

(19)



(11)

EP 3 444 370 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.02.2019 Patentblatt 2019/08

(51) Int Cl.:
C22C 30/02 ^(2006.01) **C22C 9/00** ^(2006.01)
C22C 1/02 ^(2006.01) **C22C 30/04** ^(2006.01)
C22C 45/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17186878.9**

(22) Anmeldetag: **18.08.2017**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

- **Elsen, Alexander**
63456 Hanau (DE)
- **Stolpe, Moritz**
63450 Hanau (DE)
- **Wachter, Hans-Jürgen**
64846 Groß-Zimmern (DE)
- **Milke, Eugen**
61130 Nidderau (DE)

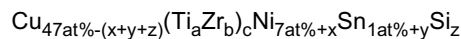
(71) Anmelder: **Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

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

(72) Erfinder:
• **Busch, Ralf**
66123 Saarbrücken (DE)

(54) **KUPFER-BASIERTE LEGIERUNG FÜR DIE HERSTELLUNG METALLISCHER MASSIVGLÄSER**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Legierung, die folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei

c = 43 - 47 at%, a = 0.65-0.85, b=0.15-0.35, wobei a+b=1.00;

x = 0-7 at%;

y = 0-3 at%, z = 0-3 at%, wobei y+z ≤ 4 at%.

EP 3 444 370 A1

Beschreibung

[0001] Metallische Gläser (auch als amorphe Metalle bezeichnet) weisen sehr hohe Festigkeiten auf. Weiterhin zeigen sie bei der Erstarrung keine oder nur eine sehr geringe Volumenänderung, so dass sich die Möglichkeit einer endformnahen Formgebung ohne Erstarrungsschwindung eröffnet.

[0002] Lassen sich mit einer Legierung metallische Gläser mit einer Abmessung von mindestens 1 mm x 1 mm x 1 mm herstellen, so werden diese Gläser auch als massive metallische Gläser bzw. metallische Massivgläser bezeichnet (englisch: "*Bulk Metallic Glasses*" ("*BMG*")).

[0003] Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften wie z.B. einer hohen Festigkeit und dem Ausbleiben einer Erstarrungsschwindung sind metallische Gläser, insbesondere metallische Massivgläser, sehr interessante Konstruktionswerkstoffe, die sich prinzipiell für die Herstellung von Bauteilen in Serienfertigungsverfahren wie dem Spritzguss eignen, ohne dass weitere Bearbeitungsschritte nach erfolgter Formgebung zwingend erforderlich wären.

[0004] Um beim Abkühlen aus der Schmelze eine Kristallisation der Legierung zu verhindern, muss eine kritische Abkühlgeschwindigkeit überschritten werden. Je größer jedoch das Volumen der Schmelze ist, desto langsamer (bei ansonsten unveränderten Bedingungen) kühlt die Schmelze ab. Wird eine bestimmte Probendicke überschritten, kommt es zu einer Kristallisation, bevor die Legierung amorph erstarren kann.

[0005] Ein Maß für die Glasbildungsfähigkeit einer Legierung ist daher beispielsweise der maximale bzw. "kritische" Durchmesser, bis zu dem ein aus der Schmelze gegossener Probenkörper im Wesentlichen noch eine amorphe Struktur aufweist. Dies wird auch als kritische Abgussdicke bezeichnet. Je größer der Durchmesser des noch amorph erstarrenden Probenkörpers, desto größer ist die Glasbildungsfähigkeit der Legierung.

[0006] Neben den hervorragenden mechanischen Eigenschaften metallischer Gläser ergeben sich aus dem Glaszustand auch einzigartige Prozessierungsmöglichkeiten. So lassen sich metallische Gläser nicht nur durch schmelzmetallurgische Verfahren formen, sondern auch über ein thermoplastisches Formen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen analog zu thermoplastischen Kunststoffen oder Silikatgläsern formgebend verarbeiten. Hierzu wird das metallische Glas zunächst über den Glasübergangspunkt erwärmt und verhält sich dann wie eine hochviskose Flüssigkeit, die bei relativ niedrigen Kräften umgeformt werden kann. Im Anschluss an die Verformung wird das Material wieder unter die Glasübergangtemperatur abgekühlt.

