



(10) **DE 103 92 662 B4** 2019.05.09

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **103 92 662.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/15665**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/097886**
(86) PCT-Anmeldetag: **15.05.2003**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **27.11.2003**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **08.09.2005**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **09.05.2019**

(51) Int Cl.: **C22C 9/06 (2006.01)**
B22D 11/06 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
10/150,382 17.05.2002 US

(73) Patentinhaber:
Metglas, Inc., Conway, S.C., US

(74) Vertreter:
**Lambsdorff & Lange Patentanwälte Partnerschaft
mbB, 81675 München, DE**

(72) Erfinder:
**Myojin, Shinya, South Carolina, S.C., US; Bye,
Richard L., New Jersey, N.J., US; Schuster,
Gary B. A., South Carolina, S.C., US; Walls, Dale
R., South Carolina, S.C., US; Cox, Joseph C.,**

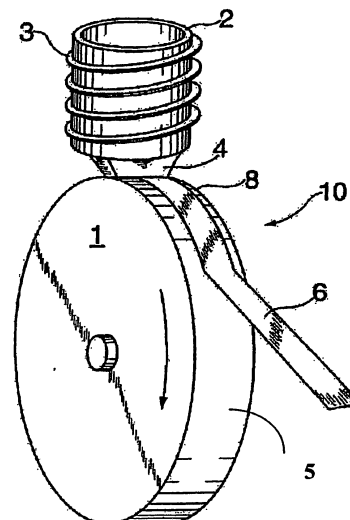
**Pennsylvania, Pa., US; Millure, David W., South
Carolina, S.C., US; Lin, Jeng S., New Jersey, N.J.,
US; Decristofaro, Nicholas J., New Jersey, N.J.,
US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

FR	2 706 488	A1
US	5 564 490	A
US	4 142 571	A
US	4 191 601	A
US	5 842 511	A
US	5 846 346	A
US	4 537 239	A
EP	0 024 506	B1

(54) Bezeichnung: **Kupfer-Nickel-Silizium Zwei-Phasen Abschrecksubstrat**

(57) Hauptanspruch: Kupfer-Nickel-Silizium-Abschrecksubstrat für die schnelle Erstarrung einer geschmolzenen Legierung in einen Streifen, welches eine zweiphasige Mikrostruktur mit kupferreichen Regionen, die von einem Netzwerk von Nickel-Silizid-Phasen umgeben sind, umfasst, wobei die Zellgröße der zweiphasigen Struktur sich in dem Bereich von 1 bis 1000 µm befindet, wobei das Abschrecksubstrat aus einer thermisch leitfähigen Legierung aufgebaut ist und die Mikrostruktur homogen ist und wobei die thermisch leitfähige Legierung eine Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung ist, welche sich aus > 6 bis 8 Gew. % Nickel, 1 bis 2 Gew.% Silizium und 0,3 bis 0,8 Gew.% Chrom zusammensetzt, wobei die restlichen Bestandteile Kupfer und unvermeidbare Verunreinigungen sind.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Bandes oder Drahtes durch schnelles Abschrecken einer geschmolzenen Legierung. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Charakteristiken der Zusammensetzung und Struktur des Substrats eines Gießrads, welches benutzt wird, um das schnelle Abschrecken zu erreichen.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Fortlaufendes Gießen eines Legierungsstreifens wird durch Abscheiden einer geschmolzenen Legierung auf ein rotierendes Gießrad bewerkstelligt. Ein Streifen wird ausgeformt, indem der geschmolzene Legierungsstrom aufrechterhalten wird und durch die Wärmeleitung aufgrund der schnellen Bewegung der Abschreckoberfläche des Gießrades erstarrt. Der erstarrte Streifen löst sich von dem Abkühlrad und wird von einer Wickelmaschinerie bearbeitet. Um qualitativ hochwertige Streifen kontinuierlich gießen zu können, muss die Abschreckoberfläche thermisch erzeugte mechanische Spannungen aushalten können, die durch den zyklischen Kontakt mit geschmolzenem Metall und dem zyklischen Entfernen des erstarrten Streifens von der Gießoberfläche erzeugt werden. Jeder Defekt in der Abschreckoberfläche kann das Eindringen von geschmolzenem Metall verursachen, wobei das Entfernen des erstarrten Streifens Teile der Abkühloberfläche herausreißt, wodurch eine weitere Degradation der Abkühloberfläche verursacht wird. Im Ergebnis erleidet die Oberflächenqualität der Streifen um so mehr Schaden, je längere Längen von Streifen innerhalb einer vorgegebenen Spur auf einem Abkühlrad gegossen werden. Die Gießlänge eines qualitativ hochwertigen Streifens gibt ein direktes Maß für die Qualität des Radmaterials an.

[0003] Schlüsselfaktoren für die verbesserte Leistung einer Abschreckoberfläche sind (i) der Gebrauch von Legierungen mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit, sodass die Wärme von dem geschmolzenen Metall extrahiert werden kann, um den Streifen zu verfestigen, und (ii) der Gebrauch von Materialien mit hoher mechanischer Festigkeit, um die Integrität der Gießoberfläche zu erhalten, welche hohen Spannungsniveaus bei erhöhten Temperaturen (>500 C) unterworfen ist. Legierungen, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit haben, weisen keine mechanische Festigkeit auf, besonders bei erhöhten Temperaturen. Daher muss bezüglich der Wärmeleitfähigkeit ein Kompromiss gefunden werden, um Legierungen mit adäquaten Festigkeitscharakteristiken verwenden zu können. Reines Kupfer weist eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit auf, offenbart aber einen extremen Radschaden, nachdem Streifen mit kurzer Länge gegossen wurden. Beispiele beinhalten verschiedene Arten von Kupferlegierungen und dergleichen. Als Alternative kann die Abschreckoberfläche des Gießrades mit verschiedenen Oberflächen überzogen werden, um ihre Leistung zu verbessern, wie dies in dem europäischen Patent mit der Nummer EP 0024506 offenbart ist. Eine geeignete Gießprozedur wurde detailliert in dem U.S.-Patent 4,142,571 beschrieben, dessen Offenbarungsgehalt hiermit in die Offenbarung der vorliegenden Erfindung mit einbezogen wird.

[0004] Die Abschreckoberflächen von Gießrädern gemäß dem Stand der Technik gehören im Allgemeinen zu einer von zwei Formen: monolithischen oder mehrkomponentigen. Im ersteren Fall wird ein fester Block der Legierung in die Form eines Gießrades moduliert, welches optional mit Abkühlkanälen ausgestattet ist. Komponenten-Abschreckoberflächen umfassen eine Mehrzahl von Stücken, welche, sobald sie zusammengesetzt sind, ein Gießrad bilden, wie dies in dem U.S.-Patent mit der Nummer 4,537,239 beschrieben ist. Die Verbesserungen der Abschreckoberfläche eines Gießrades gemäß der vorliegenden Erfindung sind auf alle Arten von Gießrädern anwendbar.

[0005] Die Abschreckoberflächen von Gießrädern wurden konventionell aus einer einphasigen Kupferlegierung oder aus einer einphasigen Kupferlegierung mit kohärenten oder semikohärenten Abscheidungen hergestellt. Die Legierung wird gegossen und in geeigneter Weise mechanisch bearbeitet, bevor ein Rad oder eine Abschreckoberfläche daraus hergestellt wird. Bestimmte mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise Härte, Bruchfestigkeit, Fließfestigkeit und Dehnung, wurden berücksichtigt in Kombination mit Kompromissen bezüglich der Wärmeleitfähigkeit. Dies wurde in dem Bemühen unternommen, die beste Kombination von mechanischen Festigkeitseigenschaften und Wärmeleitfähigkeitseigenschaften zu erhalten, die für eine vorgegebene Legierung möglich sind. Hierfür gibt es hauptsächlich zwei Gründe, nämlich, (1) um eine Abkühlrate zu erhalten, die hoch genug ist, um in der gewünschten Mikrostruktur des Gießstreifens zu resultieren, und (2) um sich thermischem und mechanischem Schaden der Abkühloberfläche zu widersetzen, welcher zu einer Degradation der geometrischen Definition des Streifens führen würde und dadurch das Gießprodukt unwendbar machen würde. Typische Legierungen, die eine einzige Phase mit kohärenten oder semikohärenten

Abscheidungen aufweisen, umfassen Kupfer-Beryllium-Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen und Kupfer-Chrom-Legierungen mit niedrigen Chromkonzentrationen. Sowohl Beryllium als auch Chrom haben sehr niedrige Festlöslichkeiten in Kupfer.

