

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 326 785
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88810837.0

(51) Int. Cl. 4: **C22C 1/10** , **B22D 11/06** ,
C22C 1/00

(22) Anmeldetag: 07.12.88

(30) Priorität: 01.02.88 CH 341/88

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI SE

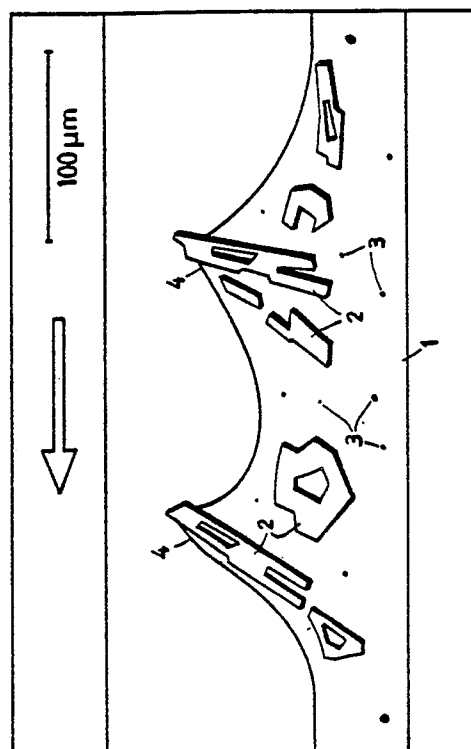
(71) Anmelder: **GEBRÜDER SULZER**
AKTIENGESELLSCHAFT
Zürcherstrasse 9
CH-8401 Winterthur(CH)

(72) Erfinder: **Schläpfer, Hans-Walter, Dr.**
Austrasse 9
CH-8545 Rickenbach(CH)
Erfinder: **Sonderegger, Bruno**
Schauenbergstrasse 13
CH-8352 Schottikon(CH)
Erfinder: **Straub, Werner**
Kanzleistrasse
CH-8477 Oberstammheim(CH)

(54) **Folienartiges Metallband.**

(57) In einer glasartig erstarrten und/oder mikrokristallinen Metallmatrix (1) des folienartigen Metallbandes sind Hartpartikel (2) in der Form von primären Ausscheidungen aus der Schmelze eingelagert, wobei mindestens 50 % von ihnen eine skelettartige Kristallform mit einem Verhältnis Länge zu Breite von mindestens 5 aufweisen.

Gegenüber bisherigen, derartigen Bändern ergibt sich eine erhöhte Haftfestigkeit der Ausscheidungen in dem Metallband.



EP 0 326 785 A1

Folienartiges Metallband

Die Erfindung betrifft ein folienartiges Metallband mit Einlagerungen von Hartpartikeln in einer Metallmatrix aus mindestens einem Element der Gruppe VIIIA, mindestens einem Element der Gruppen IVA, VA oder VIA und mindestens einem der Elemente Bor, Kohlenstoff, Silizium und Phosphor, wobei die Hartpartikel als primäre Ausscheidungen aus der Schmelze vorwiegend nahe der einen Oberfläche des Metallbandes angeordnet sind, wobei ferner die Dicke des Bandes maximal 1 mm beträgt, und bei seiner Herstellung aus der Schmelze eine Abkühlungsgeschwindigkeit von mindestens 10^2 K/sec eingehalten worden ist.

Bor, Kohlenstoff, Silizium und Phosphor wirken dabei in bekannter Weise als Glasbildner; ihre Wirkung kann noch verstärkt werden durch eine fakultative Zugabe von Schwefel, Gallium, Germanium, Arsen, Zinn und/oder Antimon.

Ein Metallband der vorstehend beschriebenen Art ist bekannt aus der EP-A- 2 785. Bei diesem bekannten, nach dem Melt-Spinning-Verfahren hergestellten Band, werden der Schmelze, aus der das Band hergestellt wird, Hartpartikel - z.B. Metallboride, -karbide oder -oxide - in körniger Form zugegeben, und in die erstarrte Metallmatrix des Bandes eingebettet; die Hartpartikel können jedoch auch durch chemische Reaktionen einzelner Komponenten der Schmelze direkt als primäre Ausscheidungen gewonnen werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Haftung der Hartpartikel in diesem Metallband - wenn es beispielsweise als Abrasionsmaterial für die Oberflächenbearbeitung von Festkörpern dienen soll - unter Umständen ungenügend ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Haftfähigkeit von Hartpartikeln in der Metallmatrix des Bandes zu verbessern.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass mindestens 50 % der Hartpartikel eine skelettartige Kristallform mit einem Verhältnis Länge zu Breite von mindestens 5 aufweisen.

