



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz(19) **DD** (11) **233 145 B1**4(51) C 22 F 1/10
C 22 C 1/02**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

(21)	WP C 22 F / 265 340 5	(22)	17 07 84	(45)	16 11 88
				(44)	19 02 86

(71)	VEB Mansfeld-Kombinat „Wilhelm Pieck“, Forschungsinstitut für NE Metalle, Lessingstraße 41 Freiberg, 9200, DD
(72)	Heier, Erhard, Dr. Ing., Fischer, Klaus, Schwarz, Klaus, Dr. Ing. Dipl. Met., Bohmeier, Hans, Dr. Ing. Dipl. Ing., Beyer, Hartmut, Dr. Ing. Dipl. Ing., Kraus, Heinz Gunter, Dipl.-Phys., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr21, 5Cu4Al2,5
------	---

(55) NE Halbzeugfertigung, Kaltband, Ultraprazisionswiderstandsfolie, Kupferkokille, Abkühlgeschwindigkeit, Warmverformung, Gußblock, Verformungsgeschwindigkeit, Ausscheidungen, Matrixstruktur

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das anwendbar ist auf dem Gebiet der NE Halbzeugfertigung bei der Herstellung von Kaltband aus NiCr21, 5Cu4Al2,5 für Ultraprazisionswiderstandsfolien. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß die Legierung, nachdem sie in bekannter Weise im Vakuuminduktionsofen aus Metallen technischer Reinheit erschmolzen und raffiniert wurde, in einer wassergekühlten Kupferkokille mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $\geq 10^3 \text{ K s}^{-1}$ abgegossen wird und die Warmverformung des Gußblocks mit einer Verformungsgeschwindigkeit von $v_w \leq 5 \text{ mm s}^{-1}$ erfolgt. Die Erstarrung mit dieser Abkühlgeschwindigkeit führt zur Ausbildung feindisperser Ausscheidungen bei einer für die weitere Verarbeitung günstigen Matrixstruktur. Es wird außerdem verhindert, daß sich eine große, rißempfindliche Dendritenstruktur ausbildet. Die erfindungsgemäße Verformungsgeschwindigkeit verhindert das Auftreten von Rissen beim Warmwalzen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr 21,5 Cu 4 Al 2,5 durch Schmelzen der Legierung aus Metallen technischer Reinheit, Raffination im Vakuuminduktionsofen und anschließende Warm- und Kaltverformung mit Homogenisierung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schmelze nach der Raffination in einer wassergekühlten Kupferkokille mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $\geq 10^3 \text{ K s}^{-1}$ abgegossen wird und die Warmverformung des Gußblocks mit einer Verformungsgeschwindigkeit von $v_w \leq 5 \text{ mm s}^{-1}$ erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist anwendbar auf dem Gebiet der NE-Halbzeugfertigung bei der Herstellung von Kaltband aus NiCr 21,5 Cu 4 Al 2,5 für Ultraprazisionswiderstandsfolien und Dehnungsmeßstreifen für die Mikroelektronik

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt sind NiCr-Legierungen und ihre Verwendung als Widerstandswerkstoff. Die geforderten physikalischen Eigenschaften werden durch die Legierungszusammensetzung und durch den strukturellen Aufbau bestimmt. Die Legierungen müssen eine genügend hohe Bildsamkeit und eine hohe Festigkeit haben, damit sich daraus genügend dünne Bänder, Streifen und Drahte herstellen lassen. Die Warm- und Kaltformbarkeit dieser Nickellegierungen wird durch höhere Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff beeinträchtigt. Als Grenzwerte für diese Elemente gelten

$$\begin{aligned} \text{O}_2 &< 100 w_B \text{ in ppm} \\ \text{N}_2 &< 50 w_B \text{ in ppm} \\ \text{S} &< 5 w_B \text{ in ppm} \\ \text{C} &< 100 w_B \text{ in ppm} \end{aligned}$$

Für die Herstellung einer Nickelbasislegierung für Präzisionswiderstände werden daher gemäß DD 109 030 Metalle mit einer besonders hohen Reinheit verwendet. Die Verformbarkeit derartiger Legierungen soll dabei durch den Zusatz einiger spezieller Legierungselemente verbessert werden.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften soll die Legierung frei von Lunkern und Einschlüssen hergestellt werden, wozu Sauerstoff, Stickstoff und andere Gase aus der Schmelze möglichst vollständig zu entfernen sind. Dazu werden Legierungszusätze verwendet, mit denen eine Entgasung, Desoxydation und Denitrierung bewirkt wird. Alle Zugaben von zusätzlichen Elementen sind jedoch nachteilig, da sie zum großen Teil verschlacken und damit zu Verunreinigungen führen, die dann nur durch ein kostenaufwendiges Umschmelzen in einem Vakuumlichtbogenofen oder in einem Elektronenstrahlschmelzofen beseitigt werden können. Es sind weiterhin Verfahren bekannt, mit denen aus NiCr-Legierungen Halbzeug hergestellt werden kann.