[0006] Das Streifengießverfahren ist kompliziert, und dynamische oder zyklische mechanische Eigenschaften müssen ernsthaft berücksichtigt werden, um eine Abschreckoberfläche zu entwickeln, die herausragende Leistungseigenschaften aufweist. Die Verfahren, durch welche die einphasige Ausgangslegierung zum Gebrauch als Abschreckoberfläche hergestellt wird, können in erheblicher Weise das Ergebnis des nachfolgenden Streifengießens beeinflussen. Dies kann durch den Umfang an mechanischer Arbeit und die nachfolgenden Festigungsphasen, die nach der Wärmebehandlung auftreten, verursacht werden. Dies kann auch durch die Bündelung oder die einzelne Natur einiger mechanischer Arbeitsverfahren verursacht werden. Z.B. verleihen Ringschmieden und Extrusion einem Arbeitsstück anisotrope mechanische Eigenschaften. Leider ist die Richtung der daraus resultierenden Orientierung typischerweise nicht entlang der nützlichsten Richtung innerhalb der Abschreckoberfläche ausgerichtet. Die Wärmebehandlung, die angewandt wird, um die erneute Kristallisation der Legierung und Kornwachstum und Festigung der kohärenten Phasenabscheidung mit der einphasigen Legierungsmatrix zu erhalten, ist oft unzureichend, um die Defizite, welche während der Schritte der mechanischen Arbeitsverfahren eingeführt wurden, zu verbessern. Die resultierende Abschreckoberfläche weist eine Mikrostruktur auf, die ungleichförmige Korngrößen, Formen und Verteilungen aufweist. Veränderungen bei der Verarbeitung dieser einphasigen Kupferlegierungen, die benutzt wurden, um einheitliche, genaue, gleichaxiale Kornstrukturen zu erhalten, sind in den U.S.-Patenten mit den Nummern 5,564,490 und 5,842,511 offenbart. Die feinkörnige, homogene Einphasen-Struktur reduziert die Bildung von großen Vertiefungen in der Oberfläche des Gießrades. Diese Vertiefungen wiederum erzeugen korrespondierende „Kerne“ (pips) in der Oberfläche des Streifens, die das Rad während des Gießprozesses berührt. Viele dieser Abscheidungs-härtbaren einphasigen Kupferlegierungen beinhalten Beryllium als eine ihrer Komponenten. Die Aspekte der biologischen Toxizität einer Beryllium-enthaltenen Verbindung, welche konstant poliert wird, um die Qualität der Gießoberfläche zu erhöhen, wirft ein Gesundheitsrisiko auf. Dementsprechend wurden nicht-toxische Legierungen, welche gute Abschreckeigenschaften für geschmolzenes Metall ohne Oberflächen-Degradation aufweisen, lange gesucht.

[0007] Kupfer-Nickel-Silizium-Legierungen mit anderen elementaren Beigaben wurden als ein Ersatz für Beryllium-Kupfer-Legierungen von der elektronischen Industrie verwendet, wie dies in dem U.S.-Patent 5,846,346 offenbart ist. Die Abscheidung der zweiten Phase wird unterdrückt, um eine hohe Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit zu erhalten. Die japanische Patentveröffentlichung mit der Nummer S60-45696 schlägt vor, 14 Additive hinzuzufügen, um sehr genaue Abscheidungen in bestimmten Corson-Gruppenlegierungen zu produzieren. Diese im Wesentlichen einphasigen Legierungen enthalten Kupfer mit 0,5 bis ungefähr 4 Gew.% Ni und mit 0,1 bis ungefähr 1 Gew.% Si. Gießtemperaturfähigkeiten dieser im Wesentlichen einphasigen Legierung liegen weit unterhalb den Anforderungen einer Gießoberfläche mit schnellen Abschreckeigenschaften.

[0008] Als Konsequenz bleibt der Bedarf an nicht-toxischen Abkühlrädern für die rasche Erstarrung einer geschmolzenen Legierung bestehen, welche die Oberflächenqualität der Gießstreifen beibehalten, indem sie schneller Verschlechterung während des Gießens für eine verlängerte Zeitspanne widerstehen. Dieser Bedarf wurde durch die existierenden im Wesentlichen einphasigen Kupferlegierungen vordem nicht erfüllt, sogar dann nicht, wenn die Kornstruktur gut kontrolliert wurde.

[0009] Die Druckschrift US 4 191 601 A offenbart eine Kupfer-Nickel-Silizium-Chrom-Legierung, welche 2,0 bis 3,0 Gew.% Nickel, 0,4 bis 0,8 Gew.% Silizium und 0,1 bis 0,5 Gew.% Chrom umfasst.

[0010] Die Druckschrift FR 2 706 488 A1 offenbart eine Kupfer-Nickel-Silizium-Chrom-Legierung. Die Legierung umfasst 3,5 bis 6 Gew.% Nickel, 0,8 bis 1,5 Gew.% Silizium und 0,3 bis 1,2 Gew.% Chrom.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt eine Vorrichtung zum fortlaufenden Gießen eines Legierungsstreifens bereit. Allgemein gesprochen weist die Vorrichtung ein Gießrad auf, welches eine schnell bewegliche Abschreckoberfläche besitzt, die eine geschmolzene Legierungsschicht abkühlt, wenn diese darauf abgeschieden wurde, um eine schnelle Erstarrung zu einem fortlaufenden Legierungsstreifen zu erhalten. Die Abschreckoberfläche setzt sich aus einer zweiphasigen Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung zusammen, die geringfügige Zugaben von anderen Elementen enthält.

[0012] Allgemein gesprochen weist die Legierung eine Zusammensetzung auf, die im Wesentlichen aus ungefähr 6 bis 8 Gew.% Nickel, ungefähr 1 bis 2 Gew.% Silizium und ungefähr 0,3 bis 0,8 Gew.% Chrom besteht, wobei der restliche Bestandteil Kupfer und gelegentliche Verunreinigungen sind. Solch eine Legierung hat eine Mikrostruktur, die feine Körner der Kupferphase aufweist, die umgeben ist von dünnen, gut verbundenen Netzwerkregionen von Nickel-Silizid. Legierungen, die diese Mikrostruktur aufweisen, werden bearbeitet, indem bestimmte Legierungsherstellungsgieß- und mechanische Arbeitsverfahren und eine abschließende Wärmebehandlung eingesetzt werden. Die Mikrostruktur der Legierung ist für verantwortlich für ihre hohe Wärmeleitfähigkeit und ihre hohe Härte und Festigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit ist abgeleitet aus der Kupferphase, und die Härte ist abgeleitet aus der Nickel-Silizid-Phase. Die Verteilung der umgebenden Netzwerkphase bewirkt eine Zellstruktur mit einer Zellgröße im Bereich von 1 bis 250 μm , wodurch der flüssigen Schmelze eine im Wesentlichen homogene Abschreckoberfläche geboten wird. Solch eine Legierung widersteht Degenerierungen während des Gießens für eine verlängerte Zeitspanne. Streifen mit langen Längen können von derart flüssigen Legierungen gegossen werden, ohne Oberflächenüberstände, bekannt als „Kerne“, oder andere Oberflächen-degenerierungen zu bilden.

[0013] Allgemein gesprochen wird das Substrat des Abschreckgießrades der vorliegenden Erfindung durch ein Verfahren hergestellt, welches die folgenden Schritte umfasst: (a) Gießen eines Kupfer-Nickel-Silizium-Zwei-Phasen-Legierungsrohlings, welcher eine Zusammensetzung aufweist, die im Wesentlichen aus ungefähr 6 bis 8 Gew.% Nickel, ungefähr 1 bis 2 Gew.% Silizium und ungefähr 0,3 bis 0,8 Gew.% Chrom besteht, wobei der restliche Bestandteil Kupfer und zufällige Verunreinigungen sind; (b) mechanisches Bearbeiten des Rohlings, um das Substrat des Abschreckgießrades zu erhalten; und (c) Wärmebehandlung des Substrats, um eine zweiphasige Mikrostruktur zu erhalten, die eine Zellgröße in dem Bereich von ungefähr 1 bis 1000 μm aufweist.