[0007] Ein metallisches Glas kann in Abhängigkeit von der Anwendung zumindest zeitweilig einer erhöhten Temperatur ausgesetzt sein, die unter Umständen sogar oberhalb der Glasbildungstemperatur T_g liegt. Wie oben bereits erwähnt, beinhaltet auch das thermoplastische Formen eine Erwärmung des metallischen Glases auf eine Temperatur oberhalb der Glasbildungstemperatur T_g . In diesen Fällen ist erwünscht, dass ein möglichst großer Abstand zwischen Glasbildungstemperatur T_g und Kristallisationstemperatur T_x (d.h. ein möglichst hoher Wert für $\Delta T_x = T_x - T_g$) vorliegt. Je höher dieser ΔT_x -Wert, umso größer ist beispielsweise das "Temperaturfenster" für das thermoplastische Formen und umso geringer ist das Risiko einer unerwünschten Kristallisation, wenn das metallische Glas zeitweilig einer Temperatur oberhalb von T_g ausgesetzt ist.

[0008] Eine verbesserte Glasbildungsfähigkeit einer Legierung beim Abkühlen aus der Schmelze führt nicht automatisch zu einer verbesserten Wärmebeständigkeit (d.h. einem höheren ΔT_x -Wert) des aus dieser Legierung bestehenden metallischen Glases. Es handelt sich üblicherweise um voneinander unabhängige Parameter, die sich sogar gegenläufig verhalten können. Wenn also beabsichtigt ist, eine Legierung mit möglichst hohem ΔT_x -Wert bereit zu stellen, muss auch darauf geachtet werden, dass dies nicht auf Kosten der Glasbildungsfähigkeit beim Abkühlen aus der Schmelze erfolgt.

[0009] Es sind inzwischen viele Legierungssysteme wie z.B. Edelmetall-, Zr-, Cu- oder Febasierte Legierungen bekannt, die metallische Gläser bilden können. Eine Übersicht findet sich z.B. bei C.H. Shek et al., Materials Science and Engineering, R 44, 2004, S. 45-89.

[0010] Die derzeit am häufigsten für die Herstellung metallischer Gläser verwendeten Legierungen sind Zr-basierte Legierungen. Nachteilig an diesen Legierungen ist der recht hohe Materialpreis für Zirkonium.

[0011] US 5,618,359 beschreibt Zr- und Cu-basierte Legierungen für die Herstellung metallischer Gläser. Die Legierungen enthalten mindestens 4 Legierungselemente. Eine der Cu-basierten Legierungen weist die Zusammensetzung $\text{Cu}_{45}\text{Ti}_{33.8}\text{Zr}_{11.3}\text{Ni}_{10}$ auf und lässt sich zu einem amorphen Probenkörper mit einer Dicke von 4 mm gießen.

[0012] W.L. Johnson et al., J. Appl. Phys., 78, Nr. 11, December 1995, S. 6514-6519, beschreiben ebenfalls Cu- und Zr-basierte Legierungen für die Herstellung metallischer Gläser. Bei Abmessungen von mindestens 1 mm werden diese als metallische Massivgläser ("*Bulk Metallic Glasses*") bezeichnet. Die Cu- und Zr-Legierungen enthalten jeweils insgesamt 4 Legierungselemente (Cu, Zr, Ti und Ni). Den besten Kompromiss zwischen guter Glasbildungsfähigkeit beim Abkühlen aus der Schmelze und möglichst hohem ΔT_x -Wert zeigt die Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$.

