(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 32 834 T2** 2004.01.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 720 662 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 32 834.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US93/11776**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 903 452.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/008653**
(86) PCT-Anmeldetag: **06.12.1993**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **30.03.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.07.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.01.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C22C 27/04**
C22C 29/08, C22C 38/12, F42B 7/04, F42B 12/74

(30) Unionspriorität:
125946 **23.09.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Olin Corp., New Haven, Conn., US

(74) Vertreter:
Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(72) Erfinder:
MRAVIC, Brian, North Haven, US; MAHULIKAR, Deepak, Madison, US; VIOLETTE, Gerald Noel, New Haven, US; SHAPIRO, Eugene, Hamden, US; HALVERSON, Henry J., Collinsville, US

(54) Bezeichnung: **BLEIFREIE PATRONE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft allgemein Projektile und mehr im Besonderen ein Projektil, das bleifrei ist.

[0002] Von Bleiprojektilen und Bleischrot, die in Hallenschießständen verwendet werden, wird von manchen medizinischen Experten behauptet, dass sie eine beträchtliche Gesundheitsgefahr darstellen. Die Aufnahme durch Vögel, insbesondere Wasservögel, soll ein Problem in der Wildnis darstellen. In Hallenschießständen besteht Besorgnis wegen Bleidämpfen auf Grund von verdampftem Blei von Bleikugeln. Die Entsorgung des mit Blei verunreinigten Sands, der in Hallenschießständen in Sand-Fangvorrichtungen in Verbindung mit den Kugelfängen verwendet wird, ist ebenfalls kostspielig, da Blei ein gefährliches Material ist. Die Rückgewinnung des Bleis aus dem Sand ist ein Vorgang, der für die meisten Zielscheibenschießstände wirtschaftlich nicht machbar ist.

[0003] Dementsprechend wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, wirkungsvolle bleifreie Kugeln herzustellen.

[0004] Dichteunterschiede zwischen Kugeln derselben Größe führen bei Verwendung von Ladungen derselben Stärke zu Unterschieden in der Langstrecken-Flugbahn und Unterschieden beim Schusswaffen-Rückstoß. Derartige Unterschiede sind unerwünscht, da der Schütze eine Flugbahn braucht, die mit der einer Bleikugel übereinstimmt, so dass der Schütze weiß, wohin er zielen muss, und einen Rückstoß braucht, der mit demjenigen beim Abschießen einer Bleikugel übereinstimmt, so dass das "Gefühl" beim Schießen dasselbe ist wie beim Abschießen einer Bleikugel. Wenn diese Unterschiede in Flugbahn und Rückstoß groß genug sind, wird auf dem Übungsschießstand erworbene Erfahrung die Genauigkeit beim Abfeuern einer Bleikugel in freier Flur verschlechtern statt verbessern.

[0005] Es wurden auch verschiedene Wege zur Herstellung von Schrotkörnern, die nicht toxisch sind, beschritten. Die auf den Anmelder übertragenen US-Patente Nr. 4 027 594 und Nr. 4 428 295 offenbaren derartigen nicht-toxischen Schrot. Beide dieser Patente offenbaren aus Metallpulvern hergestellte Körner, wobei eines der Pulver Blei ist. Die US-Patente Nr. 2 995 090 und Nr. 3 193 003 offenbaren aus Eisenpulver, einer kleinen Menge Bleipulver und einem wärmegehärteten Harz hergestellte Galeriekugeln. Es heißt, dass beide dieser Kugeln beim Auftreffen auf das Ziel zerfallen. Der Hauptnachteil dieser Kugeln ist ihre Dichte, die beträchtlich geringer ist als diejenige einer Bleikugel. Der Schrot oder die Kugeln sind zwar nicht völlig bleifrei, aber ihre Zusammensetzung ist dafür ausgelegt, die Wirkungen des Bleis zu verringern. Das US-Patent Nr. 4 881 465 offenbart ein aus Blei und Ferrowolfram hergestelltes Schrotkorn, das ebenfalls nicht bleifrei ist. Die US-Patente Nr. 4 850 278 und Nr. 4 939 996 offenbaren ein aus Zirconium-Keramik hergestelltes Projektil, das im Vergleich zu Blei ebenfalls eine verringerte Dichte hat. Das US-Patent Nr. 4 005 660 offenbart einen weiteren Weg, nämlich eine Polyethylen-Matrix, die mit einem Metallpulver wie Bismut, Tantal, Nickel und Kupfer gefüllt ist. Noch ein weiterer bekannter Weg ist ein zerbrechliches Projektil, das aus einem Polymermaterial, das mit Metall oder Metalloxid gefüllt ist, hergestellt ist. Das US-Patent Nr. 4 949 644 offenbart einen nicht-toxischen Schrot, der aus Bismut oder einer Bismut-Legierung hergestellt ist. Das Angebot an Bismut ist jedoch so knapp, dass es für Projektile von eingeschränkter Brauchbarkeit ist. Das US-Patent Nr. 5 088 415 offenbart einen mit Kunststoff bedeckten Bleischrot. Wie bei anderen oben diskutierten Beispielen enthält dieses Schrotmaterial jedoch noch Blei, das beim Auftreffen auf den Kugelfang der Umgebung ausgesetzt wird. Plattierte Bleikugeln und Kunststoff-beschichtete Bleikugeln sind ebenfalls in Gebrauch, aber sie haben denselben Nachteil, dass das Blei beim Auftreffen auf das Ziel exponiert wird, und dies schafft Gebrauchtkugel-Entsorgungsschwierigkeiten.

[0006] Keine der oben angegebenen Kugeln des Stands der Technik hat sich als wirtschaftlich lebensfähig erwiesen, entweder auf Grund von Kosten, Dichteunterschieden, Schwierigkeiten bei der Massenherstellung und dergleichen. Dementsprechend ist ein neuer Weg erforderlich, um ein Projektil für Zielscheiben-Schießstände oder zum Jagdgebrauch, das völlig frei von Blei ist und sich ballistisch ähnlich wie Blei verhält, zu erhalten.

[0007] Die Erfindung ist in den Ansprüchen 1, 8, 13, 15 und 24 beschrieben, und bevorzugte Ausführungsformen davon sind in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0008] Andere Bestandteile könnten ebenfalls in kleinen Mengen für spezielle Zwecke wie zur Erhöhung der Zerbrechlichkeit zugegeben werden. Beispielsweise könnte Kohlenstoff zugegeben werden, wenn Eisen als einer der Kompositbestandteile verwendet wird, um nach geeigneten Wärmebehandlungsprozessen zu einer spröden oder zerbrechlichen Mikrostruktur zu führen. Gleitmittel und/oder Lösungsmittel könnten ebenfalls zu den Metallmatrix-Bestandteilen zugegeben werden, um die Pulverfließeigenschaften, die Verdichtungseigenschaften, die Leichtigkeit der Trennung von der Form, etc. zu verbessern.