[0014] Der Gebrauch eines zweiphasigen kristallinen Abschrecksubstrats verlängert vorteilhafterweise die Betriebsdauer des Gießrades. Die Laufzeiten des auf der Abschreckoberfläche durchgeführten Gießens werden maßgeblich verlängert, und die Menge des Materials, welches während jedes Laufes gegossen wird, wird verbessert ohne die mit Kupfer-Beryllium-Substraten verbundene Toxizität. Ein Streifen, der auf den Abschreckoberflächen gegossen wird, weist bei weitem weniger Oberflächendefekte auf und folglich einen verbesserten Packungsfaktor (% Schichtung (lamination)); die Effizienz eines elektrischen Leistungsverteilertransformators, der aus einem solchen Streifen hergestellt wird, wird verbessert. Das Ansprechverhalten des Abschrecksubstrats während des Gießens ist bemerkenswert beständig von einem Guss zu dem nächsten, mit dem Ergebnis, dass die Laufzeiten der im Wesentlichen gleichen Zeitdauern wiederholbar sind und die Terminierung der Wartung ermöglicht. Vorteilhafterweise sind die Ausbeuten von Streifen, die auf solchen Substraten schnell erstarren, merklich verbessert, wobei die Auszeiten aufgrund der Wartung der Substrate minimiert werden und die Verlässlichkeit des Verfahrens verbessert wird.

Figurenliste

[0015] Die Erfindung wird besser verstanden und weitere Vorteile werden offensichtlich, wenn Bezug genommen wird auf die nachfolgende detaillierte Beschreibung und die begleitenden Zeichnungen, in welchen:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht einer Vorrichtung zum durchgehenden Gießen eines Metallstreifens ist;

Fig. 2 ein Graph ist, der die Leistungsdegradation („Kerne“) eines Kupfer-Abschrecksubstrats mit 2 Gew.% Beryllium und mit kohärenten oder semikohärenten Abscheidungen als eine Funktion der Gießzeit zeigt, die benötigt wird, um einen durchgehenden amorphen Legierungsstreifen mit einer Weite von 6,7 Zoll zu gießen;

Fig. 3 ein Graph ist, der die Leistungsdegradation aufgrund von Kernwachstum als eine Funktion der Zeit zeigt für Cu-2%Be, zweiphasiges Cu-7%Ni, welches in Tabelle I als Zusammensetzung 2 bezeichnet ist, und im Wesentlichen einphasige Legierungen Cu-4%Ni and Cu-2,5%Ni, welche in Tabelle I als Zusammensetzungen 3 und C18000 bezeichnet sind;

Fig. 4 ein Graph ist, der die Leistungsdegradation aufgrund der Degradation der Randzonen-Glattheit als eine Funktion der Zeit zeigt für Cu-2%Be, zweiphasiges Cu-7%Ni, welches in Tabelle I als Zusammensetzung 2 bezeichnet ist, und im Wesentlichen einphasige Legierungen Cu-4%Ni and Cu-2,5%Ni, welche in Tabelle I als Zusammensetzungen 3 und C18000 bezeichnet sind;

Fig. 5 ein Graph ist, der die Leistungsdegradation aufgrund der Degradation des Schichtungsfaktors (lamination factor) als eine Funktion der Zeit zeigt für Cu-2%Be, zweiphasiges Cu-7%Ni, welches in Tabelle

I als Zusammensetzung **2** bezeichnet ist, und im Wesentlichen einphasige Legierungen Cu-4%Ni and Cu-2,5%Ni, welche in Tabelle I als Zusammensetzungen **3** und C18000 bezeichnet sind;

Fig. 6 eine Mikroaufnahme eines Abschrecksubstrats aus einer im Wesentlichen einphasigen Legierung, welche in Tabelle I als Zusammensetzung C18000 bezeichnet ist, nach dem Gießen von Streifen für 21 Minuten zeigt, wobei die Bildung von Vertiefungen sichtbar wird; und

Fig. 7 eine Mikroaufnahme eines Kupfer-Nickel-Silizium-Zwei-Phasen-Abschrecksubstrats, welches in Tabelle I als Legierung **2** bezeichnet ist, nach dem Gießen von Streifen für 92 Minuten zeigt, wobei die Nicht-Bildung von Vertiefungen sichtbar wird.

Beschreibung der bevorzugten Ausgestaltungen

[0016] Vorliegend bezeichnet der Begriff „amorphe metallische Legierungen“ eine metallische Legierung, der im Wesentlichen jede langreichweitige Ordnung fehlt und die durch Intensitätsmaxima bei der Röntgenbeugung charakterisiert ist, welche qualitativ denen ähnlich sind, die bei Flüssigkeiten oder anorganischen Oxid-Glasen beobachtet werden.

[0017] Der vorliegend benutzte Begriff der zweiphasigen Legierung mit einer Struktur bezeichnet eine Legierung, die kupferreiche Regionen aufweist, welche von einem Netzwerk von Nickel-Silizid umgeben sind, und so eine Zellstruktur mit einer Größe kleiner als 250 µm (0,010 Zoll) produzieren.

[0018] Der vorliegend benutzte Begriff „Streifen“ bezeichnet einen schlanken Körper, dessen querlaufende Dimensionen viel kleiner sind als seine Länge. Ein Streifen umfasst daher einen Draht, ein Band und eine Folie, die alle regelmäßige oder unregelmäßige Querschnitte aufweisen.

[0019] Der vorliegend in der Beschreibung und den Ansprüchen benutzte Begriff der „schnellen Erstarrung“ bezieht sich auf das Abkühlen einer Schmelze bei einer Rate von zumindest ungefähr 10^4 bis 10^6 °C/s. Eine Vielzahl von Techniken zur schnellen Erstarrung sind bekannt, um einen Streifen innerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung zu erzeugen, wie z.B. Sprühablagerung auf ein gekühltes Substrat, Strahlgießen, planares Flussgießen usw.

[0020] Der vorliegend verwendete Begriff „Rad“ bezeichnet einen Körper mit einem im Wesentlichen kreisförmigen Querschnitt, der (in der axialen Richtung) eine Weite aufweist, die kleiner ist als sein Durchmesser. Im Gegensatz dazu wird eine Rolle generell als ein Körper verstanden, dessen Breite größer ist als sein Durchmesser.

[0021] Mit dem Begriff „im Wesentlichen homogen“ ist vorliegend gemeint, dass die Abschreckoberfläche der zweiphasigen Legierung eine im Wesentlichen gleichförmige Zellgröße in alle Richtungen aufweist. Ein Abschrecksubstrat, das im Wesentlichen homogen ist, hat vorzugsweise eine konstituierende Zellgrößen-Einheitlichkeit, welche dadurch charakterisiert ist, dass zumindest ungefähr 80% der Zellen eine Größe größer als 1 µm und weniger als 250 µm haben und dass die Symmetrie größer als 250 µm und kleiner als 1000 µm ist.

[0022] Der vorliegend verwendete Begriff „thermisch leitend“ bedeutet, dass das Abschrecksubstrat einen Wärmeleitfähigkeitswert größer als 40 W/m K und kleiner als ungefähr 400 W/m K und noch bevorzugter größer als 80 W/m K und kleiner als ungefähr 400 W/m K und am bevorzugtesten größer als 100 W/m K und kleiner als 175 W/m K aufweist.

[0023] In dieser Beschreibung und in den anhängenden Ansprüchen wird die Vorrichtung beschrieben mit Bezug auf den Bereich eines Gießrades, der an dem Umfang des Rades lokalisiert ist und der als Abschrecksubstrat dient. Es wird daraufhingewiesen, dass das Prinzip der Erfindung auch anwendbar ist auf eine Abschreckträgerkonfiguration, wie beispielsweise einen Riemen, dessen Gestalt und Struktur sich von derjenigen eines Rades unterscheidet, als auch auf eine Gießradkonfiguration, bei welcher der Bereich, der als Abschrecksubstrat dient, auf der Flanke des Rades oder einem anderen Teil des Rades, welcher nicht der Radumfang ist, angeordnet ist.

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt eine zweiphasige Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung mit einer bestimmten Mikrostruktur zur Verfügung, die als ein Abschrecksubstrat bei dem schnellen Abschrecken eines geschmolzenen Metalls verwendet werden kann. Bei einer bevorzugten Ausgestaltung der Legierung ist das Verhältnis der Legierungselemente Nickel, Silizium mit kleinen Zugaben von Chrom identifiziert. Allgemein gesprochen ist die thermisch leitfähige Legierung eine Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung, welche im Wesent-

lichen aus ungefähr 6 bis 8 Gew.% Nickel, ungefähr 1 bis 2 Gew.% Silizium und ungefähr 0,3 bis 0,8 Gew.% Chrom besteht, wobei der restliche Bestandteil Kupfer und zufällige Verunreinigungen sind. Vorzugsweise ist die thermisch leitfähige Legierung eine Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung, welche im Wesentlichen aus ungefähr 7 Gew.% Nickel, ungefähr 1,6 Gew.% Silizium und ungefähr 0,4 Gew.% Chrom besteht, wobei der restliche Bestandteil Kupfer und zufällige Verunreinigungen sind. Die Reinheit aller Materialien ist diejenige, die in der gewöhnlichen gewerblichen Praxis gefunden werden kann.