Wie bei dem bekannten Band reichern sich bei dem neuen Band Hartpartikel vorzugsweise an der freien Oberfläche des glasig oder mikrokristallin erstarrten Bandes an; sie bilden dort eine raue Oberfläche.

Die skelettartigen Hartpartikel-Kristalle mit stark von einer Kugelform abweichender Struktur, die sich in der Metallmatrix beispielsweise mit Hinterschneidungen verhaken kann, bewirken eine erhöhte Haftfestigkeit.

Als Anwendungsgebiete für das neue Metallband ist in erster Linie seine Verwendung als Schleif- oder Schmirgel-"Papier" oder als Schleifbelag auf Feilen und Trennscheiben zu nennen, wo

es beispielsweise als Ersatz für Diamantwerkzeuge eingesetzt werden kann. Ein anderer Einsatzbereich besteht beispielsweise in der Verwendung als Haftschrift für Klebstoffe z.B. bei Kupplungsbelägen. Weiterhin ist es möglich, das neue Band als flexibles Band für Schweissbeschichtungen oder als Ausgangsmaterial für Laserbeschichtungen zu verwenden. Schliesslich kann man es auch zur Herstellung von Hartstoffpulvern einsetzen, wobei diese durch Auflösen der Metallmatrix gewonnen werden. Selbstverständlich bieten sich auch noch weitere Anwendungen an, bei denen eine raue Oberfläche mit grosser Härte und guter Haftfestigkeit der Hartstoffe gefordert wird.

Für die geschilderten Verwendungen als Abrasions-Material, ist es zweckmässig, wenn die mit den Einlagerungen versehene Oberfläche eine raue Struktur mit hervorspringenden Spitzen aufweist, die zu mindestens nahezu 100 % Hartpartikel enthalten.

Ein Verfahren zur Herstellung des neuen Bandes ist dadurch gekennzeichnet, dass bei der separaten Herstellung der Vorlegierung die schmelzmetallurgischen Parameter - wie Schmelztemperatur, chemische Zusammensetzung, Ueberhitzung der Schmelze vor dem Abguss, Giesstemperatur und/oder Erstarrungsgeschwindigkeit - so gewählt werden, dass sich die Hartpartikel bereits beim Erstarren der Vorlegierung aus der Schmelze ausscheiden, und dass ferner bei der Bandherstellung ein Maximalwert für einen empirisch ermittelten Energieeinfluss auf die Schmelze der wiederaufgeschmolzenen Vorlegierung eingehalten wird, der eine Funktion der Schmelzentemperatur und der Zeit bis zur Erstarrung der Schmelze ist, für welchen Maximalwert ein Wiederinlösengehen der Hartpartikel mindestens zum Teil verhindert wird.

Der beim Herstellungsverfahren zu berücksichtigende "Energieeinfluss" ist eine relativ komplexe Funktion der Temperatur der wiederaufgeschmolzenen Vorlegierungsschmelze und der Zeit, während der die Vorlegierung in flüssiger Phase vorliegt. Die Komplexität des funktionellen Zusammenhangs beider Grössen erfordert es, diesen "Energieeinfluss" für die Herstellung eines erfindungsgemässen Bandes in Vorversuchen - für jede Bandzusammensetzung und für verschiedene Partikelgrössen der eingelagerten Hartpartikel erneut - empirisch zu ermitteln; dabei ergibt sich ein Zusammenhang derart, dass für eine bestimmte Auflösung der Hartpartikel-Kristalle in einer gegebenen Metallmatrix bei relativ hohen Schmelzentemperaturen nur relativ kurze Zeiten oder bei relativ niedrigen Temperaturen relativ lange Zeiten benötigt werden.

Der "Energieeinfluss" lässt sich anschaulich etwa beschreiben als das Vermögen der wiederaufgeschmolzenen flüssigen Phase, die in ihr eingelagerten Hartpartikel wieder aufzulösen.