[0009] Die Erfindung entstammt dem Verständnis, dass Ferrowolfram und die anderen aufgeführten Wolfram enthaltenden Materialien hoher Dichte nicht nur für Kugeln wirtschaftlich machbar sind, sondern dass sie mittels einer besonders sorgfältigen metallurgischen und ballistischen Analyse in passenden Mengen unter passenden Bedingungen legiert werden können, um als bleifreie Kugeln brauchbar zu werden.

[0010] Die Erfindung entstammt ferner der Erkenntnis, dass ballistisches Verhalten am besten durch tatsäch-

liche Schießerfahrungen gemessen werden kann, da die Extreme von Beschleunigung, Druck, Temperatur, Reibungskräften, Zentrifugalbeschleunigungskräften und Zentrifugalverzögerungskräften, Auftreffkräften sowohl in axialer als auch seitlicher Richtung, und Verhalten gegenüber für gegenwärtig in Gebrauch befindliche Kugelfänge typischen Schutzwänden an eine Kugel einen extrem komplexen Satz an Anforderungen stellen, was eine genaue theoretische Voraussage praktisch unmöglich macht.

[0011] Die Erfindung wird besser verstanden werden durch Bezugnahme auf die angefügte Zeichnung, in der

[0012] **Fig.** 1 ein Balkendiagramm von Dichten von Pulverkompositen ist;

[0013] **Fig.** 2 ein Balkendiagramm der maximalen mechanischen Spannung, die mit den Pulverkompositen erreicht wird, ist;

[0014] **Fig.** 3 ein Balkendiagramm der von der Probe während Verformung auf 20% Dehnung oder Bruch absorbierten Gesamtenergie ist;

[0015] **Fig.** 4 ein Balkendiagramm ist, das die Maximalspannung bei 20% Verformung (oder Maximum) fünf konventioneller Kugeln zeigt; und

[0016] **Fig.** 5 ein Balkendiagramm ist, das die bei 20%iger Verformung oder Bruch der fünf konventionellen Kugeln von **Fig.** 4 absorbierte Gesamtenergie zeigt.

[0017] Es gibt mindestens sechs (6) Erfordernisse für eine erfolgreiche bleifreie Kugel. Erstens muss die Kugel dem Rückstoß einer Bleikugel beim Abfeuern sehr nahe kommen, so dass sich der Schütze fühlt, als ob er eine Standard-Bleikugel abfeuern würde. Zweitens muss die Kugel der Flugbahn, d. h. der äußeren Ballistik, einer Bleikugel desselben Kalibers und Gewichts sehr nahe kommen, so dass das Übungsschießen unmittelbar wesentlich ist für das Schießen in freier Flur mit einer echten Bleikugel. Drittens darf die Kugel nicht in den normalen Stahlplatten-Kugelfang auf dem Zielscheiben-Schießstand eindringen oder ihn beschädigen und darf nicht signifikant abprallen. Viertens muss die Kugel auf ihrem Weg durch den Gewehrlauf und während sie sich im Flug befindet, intakt bleiben. Fünftens darf die Kugel nicht den Gewehrlauf beschädigen. Sechstens müssen die Kosten für die Kugel vernünftig mit anderen Alternativen vergleichbar sein.

[0018] Um die ersten beiden Erfordernisse zu erfüllen, muss die bleifreie Kugel näherungsweise dieselbe Dichte wie Blei haben. Dies bedeutet, dass die Kugel eine Gesamtdichte von etwa 11,3 g/cm^3 haben muss.

[0019] Das dritte obige Erfordernis, dasjenige des Nicht-Eindringens in oder Nicht-Beschädigens der normalen Stahlkugelfänge in Zielscheiben-Schießständen, gebietet, dass die Kugel sich entweder (1) bei Spannungen, die geringer sind als diejenigen, die ausreichend wären, um in den Kugelfang einzudringen oder ihn ernsthaft zu beschädigen, verformen muss oder (2) bei geringen Spannungen in kleine Stücke zerbrechen muss, oder (3) sich sowohl verformen als auch bei geringer Spannung zerbrechen muss.

[0020] Als ein Beispiel, eine typische 0,38er Spezialkugel mit 158 Gran Blei (10,3 g, 0,0226 lb) hat aus einem Lauf von 10,2 cm (4 Inch) eine kinetische Mündungsenergie von 272 Joule (200 foot pounds) und eine Dichte von 11,35 g/cm^3 (0,41 pounds per cubic inch). Dies entspricht einer Energiedichte von 296 Joule/cm^3 (43,600 inch-pounds per cubic inch). Die verformbare bleifreie Kugel gemäß der Erfindung muss genug von dieser Energie pro Volumeneinheit als Formänderungsenergie (elastisch plus plastisch) absorbieren, ohne dem Kugelfang höhere Spannungen als die Dehngrenze von Weichstahl, etwa 310 MPa (etwa 45.000 psi) aufzuerlegen, so dass die Kugel stoppt, ohne in den Ziel-Kugelfang einzudringen oder ihn ernsthaft zu beschädigen. Im Fall einer zerbrechlichen Kugel bzw. einer verformbaren zerbrechlichen Kugel muss die Bruchspannung der Kugel geringer als die Spannungen sein, die die Kugel beim Auftreffen auf den Ziel-Kugelfang erfährt, und geringer als die Dehngrenze von Weichstahl sein.

[0021] Die Erfordernisse, dass die Kugel intakt bleibt, während sie durch den Lauf hindurch geht, und dass die Kugel keinen übermäßigen Lauf-Verschleiß bewirkt, sind schwieriger zu quantifizieren. Echte Schussversuche sind normalerweise zur Bestimmung dieser Eigenschaft erforderlich. Es ist jedoch klar, dass die erfindungsgemäße Kugel mit Metall oder Kunststoff beschichtet werden muss oder in konventioneller Weise ummantelt werden muss, um den Lauf zu schützen.

[0022] Die Kosten für Ferrowolfram sind im Allgemeinen vernünftig, verglichen mit anderen Alternativen hoher Dichte, wie es auch die Kosten für jede der in den Ansprüchen unten angegebenen Alternativen sind.

[0023] Die Metallmatrix-Kugeln gemäß den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung würden durch pulvermetallurgische Techniken hergestellt werden.