[0025] Schnelles und gleichförmiges Abschrecken des metallischen Streifens wird dadurch erreicht, dass ein Fluss von Kühlflüssigkeit durch axiale Kanäle, welche in der Nähe des Abschrecksubstrats liegen, bereitgestellt wird. Außerdem resultieren aus der periodischen Abscheidung von geschmolzener Legierung auf dem Abschrecksubstrat bei der Rotation des Rades während des Gießens große thermische periodische Spannungen. Dies resultiert in einem großen radialen thermischen Gradienten nahe der Substratoberfläche.

[0026] Um die mechanische Degradation des Abschrecksubstrats, die ansonsten aus diesem großen thermischen Gradienten und thermischen periodischen Ermüden resultieren würde, zu verhindern, umfasst das zweiphasige Substrat feine, gleichförmig große konstituierende Zellen, welche die kupferreiche Phase mit dem Netzwerk aus Nickel-Silizid einkapseln. Diese feine, zweiphasige zelluläre Struktur der Abschreckoberfläche verhindert das Entfernen von Substratzellen durch den erstarrten Streifen, welcher mit einer hohen Geschwindigkeit die Abschreckoberfläche verlässt. Diese Oberflächen-Integrität verhindert die Ausbildung von Vertiefungen in dem Rad, welche sich in dem Streifen in der Form von „Kernen“ oder Vorsprüngen replizieren. Diese Kerne unterbinden die Fähigkeit, Streifen zu laminieren, um ein Laminat zu produzieren, was den Stapelfaktor der Streifen reduziert.

[0027] Die Vorrichtung und die Methoden, welche geeignet sind, polykristalline Streifen aus Aluminium, Zinn, Kupfer, Eisen, Stahl, Edelstahl und dergleichen zu formen, sind in mehreren U.S.-Patenten offenbart. Metallische Legierungen, die bei raschem Abkühlen von der Schmelze feste amorphe Strukturen ausbilden, werden bevorzugt. Diese sind dem Fachmann gut bekannt. Beispiele solcher Legierungen sind in den U.S.-Patenten 3,427,154 und 3,981,722 offenbart.

[0028] Bezugnehmend auf **Fig. 1** ist dort generell eine Vorrichtung **10** zum fortdauernden Gießen eines Metallstreifens gezeigt. Die Vorrichtung **10** hat ein ringförmiges Gießrad **1**, welches rotierbar um seine longitudinale Achse montiert ist, ein Reservoir **2** zum Aufnehmen des geschmolzenen Metalls und eine Induktionsheizspirale **3**. Das Reservoir **2** steht in Verbindung mit einer Schlitzdüse **4**, die in der Nähe des Substrats **5** des ringförmigen Gießrads **1** angebracht ist. Das Reservoir ist des Weiteren mit (nicht dargestellten) Mitteln ausgestattet, um auf das darin befindliche geschmolzene Metall Druck auszuüben, um dessen Ausscheidung durch die Düse **4** zu bewirken. Beim Betrieb wird das geschmolzene Metall, welches im Reservoir **2** unter Druck gehalten wird, durch die Düse **4** ausgegeben und zwar auf das sich schnell bewegende Gießrads substrat **5**, wobei es erstarrt und einen Streifen **6** bildet. Nach der Erstarrung trennt sich der Streifen **6** von dem Gießrad und wird davon weggeschleudert, um durch einen Aufwickler oder ein anderes geeignetes Auffanggerät (nicht dargestellt) eingefangen zu werden.

[0029] Das Material, aus dem das Abschrecksubstrat **5** des Gießrades besteht, kann einphasiges Kupfer oder jedes andere Metall oder jede andere Verbindung, die eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, sein. Diese Anforderung ist insbesondere anwendbar, falls es gewünscht ist, amorphe oder metastabile Streifen herzustellen. Bevorzugte Materialien zur Konstruktion des Substrats **5** umfassen feine, gleichmäßig gekörnte Abscheidungs-gehärtete einphasige Kupferlegierungen, wie beispielsweise Chrom-Kupfer oder Beryllium-Kupfer, gehärtete Dispersionslegierungen und Sauerstoff-freies Kupfer. Falls gewünscht, kann das Substrat **5** stark poliert werden oder hartverchromt werden oder dergleichen, um Streifen mit glatten Oberflächencharakteristiken zu erhalten. Um zusätzlichen Schutz gegen Erosion, Korrosion oder thermische Ermüdung zu bewirken, kann die Oberfläche des Gießrades auf herkömmliche Art beschichtet werden, wobei eine geeignete widerstandsfähige oder hoch-schmelzende Beschichtung verwendet wird. Typischerweise sind eine keramische Beschichtung oder eine Beschichtung aus einem Korrosions-beständigen, eine hohe Schmelztemperatur aufweisenden Metall einsetzbar, vorausgesetzt, dass die Benetzbarkeit des geschmolzenen Metalls oder der Legierung, die auf der abgekühlten Oberfläche gegossen wird, ausreichend ist.

[0030] Wie vorstehend erwähnt wurde, ist es wichtig, dass der Korndurchmesser und der Verlauf der Abschreckoberfläche, auf welcher das geschmolzene Metall oder die geschmolzene Legierung fortlaufend in Streifen gegossen werden, jeweils fein und gleichförmig sind. Ein Vergleich mit herkömmlichen einphasigen Abschreckoberflächen, welche zwei verschiedene Korndurchmesser benutzen, ist in **Fig. 2** mit Bezug auf die Güte des Streifengießens gezeigt. Eine grobkörnigere Abscheidungsgehärtete Cu-2%Be-Legierung degene-

riert schneller aufgrund des Abreißverhaltens des Streifens, welcher mit hoher Geschwindigkeit die Abschreckoberfläche verlässt, und dabei große Körner herausreißt und so Vertiefungen verursacht. Ein Mechanismus, durch welchen unter solchen Umständen Degradation verursacht wird, steht in Verbindung mit der Bildung von sehr kleinen Rissen in der Oberfläche des Abschrecksubstrats. Anschließend abgeschiedenes geschmolzenes Metall oder geschmolzene Legierung dringt dann in diese kleinen Risse ein, erhärtet darin und wird zusammen mit dem benachbarten Abschreckträgermaterial herausgezogen, sobald der gegossene Streifen von dem Abschrecksubstrat während des Gießprozesses getrennt wird. Der Degradationsprozess ist degenerativ und wird beim Gießen mit der Zeit zunehmend schlechter. Eingerissene oder herausgerissene Stellen in dem Abschrecksubstrat werden „Vertiefungen“ (pits) genannt, wohingegen die damit in Verbindung stehenden replizierten Vorsprünge, welche an der Unterseite des Gießstreifens hängen, „Kerne“ genannt werden. Auf der anderen Seite bewirkt eine durch Abscheidung gehärtete einphasige Kupferlegierung, die eine feine, homogene Kornstruktur aufweist, eine reduzierte Degradation der Abschreckoberfläche des Kühlrades, wie dies in dem U.S.-Patent 5,564,490 offenbart ist.

[0031] Das Abschrecksubstrat der vorliegenden Erfindung wird dadurch hergestellt, dass eine Schmelze gebildet wird, die eine ZweiPhasen-Legierung aus Kupfer-Nickel-Silizium mit geringfügigen Zugaben von Chrom enthält, und dass die Schmelze in eine Gießform gegossen wird, wodurch ein Gussblock gebildet wird. Die Nickel-Silizid-Phase schmilzt bei 1325 °C und kann nicht einfach durch geschmolzenes Kupfer, welches bei 1083 °C schmilzt, aufgelöst werden. Ein empfohlenes Verfahren zur Herstellung der Verbindung beinhaltet die Verwendung einer Kupfer-Nickel-Hauptlegierung mit 30 bis 50 Gew. % Nickel und die Verwendung einer Nickel-Silizium-Hauptlegierung mit 28 bis 35 Gew. % Silizium. Diese beiden Legierungen haben Schmelzpunkte unter oder nahe bei demjenigen von Kupfer und können ohne übermäßige Überhitzung der Kupferschmelze einfach aufgelöst werden. Überhitzen der Kupferschmelze hat Nachteile, da dadurch die Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff enorm erhöht wird. Die Auflösung von Sauerstoff reduziert die Wärmeleitfähigkeit, während die Auflösung von Wasserstoff in einer Mikroporosität des Gusses resultiert.