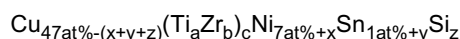
[0013] G.R. Garrett et al., Appl. Phys. Lett., 101, 241913 (2012), doi: 10.1063/1.4769997, beschreiben, dass sich die Glasbildungsfähigkeit der Legierung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ durch Hinzufügen geringer Mengen an Si, optional in Kombination mit Sn, weiter verbessern lässt. Ausgehend von der Basislegierung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ wurden Ti durch Si und Ni durch

Sn substituiert, so dass die Zusammensetzungen $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ und $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_6\text{Si}_1\text{Sn}_2$ erhalten wurden.

[0014] US 2006/0231169 A1 beschreibt Legierungen für die Herstellung metallischer Gläser, die unter anderem Cu-basiert sein können. Die in Beispiel 3 hergestellte Legierung weist die Zusammensetzung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_7\text{Ni}_8\text{Si}_1\text{Nb}_4$ auf. Ausgehend von der Legierung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ wurden also Ti durch Si und Zr durch Nb substituiert. Die im Vergleichs-

beispiel 3 hergestellte Legierung weist die Zusammensetzung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ auf. [0015] Eine Ausgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung einer Legierung, die einen möglichst hohen ΔT_x -Wert (d.h. ein breites Temperaturfenster für das thermoplastische Formen) aufweist, dies jedoch nicht auf Kosten der Glasbildungsfähigkeit erzielt, und die kostengünstig herstellbar ist. Bevorzugt sollte die verbesserte Wärmebeständigkeit auch andere relevante Eigenschaften wie die Härte nicht nachteilig beeinflussen.

[0016] Gelöst wird die Aufgabe durch eine Legierung, die folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei

$c = 43 - 47 \text{ at}\%$, $a = 0.65-0.85$, $b=0.15-0.35$, wobei $a+b=1.00$;

$x = 0-7 \text{ at}\%$;

$y = 0-3 \text{ at}\%$, $z = 0-3 \text{ at}\%$, wobei $y+z \leq 4 \text{ at}\%$;

wobei die Legierung optional Sauerstoff in einer Konzentration von maximal 1,7 at% enthält und der Rest unvermeidliche Verunreinigungen sind.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, dass Legierungen mit der oben definierten Zusammensetzung hohe ΔT_x -Werte und somit eine verbesserte Wärmebeständigkeit bei nach wie vor guter Glasbildungsfähigkeit aufweisen. Die erfindungsgemäßen Legierungen sind also z.B. sehr gut für ein thermoplastisches Formen geeignet.

[0018] Bevorzugt sind $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $z = 0-2 \text{ at}\%$. Wenn also Si in der Legierung vorliegt, beträgt dessen Konzentration maximal 2 at% (z.B. $0,5 \text{ at}\% \leq \text{Si} \leq 2 \text{ at}\%$), unter der Maßgabe, dass die Gesamtkonzentration an Sn und Si maximal 4 at% beträgt.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform sind $x = 5-7 \text{ at}\%$ und $y+z \leq 4$. Besonders bevorzugt sind $x = 5-7 \text{ at}\%$, $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $z = 0 \text{ at}\%$; oder $x = 5-7 \text{ at}\%$, $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $0 < z \leq 2 \text{ at}\%$ (bevorzugter $0,5 < z \leq 2 \text{ at}\%$).

[0020] Alternativ kann es auch bevorzugt sein, dass $x = 0 - <5 \text{ at}\%$ (bevorzugter $x = 0-3 \text{ at}\%$), $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $z = 0 \text{ at}\%$; oder $x = 0 - <5 \text{ at}\%$ (bevorzugter $x = 0-3 \text{ at}\%$), $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $0 < z \leq 2 \text{ at}\%$ (bevorzugter $0,5 < z \leq 2 \text{ at}\%$) sind, wobei in beiden Fällen bevorzugt gilt, dass $y+z \leq 4$.

