

(19)



(11)

EP 2 944 401 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.03.2019 Patentblatt 2019/11

(51) Int Cl.:
B22F 3/00 ^(2006.01) **C22C 1/04** ^(2006.01)
C22F 1/00 ^(2006.01) **C22F 1/18** ^(2006.01)
C22C 45/10 ^(2006.01) **B22F 9/00** ^(2006.01)
B22F 1/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14168461.3**

(22) Anmeldetag: **15.05.2014**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus einer Metalllegierung mit amorpher Phase**

Method for producing a component from a metallic alloy containing an amorphous phase

Procédé de fabrication d'un composant en alliage métallique comportant une phase amorphe

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **Elsen, Alexander**
65549 Limburg (DE)
- **Lukas, Annette**
63517 Rodenbach (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.2015 Patentblatt 2015/47

(74) Vertreter: **Haggenmüller, Christian et al**
Maiwald Patentanwalts- und
Rechtsanwaltsgesellschaft mbH
Elisenhof
Elisenstraße 3
80335 München (DE)

(73) Patentinhaber: **Heraeus Deutschland GmbH & Co.**
KG
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **Wachter, Jürgen**
63322 Rödermark (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 593 749 EP-A1- 1 813 694
EP-A1- 2 597 166 US-A- 5 306 463
US-A1- 2012 247 948

EP 2 944 401 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus einer zumindest teilweisen amorphen Metalllegierung.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner ein Bauteil aus einer Metalllegierung mit amorpher Phase und die Verwendung eines solchen Bauteils.

[0003] Amorphe Metalle und deren Legierungen sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Dünne Bänder und deren Herstellung werden zum Beispiel in der Offenlegung DE 35 24 018 A1 beschrieben, wobei auf einem Träger durch Abschreckkühlung aus der Schmelzphase ein dünnes metallisches Glas erzeugt wird. Auch wird zum Beispiel in der Patentschrift EP 2 430 205 B1 ein Composite aus einer amorphen Legierung beschrieben, das für seine Herstellung eine Abkühlrate von 102 K/s benötigt. Nachteilig ist hieran, dass mit solchen bekannten Methoden nur dünne Schichten oder sehr kompakte Bauteile mit einigen Millimetern Querschnitt aufgebaut werden können.

[0004] Ein Problem besteht also darin, große Bauteile in komplexen Formen herzustellen, die eine amorphe Struktur aufweisen. Die notwendigen Abkühlraten sind für komplexe Bauteile und Halbzeuge mit großem Volumen technisch nicht realisierbar. Aus der WO 2008/039134 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein größeres Bauteil aus einem amorphen Metall-Pulver hergestellt wird. Dazu wird das Bauteil nach Art eines 3D-Drucks schichtweise aufgebaut, wobei Teilbereiche der Schichten mit einem Elektronenstrahl aufgeschmolzen werden.

[0005] Nachteilig ist hieran, dass das Verfahren nur sehr aufwendig und kostspielig umzusetzen ist. Zudem ist mit einem solchen Verfahren keine ausreichende Homogenität der physikalischen Eigenschaften des erzeugten Bauteils zu erzielen. Durch das lokale Aufschmelzen und wieder Abkühlen des Pulvers kommt es zu einer punktuellen Überschreitung der Kristallisationstemperatur und einer Kristallisation der Legierung, wenn die Abkühlrate der Schmelze zu gering verläuft. Dadurch entsteht eine unerwünschte Menge und eine ungleichmäßige Verteilung an kristalliner Phase in dem Bauteil.

[0006] EP 1 593 749 A1 beschreibt ein metallisches Glas einer Eisenlegierung, die 0,5-10 Atom-% Ga, 7-15 Atom-% P, 3-7 Atom-% C, 3-7 Atom-% B und 1-7 Atom-% Si als Legierungselemente enthält und in Form sphärischer Partikel vorliegt. Die sphärischen Metallpartikel sind über eine Gasverdüsung erhältlich und werden für die Herstellung eines Sinterkörpers verwendet.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung besteht also darin, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden. Insbesondere soll ein einfaches und kostengünstig zu realisierendes Verfahren entwickelt werden, mit dem ein Bauteil aus einer Metalllegierung mit amorphem Anteil hergestellt werden kann, das ein Volumen 0,1 cm³ und mehr, bevorzugt 1 cm³ und mehr, aufweisen kann und das in unterschiedlichen auch komplexen Formen erzeugt werden kann. Das erzeugte Bauteil soll auch eine möglichst hohe Homogenität hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften und der Verteilung der amorphen Phase aufweisen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch ein solches Bauteil bereitzustellen. Das Verfahren soll dabei einfach umzusetzen sein und gut reproduzierbare Ergebnisse liefern. Das erzeugte Bauteil soll einen möglichst hohen Anteil an amorpher metallischer Phase aufweisen. Auch ist es wünschenswert, wenn das erzeugte Bauteil möglichst kompakt ist und nur wenige Poren aufweist. Eine weitere Aufgabe kann darin gesehen werden, dass das Verfahren mit einer möglichst großen Anzahl unterschiedlicher Legierungen umsetzbar ist, die eine amorphe Phase aufweisen. Ferner ist es vorteilhaft, wenn das Verfahren mit möglichst einfachen und in Labors üblicherweise vorhandenen Apparaturen und Werkzeugen umsetzbar ist.

[0008] Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus einer zumindest teilweise amorphen Metalllegierung mit den Schritten:

A) Bereitstellen eines Pulvers aus einer zumindest teilweise amorphen Metalllegierung, wobei das Pulver aus sphärischen Pulverpartikeln besteht, wobei die sphärischen Pulverpartikel eine abgerundete zumindest näherungsweise kugelförmige Form aufweisen und ein Verhältnis des längsten Querschnitts zum kürzesten Querschnitt von höchstens 2 zu 1 haben und wobei als Durchmesser der größte Querschnitt der Pulverpartikel angenommen wird, und die Pulverpartikel einen Durchmesser von weniger als 125 µm aufweisen, und wobei das Pulver weniger als 1 Gewichtsprozent an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 µm aufweist oder das Pulver gesiebt oder durch Windsichten behandelt wird, so dass es weniger als 1 Gewichtsprozent an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 µm aufweist;

B) Pressen des Pulvers in die gewünschte Form des zu erzeugenden Bauteils;

C) Verdichten und Sintern des Pulvers durch eine Temperaturbehandlung des Pulvers während des Pressens oder nach dem Pressen bei einer Temperatur, die zwischen der Transformationstemperatur und der Kristallisationstemperatur der amorphen Phase der Metalllegierung liegt, wobei die Dauer der Temperaturbehandlung derart gewählt wird, dass das Bauteil nach der Temperaturbehandlung gesintert ist und einen amorphen Anteil von mindestens 85 Prozent aufweist.

[0009] Die Dauer der Temperaturbehandlung wird derart gewählt, dass die Dauer zumindest so lange ist, dass das Pulver nach der Temperaturbehandlung gesintert ist, und dass die Dauer höchstens so lange ist, dass das Bauteil nach der Temperaturbehandlung noch einen amorphen Anteil von mindestens 85 Prozent aufweist.

[0010] Das Pulver besteht aus Pulverpartikeln von denen 100% weniger als 125 μm Durchmesser haben. Solche Partikelgrößen beziehungsweise Partikelverteilungen werden häufig auch mit $D_{100} = 125 \mu\text{m}$ bezeichnet.