Das in DD 150 161 beschriebene Verfahren zur Herstellung sehr dünner Metallfolien besteht darin, daß die in Band- oder Blechform vorliegende NiCr-Legierung beidseitig mit dicken Schichten einer anderen Legierung belegt und in diese eingeschweißt wird und anschließend durch Walzen bei einer Temperatur plattiert wird, bei der das Verhältnis der Formänderungsfestigkeiten des Kernwerkstoffs und des Plattierwerkstoffs 1:1 bis 1:5 beträgt. Nach dem Auswalzen zu Folie wird die Plattierschicht chemisch oder elektrochemisch vollständig oder teilweise entfernt. Das Verfahren ist wegen der zusätzlichen Arbeitsgänge sehr kostenaufwendig und ergibt nach dem Entfernen der Plattierschicht auf chemischem oder elektrochemischem Wege keine guten Oberflächen der Folie. Mit dem in DD 213 693 beschriebenen Verfahren soll die Warmumformbarkeit von NiCr-Legierungen verbessert werden, die für elektrische Widerstände, Thermoelemente und Heizleiter sowie als Hochtemperatur- bzw. hitzebeständige Werkstoffe einsetzbar sind. Bei diesem Verfahren wird das verwendete Elektrolytchrom vor seinem Einsatz als Legierungsmetall unter Vakuum von 10^{-1} bis 10^{-5} Pa während einer Dauer von 0,3 bis 10 h bei 300°C bis 900°C warmbehandelt. Dieses Verfahren gestaltet sich dadurch sehr kostenaufwendig.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Verformbarkeit einer Cu-haltigen NiCr-Legierung ohne Zugabe von weiteren Legierungselementen oder Anwendung kostenaufwendiger Plattierverfahren zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine Cu-haltige NiCr-Legierung aus Metallen mit technischer Reinheit zu rißfreiem Kaltband mit einer guten Verformungsstruktur verarbeitet werden kann, das sich besonders für die Weiterverarbeitung zu Ultraprazisionswiderstandsfolien eignet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Schmelze aus Legierungsmetallen mit technischer Reinheit, nachdem sie in bekannter Weise in einem Vakuuminduktionsofen geschmolzen und raffiniert wurde, in einer wassergekühlten Kupferkokille mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $\geq 10^3 \text{ K s}^{-1}$ abgegossen wird und die Warmverformung des Gußblocks mit einer Verformungsgeschwindigkeit von $v_w \leq 5 \text{ mm s}^{-1}$ erfolgt.

Durch die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit wird die Ausbildung grober Ausscheidungen vermieden. Die Erstarrung mit großer Abkühlungsgeschwindigkeit führt zur Ausbildung feindisperser Ausscheidungen bei einer für die weitere Verarbeitung günstigen Matrixstruktur. Es wird außerdem verhindert, daß sich eine grobe, rißempfindliche Dendritenstruktur ausbildet und gröbere Ausscheidungen zu Löchern oder Poren in der Folie führen. Die erfindungsgemäße Verformung mit einer Geschwindigkeit von $v_w \leq 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ verhindert das Auftreten von Rissen beim Warmwalzen, so daß ein dichtes, homogenes Kaltband erzeugt wird, welches die Weiterverarbeitung zu Ultrapräzisionswiderstandsfolie ermöglicht.

Ausführungsbeispiel

In einem Vakuuminduktionsofen wird die vorbereitete Legierungseinwaage unter Zusatz von Mn, Mg und/oder Ca zur Entfernung schädlicher S-Gehalte eingeschmolzen. Um den hohen N_2 -Gehalt zu entfernen, wird Ti hinzugegeben. Nach der Entgasung wird die fertige Legierung in eine wassergekühlte Cu-Kokille mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ abgegossen. Die Warmverformung erfolgt bei 1150°C mit einer Verformungsgeschwindigkeit von $v_w = 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Homogenisierungsglühung wird bei 1200°C und 10 h durchgeführt ; anschließend wird in Wasser abgeschreckt. Das Kaltwalzen zu Band von 0,2 mm Dicke erfolgt mit Zwischenglühungen im Hochvakuum bei $800^\circ\text{C}/1 \text{ h}$.