[0021] Bevorzugt sind $a = 0.70-0.80$ und $b=0.20-0.30$. Mit den Werten für a und b wird das atomare Verhältnis von Ti zu Zr definiert.

[0022] Sofern die erfindungsgemäße Legierung Sauerstoff enthält, liegt dieser in einer Konzentration von maximal 1,7 at% vor, beispielsweise 0,01-1,7 at% oder 0,02-1,0 at%.

[0023] Der Anteil unvermeidlicher Verunreinigungen in der Legierung beträgt bevorzugt weniger als 0,5 at%, bevorzugter weniger als 0,1 at%, noch bevorzugter weniger als 0,05 at% oder sogar weniger als 0,01 at%.

[0024] In einer beispielhaften Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Legierung folgende Zusammensetzung auf:

- 42-46 at% Cu;
- 28-40 at% Ti, bevorzugter 30 - 38 at% Ti, und 7-15 at% Zr, wobei Ti und Zr gemeinsam in einer Konzentration im Bereich von 43-47 at% vorliegen;
- 7-11 at% Ni (bevorzugter 7-9 at% Ni),
- 1-3 at% Sn und optional $\leq 2 \text{ at}\%$ Si (z.B. $0,5 \text{ at}\% \leq \text{Si} \leq 2 \text{ at}\%$), wobei, sofern Si vorhanden ist, die Gesamtkonzentration von Sn + Si maximal 4 at% beträgt,

wobei die Legierung optional Sauerstoff in einer Konzentration von maximal 1,7 at% enthält und der Rest unvermeidliche Verunreinigungen sind.

[0025] In einer weiteren beispielhaften Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Legierung folgende Zusammensetzung auf:

- 36-42 at% Cu, bevorzugter 37-41 at% Cu;
- 28-40 at% Ti, bevorzugter 30 - 38 at% Ti, und 7-15 at% Zr, wobei Ti und Zr gemeinsam in einer Konzentration im Bereich von 43-47 at% vorliegen;
- 11-15 at% Ni,
- 1-3 at% Sn und optional $\leq 2 \text{ at}\%$ Si (z.B. $0,5 \text{ at}\% \leq \text{Si} < 2 \text{ at}\%$), wobei, sofern Si vorhanden ist, die Gesamtkonzentration

von Sn + Si maximal 4 at% beträgt,

wobei die Legierung optional Sauerstoff in einer Konzentration von maximal 1,7 at% enthält und der Rest unvermeidliche Verunreinigungen sind.

[0026] Die Zusammensetzung der Legierung kann durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OEC) bestimmt werden.

[0027] Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Legierung eine Kristallisationstemperatur T_x und eine Glasübergangstemperatur T_g auf, die der folgenden Bedingung genügen:

$$\Delta T_x = T_x - T_g \geq 55^\circ\text{C}.$$

Noch bevorzugter ist $\Delta T_x \geq 64^\circ\text{C}$ oder sogar $\geq 67^\circ\text{C}$, z.B. $64 \leq \Delta T_x \leq 95^\circ\text{C}$ oder $67 \leq \Delta T_x \leq 90^\circ\text{C}$.

[0028] Die Glasübergangstemperatur T_g und die Kristallisationstemperatur T_x werden durch DSC (dynamische Differenzkalorimetrie) bestimmt. Es wird jeweils die Onset-Temperatur herangezogen. Die Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten betragen $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Die DSC-Messung erfolgt unter Argonatmosphäre in einem Aluminiumoxidgegel.

[0029] Bevorzugt ist die Legierung eine amorphe Legierung. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Legierung eine Kristallinität von weniger als 50%, bevorzugter weniger als 25% auf oder ist sogar vollständig amorph. Ein vollständig amorphes Material zeigt bei einer Röntgenbeugung keine Beugungsreflexe.