Die Grösse der Hartpartikel und damit die Rauheit der freien Bandoberfläche lassen sich dabei durch Variationen der Erstarrungsgeschwindigkeit bei der Herstellung der Vorlegierung und/oder des Bandes steuern, wobei das Erstarren der Vorlegierung im wesentlichen durch Material und Durchmesser der Abgusskokillen und die Banderstarrung vor allem durch seine Geschwindigkeit auf dem wärmeabführenden Schleuderrad oder -band beeinflusst werden. Die Umfangsgeschwindigkeit des Rades kann zwischen 500 und 3000 (m/min) variieren.

Mit Vorteil erfolgt das Erschmelzen der Vorlegierung und ihr Wiederaufschmelzen vor der Banderherstellung in einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise in einer Argon(Ar)-Atmosphäre. In bekannter Weise kann dabei die Herstellung der Vorlegierung unter einem reduzierten Druck erfolgen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei in der Figur eine nach einem stark vergrösserten Gefügeschliffbild (Vergrösserung 500 : 1) gefertigte Skizze einer Ausführungsform eines rauen Bandes wiedergegeben ist.

Herstellung der Vorlegierung:

In einer Gesamtmenge von 300 Gramm (g) wird ein Gemisch mit - abgesehen von unerwünschten, jedoch unvermeidbaren Verunreinigungen, wie beispielsweise Aluminium (Al), Mangan (Mn) oder Kupfer (Cu) - folgender Zusammensetzung in Atom-Prozent hergestellt, was den in Klammern angegebenen Werten in Massen-Prozent entspricht:

Ni 73,8 (60,3); Cr 14 (13,1); Fe 4,5 (3,9); Si 4,5 (7,8) und B 3,2 (14,3). Dieses Gemisch wird in einem mit einer Aluminium (Al)-Silikat-Auskleidung (Mullit) versehenen Tiegel mit Hilfe einer Induktionsspule zu der Vorlegierung aufgeschmolzen, wobei ein leichtes Vakuum von etwa 130 mbar (100 mm Hg) in dem Tiegel aufrechterhalten wird; die Schmelzatmosphäre besteht dabei aus Argon (Ar) mit einer Reinheit von 99,998 %.

Die Schmelze, deren Liquidus-Temperatur etwa zu 1380 °C gemessen worden ist, wird vor dem Abguss auf eine Temperatur von etwa 1540 °C aufgeheizt, was einer Ueberhitzung von etwa 160 °C entspricht. Anschliessend wird die Vorlegierungsschmelze, die eine eutektikumähnliche Restschmelze mit niedrigerem Soliduspunkt von etwa 1060 °C enthält, in Kokillen abgegossen und zur Erstarrung gebracht.

Da die Grösse der aus der Schmelze ausgeschiedenen Hartpartikel, die im vorliegenden Fall vorwiegend aus Zeta-Chromborid (ζ -CrB) bestehen, von der Erstarrungsgeschwindigkeit der Vorlegierung abhängt - und daher durch Variation der Erstarrungszeit in gewissem Umfange gezielt verändert werden kann - wird die für eine gewünschte Partikelgrösse der Hartstoffeinlagerungen optimale Erstarrungsgeschwindigkeit experimentell in Vorversuchen ermittelt. Die Erstarrungsgeschwindigkeit hängt dabei vor allem von Material und/oder Auskleidung der Kokille, sowie von deren Durchmesser ab. Erfolgt der Abguss bei einer Temperatur von etwa 1420 °C, beispielsweise in einer Kupferkokille von 20 - 24 mm Durchmesser, so wird in dieser bei Abkühlungsgeschwindigkeit von 10³ °C/min ein Erstarren in 3 - 5 sec erreicht, wodurch Hartpartikel-ausscheidungen von etwa 10 - 20 µm Länge gebildet werden. Ersetzt man jedoch die Kupfer-Kokillen durch eine mit Zirkonoxid (ZrO₂) ausgekleidete Stahlkokille, die einen Durchmesser von 28 mm hat, so ergeben sich - bei sonst gleichen Bedingungen - langsamere Abkühlungsgeschwindigkeiten von etwa 500 °C/min, was zu Erstarrungszeiten von 10 sec führt; in diesem Fall scheiden die Hartpartikel im wesentlichen als skelettartige Kristalle mit einer Länge von etwa 0,3 mm aus.

