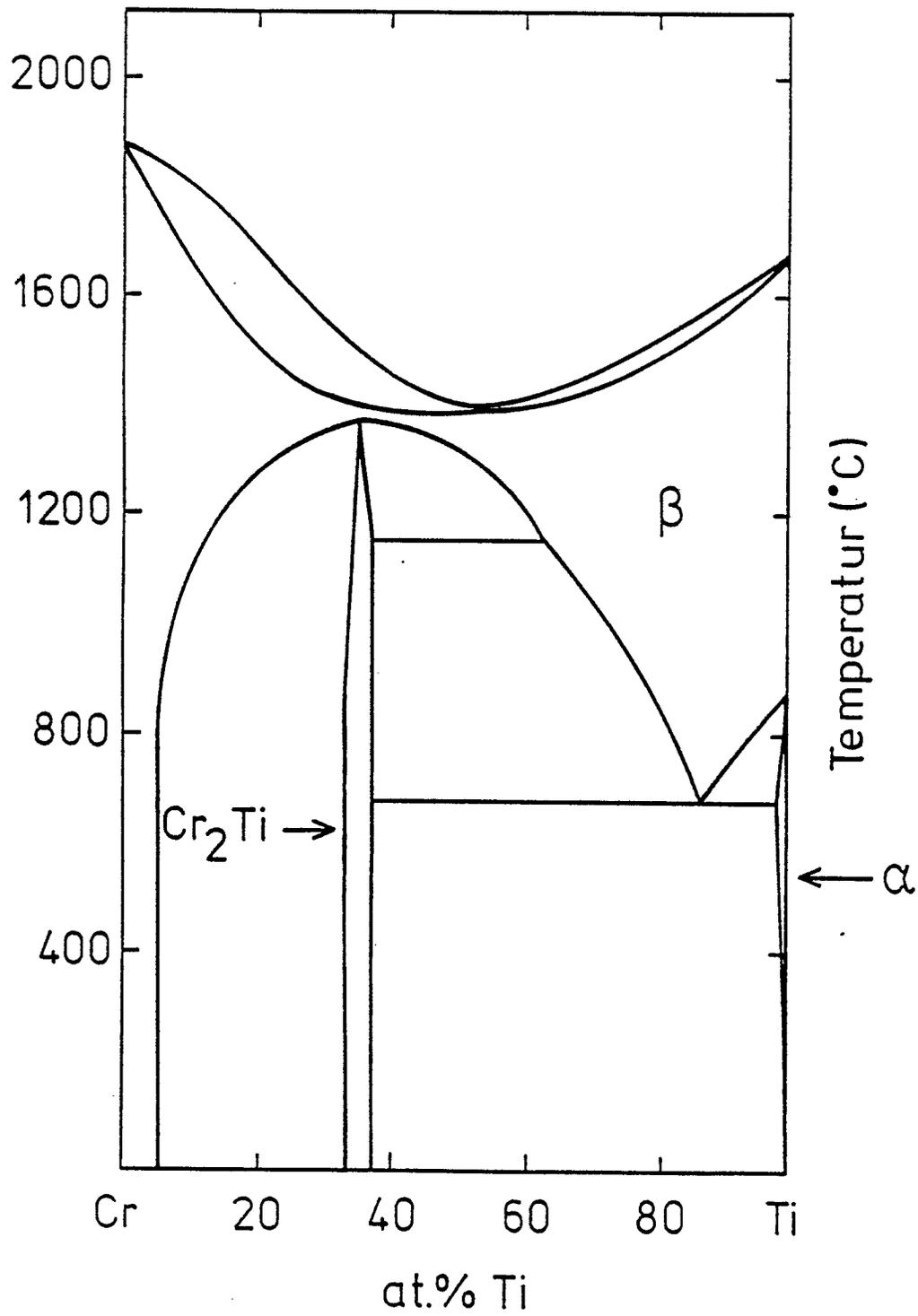
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Erhitzen der Legierung in einem Lichtbogen oder einem Laserstrahl, vorzugsweise unter Schutzgas, erfolgt.