Der kristalline Anteil wird bestimmt über DSC als ein Verhältnis von maximaler Kristallisationsenthalpie (bestimmt durch Kristallisation einer vollständig amorphen Referenzprobe) und der tatsächlichen Kristallisationsenthalpie in der Probe.

[0030] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Legierung, wobei die Legierung aus einer Schmelze, die Cu, Ti, Zr, Ni, Sn und optional Si enthält, erhalten wird.

[0031] Die Schmelze wird bevorzugt unter einer inerten Gasatmosphäre (z.B. einer Edelgasatmosphäre) gehalten.

[0032] Die Bestandteile der Legierung können jeweils in ihrer elementaren Form (z.B. elementares Cu etc.) in die Schmelze eingebracht werden. Alternativ ist es auch möglich, dass zwei oder mehr dieser Metalle in einer Ausgangslegierung vorlegiert werden und diese Ausgangslegierung dann in die Schmelze eingebracht wird.

[0033] Durch Abkühlen und Erstarren der Schmelze erhält man die Legierung als Feststoff bzw. Festkörper.

[0034] Die Schmelze kann beispielsweise in eine Form gegossen oder einer Verdüsung unterzogen werden. Über eine Verdüsung kann die Legierung in Form eines Pulvers, dessen Partikel im Wesentlichen eine sphärische Form aufweisen, erhalten werden. Geeignete Verdüungsverfahren sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise eine Gasverdüsung (z.B. unter Verwendung von Stickstoff oder einem Edelgas wie Argon oder Helium als Verdüsungsgas), eine Plasmaverdüsung, eine Zentrifugalverdüsung oder eine tiegellosen Verdüsung (z.B. einem als "Rotating-Electrode"-Prozess (REP) bezeichneten Verfahren, insbesondere ein "Plasma-Rotating-Electrode"-Prozess (PREP)). Ein weiteres beispielhaftes Verfahren ist das EIGA-Verfahren ("Electrode Induction-Melting Gas Atomisation"), induktives Aufschmelzen des Ausgangsmaterials und anschließend Gasverdüsung. Das über die Verdüsung erhaltene Pulver kann anschließend in einem additiven Fertigungsverfahren eingesetzt oder auch einem thermoplastischen Formen unterzogen werden.

[0035] Aufgrund der sehr guten Glasbildungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Legierung kann diese ohne weiteres in Form einer amorphen Legierung erhalten werden.

[0036] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein metallisches Massivglas, das die oben beschriebene Legierung enthält oder sogar aus dieser besteht.

[0037] Bevorzugt weist das metallische Massivglas eine Abmessung von mindestens 1 mm x 1 mm x 1 mm auf.

[0038] Bevorzugt weist das metallische Massivglas eine Kristallinität von weniger als 50%, bevorzugter weniger als 25% auf oder ist sogar vollständig amorph.

[0039] Die Herstellung des metallischen Massivglases kann über Verfahren erfolgen, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielsweise wird die oben beschriebene Legierung einem additiven Fertigungsverfahren oder einem thermoplastischen Formen unterzogen oder als Schmelze in eine Form gegossen.

[0040] Für das additive Fertigungsverfahren oder das thermoplastische Formen kann die Legierung beispielsweise in Form eines Pulvers (z.B. ein über eine Verdüsung erhaltenes Pulver) eingesetzt werden.

[0041] Über additive Fertigungsverfahren lassen sich Bauteile mit komplexer dreidimensionaler Geometrie direkt herstellen. Die Additive Fertigung bezeichnet einen Prozess, bei dem auf der Basis von digitalen 3D-Konstruktionsdaten durch das Ablagern von Material schichtweise ein Bauteil aufgebaut wird. Üblicherweise wird dabei zunächst eine dünne Schicht des Pulvers auf die Bauplattform aufgetragen. Über einen ausreichend hohen Energieeintrag, beispielsweise in Form eines Laser- oder Elektronenstrahls, wird das Pulver an den Stellen zumindest teilweise aufgeschmolzen, die die Computer-generierten Konstruktionsdaten vorgeben. Danach wird die Bauplattform abgesenkt und es erfolgt ein weiterer Pulverauftrag.

