



⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 317 738
A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑤ Int. Cl.4: **B22D 11/00**

②② Anmeldetag: 30.09.88

71 Anmelder: Hoesch Stahl Aktiengesellschaft
Rheinische Strasse 173
D-4600 Dortmund 1(DE)

72 Erfinder: **Schroeder, Hans-Werner, Dr.**
Krähenbruch 7
D-4600 Dortmund 50(DE)
Erfinder: **Tenhaven, Ulrich, Dr. Ing.**
Kleiner Floraweg 22
D-4600 Dortmund 50(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung dünner metallischer Fasern.

(57) Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Erzeugen sehr genauer, im Querschnitt kreisrunder, langer, metallischer Fasern von amorpher oder metastabiler oder kristalliner Struktur beschrieben, die durch Abschrecken der flüssigen metallischen Fasern in Wasser erzeugt werden. Das Abschrecken erfolgt in einer laminaren Strömung in einem geradlinigen ruhenden Kanal, wobei dem Wasser Widerstandsverminderer zugesetzt werden.

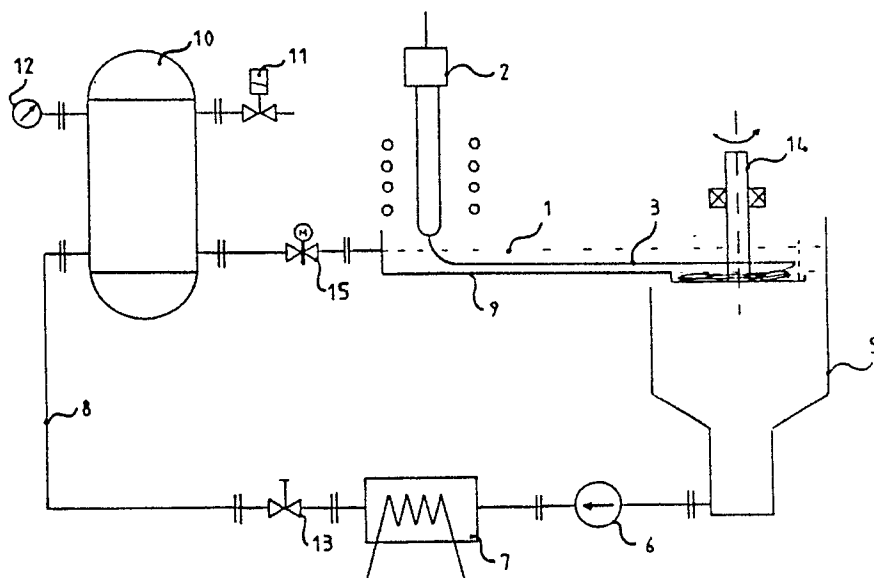


FIG. 1

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung dünner metallischer Fasern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung dünner metallischer Fasern mit kreisförmigem Querschnitt, bei dem ein endloser Strang metallischer Schmelze durch eine Spinn Düse extrudiert und durch Abkühlung in einem wässerigen Kühlmittel zu einer Endlosfaser verfestigt und abgeschreckt wird. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, wobei die Vorrichtung einen mit Schmelze eines metallischen Werkstoffes gefüllten Tiegel und eine Kühleinrichtung aufweist, in der ein Strang schmelzflüssigen Materials abgeschreckt und zu einer metallischen Endlosfaser verfestigt wird.

Aus der US-PS 38 45 805 und der EP-PS 00 76 618 sind Verfahren bekannt, bei denen Metallfasern durch Einspritzen eines Schmelzstrahles in ein mitfließendes flüssiges Kühlmedium erzeugt werden.

Bei näherer Betrachtung dieser Verfahren wird die Schwierigkeit offenbar, den Erstarrungsprozeß so zu steuern, daß eine Faser mit gleichmäßig kreisförmigem Querschnitt entsteht. Es bilden sich in der Regel keine kontinuierlichen Faser mit gleichmäßigem, kreisförmigem Querschnitt, sondern Fasern mit wellenförmiger Struktur, Fasern mit asymmetrischen Knoten, mit gezackter Struktur, Faser mit Kinken, mit Korkenziehergestalt, mit eingeformten, kugelförmigen Verdickungen oder gar nur kurze Faserstücke. Zudem sind diese Verfahren nur für Metalle bzw. Metallegierungen geeignet, die Oxid- und Nitridfilme bilden. Die Ungleichmäßigkeiten an der Faser entstehen durch die laufend wechselnden Abkühlbedingungen des zumindest im Eintauchpunkt turbulent fließenden Kühlmittels.