[0011] Als amorphes Material bezeichnet man in der Physik und der Chemie einen Stoff, bei dem die Atome keine geordneten Strukturen, sondern ein unregelmäßiges Muster bilden und lediglich über Nahordnung, nicht aber Fernordnung verfügen. Im Gegensatz zu amorphen bezeichnet man regelmäßig strukturierte Materialien als kristallin.

[0012] Sphärische Partikel müssen im Sinne der vorliegenden Erfindung keine geometrisch perfekten Kugeln sein, sondern können auch von der Kugelform abweichen. Die sphärischen Pulverpartikel weisen eine abgerundete zumindest näherungsweise kugelförmige Form auf und haben ein Verhältnis des längsten Querschnitts zum kürzesten Querschnitt von höchstens 2 zu 1. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist mit einer sphärischen Geometrie also keine streng geometrische beziehungsweise mathematische Kugel gemeint. Die Querschnitte beziehen sich dabei auf innerhalb der Pulverpartikel verlaufende extremale Abmessungen. Besonders bevorzugte sphärische Pulverpartikel können ein Verhältnis des längsten Querschnitts zum kürzesten Querschnitt von höchstens 1,5 zu 1 aufweisen oder ganz besonders bevorzugt kugelförmig sein. Als Durchmesser wird dabei erfindungsgemäß der größte Querschnitt der Pulverpartikel angenommen.

[0013] Die sphärische Form der Pulverpartikel hat die folgenden Vorteile:

Es kann eine hohe Schüttdichte des Pulvers erreicht werden;

Die Pulverpartikel weisen ähnlich gekrümmte Oberflächen auf, die bei der

[0014] Temperaturbehandlung bei den gleichen Bedingungen (Temperatur und Zeit beziehungsweise dem gleichen Wärmeenergieeintrag) weich werden - oder zumindest unter in guter Näherung den gleichen Bedingungen weich werden.

Dadurch verbinden sich diese beziehungsweise sintern diese besonders gut und innerhalb einer kurzen Zeitspanne, beziehungsweise zu einem vorbekannten Zeitpunkt beziehungsweise in einem vorbekannten Zeitintervall, mit benachbarten Pulverpartikeln. Ein weiterer Vorteil einer hohen Schüttdichte ist ein geringer Schrumpf des Bauteils beim Sintern. Dadurch wird eine endformnahe Fertigung möglich.

[0015] Das Bauteil kann gemäß einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung insbesondere dann als gesintert angesehen werden, wenn es eine Dichte von mindestens 97% der theoretischen Dichte der vollständig amorphen Metalllegierung aufweist.

[0016] Unter einer Sinterung oder einem Sintern wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Vorgang verstanden, bei dem die Pulverpartikel an der Oberfläche weich werden und sich miteinander verbinden und nach dem Abkühlen verbunden bleiben. Dadurch wird aus dem Pulver ein zusammenhängender Körper beziehungsweise ein zusammenhängendes Bauteil erzeugt.

[0017] Die Transformationstemperatur einer amorphen Phase wird häufig auch als Glasübergangstemperatur oder als Transformationspunkt oder Glasübergangspunkt bezeichnet, wobei hiermit klargestellt sein soll, dass dies äquivalente Begriffe für die Transformationstemperatur sind.

[0018] Bevorzugt wird das Pulver geformt, indem das Pulver in eine Form oder in ein Werkzeug gefüllt wird und anschließend das Pulver in der Form oder in dem Werkzeug gepresst wird, beziehungsweise mit dem Werkzeug gepresst wird.

[0019] Das Aufheizen bis zum Erreichen der Transformationstemperatur und das Abkühlen sollen erfindungsgemäß so schnell wie möglich erfolgen, da auch bei diesen Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur eine Kristallisation an den zwangsläufig vorhandenen Impfkristallen erfolgt, aber noch keine Erweichung der Pulverpartikel erreicht wird, die zu einem Sintern des Pulvers führen könnte. Es soll erfindungsgemäß eine plastische Verformung der Pulverpartikel erreicht werden, die zu einem Kompaktieren des Pulvers und somit zu einem beschleunigten Sintern des Pulvers führt. Ein Überspringen der Temperatur über die gewünschte Solltemperatur oder Endtemperatur soll dabei möglichst gering ausfallen.

[0020] Die Pulverpartikelgröße des Pulvers beziehungsweise die Pulverpartikelgrößenverteilung des Pulvers kann durch den Herstellungsprozess und durch ein Sieben eines Ausgangs-Pulvers erreicht werden. Das erfindungsgemäß bereitgestellte Pulver wird also durch Sieben eines Ausgangs-Pulvers hergestellt, bevor es für das erfindungsgemäße Verfahren bereitgestellt beziehungsweise verwendet wird. Zudem kann durch Sieben auch sichergestellt werden, dass die Anzahl der Pulverpartikel mit einer von der sphärischen Form stark abweichenden Form, die durch Ansintern mehrerer Pulverpartikel entstanden sind und die in dem Ausgangs-Pulver enthalten sind, reduziert oder minimiert werden kann.

[0021] Mit der Erfindung wird als bevorzugte Ausgestaltung des Verfahrens auch vorgeschlagen, dass die Temperaturbehandlung unter Vakuum erfolgt, wobei bevorzugt das Pulver durch eine Temperaturbehandlung bei einem Vakuum von zumindest 10^{-3} mbar verdichtet wird.

[0022] Hierdurch wird erreicht, dass die Oberfläche des Pulvers weniger stark mit den umgebenden Gasen reagieren

kann. Metalloxide und andere Reaktionsprodukte wirken sich nämlich als Keimbildner für kristalline Phasen negativ auf die Reinheit der amorphen Phase in dem erzeugten Bauteil aus.

[0023] Aus dem gleichen Grund kann erfindungsgemäß zusätzlich oder auch alternativ vorgesehen sein, dass die Temperaturbehandlung unter einem Schutzgas erfolgt, insbesondere unter einem Edelgas, wie beispielsweise Argon, bevorzugt mit einer Reinheit von wenigstens 99,99% erfolgt, besonders bevorzugt mit einer Reinheit von wenigstens 99,999% erfolgt. Bevorzugt kann bei solchen Ausführungsformen vorgesehen sein, dass die Atmosphäre, in der das Pressen und die Temperaturbehandlung oder nur die Temperaturbehandlung erfolgt, durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Edelgas, insbesondere mit Argon, weitgehend von Restgasen befreit wird.

[0024] Es kann erfindungsgemäß alternativ auch vorgesehen sein, dass die Temperaturbehandlung unter einem reduzierenden Gas erfolgt, insbesondere unter einem Formiergas erfolgt, um die Menge an störenden Metall-Oxiden möglichst gering zu halten.

[0025] Eine weitere Maßnahme zur Verringerung der Anzahl von Metalloxiden in dem Bauteil kann durch die Anwendung eines Sauerstoff-Getters bei der Temperaturbehandlung des Pulvers und/oder bei der Herstellung des Pulvers erreicht werden.

[0026] Ferner kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, dass das Pulver durch Heiß-Isostatisches Pressen oder Heißpressen verdichtet wird.