[0032] Der so gegossene Gussblock wird wiederholt mit einem Hammer bearbeitet und dabei geschmiedet, sodass die in zwei Phasen gegossene Struktur des Gussblocks gespalten wird und einen Rohling formt, der eine veredelte Zellstruktur aufweist. Der Rohling kann mit einer Spindel durchbohrt werden, um einen zylindrischen Körper zur weiteren Verarbeitung herzustellen. Der zylindrische Körper wird in zylindrischen Längen geschnitten, welche näher bei der Gestalt der letztlichen Abschreckoberfläche liegen. Um die Gleichförmigkeit der feinen Zellstruktur zu begünstigen, werden die Zylinderlängen einer Anzahl von mechanischen Deformationsverfahren unterworfen. Diese Verfahren umfassen: (1) Ringschmieden, bei welchem die zylindrische Länge durch einen Amboss (Sattel) unterstützt wird und wiederholt mit einem Hammer geschlagen wird, während die zylindrische Länge schrittweise über dem Amboss rotiert wird, wobei der gesamte Umfang der zylindrischen Länge durch separate Aufprallschläge bearbeitet wird; (2) Ringwalzen, welches ähnlich ist zum Ringschmieden, außer, dass die mechanische Bearbeitung der zylindrischen Länge in einer viel gleichförmigeren Art erreicht wird, indem ein Satz von Walzen anstelle eines Hammers benutzt wird; und (3) Bewegungsformen, bei welchem eine Welle benutzt wird, um den inneren Durchmesser der Abschreckoberfläche zu definieren, und einen Satz von Arbeitswerkzeugen umlaufend um die zylindrische Länge arbeitet, während diese gleichzeitig entlang der zylindrischen Länge versetzt werden, wobei die zylindrische Länge gleichzeitig verdünnt und verlängert wird, während großflächige mechanische Deformation auf sie ausgeübt wird.

[0033] Zusätzlich zu den mechanischen Deformationsverfahren, die oben beschrieben wurden, können verschiedene Wärmebehandlungsschritte eingesetzt werden, die entweder zwischen oder während der mechanischen Deformation ausgeführt werden, um die Verarbeitung zu erleichtern und um eine Abschreck-Legierungsoberfläche zu erzeugen, die eine gut verteilte, feine Zellstruktur aufweist, in welcher eine zweiphasige Legierung mit einer kupferreichen Phase von einem Netzwerk aus Nickel-Silizid-Phasen umgeben ist.

[0034] Fig. 2 zeigt die Leistungsdaten für Beryllium-KupferLegierungen als Abschrecksubstrat mit zwei verschiedenen Durchschnittskorn-Durchmessern. Kerne bilden sich leichter auf Streifen aus, die auf gröberen Substraten gegossen wurden, da das Gießen von Streifen zunehmend die Abschreckoberfläche verletzt. Eine feiner gekörnte einphasige Legierung degeneriert mit einer langsameren Rate, was es erlaubt, längere Streifenlängen ohne Kernbildung zu gießen.

[0035] Fig. 3 ist ein Graph, der die Leistungsdegradation durch Kernwachstum als eine Funktion der Zeit zeigt. Der Graph zeigt die Leistungsdegradation aufgrund von Kernwachstum als eine Funktion der Zeit für Cu-2%Be, zweiphasiges Cu-7%Ni, welches in Tabelle I als Zusammensetzung 2 bezeichnet ist, und für im Wesentlichen einphasige Legierungen Cu-4%Ni und Cu-2,5%Ni, welche in Tabelle I als Zusammensetzungen 3 und C18000 bezeichnet sind. Die „Kerne“ sind ein unmittelbares Ergebnis des Lochfraßes in dem Rad wäh-

rend des Gießens eines Streifens auf einer einzelnen Spur. Die Daten für eine zweiphasige Kupfer-7% Nickel-Silizium-Legierung lassen sich sehr gut mit denjenigen Daten vergleichen, die mit dem feingekörnten einphasigen durch Abscheidung gehärteten Abschrecksubstrat gewonnen wurden, welches sich aus einer Cu-2%Be-Legierung zusammensetzt.

[0036] Fig. 4 ist ein Graph, welcher die Leistungsdegradation aufgrund der Degradation der Randzonen-Glattheit als eine Funktion der Zeit zeigt für Cu-2%Be, zweiphasiges Cu-7%Ni, welches in Tabelle I als Zusammensetzung 2 bezeichnet ist, und im Wesentlichen einphasige Legierungen Cu-4%Ni und Cu-2,5%Ni, welche in Tabelle I als Zusammensetzungen 3 und C18000 bezeichnet sind. Die Randzone des Rades ist aufgrund des konstanten Wegziehens des erstarrten Streifens von der Abschreckoberfläche kraterartig. Die Daten für eine zweiphasige Kupfer-7% Nickel-Silizium-Legierung lassen sich sehr gut mit denjenigen Daten vergleichen, die mittels eines feinkörnigen einphasigen durch Abscheidung gehärteten Abschrecksubstrats gewonnen wurden, welches sich aus einer Cu-2%Be-Legierung zusammensetzt.

[0037] Fig. 5 ist ein Graph, welcher die Leistungsdegradation aufgrund der Degradation des Laminationsfaktors als eine Funktion der Zeit zeigt für Cu-2%Be, zweiphasiges Cu-7%Ni, welches in Tabelle I als Zusammensetzung 2 bezeichnet ist, und die im Wesentlichen einphasige Legierungen Cu-4%Ni und Cu-2,5%Ni, welche in Tabelle I als Zusammensetzungen 3 und C18000 bezeichnet sind. Die „Kerne“ auf den Streifen verhindern die Stapelfähigkeit der Streifen, wodurch der Laminationsfaktor verringert wird. Der Laminationsfaktor kann zweckmäßig gemessen werden, wenn das Testverfahren, das in ASTM-Standard 900-91, standard Test Method for Lamination Factor of Amorphous Magnetic Strip, 1992 Annual Book of ASTM Standards, Band 03.04 dargelegt ist, verwendet wird. Die Daten für eine zweiphasige Kupfer-7% Nickel-Silizium-Legierung lassen sich sehr gut vergleichen mit denjenigen Daten, die mit einem feinkörnigen einphasigen durch Abscheidung gehärteten Abschrecksubstrat gewonnen werden, welches sich aus einer Cu-2%Be-Legierung zusammensetzt.

[0038] In Fig. 6 ist die Mikrostruktur einer Abschreckoberfläche gezeigt, die sich aus der Legierung C18000 zusammensetzt. Die Aufnahme wurde nach einem 21-minütigen Streifengießen gemacht. Die Legierung C18000 ist eine einphasige Legierung, welche eine homogene feine Kornverteilung aufweist. Der abgebildete mikroskopische Größenstandard hat eine Länge von 100 µm; das Bild ist 1,4 mm (1400 µm) groß. Die mikroskopische Aufnahme macht erhebliche Kraterentwicklung sichtbar. Jeder Krater, der allgemein durch das Bezugszeichen 30 gekennzeichnet ist, ist durch eine leuchtende Fläche dargestellt. Risse, die allgemein durch das Bezugszeichen 40 gekennzeichnet sind, neigen dazu, sich in den Kratern 30 auszubilden.

[0039] Fig. 7 ist eine mikroskopische Aufnahme einer zweiphasigen Legierung, die die Zusammensetzung aufweist, in welche in Tabelle I als Legierung 2 bezeichnet ist. Sie zeigt eine homogene feine Zellverteilung nach einer 92-minütigen Streifenlänge. Der abgebildete mikroskopische Größenstandard hat eine Länge von 100 µm; das Bild ist 1,4 mm (1400 µm) groß. Leuchtende Gebiete repräsentieren Netzwerke der Sekundärphase. In der mikroskopischen Aufnahme ist keine erhebliche Kraterbildung erkennbar.

[0040] Die Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung mit geringfügigen Chromzugaben enthält keine gefährlichen Elemente wie Beryllium. OSHA-Grenzwerte für Kupfer, Nickel, Silizium, Chrom und Beryllium sind in den Tabellen Z-1 und Z-2 in OSHA Limits for Air Contaminants 1910.1000 aufgeführt und dort in der Einheit ppm angegeben. Diese Tabellen sind nachfolgend wiedergegeben:

OSHA-Grenzwerte

Material	Element	µg/m ³
Kupferstaub	(Cu)	1000
Nickel-Metall und Verbindungen	(Ni)	1000
Atembarer Siliziumstaub	(Si)	5000
Chrom-Metall und Verbindungen	(Cr)	1000
Beryllium und Verbindungen	(Be)	2

[0041] Diese Grenzwerte verdeutlichen die hohe toxische Gefahr von Beryllium.