In der EP-PS 00 39 169 wird diese Schwierigkeit dadurch überwunden, indem man die geschmolzene Legierung durch eine Spinn Düse in einen eine Kühlflüssigkeit enthaltenden rotierenden Körper austreten läßt, wobei sich beim Abkühlen eine Endlosfaser bildet, die auf der Innenwand des rotierenden Körpers mittels der Zentrifugalkraft des rotierenden Körpers kontinuierlich aufgewickelt wird. Bei diesem Verfahren ruht die Kühlflüssigkeit weitgehend in bezug auf die Wanderungen des rotierenden Körpers, so daß die gewünschte gleichmäßige Abkühlung der Faser erreicht wird und nicht durch Turbulenzen gestört wird.

Das Verfahren ist leider für eine Massenerstellung von Fasern wenig geeignet. Das Verfahren muß in der Regel zum Entleeren der Trommel unterbrochen werden, wenn diese mit Fasern gefüllt ist. Es ist zu schwierig, während der Drehung

der Trommel die Fasern aus der Trommel abzuführen. Es läßt sich nicht vermeiden, daß gelegentlich die Faser reißt. Ohne einen Stillstand der Trommel ist es dann unmöglich, den Anfang der Faser zu ergreifen und abzuführen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu beschreiben, mit denen in einem einfachen und betriebssicheren Produktionsverfahren große Mengen an metallischen Fasern hergestellt werden können, die im Querschnitt eine sehr genaue kreisrunde Form und über der Länge einen gleichmäßigen Durchmesser haben und die in Folge der hohen gleichmäßigen Abkühlung je nach Werkstoffauswahl eine amorphe oder metastabile, feinkristalline Struktur haben.

Diese Aufgabe wird für das Verfahren nach dem kennzeichnenden Merkmal des Anspruchs 1 gelöst. Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 3 beschrieben.

Die Vorrichtung wird in dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 4 und Weiterbildungen in den Ansprüchen 5 bis 7 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglichen die Herstellung metallischer Fasern mit gleichmäßig kreisförmigem Querschnitt. Die Fasern können mikrokristallin, teilkristallin oder je nach gewähltem Legierungssystem glasig erstarren. Für eine glasige Erstarrung eignen sich vor allem Legierungen aus den Systemen Fe-B, Co-B, Ni-B, Pd-Si, Fe-Si-B, Fe-Ni-B, Nb-Ni, Cu-Ti, Fe-Zr, Co-Zr, La-Au, Gd-Co, Mg-Zn, Be-Zr.

Fasern aus solchen Legierungen besitzen hohe Festigkeiten, sind korrosionsbeständig oder zeichnen sich durch gute elektrische und magnetische Eigenschaften aus.

Metallische Fasern aus Eisenbasislegierungen mit hohen Anteilen an Chrom, Molybdän oder Wolfram oder Fasern, die intermetallische Phasen wie NiAl oder CoFeAl enthalten, zeichnen sich durch einen hohen Elastizitätsmodul aus. Derartige Fasern können zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit gezielt eingestellten Materialeigenschaften verwendet werden, wobei die Fasern, in einer geeigneten Matrix eingebracht, die Eigenschaften des fertigen Bauteils, z. B. die Festigkeit und Steifigkeit, verbessern. Zu Kabeln und Geflechten verarbeitete metallische Fasern können als elektrisch leitende Kabel und als magnetische Abschirmung von elektrischen Komponenten eingesetzt werden. Da die erfindungsgemäß hergestellten metallischen Fasern in ihren Eigenschaften sehr variabel sind, können sie auch anstelle von Glasfasern, Kohlestoff- und Aramidfasern zur Verstärkung von Bauteilen verwendet werden. Sie können auch als Ersatz für