[0027] Die Kombination von Druck- und Temperaturbehandlung bewirkt ein kompakteres Bauteil. Zudem wird die Verbindung durch die plastische Verformung der Pulverpartikel untereinander verbessert und das Sinterverhalten beschleunigt, so dass eine kürzere Dauer der Temperaturbehandlung gewählt werden kann und der Anteil kristalliner Phase in dem Bauteil reduziert wird.

[0028] Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung kann auch vorgesehen sein, dass die Dauer der Temperaturbehandlung derart gewählt wird, dass das Bauteil einen amorphen Anteil von mindestens 90 Prozent aufweist, bevorzugt von mehr als 95 Prozent, besonders bevorzugt von mehr als 98 Prozent aufweist.

[0029] Je höher der Anteil der amorphen Phase in dem Bauteil ist, desto mehr nähert man sich den gewünschten physikalischen Eigenschaften eines vollständig aus amorpher Phase bestehenden Bauteils.

[0030] Bevorzugte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung können auch vorsehen, dass ein Pulver aus einer amorphen Metalllegierung oder einer zumindest teilweise amorphen Metalllegierung mit mindestens 50 Gewichtsprozenten Zirkonium verwendet wird.

[0031] Zirkonium-haltige amorphe Metalllegierungen sind besonders gut zum Umsetzen erfindungsgemäßer Verfahren geeignet, da bei vielen dieser Legierungen eine große Differenz zwischen der Transformationstemperatur und der Kristallisationstemperatur existiert, wodurch das Verfahren leichter umzusetzen ist.

[0032] Ganz besonders bevorzugte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung können vorsehen, dass ein Pulver aus einer amorphen Metalllegierung oder einer zumindest teilweise amorphen Metalllegierung aus

- a) 58 bis 77 Gewichtsprozenten Zirkonium,
- b) 0 bis 3 Gewichtsprozenten Hafnium,
- c) 20 bis 30 Gewichtsprozenten Kupfer,
- d) 2 bis 6 Gewichtsprozenten Aluminium, und
- e) 1 bis 3 Gewichtsprozenten Niob

bereitgestellt wird.

[0033] Der Restanteil bis auf 100 Gewichtsprocente ist dabei Zirkonium. Übliche Verunreinigungen können in der Legierung enthalten sein. Diese Zirkonium-haltigen amorphen Metalllegierungen sind ganz besonders gut zum Umsetzen erfindungsgemäßer Verfahren geeignet.

[0034] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass das sphärische amorphe Metalllegierungs-Pulver durch Schmelzverdüsung hergestellt wird, bevorzugt durch Schmelzverdüsung in einem Edelgas, insbesondere in Argon, besonders bevorzugt durch Schmelzverdüsung in einem Edelgas der Reinheit 99,99%, 99,999% oder einer höheren Reinheit. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird auch dann von einer amorphen Metalllegierung gesprochen, wenn die Metalllegierung einen Anteil an amorpher Phase von wenigstens 85 Volumenprozent aufweist.

[0035] Die Herstellung des Pulvers erfolgt selbstverständlich vor dem Bereitstellen des Pulvers. Durch die Schmelzverdüsung lassen sich Pulverpartikel mit sphärischer Form auf einfache und kostengünstige Art herstellen. Die Verwendung von Edelgas, insbesondere von Argon oder hochreinem Argon bei der Schmelzverdüsung bewirkt, dass in dem Pulver möglichst wenige störende Verunreinigungen wie Metalloxide enthalten sind.

[0036] Das Pulver weist weniger als 1 Gewichtsprozent an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 μm auf oder das Pulver wird gesiebt oder durch Windsichten behandelt, so dass es weniger als 1 Gewichtsprozent an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 μm aufweist.

[0037] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Pulverpartikel mit einem Durchmesser von weniger als 5 μm durch Windsichten entfernt, beziehungsweise genauer der Anteil von Pulverpartikeln mit einem Durchmesser von weniger als 5

µm durch Windsichten reduziert.

[0038] Durch den geringen Anteil von Pulverpartikeln mit einem Durchmesser kleiner als 5 µm wird die für eine Oxidation oder für eine andere störende chemische Reaktion der Pulverpartikel mit umgebendem Gas empfindliche Oberfläche des Pulvers (Summe der Oberflächen aller Pulverpartikel) begrenzt. Des Weiteren wird durch die Begrenzung der Korngröße des Pulvers sichergestellt, dass die Erweichung der Pulverpartikel zu ähnlichen Bedingungen (hinsichtlich der Temperatur und der Zeit beziehungsweise des erfolgten Energieeintrags) stattfinden wird, da die Krümmungen der Oberflächen der Pulverpartikel dann ähnlich sind und sich hierdurch eine kompakte Füllung des Pulvers durch Pressen erreichen lässt. Ein geringer Anteil von feinen Pulverpartikeln (kleiner als 5 µm) wirkt sich nicht nachteilig aus, da solche Pulverpartikel sich in den Zwischenräumen zwischen größeren Partikeln einlagern können und somit die Dichte des ungesinterten Pulvers erhöhen.

[0039] Mit einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass die Temperaturbehandlung des Pulvers bei einer Temperatur (T) zwischen der Transformationstemperatur und einer Maximal-Temperatur erfolgt, wobei die Maximal-Temperatur um 30% von der Temperaturdifferenz zwischen der Transformationstemperatur (T_T) und der Kristallisationstemperatur (T_K) der amorphen Phase der metallischen Legierung oberhalb der Transformationstemperatur (T_T) liegt, wobei bevorzugt die Maximal-Temperatur um 20% oder 10% von der Temperaturdifferenz zwischen der Transformationstemperatur (T_T) und der Kristallisationstemperatur (T_K) der amorphen Phase der metallischen Legierung oberhalb der Transformationstemperatur (T_T) liegt.

[0040] Wenn die Temperaturbehandlung dicht bei oder oberhalb der Transformationstemperatur erfolgt, wird das Entstehen und das Wachsen kristalliner Phase relativ gering ausfallen und damit die Reinheit der amorphen Phase in dem Bauteil hoch sein. Als Formel ausgedrückt soll die Temperatur T, bei der die Temperaturbehandlung des Pulvers erfolgt, bezogen auf die Transformationstemperatur T_T und die Kristallisationstemperatur T_K der amorphen Phase der metallischen Legierung die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$T_T < T < T_T + (30/100) * (T_K - T_T)$$

oder bevorzugt

$$T_T < T < T_T + (20/100) * (T_K - T_T)$$

oder besonders bevorzugt

$$T_T < T < T_T + (10/100) * (T_K - T_T).$$

[0041] Mit den in den vorangegangenen mathematischen Formeln angegebenen Temperaturbereichen, in denen die Temperaturbehandlung stattfinden soll, wird eine Sinterung bei geringer Ausbildung kristalliner Phasen in dem Bauteil erreicht.

[0042] Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung erfindungsgemäßer Verfahren ergibt sich wenn vorgesehen ist, dass die Dauer der Temperaturbehandlung in Abhängigkeit von der geometrischen Form, insbesondere von der Dicke, des zu erzeugenden Bauteils gewählt wird, bevorzugt in Abhängigkeit von dem größten relevanten Durchmesser des zu erzeugenden Bauteils gewählt wird.