[0042] Die nachfolgenden Beispiele werden angegeben, um ein umfassenderes Verständnis der Erfindung zu ermöglichen. Die angegebenen speziellen Techniken, Bedingungen, Materialien, Proportionen und beschrie-

benen Daten verdeutlichen die Prinzipien und die Anwendung der Erfindung und sind beispielhaft und sollen nicht dahingehend ausgelegt werden, dass sie den Schutzzumfang der Erfindung einschränken.

Beispiele

[0043] Fünf Legierungen für Kupfer, Nickel und Silizium wurden für Untersuchungen ausgewählt und sind in Tabelle I als Legierungen mit den Nummern **1**, **2**, **3**, C18000 und C18200 gezeigt. Die Zusammensetzung jeder dieser Legierungen ist unten in Tabelle I dargelegt.

Tabelle I

Legierungszusammensetzung						
Legierungsnummer	Cu	Ni	Si	Cr	Fe	Mn
1	Rest	7,00%	1,60%	0,40%	<0,1%	
2	Rest	7,10%	1,70%	0,70%	0,05%	
3	Rest	4,00%	1,10%	0,00%	0,10%	0,01%
C18000	Rest	2,50%	0,60%	0,50%	0,20%	
C18200	Rest	0,00%	0,10%	0,90%	0,10%	

[0044] Die Legierungen **1** und **2**, die eine feine Zellstruktur von 5 bis 250 µm aufweisen, arbeiten außerordentlich gut. Sie sind zweiphasige Legierungen mit kupferreichen Regionen, die von einem Netzwerk einer Nickel-Silizid-Phase umgeben sind. Die Leistung des Abschrecklegierungssubstrats **2** ist vergleichbar mit derjenigen der Cu-2Gew.%Be-Legierung. Diese sind in den **Fig. 3** bis **Fig. 5** gezeigt. Die Legierung **3** ist eine einphasige Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung und nutzt sich schnell mit einer Haltbarkeit von weniger als 12% ab. Sie bildet „Krater“ aus, wodurch die Abschreckoberfläche leicht degeneriert. C18000 ist eine einphasige Legierung ähnlich zu der Legierung **3** und degeneriert aufgrund des niedrigen Nickel- und Siliziumgehalts sogar noch mehr als die Legierung **3**. Sie weist eine Degradation innerhalb von 6% der Gießzeit der Legierung **2** auf. C18200 enthält kein Nickel und zeigt die schlechteste Leistung in der Serie. C18200 offenbart eine Degradation der Abschreckoberfläche innerhalb von weniger als 2% der Gießzeit der Legierung **2**.

[0045] Nachdem die Erfindung sehr ausführlich beschrieben wurde, ist es klar, dass man sich an solche Details nicht strikt zu halten hat, sondern dass zusätzliche Veränderungen und Modifikationen für den Fachmann nahe liegend sind, wobei alle diese Veränderungen und Modifikationen in den Schutzzumfang der Erfindung fallen, wie sie durch die angehängten Ansprüche definiert ist.

Patentansprüche

1. Kupfer-Nickel-Silizium-Abschrecksubstrat für die schnelle Erstarrung einer geschmolzenen Legierung in einen Streifen, welches eine zweiphasige Mikrostruktur mit kupferreichen Regionen, die von einem Netzwerk von Nickel-Silizid-Phasen umgeben sind, umfasst, wobei die Zellgröße der zweiphasigen Struktur sich in dem Bereich von 1 bis 1000 µm befindet, wobei das Abschrecksubstrat aus einer thermisch leitfähigen Legierung aufgebaut ist und die Mikrostruktur homogen ist und wobei die thermisch leitfähige Legierung eine Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung ist, welche sich aus > 6 bis 8 Gew. % Nickel, 1 bis 2 Gew.% Silizium und 0,3 bis 0,8 Gew.% Chrom zusammensetzt, wobei die restlichen Bestandteile Kupfer und unvermeidbare Verunreinigungen sind.

2. Abschrecksubstrat nach Anspruch 1, wobei die thermisch leitfähige Legierung eine Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung ist, welche sich aus ungefähr 7 Gew.% Nickel, ungefähr 1,6 Gew.% Silizium und ungefähr 0,4 Gew.% Chrom zusammensetzt, wobei die restlichen Bestandteile Kupfer und unvermeidbare Verunreinigungen sind.

3. Abschrecksubstrat nach Anspruch 1, wobei die Zellgröße der zweiphasigen Mikrostruktur sich in dem Bereich von 1 bis 250 µm befindet.

4. Verfahren zum Ausbilden eines Abschrecksubstrats gemäß Anspruch 1, umfassend:
Gießen eines zweiphasigen Kupfer-Nickel-Silizium-Legierungsrohlings, welcher eine Zusammensetzung aus > 6 bis 8 Gew.% Nickel, 1 bis 2 Gew.% Silizium und 0,3 bis 0,8 Gew.% Chrom aufweist, wobei die restlichen Bestandteile Kupfer und unvermeidbare Verunreinigungen sind;

mechanisches Bearbeiten des Rohlings, um ein Abschrecksubstrat zu bilden; und
Wärmebehandeln des Substrats, um eine zweiphasige Mikrostruktur zu erhalten, die eine Zellgröße im Bereich von 1 bis 1000 μm aufweist, wobei die zweiphasige Mikrostruktur kupferreiche Regionen, die von einem Netzwerk von Nickel-Silizid-Phasen umgeben sind, umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das mechanische Bearbeiten ein Extrudieren des Rohlings umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das mechanische Bearbeiten ein Ringwalzen des Rohlings umfasst.
7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das mechanische Bearbeiten ein Schmieden des Rohlings auf einem Amboss umfasst.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Fig. 1