[0042] Die weitere Pulverschicht wird erneut zumindest teilweise aufgeschmolzen und verbindet sich an den definierten

Stellen mit der darunterliegenden Schicht. Diese Schritte werden so häufig wiederholt, bis das Bauteil in seiner finalen Form vorliegt.

[0043] Das thermoplastische Formen erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur, die zwischen T_g und T_x der Legierung liegt.

[0044] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele eingehender erläutert.

Beispiele

[0045] Es wurden erfindungsgemäße Legierungen E1-E8 hergestellt, deren jeweilige Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben ist. In den Vergleichsbeispielen erfolgte die Herstellung der Legierungen CE1-CE5.

[0046] Die Herstellungsbedingungen waren in allen Beispielen identisch, lediglich die Zusammensetzung wurde variiert.

[0047] Die ΔT_x -Wert (also der Abstand zwischen Kristallisationstemperatur T_x und Glasbildungstemperatur T_g) sowie die kritische Abgussdicke D_c der Legierungen sind in Tabelle 1 angegeben.

[0048] Wie oben bereits erwähnt, erfolgte die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g sowie der Kristallisationstemperatur T_x durch DSC auf Basis der Onset-Temperaturen und mit Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten von 20 °C/min.

[0049] Die kritische Abgussdicke D_c wurde folgendermaßen bestimmt:

Es wird ein Zylinder 50mm Länge und einem bestimmten Durchmesser gegossen. Die Bestimmung von D_c erfolgt durch Trennen der Probe in etwas 10-15mm von der Angussstelle entfernen (um die Wärmeeinflusszone auszuschließen) und XRD Messung an der Trennstelle über den gesamten Querschnitt.

[0050] Die Herstellung der Legierungen erfolgte in einem Lichtbogenofen aus reinen Elementen durch Ein- und Umschmelzen zu einem kompakten Körper, der wieder aufgeschmolzen und in eine Cu-Kokille abgegossen wurde.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Legierungen und deren ΔT_x - und D_c -Werte

	Cu [at%]	Ti [at%]	Zr [at%]	Ni [at%]	Sn [at%]	Si [at%]	ΔT_x [°C]	D_c [mm]
CE1	47	34	11	8	0	0	43	4
E1	45	34	11	8	2	0	56	7
E2	45	35,8	9,2	8	2	0	56	
E3	45	37,5	7,5	8	2	0	58	
E4	41,5	34	11	11,5	2	0	64	6
E5	39,8	34	11	13,2	2	0	68	5
CE2	34,5	34	11	18,5	2	0	81	0,5
CE3	48,5	34	11	4,5	2	0	47	5
CE4	50,2	34	11	2,8	2	0	43	6
E6	44,0	34	11	8	2	1	71	6
E7	43,5	34	11	8	2	1,5	73	5
E8	38,2	34	11	13,3	2	1,5	85	4
CE5	42	34	11	8	2	3	62	0,5

[0051] Die Legierung des Vergleichsbeispiels CE1 weist die Zusammensetzung $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ auf. Wird eine geringe Menge des Kupfers durch Sn substituiert, so kommt es zu einer signifikanten Erhöhung des ΔT_x -Werts und auch der D_c -Wert steigt sehr deutlich an, siehe Beispiel E1. Auch bei einer Veränderung der relativen Anteile von Ti und Zr zeigt sich diese Verbesserung des ΔT_x -Werts gegenüber der Ausgangslegierung, siehe Beispiele E2 und E3.