[0043] Die geometrische Form, beziehungsweise die Dicke, des zu erzeugenden Bauteils wird dahingehend berücksichtigt, dass die Wärmeleitung in dem geformten Pulver beziehungsweise sich formenden Bauteil ausreichen soll, um auch das Pulver im Inneren des Bauteils beziehungsweise das Bauteil im Inneren bis zur Transformationstemperatur oder bis oberhalb der Transformationstemperatur zu erhitzen, so dass auch im Inneren des Bauteils eine Sinterung des Pulvers erfolgt.

[0044] Der größte relevante Durchmesser des Bauteils kann geometrisch durch die größte Kugel bestimmt werden, die geometrisch innerhalb des Bauteils untergebracht werden kann. Bei der Bestimmung des größten relevanten Durchmessers können Kanäle oder Spalten in dem Körper unberücksichtigt bleiben, die zum Wärmeeintrag über ein umgebendes Gas und/oder eine andere Wärmequelle nicht oder nur wenig (beispielsweise in der Summe weniger als 5%) beitragen.

[0045] Bevorzugt kann vorgesehen sein, dass die Dauer der Temperaturbehandlung in einem zeitlichen Bereich von 3 Sekunden pro Millimeter der Dicke beziehungsweise der Wandstärke des Bauteils oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils bis 900 Sekunden pro Millimeter der Dicke oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils erfolgt, wobei bevorzugt die Dauer der Temperaturbehandlung in einem zeitlichen

Bereich von 5 Sekunden pro Millimeter der Dicke beziehungsweise der Wandstärke des Bauteils oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils bis 600 Sekunden pro Millimeter der Dicke oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils erfolgt.

[0046] Durch die Berücksichtigung der Form, der Dicke, beziehungsweise der Wandstärke des Bauteils, und/oder des größten relevanten Durchmessers des Bauteils wird die Dauer der Temperaturbehandlung so gewählt, dass eine ausreichende Versinterung des Pulvers erfolgt, gleichzeitig aber die Bildung kristalliner Phase in dem Bauteil möglichst gering gehalten wird oder idealerweise minimal ist. Für bestimmte Bauteile und für einige Anwendungen kann es bereits ausreichend sein, wenn nur die Randbereiche des Bauteils vollständig gesintert sind und im Inneren des Bauteils noch nicht gesintertes Pulver vorhanden ist. Bevorzugt wird das Bauteil aber vollständig (auch im Inneren) gesintert.

[0047] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch ein Bauteil aus einem gepressten, gesinterten, sphärischen, amorphen Metalllegierungs-Pulver, wobei das Bauteil einen amorphen Anteil von mindestens 85 Prozent aufweist.

[0048] Das Bauteil ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist zuvor beschrieben.

[0049] Die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch die Verwendung eines solchen Bauteils als Zahnrad, Reibrad, verschleißfeste Komponente, Gehäuse, Uhrehäuser, Teil eines Getriebes oder Halbzug.

[0050] Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass es durch die Verwendung von sphärischen Pulverpartikeln geeigneter Größe und eine Temperaturbehandlung bei der geeigneten Temperatur über eine geeignete kurze Dauer gelingt, aus einem Pulver einer amorphen Metalllegierung auch größere und/oder komplexe Bauteile zu erzeugen, die zu einem hohen Anteil (zumindest 85 Volumenprozent) aus der amorphen Phase bestehen und damit über vorteilhafte physikalische Eigenschaften der amorphen Metalllegierung verfügen. Die vorliegende Erfindung beschreibt damit erstmals ein Verfahren, bei dem ein Bauteil aus einer amorphen Metalllegierung oder aus einer zu zumindest 85% aus einer amorphen Phase bestehende Metalllegierung durch Sintern eines Pulvers erzeugt werden kann, bei dem ein hoher Anteil amorpher Phase erhalten bleibt. Bevorzugt ist die Dauer der Temperaturbehandlung dabei an die Abmessungen des zu erzeugenden Bauteils angepasst, um beim Sintern des Pulvers einen möglichst hohen Anteil amorpher Phase zu erhalten, beziehungsweise um den Anteil kristalliner Phase in der Metalllegierung so gering wie möglich zu halten. Zu dem gleichen Zweck ist es vorteilhaft, die Temperaturbehandlung unter Schutzgas oder unter Vakuum durchzuführen, um einen möglichst geringen Anteil von Metalloxiden oder anderen Reaktionsprodukten mit Luft in dem Pulver und damit in dem Bauteil zu erzeugen. Solche Metalloxide und andere Reaktionsprodukte wirken dabei insbesondere als Keime für die Kristallisation und verringern so den Anteil an amorpher Phase in dem Bauteil.

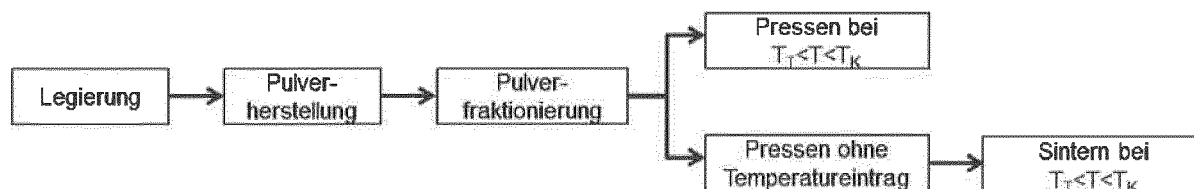
[0051] Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, dass erfindungsgemäße Verfahren zu besonders guten Resultaten führen, wenn die amorphen metallischen Pulver zur Herstellung des Bauteils über Schmelzverdüsung hergestellt werden und die Pulver röntgenamorph sind, wobei bevorzugt deren Pulverpartikel kleiner als 125 μm sind. Bei der Schmelzverdüsung werden die entstehenden schmelzflüssigen Tröpfchen der Legierung sehr schnell durch den Prozessgasstrom (Argon) abgekühlt, wodurch das Vorliegen einer amorphen Pulverfraktion gefördert wird. Von diesem Pulver wird der Feinstaub (Teilchen kleiner 5 μm) sowie das Grobkorn von größer 125 μm weitgehend abgetrennt, beispielsweise durch Sieben und/oder durch Windsichten des Pulvers. Solche Pulverfraktionen sind dann ein optimales Ausgangsmaterial (das bereitgestellte Pulver), um durch Pressen und eine Temperaturbehandlung komplexe amorphe Bauteile herzustellen, wobei hier sowohl nacheinander ausgeführte oder kombinierte Druck- und Temperaturschritte sehr gute Resultate in Bezug auf das amorphe Verhalten des Bauteils aufweisen. Mit derart hergestellten Pulvern erhält man ein Bauteil mit besonders hohem Anteil an amorpher metallischer Phase. Gleichzeitig hat das so erzeugte und aus einem derartigen Pulver hergestellte Bauteil einen hohen Grad an gesinterten Pulverpartikel und eine geringe Porosität, bevorzugt eine Porosität von weniger als 5%.