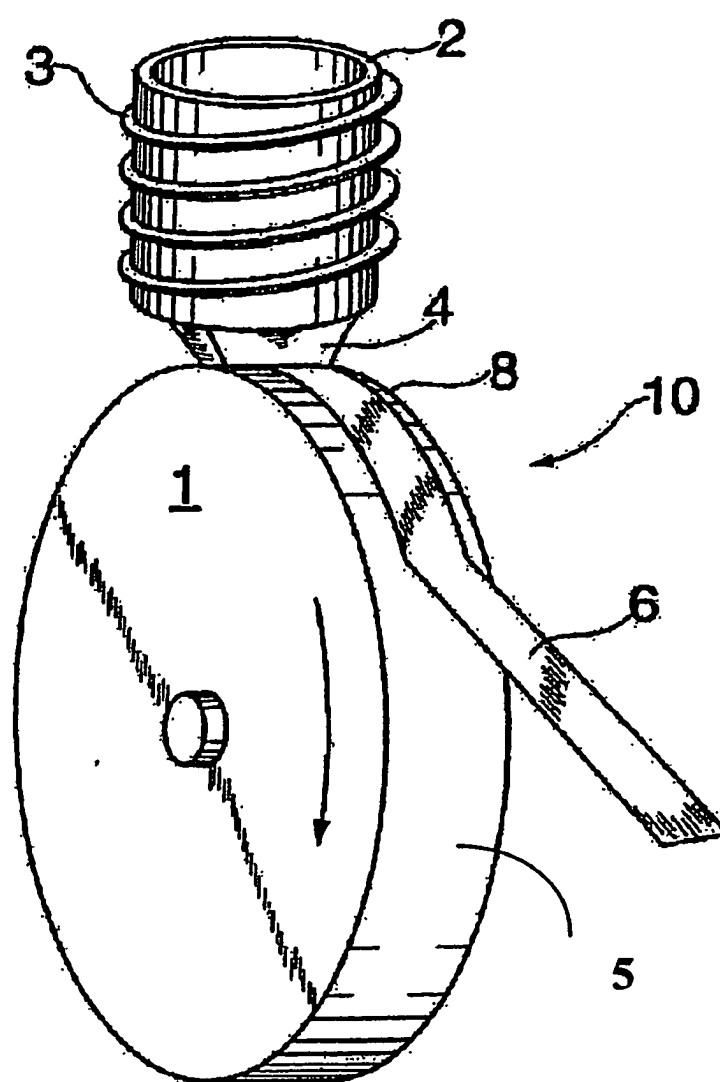


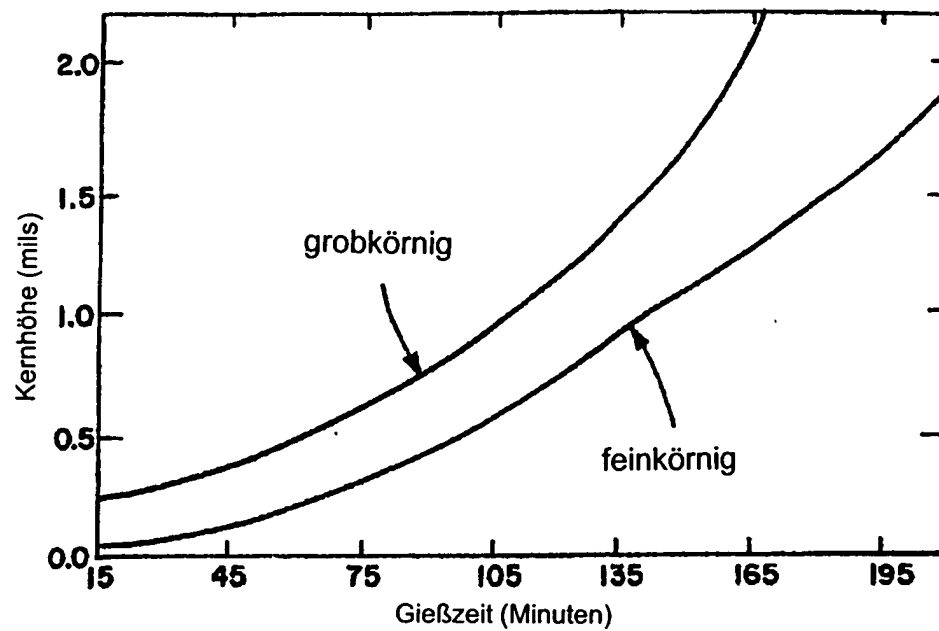
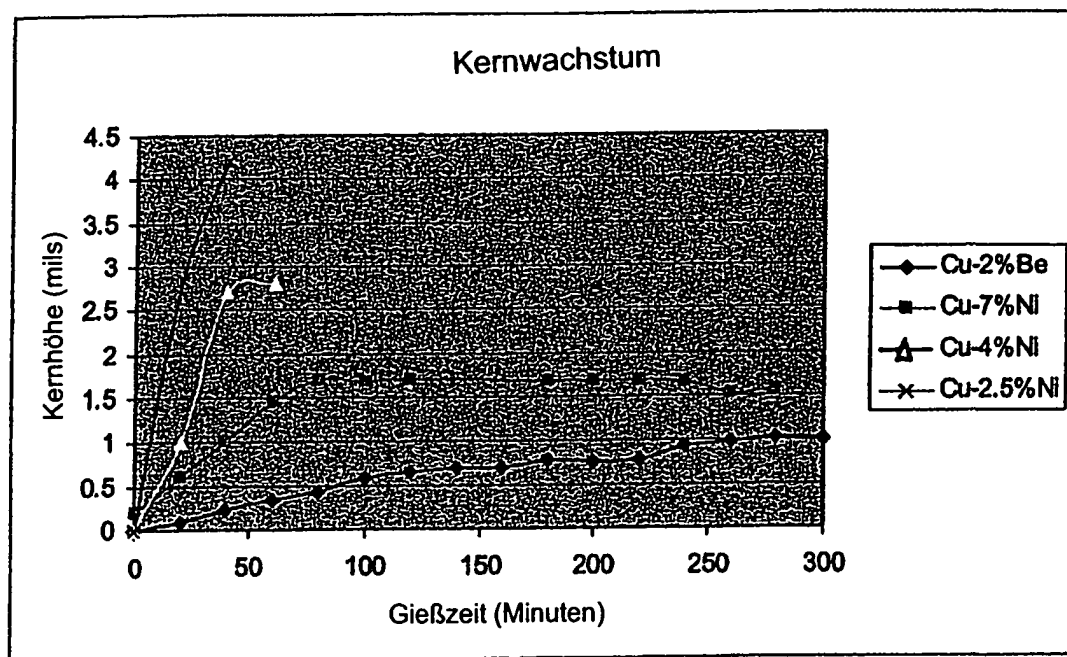
Fig. 2**Fig. 3**