[0024] Für die zerbrechlicheren Materialien würden die Pulver der einzelnen Bestandteile vermischt, unter Druck zur nahezu endgültigen Gestalt verdichtet und in der Gestalt gesintert werden. Wenn die Kugeln ummantelt sind, könnte das Verdichten in dem Mantel durchgeführt werden und darin gesintert werden. Alternativ könnten die Kugeln verdichtet und gesintert werden, bevor sie in den Mantel eingesetzt werden. Wenn die Kugeln beschichtet sind, würden sie nach dem Verdichten und Sintern beschichtet werden. Die Verhältnisse der mehreren Pulver würden diejenigen sein, die nach der Mischungsregel erforderlich sind, um eine Enddichte zu schaffen, die derjenigen von Blei etwa gleich ist. Bei dieser Formulierung muss die Unmöglichkeit, die gesamte Porosität zu beseitigen, berücksichtigt werden und durch eine geeignete Erhöhung des Anteils des dichteren Bestandteils, Wolfram, Ferrowolfram, Carballoy oder Wolfram- carbid oder Gemische davon, ausgeglichen werden. Das optimale Gemisch wird bestimmt durch den Kompromiss zwischen Kosten für das Rohmaterial

und Verhalten der Kugel.

[0025] Bei den duktileren Matrix-Materialien wie den oben erwähnten Metallen können die Kugeln nach dem obigen Verfahren hergestellt werden oder alternativ unter Verwendung konventioneller Techniken des Pressens oder des isostatischen Pressens zu Stab- oder Block-Form verdichtet werden. Nach dem Sintern könnte der Stab oder Block dann extrudiert werden zu einem Draht zur Herstellung von Kugeln durch Schmieden unter Verwendung von Stanzwerkzeugen mit Patrize und Matrize, wie es bei konventionellen Bleikugeln gemacht wird. Alternativ könnten, wenn die Materialien für eine derartige Herstellung zu spröde sind, konventionelle Herstellungsverfahren zur Fertigstellung der Kugel verwendet werden.

[0026] Den Metallmatrix-Kugeln könnte man eine optionale Versprödungsbehandlung zur Steigerung der Zerbrechlichkeit nach der Bildung der endgültigen Gestalt geben. Beispielsweise könnte eine Kugel mit Eisenmatrix, die einen Kohlenstoff-Zusatz hat, durch eine geeignete Wärmebehandlung versprödet werden.

[0027] Eine Kugel mit Zinnmatrix könnte versprödet werden, indem man sie auf einen Temperaturbereich abkühlt, in dem eine teilweise Umwandlung in Alpha-Zinn auftritt, und sie darin hält. Dieses Verfahren kann für eine genaue Kontrolle des Ausmaßes an Zerbrechlichkeit sorgen.

[0028] Ein drittes Beispiel der Versprödung würde die Verwendung ausgewählter Fremdzusätze wie Bismut zu einem Kupfermatrix-Komposit sein. Nach der Herstellung könnte die Kugel auf einen Temperaturbereich erhitzt werden, in dem sich der Fremstoff bevorzugt an den Kupferkorngrenzen ansammelt, wodurch er sie versprödet.

[0029] Außerdem kann die Zerbrechlichkeit sogar ohne Versprödungszusätze kontrolliert werden, indem man die Sinterzeit und/oder Sintertemperatur geeignet variiert.

[0030] Im Falle der Matrix-Materialien aus thermoplastischem oder wärmehärtbarem Kunststoff sind die Pulver wie oben beschrieben unter Anwendung derselben Überlegungen hinsichtlich Masse und Dichte zu vermischen und das Gemisch dann mittels irgendeines der konventionellen Verfahren, die auf dem Gebiet der Polymertechnologie verwendet werden, wie Spritzgießen, Spritzpressen, etc., unmittelbar zu dem fertigen Teil zu formen.

[0031] Im Falle von ummantelten Kugeln mit Kunststoff-Matrix kann das Verdichten unter Wärme durchgeführt werden, während sich das Kompositpulver im Inneren des Mantels befindet. Alternativ können die Pulver unter Verwendung von Druck und Hitze verdichtet werden, um Presslinge zur Verwendung in derartigen Verfahren zu formen.

[0032] Schließlich muss die Kugel mit einer weichmetallischen Beschichtung oder Kunststoff-Beschichtung ummantelt oder beschichtet werden, um den Gewehrlauf während des Abfeuerns vor Beschädigung zu schützen. Die Beschichtungen für die Kugeln mit Metallmatrix wären bevorzugt Zinn, Zink, Kupfer, Messing oder Kunststoff. Im Falle von Kugeln mit Kunststoff-Matrix wären Kunststoff-Beschichtungen bevorzugt, und es wäre am wünschenswertesten, wenn die Kunststoff-Matrix und -Beschichtung aus demselben Material sein könnten. In beiden Fällen könnten Kunststoff-Beschichtungen durch Tauch-Beschichtung, Sprühen, Fließbett-Beschichtung oder andere konventionelle Kunststoff-Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Die metallischen Beschichtungen könnten durch Elektroplattieren, Schmelztauchen oder andere konventionelle Beschichtungsverfahren aufgebracht werden.

BEISPIELE

A. Kunststoff-Matrix

[0033] Zerbrechliche Kompositkugeln mit Kunststoff-Matrix wurden aus Wolframpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 6 µm hergestellt. Zu dem Wolframpulver wurde Eisenpulver mit Anteilen von 0, 15 und 30 Gew.-% zugegeben. Nach dem Vermischen mit einem oder zwei Polymerpulvern, Phenylformaldehyd (Lucite) oder Polymethylmetacrylat (Bakelite), die als die Matrix wirkten, wurden die Gemische bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 149°C bis etwa 177°C (300°F bis 350°F) und einem Druck von etwa 241 MPa bis 376 MPa (35 bis 40 ksi) zu Zylindern mit 3,18 cm (1,25 inch) Durchmesser verdichtet, die dann zu rechteckigen Parallelepipeden für Druckversuche und Fallgewichtsversuche geschnitten wurden. Insgesamt wurden sechs (6) Proben hergestellt, wie in Tabelle 1 unten gezeigt:

[0034]

TABELLE 1

PROBE #	ZUSAMMENSETZUNG
1	Lucite-Wolfram
2	Lucite-85% Wolfram-15% Eisen
3	Lucite-70% Wolfram-30% Eisen
4	Bakelite-Wolfram
5	Bakelite-85% wolfram-15% Eisen
6	Bakelite-70% Wolfram-30% Eisen

[0035] Die so hergestellten Kugelmetarialien waren im Druckversuch sehr zerbrechlich.
[0036] Ihr Verhalten im Fallgewichtsversuch war gleichermaßen hoch zerbrechlich. Die Dichten relativ zu derjenigen von Blei dieser Proben sind so, wie in Tabelle II unten gezeigt:

TABELLE II

PROBE	***DICHTE***	***SPANNUNG***	***ABSORBIERTE ENERGIE***
1	81%	29,6MPa (4,3ksi)	0,34J/cm³ (49 in−lb/in³)
2	78%	23,4MPa (3,4ksi)	0,28J/cm³ (40 in−lb/in³)
3	75%	18,6MPa (2,7ksi)	0,15J/cm³ (21 in−lb/in³)
4	84%	32,4MPa (4,7ksi)	0,28J/cm³ (40 in−lb/in³)
5	80%	9,65MPa (1,4ksi)	0,069J/cm³ (10 in−lb/in³)
6	1,9%	13,1MPa (1,9ksi)	0,062J/cm³ (9 in−lb/in³)

[0037] Die Maximalspannung beim Druckversuch und die beim Druckversuch absorbierte Energie ist für diese Materialien ebenfalls in Tabelle II aufgezeichnet. Die Maximalspannung vor dem Bruch war unter 34,5 MPa (5 ksi), was gut innerhalb des erwünschten Bereichs zur Vermeidung von Kugelfangschäden ist.