[0052] Wichtig ist dabei, dass bei dem Verfahren das amorphe Pulver nicht bis zur Kristallisationstemperatur oder darüber hinaus erhitzt wird, da sonst Kristallisation eintritt und der amorphe Charakter der Legierung verloren geht. Andererseits ist es notwendig, das Material mindestens auf die Transformationstemperatur, also die Temperatur, bei der die amorphe Phase der Metalllegierung während der Abkühlung aus dem plastischen Bereich in den starren Zustand übergeht, zu erhitzen. In diesem Temperaturbereich können sich die Pulverpartikel verbinden, ohne jedoch zu kristallisieren. Die Transformationstemperatur kann auch als Glasübergangstemperatur bezeichnet werden und wird auch häufig so bezeichnet.

[0053] Da es jedoch technisch kaum möglich und wirtschaftlich nicht sinnvoll ist, absolut frei von Verunreinigungen sowie auch frei von insbesondere Sauerstoff zu sein, sind mikrokristalline Einschlüsse nicht zu vermeiden. Geringe, im zweistelligen ppm Bereich liegende Sauerstoffanteile verursachen entsprechende Oxidbildung der sauerstoffaffinen Bestandteile der Legierung. Diese sind dann als kleine Kristallisationskeime vorhanden und können so zu kleinen Oxid-Einschlüssen mit Körnern führen, die im Schlifffbild bei 1000-facher Vergrößerung oder bei einer Röntgendiffraktometrie-Untersuchung als Peak erkennbar sind. Ähnliche Effekte können auch durch weitere beziehungsweise andere Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien sowie weitere Elemente, wie beispielsweise Stickstoff, entstehen.

[0054] Die Dauer der Temperaturbehandlung richtet sich hauptsächlich nach dem Bauteilvolumen und sollte in der Regel nicht zu lange dauern, da jeder noch so kleine Kristallkeim als Impfkristall wirkt und so Kristalle wachsen können, beziehungsweise sich so die unerwünschte kristalline Phase in dem Bauteil ausbreitet. In Versuchen mit Zirkon-basierten Legierungen konnte aufgezeigt werden, dass eine Temperaturbehandlung in dem erfindungsgemäßen Temperaturbereich mit einer Dauer von maximal 400 Sekunden pro 1 mm Bauteilquerschnitt, besonders gute Ergebnisse liefert. Auch die Aufheizphase sollte so schnell wie möglich erfolgen, da teilweise bereits 50 Kelvin unter der Transformationstemperatur das unerwünschte Kristallwachstum eintritt.

[0055] Im Folgenden werden weitere Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand eines schematisch dargestellten Ablaufdiagramms erläutert, ohne jedoch dabei die Erfindung zu beschränken.



[0056] In dem Ablaufdiagramm wird mit T die Arbeitstemperatur, mit T_T die Transformationstemperatur der amorphen Metalllegierung und mit T_K die Kristallisationstemperatur der amorphen Phase der Metalllegierung bezeichnet.

[0057] Aus einer metallischen Legierung, deren Zusammensetzung zur Bildung einer amorphen Phase geeignet ist oder die bereits aus der amorphen Phase besteht, wird ein amorphes metallisches Pulver erzeugt. Anschließend erfolgt eine Pulverfraktionierung, bei der zu kleine und zu große Pulver-Teilchen beziehungsweise Pulverpartikel, insbesondere durch Sieben und Windsichten, entfernt werden. Das Pulver kann dann entweder mit oder ohne Temperatureintrag in eine gewünschte Form gepresst werden. Wenn das Pulver ohne Temperatureintrag in Form gepresst wird, erfolgt im Anschluss daran eine Temperaturbehandlung, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Sinterung bezeichnet wird beziehungsweise die eine Sinterung bewirkt. Die Temperaturbehandlung während des Pressens oder nach dem Pressen erfolgt für einen Zeitraum von maximal 900 Sekunden pro 1 mm Bauteilquerschnitt bei einer Temperatur oberhalb der Transformationstemperatur T_T und unterhalb der Kristallisationstemperatur T_K der amorphen Phase der verwendeten metallischen Legierung.

[0058] Es folgen konkrete Ausführungsbeispiele, in denen erfindungsgemäße Verfahren beschrieben werden und bei denen eine Auswertung der so erhaltenen Ergebnisse erfolgt.

Beispiel 1:

[0059] Eine Legierung aus 70,5 Gewichtsprozent Zirkonium (Haines&Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-Zirkon Crystalbar), 0,2 Gewichtsprozent Hafnium (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Hafnium Crystal Bar milled chips 99,7% Artikelnummer 10204), 23,9 Gewichtsprozent Kupfer (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Copper plate, Oxygen free, High Conductivity (OFCH) Artikelnummer 45210), 3,6 Gewichtsprozent Aluminium (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Aluminium Ingot 99,999% Artikelnummer 10571) und 1,8 Gewichtsprozent Niob (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Niob Folie 99,97% Artikelnummer 00238) wurde in einer Induktionsschmelzanlage (VSG, induktiv beheizte Vakuum-, Schmelz- und Gießanlage, Nürmont, Freiberg) unter 800 mbar Argon (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) erschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Aus der so erzeugten Legierung wurde mit einem Verfahren, wie es beispielsweise aus der WO 99/30858 A1 bekannt ist, in einer Nanoval Schmelzverdünnungs-Apparatur (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlin) durch Zerstäubung der Schmelze mit Argon ein feines Pulver erzeugt.

[0060] Durch Abtrennung mittels Windsichten mit einem Condux-Feinstsichter CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb Deutschland) wird das Feinkorn abgetrennt, so dass weniger als 0,1 % der Teilchen kleiner als 5 μm groß sind, das heißt zumindest 99,9% der Teilchen einen Durchmesser oder eine Abmessungen von 5 μm oder mehr aufweisen, und mittels Siebung durch ein Analysensieb mit 125 μm Maschenweite (Retsch GmbH, Haan- Deutschland, Artikelnummer 60.131.000125) werden alle Pulverpartikel entfernt, die größer als 125 μm sind. Das derart erzeugte Pulver wird mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und weist einen amorphen Anteil größer 95% auf.

[0061] Jeweils 5,0 Gramm dieser derart gewonnen Pulverfraktion werden in einer Laborpresse 54MP250D (msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlin) mit einem Presswerkzeug (32 mm, P0764, msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlin) und einer Presskraft von 15 Tonnen verdichtet. Die Presslinge werden anschließend in einer Vakuumsinterung (Gero Hochtemperatur-Vakuumtemperofen LHTW 100-200/22, Neuhausen) bei 410 °C und einem Druck von etwa 10^{-5} mbar für 120 Sekunden verdichtet. Anschließend werden die verdichteten Presslinge durch heißisostatisches Pressen unter einem Druck von 200 Megapascal (200 MPa) unter hochreinem Argon (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) bei einer Temperatur von 400°C für 90 Sekunden endverdichtet.

[0062] Fünfzehn derart hergestellte Bauteile werden mittels metallographischer Schliffbilder auf den amorphen Flächenanteil im Gefüge untersucht. Hierbei zeigt sich, dass im Durchschnitt 92 % der Flächen amorph sind.