Herstellung des Metallbandes:

Die Herstellung des Metallbandes aus der mit Hartstoffausscheidungen durchsetzten Vorlegierung erfolgt in einer bekannten Melt-Spinning-Einrichtung. Die Vorlegierung wird dabei in einer Quarzglasdüse, die über einem Schleuderrad aus einem wärmeleitenden Material, beispielsweise einer warmaushärtbaren Kupferchromlegierung, angeordnet ist, mit Hilfe einer die Düse umgebenden Induktionsspule wieder aufgeschmolzen, wobei Badbewegungen der Schmelze Oberflächenspannungen und relativ niedrige Temperaturen im Bereich des an sich offenen Düsenaustrittes ein Ausfliessen der Schmelze verhindern. Die Aufheizzeit wird dabei so gewählt, dass der Schmelzpunkt der Legierung von, wie erwähnt, etwa 1060 °C, nach etwa 4,5 min erreicht wird, wobei das Quarzglasrohr während des Aufheizens bis ca. 950 °C mit Argon gespült wird.

Um eine Homogenisierung der gesamten Vorlegierungsschmelze, beispielsweise bezüglich der Temperatur und der Viskosität, zu erreichen, ist nach dem Wiederaufschmelzen eine gewisse Haltezeit erforderlich, bis aus der wieder aufgeschmolzenen Vorlegierung ein Band hergestellt werden kann. Diese Haltezeit ist abhängig von dem im Vorstehenden erläuterten "Energieeinfluss" und kann 1 bis maximal 5 min betragen. Für eine

Schmelztemperatur von 1060 °C hat der empirisch ermittelte Energieeinfluss ergeben, dass im vorliegenden Beispiel nach dem vollständigen Wiederaufschmelzen der Vorlegierung noch eine Haltezeit der Schmelze von etwa 1 min zulässig ist.

Nach Ablauf der Haltezeit wird die wiederaufgeschmolzene Vorlegierung durch einen Druckstoss von Argon mit 0,25 bar Ueberdruck auf die Schmelzenoberfläche gegen das Schleuderrad "geschossen"; dessen Drehzahl bzw. Umfangsgeschwindigkeit beeinflusst die Erstarrungszeit des Bandes, wobei relativ hohe Geschwindigkeiten zu Bändern mit relativ groben und/oder stark aus der Bandebene hervorragenden Ausscheidungen und relativ niedrige Geschwindigkeiten zu feinkörnigen und/oder flacher angeordneten Hartstoff-Partikeln in der Metallmatrix führen, die im vorliegenden Fall einen prozentualen Anteil von 3 - 10% Zeta-Chromborid als Hartstoffausscheidungen enthält.

Für das geschilderte Ausführungsbeispiel ergeben sich bei Umfangsgeschwindigkeiten des Schleuderrades von etwa 1100 m/min auf der dem Schleuderrad abgewandten, freien Oberfläche des Bandes Mittenrauhwerte R_a , (DIN 4762) in Längsrichtung des Bandes von 2,2 - 2,8 μm und quer dazu von 1,3 - 1,8 μm . Wird die Umfangsgeschwindigkeit des Rades auf etwa 1300 m/min erhöht, so misst man Mittenrauhwerten R_a in Längsrichtung von 100 - 130 μm und in Querrichtung von 60 - 100 μm .

Die einzige Figur, die einen Querschnitt durch ein relativ grobes Metallband zeigt, dessen Herstellung vorstehend beschrieben worden ist, ist nach einer photographischen Aufnahme gezeichnet worden. Diese ist mit Hilfe eines Lichtmikroskops bei 500-facher Vergrößerung hergestellt worden.

Die Figur zeigt in einer glasartig, amorph erstarrten Metallmatrix 1, die jedoch mindestens teilweise auch ein mikrokristallines Gefüge haben kann, Hartpartikel 2, deren Kristallform als skelettartig zu bezeichnen ist. Neben den skelettartigen Kristallen 2 sind in der metallischen Grundmasse noch Mikrokristalle 3 aus Hartstoffen erkennbar.