Metallmatrix-Komposite

[0038] **Fig.** 1 zeigt die Dichten, die erreicht wurden mit Metallmatrix-Kompositen, die hergestellt waren aus Wolframpulver, Wolframcarbidpulver oder Ferrowolframpulver, vermischt mit Pulver aus entweder Zinn, Bismut, Zink, Eisen (mit 3% Kohlenstoff), Aluminium oder Kupfer. Die Verhältnisse waren so, dass sie die Dichte von Blei haben würden, wenn es nach dem Sintern keine Porosität gäbe. Die Pulver wurden unter Anwendung von Drücken von 690 MPa (100 ksi) zu Zylindern mit einem halben Inch Durchmesser kaltverdichtet. Dann wurden sie 2 h lang bei geeigneten Temperaturen gesintert, nachdem sie in Behältern aus rostfreiem Stahl eingeschlossen worden waren. Die Sintertemperaturen waren (in °C) 180, 251, 350, 900, 565 bzw. 900.
[0039] **Fig.** 2 zeigt die maximalen axialen inneren Spannungen, die bei dem Druckversuch erreicht wurden. **Fig.** 3 zeigt die bis zu 20% Gesamtformänderung absorbierten Energien (mit Ausnahme des Kupfer-Wolfram-Presskörpers, der so hohe innere Spannungen erreichte, dass der Test gestoppt wurde, bevor 20% Formänderung erreicht waren). Alle der Materialien zeigten eine gewisse plastische Verformung. Die Energie-Absorption bei dem Druckversuch gibt die relative Duktilität an, wobei die mehr Energie absorbierenden Materialien die duktilsten sind.
[0040] Sogar die duktilsten Proben wie die Komposite mit Zinn- und Bismut-Matrix zeigten während des Druckversuchs etwas Bruch auf Grund von Fassbildung und sekundären Zugspannungen, die sich daraus ergeben. Bei dem Fallgewichtsversuch unter Verwendung von entweder 326 Joule (240 foot pounds) oder 163

Joule (120 foot pounds) war das Verhalten ähnlich demjenigen, das bei dem Druckversuch beobachtet wurde, aber eine Verstärkung davon.

Kontrollbeispiele

[0041] **Fig.** 4 zeigt zum Vergleich einen Blei-Formling, zwei Standardkugeln vom Kaliber **38** und zwei handelsübliche Kompositkugeln mit Kunststoff-Matrix, die druckgetestet wurden. **Fig.** 4 zeigt, dass die Maximalspannungen des Blei-Formlings und der Blei-Kugeln beträchtlich geringer waren als diejenigen der Kunststoff-Kugeln. Es waren jedoch alle von derselben Größenordnung wie jene, die von den Proben mit Metallmatrix in den Proben mit eisenfreier Kunststoff-Matrix erreicht wurden. **Fig.** 5 zeigt die Energieabsorption für diese Materialien. Die Werte sind wesentlich geringer als die der in **Fig.** 3 gezeigten Proben mit Metallmatrix und viel höher als die der zerbrechlichen Proben mit Kunststoff-Matrix.

[0042] Alle diese Materialien verformten sich in dem Fallgewichtsversuch mit 326 Joule (240 ft.–lb.) beträchtlich. Die Blei-Proben brachen nicht, die Kugeln mit Kunststoff-Matrix jedoch schon.

Ummantelte Kompositkugeln

[0043] Als ein weiteres Beispiel wurden Kugeln vom Kaliber **38** mit Metallmatrix und mit Kunststoff-Matrix mit den in Tabelle III aufgelisteten Zusammensetzungen im Inneren von Standard-Messingmänteln (tiefgezogene Becher), die eine von 0,25 mm (0,010 Inch) bis 0,64 mm (0,025 inch) variierende Wanddicke hatten, hergestellt. Die Proben mit Kunststoff-Matrix ("Lucite" oder "Bakelite", in der Tabelle als Kennziffer 1 und Kennziffer 2 aufgelistet) wurden bei der in dem ersten Beispiel beschriebenen Temperatur verdichtet. Die Proben mit Metallmatrix (Kennziffern 3 bis 11) wurden bei Raumtemperatur verdichtet und gesintert wie oben beschrieben, während sie in den Mänteln eingeschlossen waren.

TABELLE III

In dem Versuch verwendete Kugeln
(alle ummantelt mit Ausnahme von #4)

Kennziffer	*Matrix*	*Ferrowolfram im Kern Gew.–%*	*Dichte (mit Mantel), % gegenüber Pb*	*Durchschnittsgewicht, Gramm*	*(Gran)*
1	Lucite	97,5	87,6	8,55	(132)
2	Bakelite	98,4	91,6	9,14	(141)
3	Fe + 0,5% C	79,6	84,6	9,27	(143)
4	Bi	0	83,6	10,37	(160)
5	Fe + 0,4% C	89,6	86,6	9,27	(143)
6	Bi	0	79,8	9,08	(140)
7	Bi	41,4	88,3	9,98	(154)
8	Zn	85,0	85,0	9,27	(143)
10	Sn	71,5	90,0	9,27	(143)
11	Cu	72,0	80,4	8,10	(125)

[0044] Diese Kugeln wurden unter Verwendung einer +P-Pulverladung in eine Kiste mit Sägemehl abgefeuert, wobei sie Drücken über 138 MPa (20.000 pounds per square Inch) ausgesetzt waren, während sie sich in dem Lauf befanden. Die Untersuchung und Wägung der Proben vor und nach dem Abfeuern offenbarte, dass die Kugeln mit Eisenmatrix, Kupfermatrix und Zinkmatrix kein Gewicht und kein Material vom Ende des Kom-

positkerns, der den heißen Gasen in dem Lauf ausgesetzt war, verloren. Die mikrostrukturelle Untersuchung offenbarte, dass nur die Kugel aus reinem Bismut innere Risse hatte, nachdem sie abgefeuert worden war.

[0045] Diese Kugeln wurden auch auf einen 5,1 mm (0,2 Inch) dicken Standard-Stahlplatten-Kugelfang der Brinell-Härte 327 mit einem Auftreffwinkel von 45° und einem für Hallen-Pistolenschießstände typischen Abstand abgefeuert. Keine der Kugeln beschädigte den Kugelfang oder prallte ab.