Beispiel 2:

[0063] Eine Legierung aus 70,5 Gewichtsprozent Zirkonium (Haines&Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-Zirkon Crystalbar), 0,2 Gewichtsprozent Hafnium (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Hafnium Crystal Bar milled chips 99,7% Artikelnummer 10204), 23,9 Gewichtsprozent Kupfer (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Copper plate, Oxygen free, High Conductivity (OFCH) Artikelnummer 45210), 3,6 Gewichtsprozent Aluminium (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Aluminium Ingot 99,999% Artikelnummer 10571) und 1,8 Gewichtsprozent Niob (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Niob Folie 99,97% Artikelnummer 00238) wurde in einer Induktionsschmelzanlage (VSG, induktiv beheizte Vakuum-, Schmelz- und Gießanlage, Nürmont, Freiberg) unter 800 mbar Argon (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) erschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Aus der derart erzeugten Legierung wurde mit einem Verfahren, wie es beispielsweise aus der WO 99/30858 A1 bekannt ist, in einer Nanoval Schmelzverdünnungs-Apparatur (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlin) durch Zerstäubung der Schmelze mit Argon ein feines Pulver erzeugt.

[0064] Durch Abtrennung mittels Windsichten Condux-Feinstsichter CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb Deutschland) wurde das Feinkorn abgetrennt, so dass weniger als 0,1 % der Teilchen kleiner als 5 µm groß sind und mittels Siebung durch ein Analysensieb mit 125 µm Maschenweite (Retsch GmbH, Haan- Deutschland, Artikelnummer 60.131.000125) wurden alle Pulverpartikel, die größer als 125 µm sind, entfernt. Das derart erzeugte Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und weist einen amorphen Anteil größer 95% auf.

[0065] Jeweils 15,0 Gramm dieser derart gewonnen Pulverfraktion wurden durch Heißpressen mit einem Druck von 200 Megapascal (200 MPa) bei einer Temperatur von 400 °C für 3 Minuten versintert.

[0066] Fünfzehn derart hergestellte Bauteile wurden mittels metallographischer Schliffbilder auf den amorphen Flächenanteil im Gefüge untersucht. Hierbei zeigte sich, dass im Durchschnitt 85 % der Flächen amorph sind.

Beispiel 3:

[0067] Eine Legierung aus 70,6 Gewichtsprozent Zirkonium (Haines&Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-Zirkon Crystalbar), 23,9 Gewichtsprozent Kupfer (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Copper plate, Oxygen free, High Conductivity (OFCH) Artikelnummer 45210), 3,7 Gewichtsprozent Aluminium (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Aluminium Ingot 99,999% Artikelnummer 10571) und 1,8 Gewichtsprozent Niob (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Niob Folie 99,97% Artikelnummer 00238) wurde in einer Induktionsschmelzanlage (VSG, induktiv beheizte Vakuum-, Schmelz- und Gießanlage, Nürmont, Freiberg) unter 800 mbar Argon (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) erschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Aus der derart erzeugten Legierung wurde mit einem Verfahren, wie es beispielsweise aus der WO 99/30858 A1 bekannt ist, in einer Nanoval Schmelzverdünnungs-Apparatur (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlin) durch Zerstäubung der Schmelze mit Argon ein feines Pulver erzeugt.

[0068] Durch Abtrennung mittels Windsichten Condux-Feinstsichter CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb Deutschland) wurde das Feinkorn abgetrennt, so dass weniger als 0,1 % der Teilchen kleiner als 5 µm groß sind und mittels Siebung durch ein Analysensieb mit 125 µm Maschenweite (Retsch GmbH, Haan- Deutschland, Artikelnummer 60.131.000125) wurden alle Pulverpartikel, die größer als 125 µm sind, entfernt. Das so erzeugte Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und weist einen amorphen Anteil größer 95% auf.

[0069] Jeweils 15,0 Gramm dieser derart gewonnen Pulverfraktion wurden durch Pressen unter einem Druck von 200 Megapascal (200 MPa) bei einer Temperatur von 400°C für 3 Minuten versintert.

[0070] Fünfzehn derart hergestellte Bauteile wurden mittels metallographischer Schliffbilder auf den amorphen Flächenanteil im Gefüge untersucht. Hierbei zeigte sich, dass im Durchschnitt 87 % der Flächen amorph sind.

Beispiel 4:

[0071] Eine Legierung aus 70,6 Gewichtsprozent Zirkonium (Haines&Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH Bonn, Zr-201-Zirkon Crystalbar), 23,9 Gewichtsprozent Kupfer (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Copper plate, Oxygen free, High Conductivity (OFCH) Artikelnummer 45210), 3,7 Gewichtsprozent Aluminium (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Aluminium Ingot 99,999% Artikelnummer 10571) und 1,8 Gewichtsprozent Niob (Alpha Aesar GmbH & Co KG Karlsruhe, Niob Folie 99,97% Artikelnummer 00238) wurde in einer Induktionsschmelzanlage (VSG, induktiv beheizte Vakuum-, Schmelz- und Gießanlage, Nürmont, Freiberg) unter 800 mbar Argon (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) erschmolzen und in eine wassergekühlte Kupferkokille abgegossen. Aus der derart erzeugten Legierung wurde mit einem Verfahren, wie es beispielsweise aus der WO 99/30858 A1 bekannt ist, in einer Nanoval Schmelzverdünnungs-Apparatur (Nanoval GmbH & Co. KG, Berlin) durch Zerstäubung der Schmelze mit Argon ein feines Pulver erzeugt.

[0072] Durch Abtrennung mittels Windsichten Condux-Feinstsichter CFS (Netsch-Feinmahltechnik GmbH Selb

Deutschland) wurde das Feinkorn abgetrennt, so dass weniger als 0,1 % der Teilchen kleiner als 5 μm groß sind und mittels Siebung durch ein Analysensieb mit 125 μm Maschenweite (Retsch GmbH, Haan- Deutschland, Artikelnummer 60.131.000125) wurden alle Pulverpartikel, die größer als 125 μm sind, entfernt. Das derart erzeugte Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und weist einen amorphen Anteil größer 95% auf.

[0073] 50 Gramm dieser derart gewonnen Pulverfraktion wurden in einer Laborpresse 54MP250D (msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlin) mit einem Presswerkzeug (32 mm, P0764, msscientific Chromatographie-Handel GmbH, Berlin) und der maximalen Presskraft von 25 Tonnen verdichtet und unter hochreinem Argon (Argon 6.0, Linde AG, Pullach) bei einer Temperatur von 410°C für 5 Minuten versintert.

[0074] Das so hergestellte Bauteil wurde mittels mehrerer metallographischer Schliffbilder auf den amorphen Flächenanteil im Gefüge untersucht. Hierbei zeigt sich, dass im Durchschnitt 90 % der Flächen amorph sind.

Test-und Prüfmethoden

1) Methode zur Bestimmung der Partikelgröße von Metalllegierungs-Pulvern:

[0075] Die Partikelgröße von anorganischen Pulvern wurde durch Laserlichtstreuung mit einem Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Großbritannien) bestimmt.

2) Prüfmethode für die Bestimmung der Dichte:

[0076] Für die Bestimmung der Dichte kann ein geometrisch exakter Quader durch Schleifen der Oberflächen erzeugt werden, so dass dieser mit einer Digitalen Bügelmessschraube (PR1367, Mitutoyo Messgeräte Leonberg GmbH, Leonberg) exakt vermessen werden kann. Mathematisch wird nun das Volumen bestimmt und anschließend wird auf einer Analysenwaage (XPE-Analysenwaagen von Mettler-Toledo GmbH) das genaue Gewicht bestimmt. Durch Bildung des Verhältnisses aus gewogenem Gewicht und berechnetem Volumen ergibt sich die Dichte.