50

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Abschrecken der Legierung mittels einer Flüssigkeit, z.B. Wasser, erfolgt.

55

Fig.1



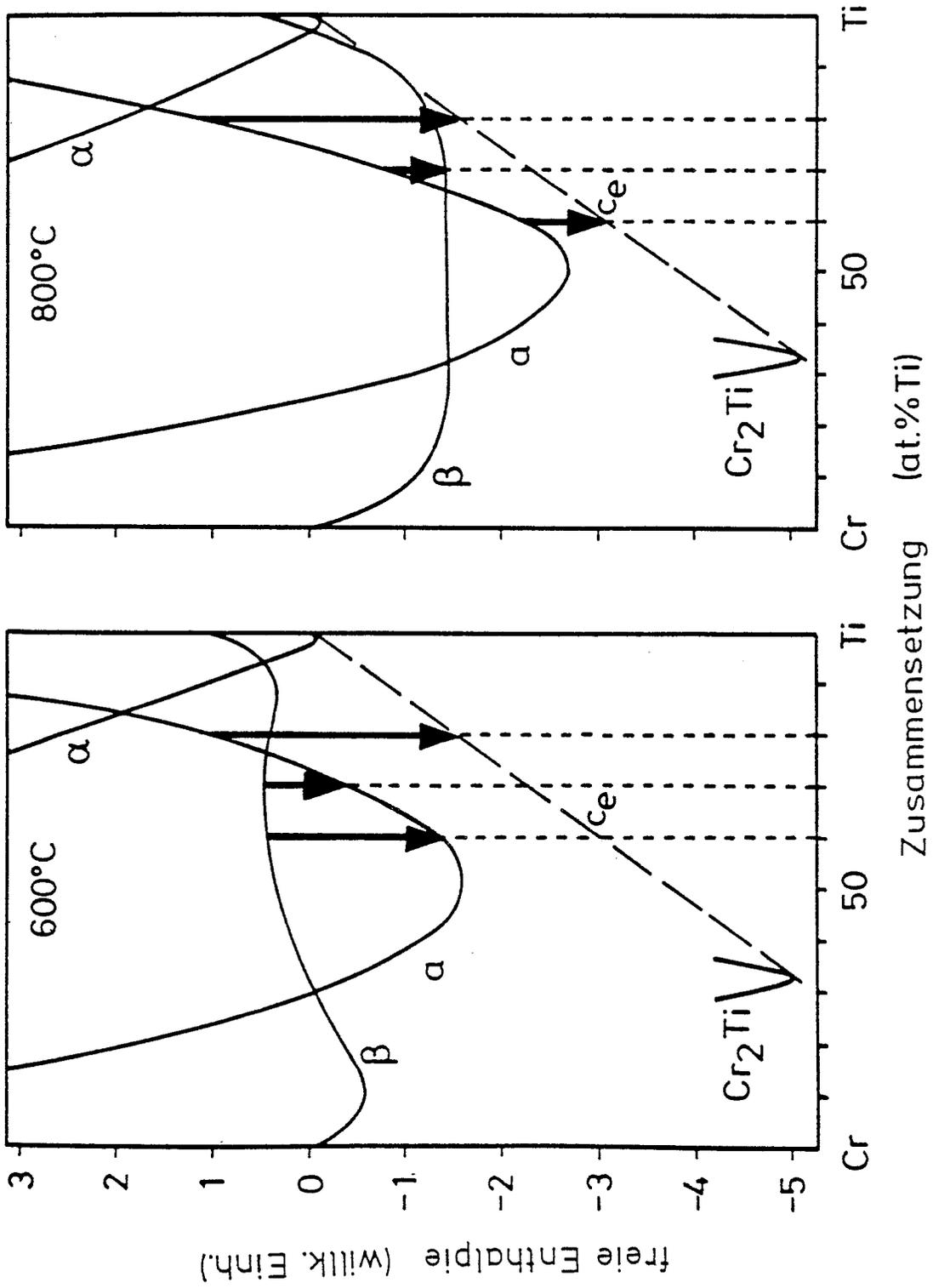


Fig.2