[0046] Die Erfindung wurde zwar oben und unten unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen und spezielle Beispiele beschrieben, aber es ist offensichtlich, dass viele Veränderungen, Modifizierungen und Abwandlungen in den Materialien, Anordnungen von Teilen und Schritten durchgeführt werden können, ohne von dem hierin offenbarten erfinderischen Konzept abzuweichen. Dementsprechend soll der breite Umfang der angefügten Ansprüche alle derartigen Veränderungen, Modifizierungen und Abwandlungen, die einem Fachmann beim Lesen der Offenbarung einfallen mögen, umfassen.

Patentansprüche

1. Bleifreie Kugel mit einem verdichteten Kompositkörper, enthaltend ein vermischtes Gemisch aus:
– einem ersten Pulverbestandteil hoher Dichte, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Wolfram, Wolframcarbid, Ferrowolfram, Carballoy und Mischungen davon; und
– einem zweiten Pulverbestandteil geringerer Dichte, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Zinn, Zink, Aluminium, Eisen, Kupfer, Bismut und Mischungen davon, wobei die Dichte des Kompositkörpers über 9 g/cm^3 liegt,
dadurch gekennzeichnet, dass die Kugel eine Dehngrenze von weniger als 310 MPa hat.

2. Kugel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie außerdem ein polymeres Bindemittel als einen dritten Bestandteil enthält.

3. Kugel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einer Belastung von weniger als 310 MPa zerfällt.

4. Kugel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein ausreichendes Maß an Druckfestigkeit, um ein Abfeuern aus dem Lauf einer Waffe unter Verwendung einer +P-Ladung auszuhalten, aber mit einem genügend geringen Festigkeitsgrad und einer ausreichenden Zerbrechlichkeit, dass, wenn die Kugel unter Verwendung einer +P-Ladung aus einem für einen Hallenschießstand typischen Abstand und mit einem Auftreftwinkel von 45° auf eine 0,51 cm (0,2 Inch) dicke Stahlplatte der Brinell-Härte 327 abgefeuert wird, die Kugel nicht abprallt und die Platte nicht beschädigt.

5. Kugel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Zinn, Bismut und Mischungen davon.

6. Kugel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Körper aus dem ersten und zweiten Bestandteil besteht.

7. Kugel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Bestandteil aus Wolfram besteht und der zweite Bestandteil aus Kupfer besteht.

8. Bleifreie Kugel, gekennzeichnet durch einen Kompositkörper, enthaltend ein vermischtes Gemisch aus:
– einem ersten Bestandteil aus Pulver hoher Dichte, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Wolfram, Wolframcarbid, Ferrowolfram, Carballoy und Mischungen davon; und
– einem zweiten Bestandteil aus Pulver geringer Dichte, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus wärmehärtbaren und thermoplastischen Polymeren,
wobei die Dichte des Kompositkörpers über 9 g/cm^3 liegt und wobei die Kugel bei einer Belastung von weniger als 310 MPa zerfällt.

9. Kugel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Phenolharzes, Epoxyharzen, Diallylphthalaten, Acrylharzen, Polystyrolen, Polyethylenen und Polyurethanen.

10. Kugel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie außerdem ein Füllstoff-Metall, wie Eisenpulver oder Zinkpulver, enthält.

11. Kugel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, außerdem aufweisend einen Mantel, der einen Teil des Kör-

pers umgibt und so gestaltet ist, dass er einen Gewehrlauf beim Abfeuern der Kugel gegen Beschädigung schützt, wobei der Mantel ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Zinn, Zink, Kupfer, Messing und Kunststoff.

12. Kugel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Mantel aus Kunststoff ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer bleifreien Kugel, folgende Schritte aufweisend:
a) Vermischen eines ersten, dichten Metallpulvers mit einem zweiten, weniger dichten Metallmatrix-Pulver, wobei das erste dichte Metall- pulver ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Wolfram, Wolframcarbid, Ferrowolfram, Carballoy und Mischungen davon; und wobei das zweite Pulver ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Zinn, Zink, Aluminium, Eisen, Kupfer, Bismut und Mischungen davon;
b) Verdichten der vermischten Pulver zur nahezu endgültigen Gestalt; und
c) Sintern der Pulver in der Gestalt, um einen gesinterten Körper mit einer Dichte von über 9 g/cm^3 zu erhalten und um eine Kugel mit einer Dehngrenze von weniger als 310 MPa zu erhalten.

14. Verfahren nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt, vor dem Sintern eine Menge der vermischten Pulver in einen Kugelmantel zu bringen und den gesinterten Kern dann in einen Mantel einzusetzen.

15. Verfahren zur Herstellung einer bleifreien Kugel, folgende Schritte aufweisend:
a) Vermischen eines dichten Metallpulvers, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Wolfram, Wolframcarbid, Ferrowolfram, Carballoy und Mischungen davon, als ein schwerer Bestandteil, mit einem Polymer, das bereitgestellt wird in der Form eines Pulvers, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus wärmehärtbaren und thermoplastischen Polymeren und Mischungen davon, als ein Matrix-Bestandteil.
b) Verdichten der vermischten Pulver unter Hitze,
um einen verdichteten Körper mit einer Dichte über 9 g/cm^3 zu erhalten und um eine Kugel, die bei einer Belastung von weniger als 310 MPa zerfällt, zu erhalten.

16. Verfahren nach Anspruch 15, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
a) Vermischen von Wolfram- und Eisen-Pulver als der schwere Bestandteil mit einem Polymer-Pulver, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Phenylformaldehyd und Polymethylmethacrylat, als die Matrix; und
b) Heißverdichten der vermischten Pulver bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 149°C bis etwa 177°C (300°F bis 350°F) und einem Druck in dem Bereich von etwa 241 MPa bis etwa 276 MPa (35 ksi bis 40 ksi) zu einer geeigneten Projektilgestalt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Eisenpulver mit dem Wolframpulver vorvermischt wird, bevor sie mit dem Polymerpulver vermischt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Eisenpulver bis zu 30 Gew.-% der Wolfram-Eisen-Vormischung ausmacht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt des Einführens einer Menge der vermischten Pulver in einen Metallkugelmantel, bevor die Pulver verdichtet werden.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozentsatz (an metallischem Bestandteil insgesamt) an Wolframpulver 100 ist, und der Prozentsatz an Eisenpulver null ist, und das polymere Pulver Phenylformaldehyd ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozentsatz an Eisenpulver null ist und das polymere Pulver Polymethylmethacrylat ist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13, 15 bis 18, 20 und 21, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt des Beschichtens der Kugel mit einer mindestens 0,10 mm (0,004 Inch) dicken Kunststoffbeschichtung.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt des Einbringens der verdichteten Pulver in einen mindestens 0,10 mm (0,004 Inch) dicken Kugelmantel.