FIG 3

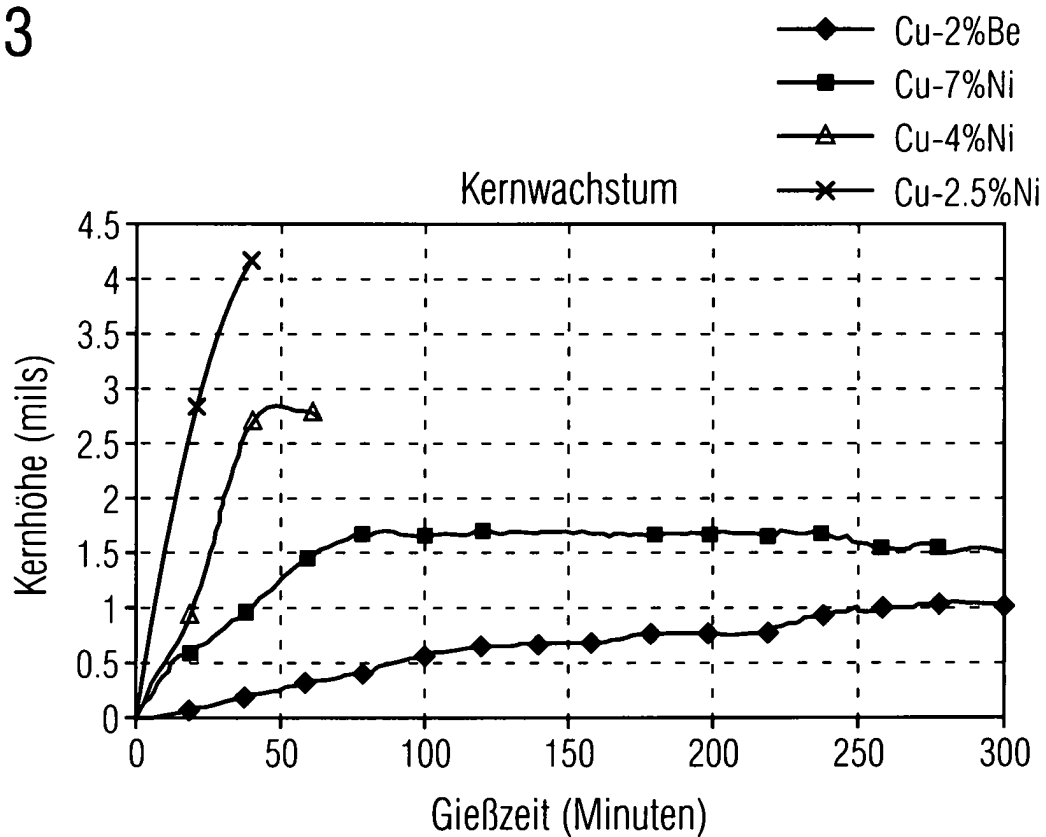


FIG 4

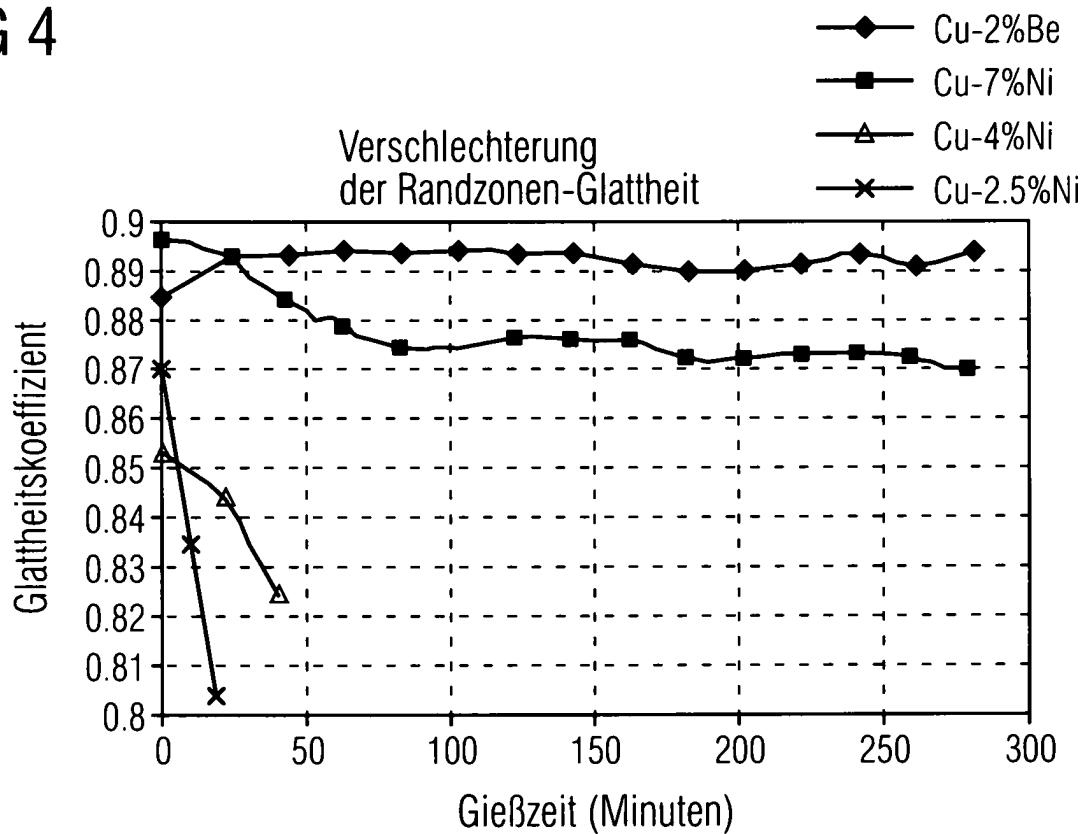


FIG 5

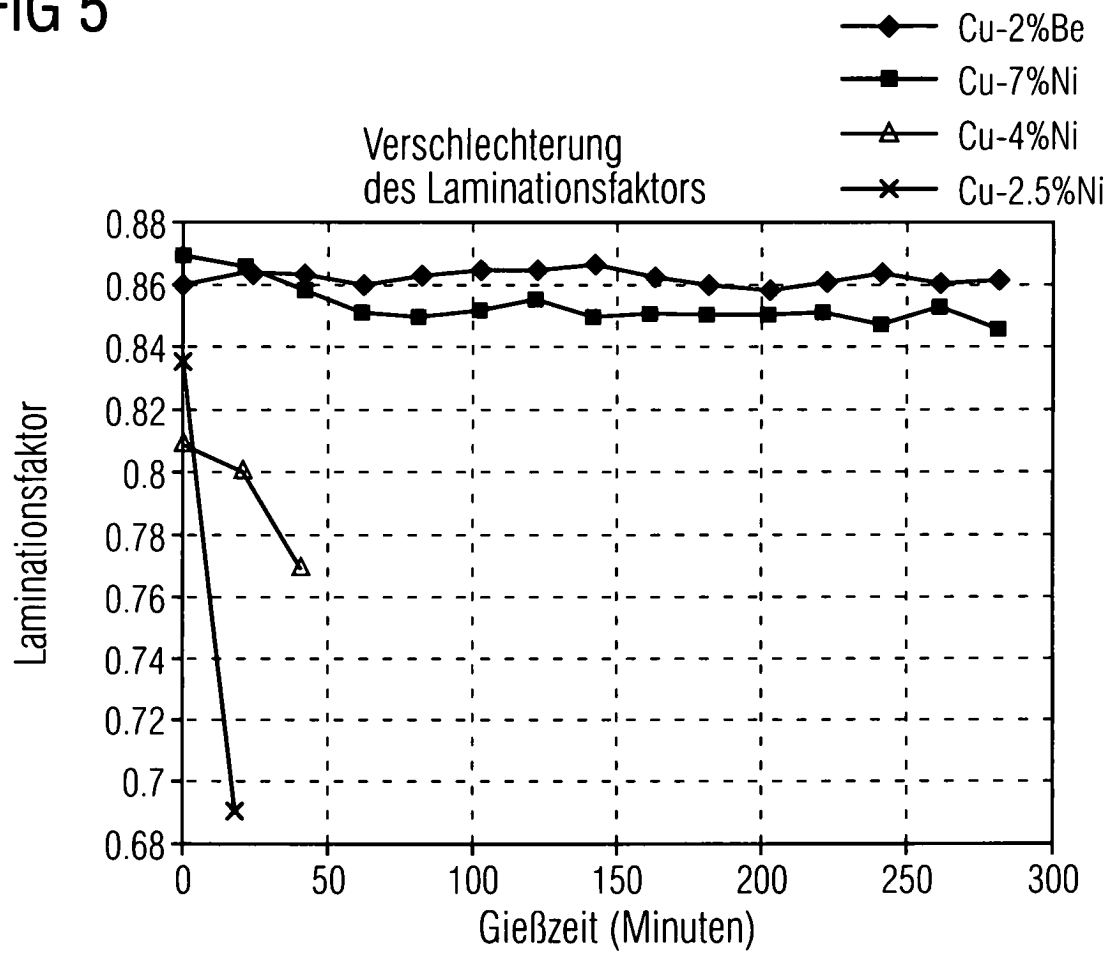


Fig. 6

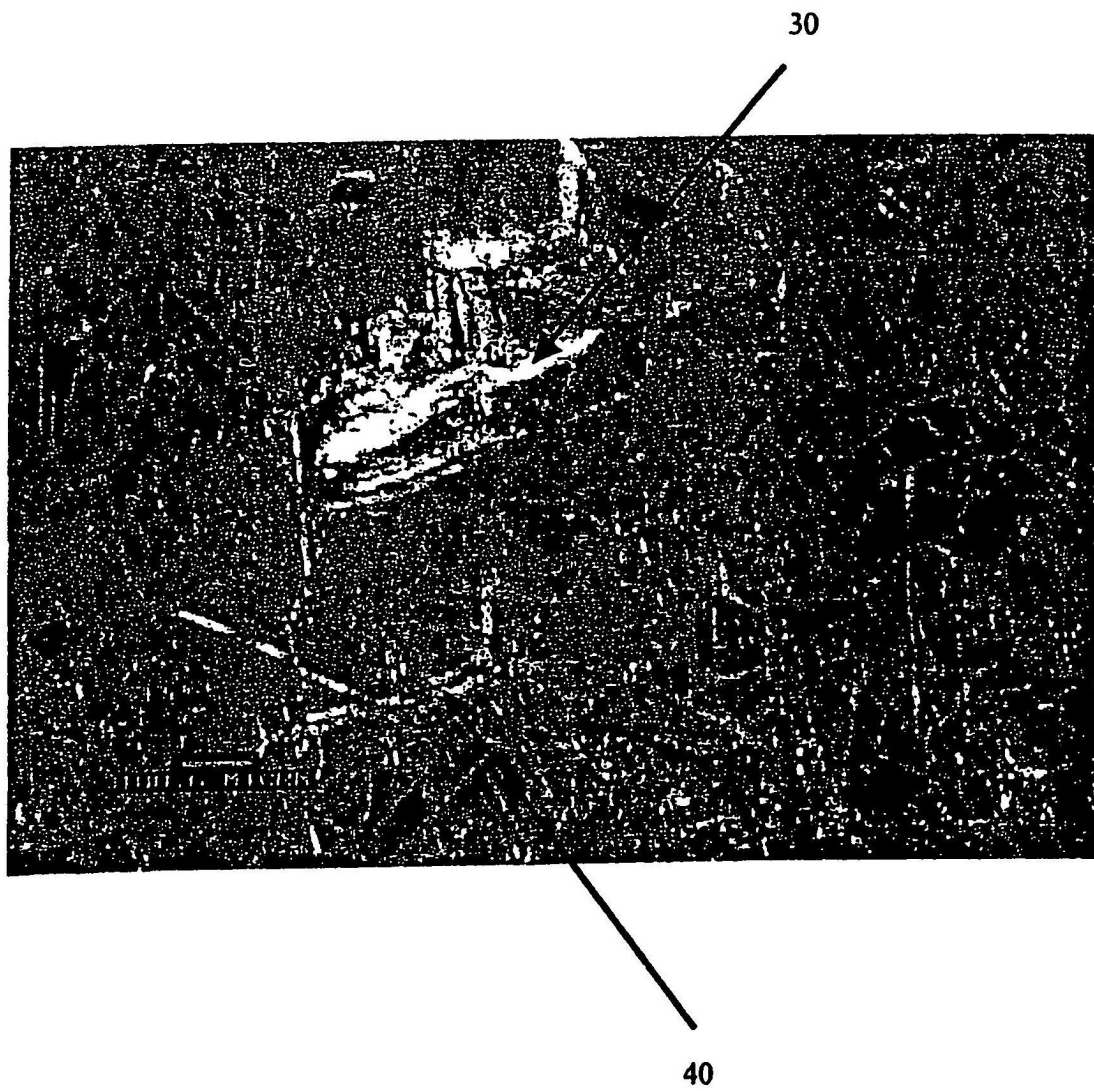


Fig. 7