dünne hochfeste Metalldrähte, die durch Warmwalzen hochfester Stahlgüten, Kaltziehen und entsprechende Wärmebehandlungen hergestellt werden, zur Verstärkung von Kraftfahrzeugreifen als Stahlkord verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand der Figuren zu der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung metallischer Fasern weist eine Extrudiervorrichtung 2 auf, die mit schmelzflüssigem Werkstoff gefüllt ist, die nicht näher bezeichnete Zuführungen für Schmelze und inerte Gase wie z. B. Argon, Helium oder Stickstoff und eine nicht näher bezeichnete Düse mit einer oder mehreren Austrittsöffnungen beinhaltet. Durch Aufbringen eines Überdruckes des inerten Gases oberhalb des Schmelzspiegels wird der schmelzflüssige Werkstoff durch die Düse extrudiert.

Die Kühlflüssigkeit 1 wird mittels einer Pumpe 6, durch ein Ventil 13, einen Wärmetauscher 7 und das Rohrleitungssystem 8 in den Druckbehälter 10 gepumpt. Der Druckmesser 12 erlaubt die Bestimmung des Flüssigkeitsdruckes im Druckbehälter 10; mit Hilfe des Ventils 11 wird der Druck der Kühlflüssigkeit 1 feinreguliert. Nach Öffnen des Absperrschiebers 15 tritt die Kühlflüssigkeit 1 über eine nicht näher bezeichnete Düse in den Kühlkanal 9 ein. Vom Austrittsende des Kühlkanals 9 strömt die Kühlflüssigkeit 1 über eine Auffangvorrichtung in den Sammelbehälter 5, um von dort wieder über die Pumpe 6 in den Druckbehälter 10 eingeführt zu werden. Ein in den Sammelbehälter 5 hineinragender Faserhaspel 14 gestattet das kontinuierliche Aufwickeln der mit der oben beschriebenen Vorrichtung hergestellten metallischen Fasern.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit der in Fig. 1 schematisch dargestellten Vorrichtung wie folgt durchgeführt:

Die Kühlflüssigkeit 1 wird mittels Pumpe 6 durch das Rohrleitungssystem 8 in den Druckbehälter 10 gepumpt. Das Ventil 13 regelt die Durchflußmenge. Die Kühlflüssigkeit 1 wird in dem Wärmetauscher 7 auf einer Temperatur zwischen 5 °C und 30 °C gehalten. Die Druckmeßvorrichtung 12 und das Regelventil 11 erlauben die Ablesung und die Feineinstellung des Kühlflüssigkeitsdruckes im Druckbehälter 10. Nach Öffnen des Sperrschiebers 15 strömt die Kühlflüssigkeit 1 durch eine nicht näher bezeichnete Düse in den Kühlkanal 9 mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 3 m/s, zweckmäßigerweise zwischen 3 m/s und 18 m/s, vorzugsweise zwischen 5 m/s und 12 m/s. Sinkt die Geschwindigkeit der Kühlflüssigkeit unter 3 m/s, wird es unmöglich, Abkühlungsgeschwindigkeiten von mehr als 10⁴ K/s zu erzeugen, um dünne metallische Fasern mit glasiger oder kristalliner Nichtgleichgewichtsstruktur herzustellen. Um dünne

metallische Fasern mit kreisförmigem Querschnitt und amorpher bzw. mikrokristalliner Struktur zu erzeugen, sind Abkühlungsgeschwindigkeiten von 10⁵-10⁶ K/s erforderlich, die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung erzielt werden.

Die Neigung zur Glasbildung oder zur Bildung eines kristallinen metastabilen Zustandes in der metallischen Faser 3 wird natürlich auch vom Durchmesser der Faser 3, der Legierungszusammensetzung der Faser 3, der Wahl der Kühlflüssigkeit 1 und der Temperatur der Kühlflüssigkeit 1 mitbestimmt.