24. Bleifreie Kugel, erhalten nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 23.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

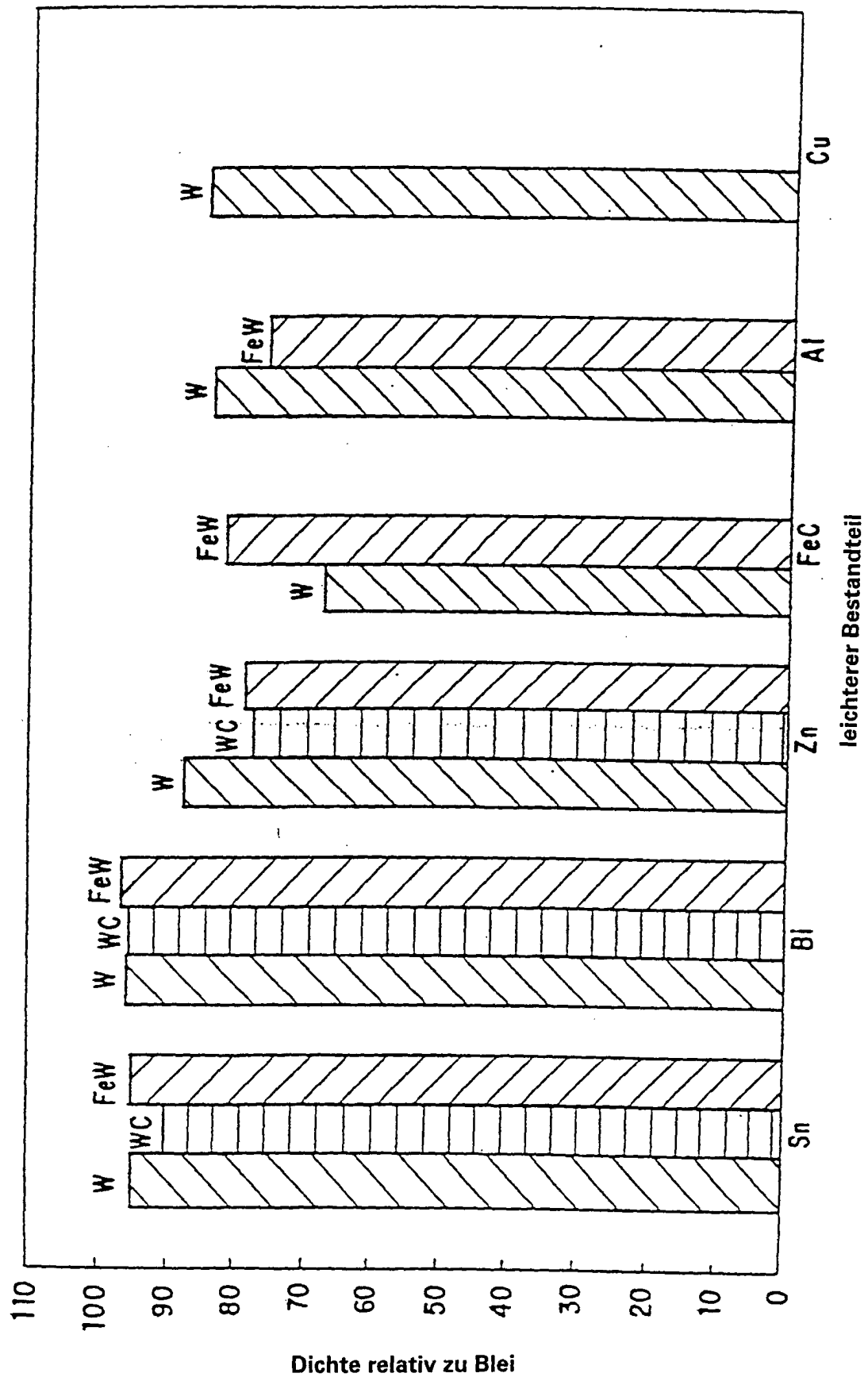


FIG. 1

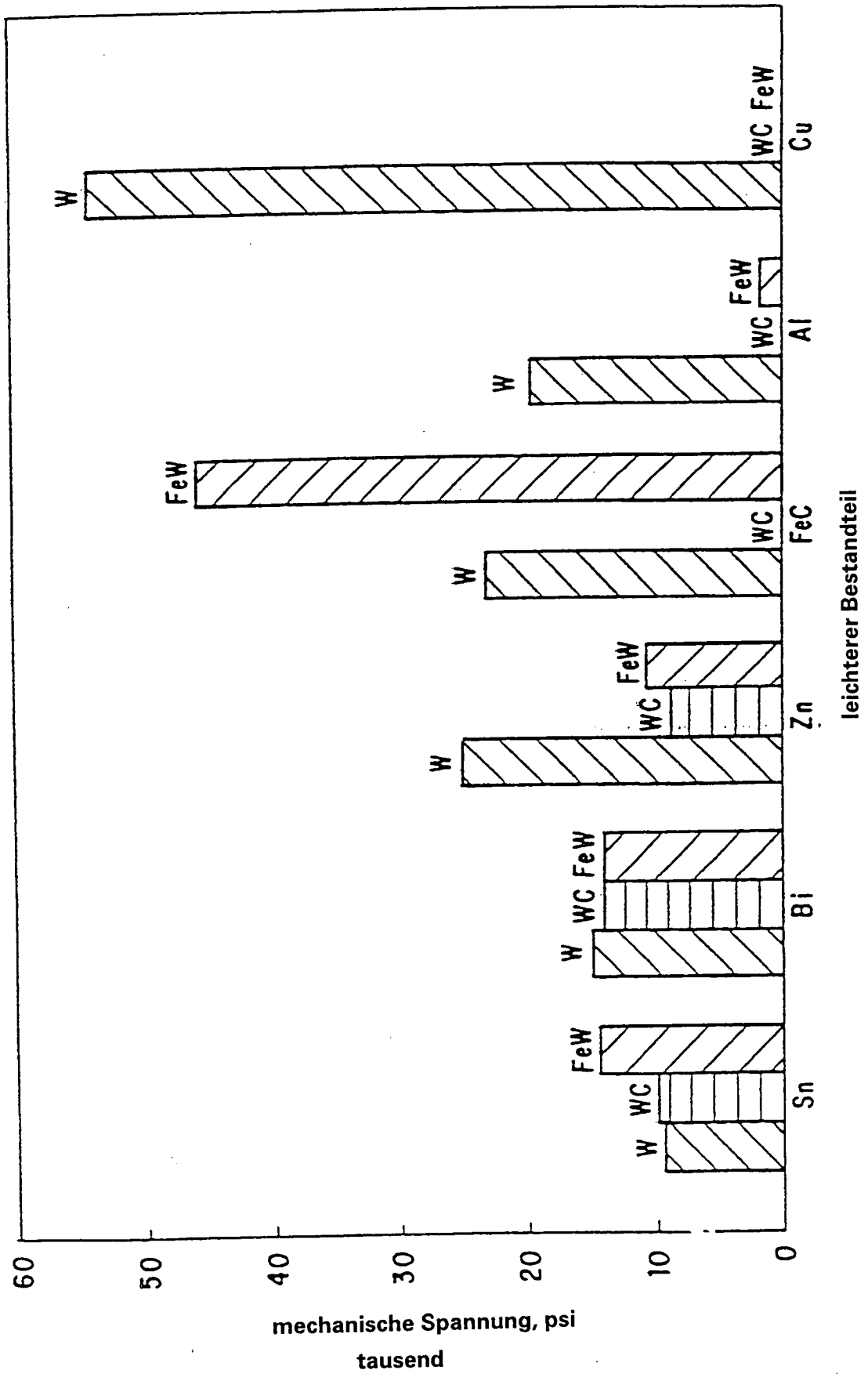

W
WC FeW
Cu
FeW
WC
Al
W
FeW
WC
FeC
W
FeW
WC
Zn
W
W
WC FeW
Bi