Die Figur lässt deutlich mit Hartpartikel-Kristallen 2 "besetzte" Spitzen 4 erkennen, die sich an der in der Figur nach oben weisenden, freien Oberfläche des Bandes 1 ausbilden, wobei im gezeigten Beispiel über 70 % der Längsabmessung der Hartpartikel 2 in die Metallmatrix 1 eingebettet sind.

Die unregelmässigen Formen der skelettartig erstarrten Kristalle 2 mit Innenhöhlräumen, Einschnitten, Ecken und Kanten, sind die Ursache für die verbesserte Haftfähigkeit der Hartstoffe im amorphen oder mikrokristallinen Gefüge des Metallbandes.

Der eingetragene Pfeil gibt die Richtung wieder, in der das Band 1 bei seiner Herstellung von dem Schleuderrad aus der Schmelzpinn-Düse

weggeschleudert worden ist.

Ansprüche

1. Folienartiges Metallband mit Einlagerungen von Hartpartikeln in einer Metallmatrix aus mindestens einem Element der Gruppe VIIIA, mindestens einem Element der Gruppen IVA, VA oder VIA und mindestens einem der Elemente Bor (B), Kohlenstoff (C), Silizium (Si) und Phosphor (P), wobei die Hartpartikel als primäre Ausscheidungen aus der Schmelze vorwiegend nahe der einen Oberfläche des Metallbandes angeordnet sind, wobei ferner die Dicke des Bandes maximal 1 mm beträgt, und bei seiner Herstellung aus der Schmelze eine Abkühlungsgeschwindigkeit von mindestens 10^2 K/sec eingehalten worden ist, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50 % der Hartpartikel (2) eine skelettartige Kristallform mit einem Verhältnis Länge zu Breite von mindestens 5 aufweisen.

2. Band nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der skelettartigen Hartpartikel-Kristalle (2) mindestens 70 % beträgt.

3. Band nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mit den Einlagerungen versehene Oberfläche eine raue Struktur mit hervorspringenden Spitzen (4) aufweist, wobei mindestens nahezu 100% der Spitzen (4) Hartpartikel (2) enthalten.

4. Band nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei den aus der Metallmatrix herausragenden Hartpartikeln (2) mindestens 70 % ihrer Längsabmessung in die Matrix (1) eingebettet bleibt.

5. Verfahren zur Herstellung des Metallbandes nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem Verfahren das Band durch Schmelzspinnen (melt spinning) mit Hilfe eines Schleuderrades hoher Wärmeleitfähigkeit und hoher Wärmekapazität mit hoher Geschwindigkeit direkt aus der Schmelze einer separat hergestellten und wiederaufgeschmolzenen Vorlegierung gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass bei der separaten Herstellung der Vorlegierung die schmelzmetallurgischen Parameter - wie Schmelzatmosfera, chemische Zusammensetzung, Überhitzung der Schmelze vor dem Abguss, Giesstemperatur und/oder Erstarrungsgeschwindigkeit - so gewählt werden, dass sich die Hartpartikel bereits beim Erstarren der Vorlegierung aus der Schmelze ausscheiden, und dass ferner bei der Bandherstellung ein Maximalwert für einen empirisch ermittelten Energieeinfluss auf die Schmelze der wiederaufgeschmolzenen Vorlegierung eingehalten wird, der eine Funktion der Schmelztemperatur und der Zeit bis zur Erstar-

rung der Schmelze ist, für welchen Maximalwert ein Wiederinlösengehen der Hartpartikel (2) mindestens zum Teil verhindert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Grösse und/oder Lage (Anstellwinkel) der Hartpartikel (2) und damit die Rauheit der freien Bandoberfläche durch Variationen der Erstarrungsgeschwindigkeiten bei der Herstellung der Vorlegierung und/oder des Bandes (1) gesteuert werden.