Nachdem sich die Geschwindigkeitsverhältnisse der Kühlflüssigkeit 1 im Kühlkanal 9 stabilisiert haben, wird aus der Extrudiervorrichtung schmelzflüssiger Werkstoff in die Kühlflüssigkeit 1 eingespritzt. Die Austrittsgeschwindigkeit des schmelzflüssigen Werkstoffes aus der Extrudiervorrichtung 2 kann leicht über den Druck des inerten Gases über dem Schmelzspiegel geregelt werden und liegt zweckmäßigerweise zwischen 3 m/s und 18 m/s, aber zwischen 10 % und 40 % unter der Geschwindigkeit der Kühlflüssigkeit 1 im Kühlkanal 9.

Die nicht näher bezeichnete Düse der Extrudiervorrichtung 2 besitzt eine oder mehrere Austrittsöffnungen, die einen kreisförmigen Querschnitt aufweisen und deren Durchmesser zwischen 50 µm und 1.000 µm, geeigneterweise zwischen 100 µm und 300 µm betragen.

Der aus der Düse der Extrudiervorrichtung 2 ausgepreßte Strahl schmelzflüssigen Werkstoffes bildet mit der Strömungsrichtung der Kühlflüssigkeit 1 in der Kühlrinne 9 einen Winkel, der vorzugsweise Werte zwischen 45° und 90° annehmen soll. Der Abstand der Austrittsöffnungen der Extrudiervorrichtung 2 zur Oberfläche der strömenden Kühlflüssigkeit 1 im Kanal 9 beträgt weniger als 5 mm.

Der aus der Extrudiervorrichtung 2 austretende Strahl schmelzflüssigen Werkstoffes wird von der Kühlflüssigkeit 1 im Kühlkanal aufgenommen, abgekühlt und verfestigt in eine metallische Faser 3 mit kreisförmigem Querschnitt.

Die dünne metallische Faser wird kontinuierlich vom Faserhaspel 14 aufgewickelt. Der Antriebsmechanismus, die Lagerung und Halterung des Faserhaspels 14 sind nicht näher dargestellt. Der Faserhaspel 14 wird von der Strömung der Kühlflüssigkeit angeströmt.

Für das Verfahren zur Herstellung dünner metallischer Fasern bzw. für die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist von großer Wichtigkeit, daß der Prozeß so geführt wird, daß die metallischen Fasern kontinuierlich in hoher Qualität hergestellt werden können. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Auslegung der Kühlrinne 9 und die Auswahl der Kühlflüssigkeit 1.

In Fig. 2 ist schematisch eine bevorzugte Ausführung der Kühlrinne 9 dargestellt. In die schnell strömende Kühlflüssigkeit 1 wird unter Druck ein Strang schmelzflüssigen Materials aus der Austrittsdüse 4 der Extrudiervorrichtung 2 gespritzt. Im Verlauf der Kühlrinne 9 erstarrt der Strang schmelzflüssigen Materials zu einer festen metallischen Faser 3. Zweckmäßigerweise hat der Querschnitt der Kühlrinne 9 eine glatte Form, die im strömenden Kühlfluid keine Verwirbelungen erzeugt.

Fig. 3 stellt eine andere bevorzugte Ausführung der Vorrichtung dar für die gleichzeitige Herstellung mehrerer dünner metallischer Fasern. Diese Ausführung umfaßt eine Vielfach-Austrittsdüse 4 eine Kühlrinne 9, die Kühlflüssigkeit 1 und mehrere erstarrte metallische Fasern 3. Die Kühlrinne 9 ist zweckmäßigerweise so ausgebildet, daß jeder aus der Austrittsdüse 4 austretende Strang schmelzflüssigen Materials unabhängig von den anderen Strängen zu einer metallischen Faser 3 erstarren kann. Dies hat den Vorteil, daß im Zustand der Schmelzflüssigkeit keine unerwünschten Berührungen der Stränge stattfinden können, die zu Anhaftungen der Fasern 3 untereinander führen und daß die metallischen Fasern 3 von einem Faserhaspel 14 oder auch mehreren Faserhaspeln getrennt aufgewickelt werden können.