FeW
WC
W
Sn
leichterer Bestandteil
60
50
40
30
20
10
0
mechanische Spannung, psi
tausend

FIG. 2

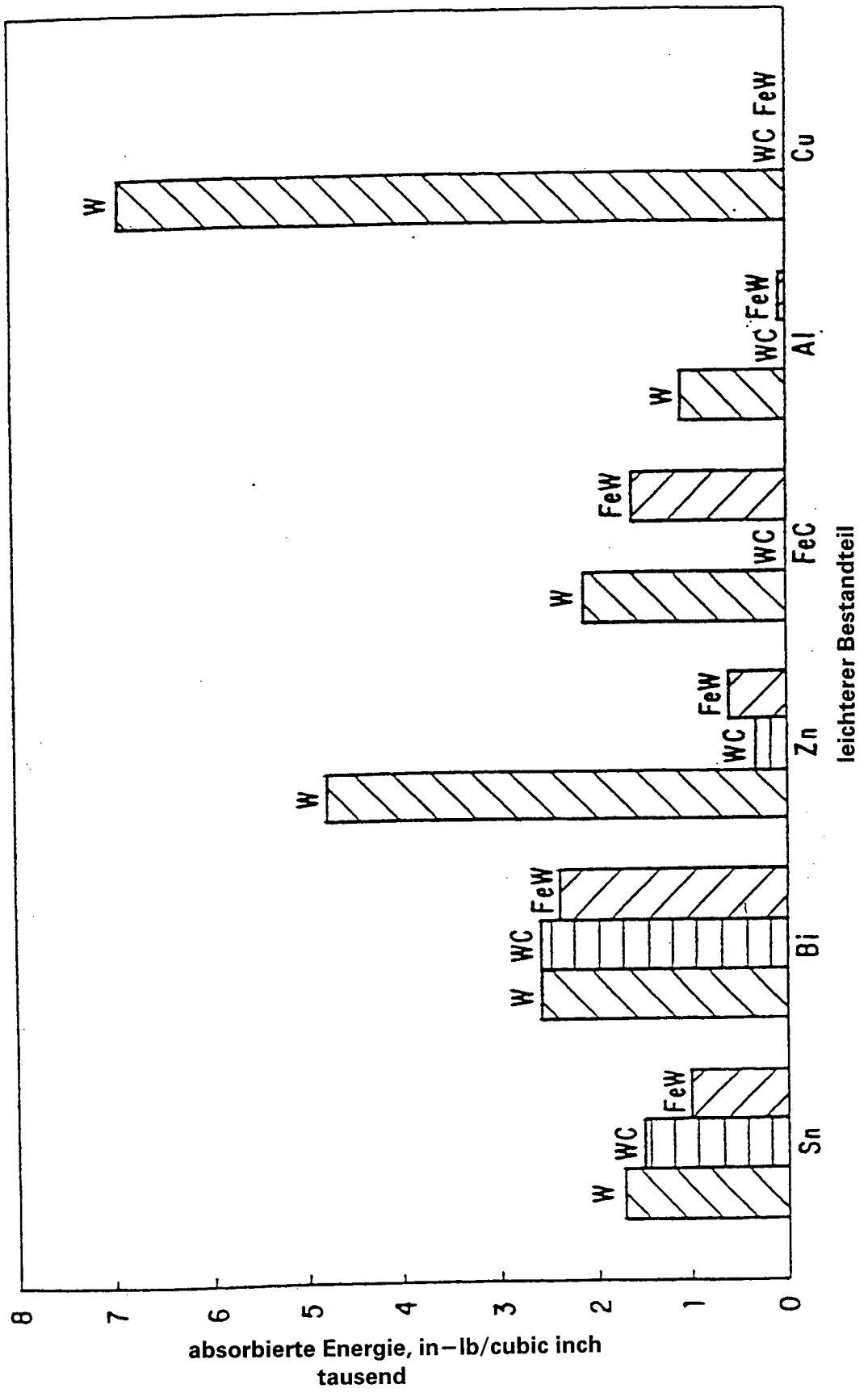

W
WC FeW
Cu
WC FeW
Al
W
FeW
WC
FeC
W
FeW
WC
Zn
W
FeW
WC
W
Bi
FeW
WC
W
Sn
leichterer Bestandteil
absorbierte Energie, in–lb/cubic inch
tausend
0
1
2
3
4
5
6
7
8