[0052] Eine Erhöhung der Ni-Konzentration (siehe Beispiele E4 und E5) führt zu einer weiteren Verbesserung des ΔT_x -Werts und auch der D_c -Wert kann auf einem relativ hohen Niveau gehalten werden. Eine zu hohe Nickelkonzentration führt zu einer signifikanten Abnahme des D_c -Werts (siehe Vergleichsbeispiel CE2), während eine zu niedrige Ni-Konzentration zu einer deutlichen Abnahme des ΔT_x -Werts führt (siehe Vergleichsbeispiele CE3 und CE4).

[0053] Wie die Beispiele E6-E8 zeigen, führt die Anwesenheit von Si zu einer weiteren Steigerung des ΔT_x -Werts, so

dass Werte von mehr als 70°C (E6 und E7) oder sogar mehr als 80°C (E8) erhalten werden. Die D_c -Werte sind dabei immer noch auf einem ausreichen hohen Level. Aufgrund der sehr hohen ΔT_x -Werte sind die Legierungen insbesondere für ein thermoplastisches Formen sehr gut geeignet. Wie Vergleichsbeispiel CE5 zeigt, führt eine zu hohe Gesamtkonzentration an Sn+Si zu einer Verschlechterung der ΔT_x - und D_c -Werte.

[0054] Wie die Daten der Tabelle 1 zeigen, können mit den erfindungsgemäßen Legierungen hohe ΔT_x -Werte (d.h. ein breites Temperaturfenster für das thermoplastische Formen aufweist) realisiert werden, während gleichzeitig auch die kritische Abgussdicke D_c auf einem ausreichend hohen Level gehalten werden kann.

[0055] Für die Legierungen der Beispiele E1, E5 und E6 wurde außerdem die Vickers-Härte bei einer Prüfkraft von 5 Kilopond (HV5) bestimmt.

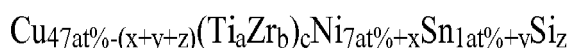
Tabelle 2: Vickers-Härte der Legierungen

	HV5
Legierung Beispiel E1	600-640
Legierung Beispiel E5	590-612
Legierung Beispiel E6	610-630

[0056] Die Daten der Tabelle 2 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Legierungen auch gute Härte-Werte zeigen.

Patentansprüche

1. Legierung, die folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei

$c = 43 - 47 \text{ at}\%$, $a = 0.65-0.85$, $b=0.15-0.35$, wobei $a+b=1.00$;

$x = 0-7 \text{ at}\%$;

$y = 0-3 \text{ at}\%$, $z = 0-3 \text{ at}\%$, wobei $y+z \leq 4 \text{ at}\%$;

wobei die Legierung optional Sauerstoff in einer Konzentration von maximal 1,7 at% enthält und der Rest unvermeidliche Verunreinigungen sind.

2. Legierung nach Anspruch 1, wobei $a = 0.70-0.80$ und $b=0.20-0.30$ sind.

3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, wobei $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $z = 0-2 \text{ at}\%$ sind.

4. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei $x = 5-7 \text{ at}\%$, $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $z = 0 \text{ at}\%$ sind; oder wobei $x = 5-7 \text{ at}\%$, $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $0 < z \leq 2 \text{ at}\%$ sind.

5. Legierung nach einem der Ansprüche 1-3, wobei $x = 0 - <5 \text{ at}\%$, $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $z = 0 \text{ at}\%$; oder $x = 0 - <5 \text{ at}\%$, $y = 0-2 \text{ at}\%$ und $0 < z \leq 2 \text{ at}\%$ sind.

6. Verfahren zur Herstellung der Legierung nach einem der Ansprüche 1-5, wobei die Legierung aus einer Schmelze, die Cu, Ti, Zr, Ni, Sn und optional Si enthält, erhalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Schmelze in eine Form gegossen oder einer Verdüsung unterzogen wird.