Um aus einem Strang schmelzflüssigen Materials eine endlose metallische Faser hoher Qualität mit kreisförmigem Querschnitt herzustellen, wird ein Kühlmittel 1 gewählt werden, daß auch bei hohen Kühlmittelgeschwindigkeiten nicht-turbulent fließt und eine hohe Verdampfungstemperatur und Verdampfungsenthalpie besitzt. Das Kühlmittel darf zudem keine chemischen Reaktionen mit dem schmelzflüssigen Material bzw. der metallischen Faser eingehen. Es darf weiterhin nicht entflammbar sein und muß eine gute thermische Leitfähigkeit besitzen.

Wasser ist ein solches geeignetes Kühlmittel, neigt jedoch bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten zur Turbulenz und Instabilität, was unbedingt vermieden werden muß. Eine Zugabe geeigneter Widerstandsverminderer zum Wasser verringert die Reynoldszahl und verschiebt den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten. Als besonders geeignete Kühlflüssigkeit hat sich Wasser mit einer äquimolaren Mischung aus Natriumsalicylat und Tetradecyltrimethylammoniumbromid erwiesen. Die Kühlflüssigkeit erfüllt alle wichtigen Anforderungen. Sie wird durch die mechanische Belastung in der Pumpe 6 nicht in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt. Die Strömung erfolgt auch bei den beanspruchten hohen Fließgeschwindigkeiten quasi-laminar.

In einem praktischen Beispiel wurde eine metallische Faser aus der Legierung $\text{Fe}_{81,5}\text{B}_{14,5}\text{Si}_4$

hergestellt. Die Schmelztemperatur betrug 1.530 K. Die geschmolzene Legierung wurde mit Argon aus einer Düse mit 180 μm Durchmesser unter einem Winkel von 75° in den Kühlkanal gespritzt, in dem eine 20°C warme Mischung aus Wasser, Natriumsalicylat und Tetradecyltrimethylammoniumbromid mit einer Geschwindigkeit von 12 m/s strömte. Der Abstand der Austrittsöffnung der Düse zur Kühlmitteloberfläche betrug 2 mm. Die errechnete Austrittsgeschwindigkeit des schmelzflüssigen Materials aus der Düse betrug 10 m/s. Die so hergestellte dünne metallische Faser besaß einen kreisförmigen Querschnitt mit einem mittleren Durchmesser von $150 \pm 7 \mu\text{m}$. Die maximale Zugfestigkeit betrug 3.200 MPa. Durch Röntgenbeugung konnte die amorphe Struktur nachgewiesen werden.

20 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung im Querschnitt kreisförmig runder metallischer Fasern (3) von beliebiger Länge und einem Durchmesser zwischen 50 μm und 1.000 μm von amorpher oder metastabiler, kristalliner Struktur, bei dem für jede Faser (3) schmelzflüssiger, metallischer Werkstoff durch eine Düse (4) unter Druck gepreßt wird und die Düse mit einer Geschwindigkeit zwischen 3 bis 18 m/s verläßt und einen mit Gas oder Dampf gefüllten 0,5 mm bis 10 mm breiten Raum durchquert und anschließend in eine sich 10 % bis 40 % schneller als die Faser (3) an der Austrittsstelle der Düse sich bewegende Kühlflüssigkeit unter einem Winkel von 45° bis 90° zu deren Flußrichtung unterhalb der Düse in die Kühlflüssigkeit (1) eintritt, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlflüssigkeit (1) unterhalb der Düse (4) und in einer in Flußrichtung liegenden kurzen Kühlstrecke sich in laminarer Strömung innerhalb eines ruhenden Kanals (9) befindet und der Kühlflüssigkeit (1) Widerstandsverminderer zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Widerstandsverminderer Natriumsalicylat und Tetradecyltrimethylammoniumbromid zugefügt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die laminare Strömung unterhalb der Düse (4) und innerhalb der Kühlstrecke annähernd waagrecht oder schwach geneigt und geradlinig erfolgt.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, bestehend aus einem unter Gasdruck stehenden Schmelzbehälter (2), an dessen Boden sich eine oder auch mehrere Düsen (4) befindet bzw. befinden, unter denen ein Abschnitt (9) eines Flüssigkeitskreislaufes entlanggeführt ist, der von der Austrittsöffnung der Düse

durch einen 0,5 mm bis 10 mm mit Gas oder Dampf gefüllten Raum getrennt ist und einer oder mehrere Aufwickelhaspeln (14) in einem Abstand von der Düse in Bewegungsrichtung der Kühlflüssigkeit eingebaut ist bzw. sind, dadurch gekennzeichnet, daß sich unterhalb einer jeden Düse (4) ein geradlinig waagrecht oder schwach geneigt verlaufender oben offener Kanal (9) befindet.