[0077] Die theoretische Dichte einer amorphen Legierung entspricht der Dichte beim Schmelzpunkt.

3) Prüfmethode für die Bestimmung des amorphen Flächenanteils im Bauteil:

[0078] Hierzu werden jeweils fünfzehn metallographische Schliffe in Anlehnung an die DIN EN ISO 1463 angefertigt, wobei mit einer SiC-Folie 1200 (Struers GmbH, Willich) sowie anschließend folgenden Polierschritten mit Diamantpoliermittel mit 6 μm , 3 μm und 1 μm (Struers GmbH, Willich) und abschließend mit den chemo-mechanischen Oxidpoliersuspensionen OP-S (Struers GmbH, Willich) poliert wird. Die so erzeugten Schliffoberflächen werden unter einem Lichtmikroskop (Leica DM 4000 M, Leica DM 6000 M) mit einer Vergrößerung von 1000 auf kristalline Flächenanteile im Schliffbild untersucht. Hierbei erfolgt eine Auswertung nach Flächenprozent kristalliner-Anteil zu Gesamtfläche des Schliffs.

[0079] Die in der voranstehenden Beschreibung, sowie den Ansprüchen, dem Ablaufdiagramm und den Ausführungsbeispielen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln, als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils aus einer zumindest teilweise amorphen Metalllegierung mit den Schritten:

Bereitstellen eines Pulvers aus einer zumindest teilweise amorphen Metalllegierung, wobei das Pulver aus sphärischen Pulverpartikeln besteht, wobei die sphärischen Pulverpartikel eine abgerundete zumindest näherungsweise kugelförmige Form aufweisen und ein Verhältnis des längsten Querschnitts zum kürzesten Querschnitt von höchstens 2 zu 1 haben und wobei als Durchmesser der größte Querschnitt der Pulverpartikel angenommen wird, und die Pulverpartikel einen Durchmesser von weniger als 125 μm aufweisen, und wobei das Pulver weniger als 1 Gewichtsprozent an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 μm aufweist oder das Pulver gesiebt oder durch Windsichten behandelt wird, so dass es weniger als 1 Gewichtsprozent an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 5 μm aufweist;

Pressen des Pulvers in die gewünschte Form des zu erzeugenden Bauteils;

Verdichten und Sintern des Pulvers durch eine Temperaturbehandlung des Pulvers während des Pressens oder nach dem Pressen bei einer Temperatur, die zwischen der Transformationstemperatur und der Kristallisationstemperatur der amorphen Phase der Metalllegierung liegt, wobei die Dauer der Temperaturbehandlung derart gewählt wird, dass das Bauteil nach der Temperaturbehandlung gesintert ist und einen amorphen Anteil

von mindestens 85 Prozent aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperaturbehandlung unter Vakuum erfolgt, wobei bevorzugt das Pulver durch eine Temperaturbehandlung bei einem Vakuum von zumindest 10^{-3} mbar verdichtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver durch Heiß-Isostatisches Pressen oder Heißpressen verdichtet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dauer der Temperaturbehandlung derart gewählt wird, dass das Bauteil einen amorphen Anteil von mindestens 90 Prozent aufweist, bevorzugt von mehr als 95 Prozent, besonders bevorzugt von mehr als 98 Prozent.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Pulver aus einer amorphen Metalllegierung mit mindestens 50 Gewichtsprozenten Zirkonium verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Pulver aus einer amorphen Metalllegierung aus
 - a) 58 bis 77 Gewichtsprozenten Zirkonium,
 - b) 0 bis 3 Gewichtsprozenten Hafnium,
 - c) 20 bis 30 Gewichtsprozenten Kupfer,
 - d) 2 bis 6 Gewichtsprozenten Aluminium, und
 - e) 1 bis 3 Gewichtsprozenten Niobbereitgestellt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** das sphärische amorphe Metalllegierungs-Pulver durch Schmelzverdüsung hergestellt wird, bevorzugt durch Schmelzverdüsung in einem Edelgas, insbesondere in Argon, besonders bevorzugt durch Schmelzverdüsung in einem Edelgas der Reinheit 99,99%, 99,999% oder einer höheren Reinheit.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperaturbehandlung des Pulvers bei einer Temperatur (T) zwischen der Transformationstemperatur und einer Maximal-Temperatur erfolgt, wobei die Maximal-Temperatur um 30% von der Temperaturdifferenz zwischen der Transformationstemperatur (T_T) und der Kristallisationstemperatur (T_K) der amorphen Phase der metallischen Legierung oberhalb der Transformationstemperatur (T_T) liegt, wobei bevorzugt die Maximal-Temperatur um 20% oder 10% von der Temperaturdifferenz zwischen der Transformationstemperatur (T_T) und der Kristallisationstemperatur (T_K) der amorphen Phase der metallischen Legierung oberhalb der Transformationstemperatur (T_T) liegt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dauer der Temperaturbehandlung in Abhängigkeit von der geometrischen Form, insbesondere von der Dicke, des zu erzeugenden Bauteils gewählt wird, bevorzugt in Abhängigkeit von dem größten relevanten Durchmesser des zu erzeugenden Bauteils gewählt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dauer der Temperaturbehandlung in einem zeitlichen Bereich von 3 Sekunden pro Millimeter der Dicke oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils bis 900 Sekunden pro Millimeter der Dicke oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils erfolgt, wobei bevorzugt die Dauer der Temperaturbehandlung in einem zeitlichen Bereich von 5 Sekunden pro Millimeter der Dicke oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils bis 600 Sekunden pro Millimeter der Dicke oder des größten relevanten Durchmessers des zu erzeugenden Bauteils erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pulverpartikel durch die Temperaturbehandlung plastisch verformt werden.
12. Bauteil aus einem gepressten, gesinterten, sphärischen, amorphen Metalllegierungs-Pulver, wobei das Bauteil einen amorphen Anteil von mindestens 85 Prozent aufweist und mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche

1 bis 11 hergestellt ist.

13. Verwendung eines Bauteils nach Anspruch 12 zur Herstellung eines Zahnrades, eines Reibrades, einer verschleißfesten Komponente, eines Gehäuses, eines Uhrengehäuses, eines Teils eines Getriebes oder eines Halbzeugs.

Claims

1. Method for producing a component from an at least partially amorphous metal alloy, comprising the steps of:

providing a powder of an at least partially amorphous metal alloy, wherein the powder consists of spherical powder particles, wherein the spherical powder particles have a rounded, at least approximately spherical form and a ratio of the longest cross section to the shortest cross section that is at most 2 to 1 and wherein the greatest cross section of the powder particles is taken as the diameter, and the powder particles have a diameter of less than 125 μm and wherein the powder comprises less than 1 percent by weight of particles with a diameter smaller than 5 μm or the powder is screened or treated by air classification, so that it comprises less than 1 weight percent of particles with a diameter smaller than 5 μm ;

pressing the powder into the desired shape of the component to be generated;

compressing and sintering the powder by means of a thermal treatment of the powder during the pressing or after the pressing at a temperature that lies between the transformation temperature and the crystallization temperature of the amorphous phase of the metal alloy, wherein the duration of the thermal treatment is chosen such that after the thermal treatment the component is sintered and has an amorphous fraction of at least 85 percent.

2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the thermal treatment takes place under a vacuum, wherein the powder is preferably compressed by a thermal treatment under a vacuum of at least 10^{-3} mbar.