8. Metallisches Massivglas, enthaltend die Legierung nach einem der Ansprüche 1-5.

9. Metallisches Massivglas nach Anspruch 8, eine Abmessung von mindestens 1 mm x 1 mm x 1 mm aufweisend.

10. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Massivglases, wobei die Legierung nach einem der Ansprüche 1-5

EP 3 444 370 A1

einem additiven Fertigungsverfahren oder einem thermoplastischen Formen unterzogen oder als Schmelze in eine Form gegossen wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 18 6878

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	LI C ET AL: "Effect of Sn addition on the glass-forming ability in (Cu ⁴ 0Ti ³ 0Ni ¹ 5Zr ¹ 0)("1 ⁰ 0 ⁰ -x")/"9 ⁵ Sn ^x (x = 0, 2, 4, 6 and 8) alloys", SCRIPTA MATERIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 42, Nr. 10, 28. April 2000 (2000-04-28), Seiten 923-927, XP004326039, ISSN: 1359-6462, DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00330-4	1-4,6-9	INV. C22C30/02 C22C9/00 C22C1/02 C22C30/04 C22C45/00
A	* das ganze Dokument * * chapters 1 and 2 * * Abbildungen 1(b), 3 *	5	
X	MEDHAT AWAD EL-HADEK ET AL: "Failure behavior of Cu-Ti-Zr-based bulk metallic glass alloys", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, Bd. 44, Nr. 4, 22. Januar 2009 (2009-01-22), Seiten 1127-1136, XP019679559, ISSN: 1573-4803	1-3,5-9	
A	* das ganze Dokument * * Abbildung 2 *	4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C B22D
A,D	US 5 618 359 A (LIN XIANGHONG [US] ET AL) 8. April 1997 (1997-04-08) * das ganze Dokument * * Tabelle 1 *	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2018	Prüfer von Zitzewitz, A
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 17 18 6878

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	CALIN MARIANA ET AL: "Formation, thermal stability and deformation behavior of high-strength Cu-based bulk glassy and nanostructured alloys", ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE , Bd. 7, Nr. 10 31. Dezember 2005 (2005-12-31), Seiten 960-965, XP009503185, ISSN: 1438-1656, DOI: 10.1002/ADEM.200500114 Gefunden im Internet: URL:https://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1002%2Fadem.200500114 [gefunden am 2018-05-03] * das ganze Dokument * * Seite 962; Tabelle 1 * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Mai 2018	Prüfer von Zitzewitz, A
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☒ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

1-9

☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 17 18 6878

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-4, 6-9

Diese Erfindung bezieht sich auf eine alternative Legierung, die 12 bis 14% Ni und 1-3% Sn enthält, während in der Legierung entweder 14,7% Ni ($x=2$) oder 4% Sn ($x=4$) oder vorhanden sind.

2. Anspruch: 5

Diese Erfindung bezieht sich auf eine alternative Legierung, die 7 bis weniger als 12% Ni und 1-3% Sn enthält, während in der Legierung von D1 14,4% Ni vorhanden sind.

3. Anspruch: 10

Diese Erfindung bezieht sich auf ein additives Herstellungs-Verfahren, das additiv, durch plastisches Formen oder durch Gießen der Schmelze in eine Form geschehen soll; D1 offenbart Gießen in eine Form.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 18 6878

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
 Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-05-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	US 5618359	A	08-04-1997	AU	4973996 A	27-08-1996
				CA	2211894 A1	15-08-1996
				GB	2312680 A	05-11-1997
15				JP	3730258 B2	21-12-2005
				JP	H10512014 A	17-11-1998
				US	5618359 A	08-04-1997
				WO	9624702 A1	15-08-1996
20	-----					
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- US 5618359 A [0011]
- US 20060231169 A1 [0014]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **C.H. SHEK et al.** *Materials Science and Engineering*, 2004, vol. R 44, 45-89 [0009]
- **W.L. JOHNSON et al.** *J. Appl. Phys.*, Dezember 1995, vol. 78 (11), 6514-6519 [0012]
- **G.R. GARRETT et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 2012, vol. 101, 241913 [0013]