5

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufwickelhaspel (14) am Ende der Kühlstrecke von der Kühlflüssigkeit angespült eingebaut ist.

10

6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß an einem Schmelztiegel mehrere Düsen und pro Düse ein Kanal und ein Aufwickelhaspel eingebaut sind.

15

7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlflüssigkeit (1) aus Wasser besteht und einen Widerstandsverminderer enthält.

20

25

30

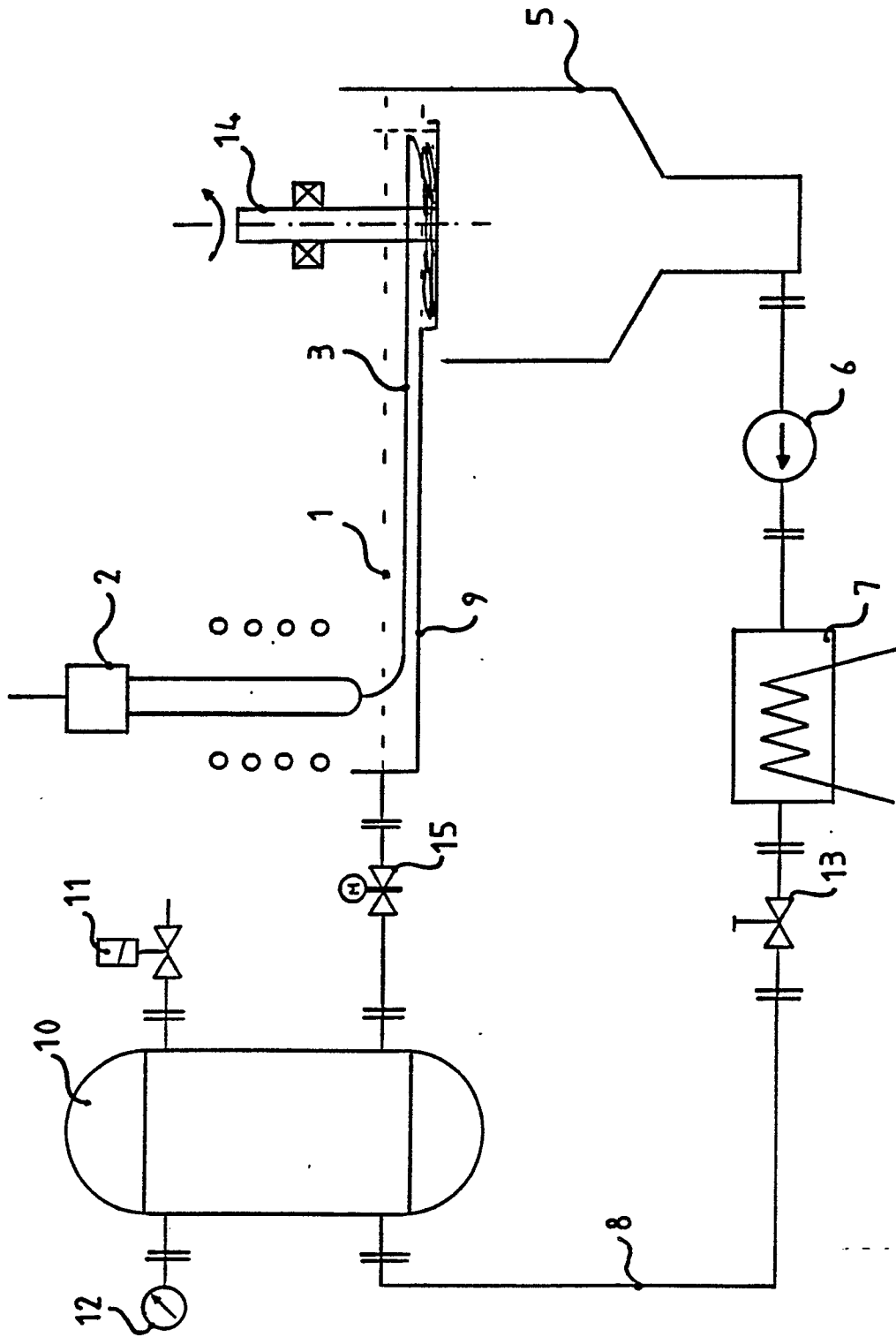
35

40

45

50

55



161

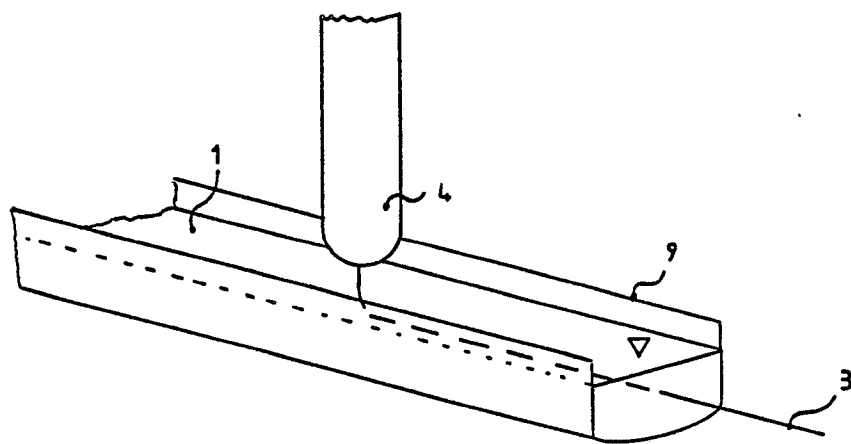


FIG. 2

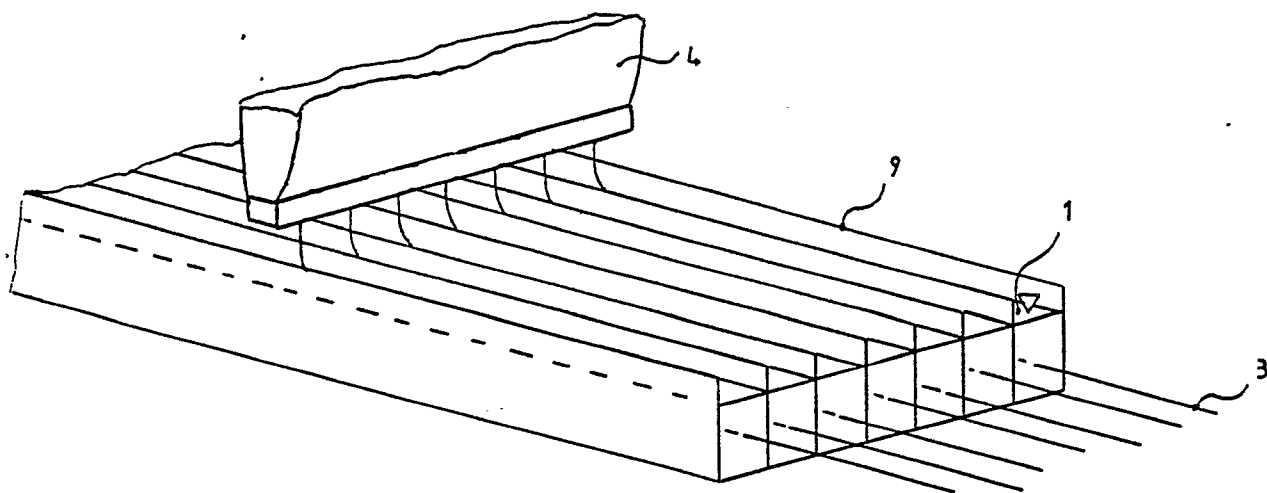


FIG. 3