5

10

15

20

25

30

35

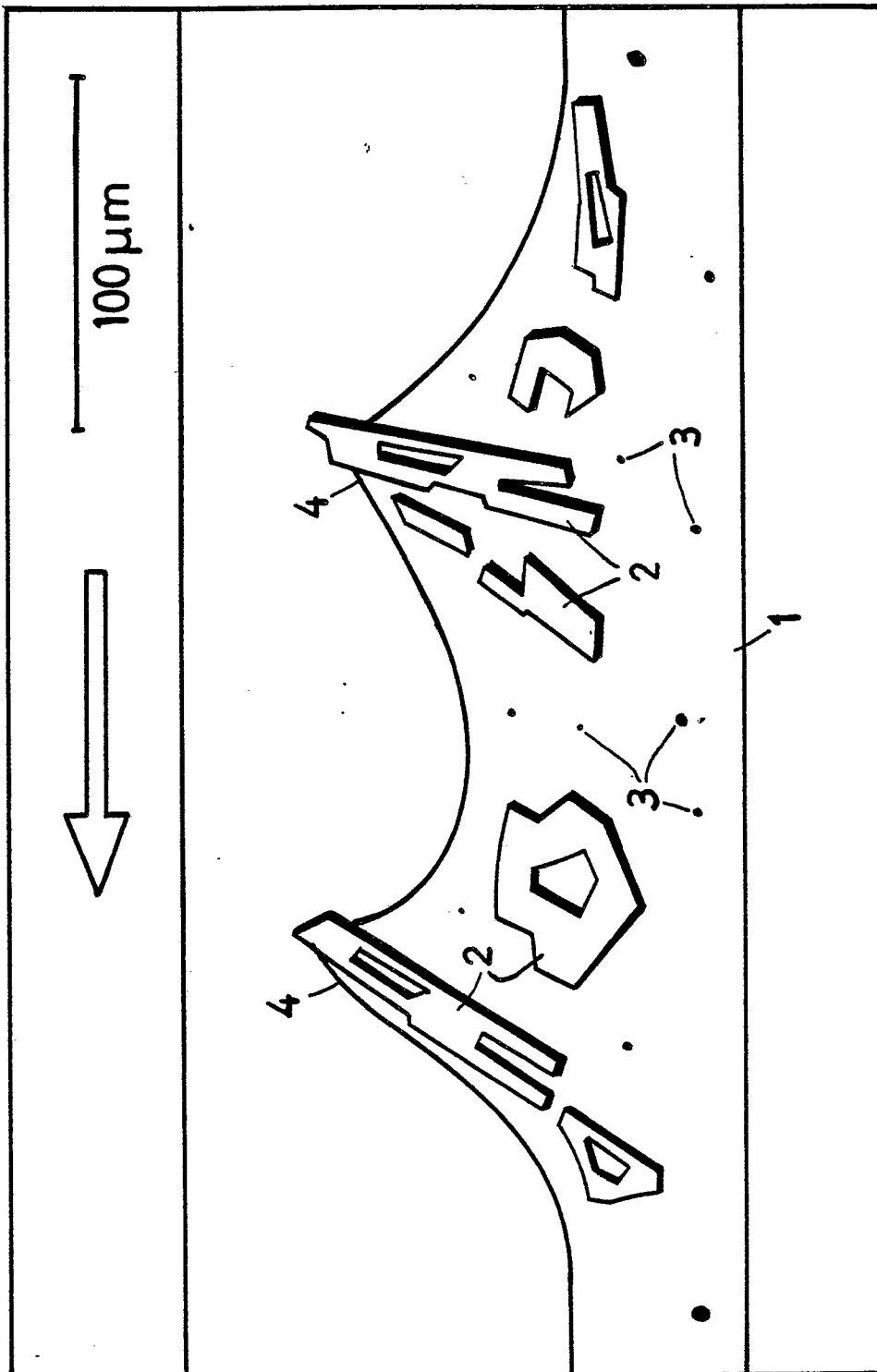
40

45

50

55

5





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-4 540 546 (B.C. GIESSEN) * Zusammenfassung; Spalte 6, Zeilen 46-63; Spalte 10, Zeile 40 - Spalte 11, Zeile 13; Tabelle 1; Figur 3A * ---	1	C 22 C 1/10 B 22 D 11/06 C 22 C 1/00
D,A	EP-A-0 002 785 (ALLIED CHEMICAL CORP.) * Ansprüche 1,2; Figur 1; Seite 16, Zeilen 13-24 * ---	1,6	
A	EP-A-0 148 306 (OLIN CORP.) * Seite 5, Zeilen 15-31; Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 C B 22 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-04-1989	Prüfer GREGG N.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			