FIG. 3

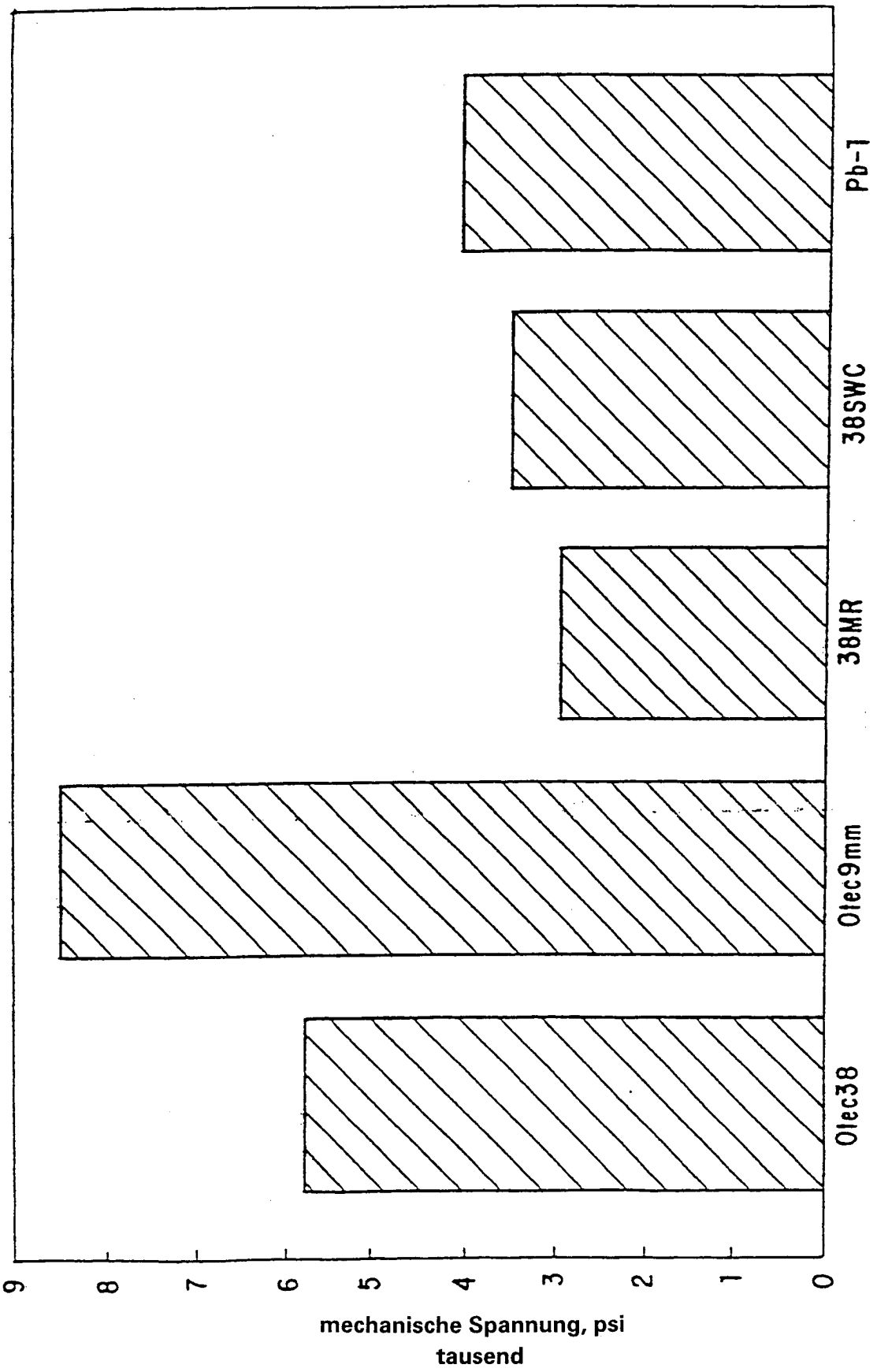

Olec38
Olec9mm
38MR
38SWC
Pb-1
leichterer Bestandteil
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
mechanische Spannung, psi
tausend

FIG. 4

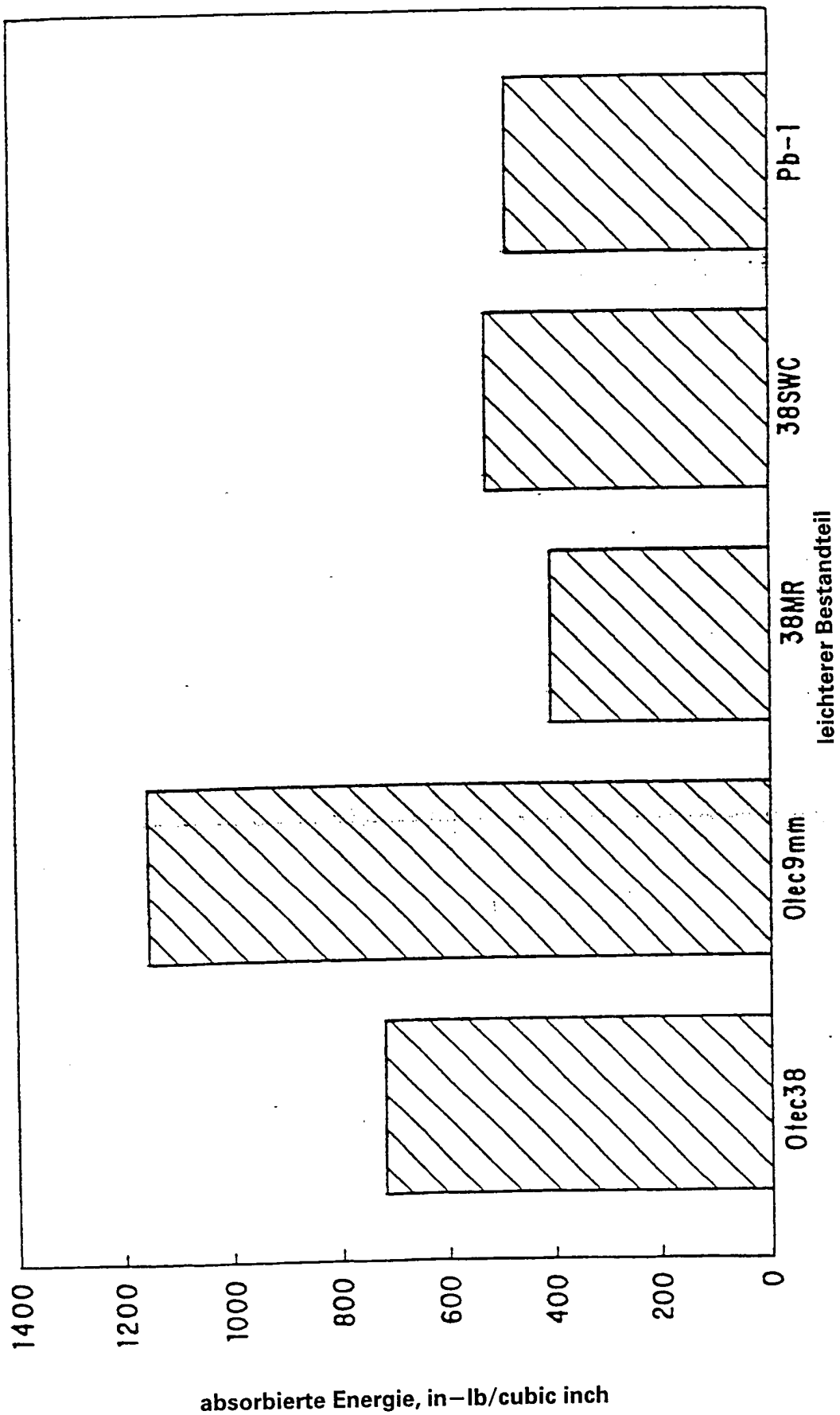

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
absorbierte Energie, in–lb/cubic inch
Olec38
Olec9mm
38MR
38SWC
Pb-1
leichterer Bestandteil

FIG. 5