3. Method according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the powder is compressed by hot-isostatic pressing or hot pressing.

4. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the duration of the thermal treatment is selected such that the component has an amorphous fraction of at least 90 percent, preferably of more than 95 percent, particularly preferably of more than 98 percent.

5. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** a powder of an amorphous metal alloy with at least 50 percent by weight of zirconium is used.

6. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** a powder of an amorphous metal alloy comprising

- a) 58 to 77 weight percent zirconium;
- b) 0 to 3 weight percent hafnium;
- c) 20 to 30 weight percent copper;
- d) 2 to 6 weight percent aluminium; and
- e) 1 to 3 weight percent niobium

is provided.

7. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the spherical amorphous metal alloy powder is produced by melt spinning, preferably by melt spinning in a noble gas, in particular in argon, particularly preferably by melt spinning in a noble gas of a purity of 99.99%, 99.999% or a higher purity.

8. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the thermal treatment of the powder takes place at a temperature (T) between the transformation temperature and a maximum temperature, wherein the maximum temperature lies above the transformation temperature (T_T) by 30% of the temperature difference between the transformation temperature (T_T) and the crystallization temperature (T_K)

of the amorphous phase of the metal alloy, wherein the maximum temperature preferably lies above the transformation temperature (T_T) by 20% or 10% of the temperature difference between the transformation temperature (T_T) and the crystallization temperature (T_K) of the amorphous phase of the metal alloy.

- 5 9. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that**
the duration of the thermal treatment is selected in dependence on the geometrical shape, in particular the thickness, of the component to be produced, preferably in dependence on the greatest relevant diameter of the component to be produced.
- 10 10. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that**
the duration of the thermal treatment is in a time range of 3 seconds per millimetre of the thickness or of the greatest relevant diameter of the component to be produced to 900 seconds per millimetre of the thickness or of the greatest relevant diameter of the component to be produced, wherein the duration of the thermal treatment is preferably in
15 a time range of 5 seconds per millimetre of the thickness or of the greatest relevant diameter of the component to be produced to 600 seconds per millimetre of the thickness or of the greatest relevant diameter of the component to be produced.
11. Method according to one of the preceding claims, **characterized in that**
the powder particles are plastically deformed by the thermal treatment.
- 20 12. Component made of a pressed, sintered, spherical, amorphous metal alloy powder, wherein the component has an amorphous fraction of at least 85 percent and is produced by a method according to one of Claims 1 to 11.
13. Use of a component according to Claim 12 for producing a gear wheel, an abrasive wheel, a wear-resistant component, a housing, a watch casing, a part of a gearing or a semifinished product.
- 25

Revendications

- 30 1. Procédé de fabrication d'un composant à partir d'un alliage métallique au moins partiellement amorphe, comprenant les étapes suivantes :

la mise à disposition d'une poudre à partir d'un alliage métallique au moins partiellement amorphe, la poudre étant constituée par des particules de poudre sphériques, les particules de poudre sphériques présentant une
35 forme arrondie au moins approximativement sphérique et ayant un rapport entre la section transversale la plus longue et la section transversale la plus courte d'au plus 2 sur 1, et la section transversale la plus grande des particules de poudre étant adoptée en tant que diamètre, et les particules de poudre présentant un diamètre inférieur à 125 μm , et la poudre comprenant moins de 1 pour cent en poids de particules d'un diamètre inférieur à 5 μm , ou la poudre étant tamisée ou traitée par criblage à l'air de telle sorte qu'elle comprenne moins de 1
40 pour cent en poids de particules d'un diamètre inférieur à 5 μm ;
la compression de la poudre sous la forme souhaitée du composant à produire ;
le compactage et le frittage de la poudre par un traitement thermique de la poudre pendant la compression ou après la compression à une température qui se situe entre la température de transformation et la température de cristallisation de la phase amorphe de l'alliage métallique, la durée du traitement thermique étant choisie de
45 telle sorte que le composant soit fritté après le traitement thermique et présente une proportion amorphe d'au moins 85 pour cent.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le traitement thermique a lieu sous vide, la poudre étant de préférence compactée par un traitement thermique sous un vide d'au moins 10^{-3} mbar.
- 50 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la poudre est compactée par compression isostatique à chaud ou compression à chaud.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la durée du traitement thermique est choisie de telle sorte que le composant présente une proportion amorphe d'au moins 90 pour cent, de préférence de plus de 95 pour cent, de manière particulièrement préférée de plus de 98 pour cent.
- 55 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'une** poudre d'un alliage

métallique amorphe contenant au moins 50 pour cent en poids de zirconium est utilisée.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'une** poudre d'un alliage métallique amorphe constitué par :

- a) 58 à 77 pour cent en poids de zirconium,
- b) 0 à 3 pour cent en poids d'hafnium,
- c) 20 à 30 pour cent en poids de cuivre,
- d) 2 à 6 pour cent en poids d'aluminium et
- e) 1 à 3 pour cent en poids de niobium,

est préparée.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la poudre d'alliage métallique amorphe sphérique est fabriquée par pulvérisation à l'état fondu, de préférence par pulvérisation à l'état fondu dans un gaz noble, notamment dans de l'argon, de manière particulièrement préférée par pulvérisation à l'état fondu dans un gaz noble d'une pureté de 99,99 %, 99,999 % ou d'une pureté supérieure.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement thermique de la poudre a lieu à une température (T) comprise entre la température de transformation et une température maximale, la température maximale étant située 30 % de la différence de température entre la température de transformation (T_T) et la température de cristallisation (T_K) de la phase amorphe de l'alliage métallique au-dessus de la température de transformation (T_T), la température maximale étant de préférence située 20 % ou 10 % de la différence de température entre la température de transformation (T_T) et la température de cristallisation (T_K) de la phase amorphe de l'alliage métallique au-dessus de la température de transformation (T_T).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la durée du traitement thermique est choisie en fonction de la forme géométrique, notamment de l'épaisseur, du composant à produire, de préférence en fonction du diamètre pertinent le plus grand du composant à produire.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la durée du traitement thermique est dans une plage temporelle de 3 secondes par millimètre d'épaisseur ou de diamètre pertinent le plus grand du composant à produire à 900 secondes par millimètre d'épaisseur ou de diamètre pertinent le plus grand du composant à produire, la durée du traitement thermique étant de préférence dans une plage temporelle de 5 secondes par millimètre d'épaisseur ou de diamètre pertinent le plus grand du composant à produire à 600 secondes par millimètre d'épaisseur ou de diamètre pertinent le plus grand du composant à produire.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules de poudre sont déformées plastiquement par le traitement thermique.

12. Composant en une poudre d'alliage métallique amorphe, sphérique, frittée, comprimée, le composant présentant une proportion amorphe d'au moins 85 pour cent et étant fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Utilisation d'un composant selon la revendication 12 pour la fabrication d'une roue dentée, d'une roue de friction, d'un composant résistant à l'usure, d'un boîtier, d'un boîtier d'horloge, d'une partie d'une transmission ou d'un produit semi-fini.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3524018 A1 [0003]
- EP 2430205 B1 [0003]
- WO 2008039134 A1 [0004]
- EP 1593749 A1 [0006]
- WO 9930858 A1 [0059] [0063] [0067] [0071]