

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Wirtschaftspatent

(11) **DD 226 302 B1**

Teilweise bestätigt gemäß § 18
Absatz 1 Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 F 1/10
C 21 D 9/46

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 22 F / 265 603 0

(22) 25.07.84

(45) 22.08.91

(44) 21.08.85

(71) siehe (72)

(72) Müller, Peter, Dr.-Ing., Robert-Berndt-Straße 7, O -8045 Dresden; Vetter, Diethard, Dipl.-Ing., DE

(54) **Verfahren zur Herstellung von Blechen, Bändern und Folien aus einphasigen NiCr-Legierungen**

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Blechen, Bändern und Folien mit Ultrafeinstkörnigkeit aus Ingots von einphasigen NiCr-Legierungen, insbesondere für die Fertigung von Ultrapräzisionswiderständen in der Mikroelektronik, unter Anwendung von Warmverformung, Kaltverformung, rekristallisierender Wärmebehandlung und Homogenisierungsglügen, wobei das Homogenisierungsglügen der Legierung erst entweder während der Warmverformung der Ingots bei relativ dünner Werkstückdicke oder nach dem Warmverformen durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das dabei entstandene Grobkorn in an sich bekannter Weise durch eine weitere Warmverformung und/oder mindestens zweimalige Kaltverformung mit einer Querschnittsabnahme von mindestens 50% und sich anschließender rekristallisierender Wärmebehandlung bei Temperaturen, welche die Temperaturgrenze für eine vollständige Rekristallisation um höchstens 50°C überschreitet, beseitigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß anstelle der Kaltverformung vor der ersten rekristallisierenden Wärmebehandlung eine Warmverformung mit einer Verformungsendtemperatur durchgeführt wird, die die Rekristallisationstemperatur der Legierung nicht überschreitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Warmverformung vor der Homogenisierungsglühung der gegossene Ingot um mindestens 50% verformt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Metallurgie und ist anwendbar bei der Herstellung von Blechen, Bändern und Folien aus einphasigen Nickel-Chrom-Legierungen mit besonderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere von einphasigen NiCr-Legierungen mit Ultrafeinstkörnigkeit zur Verwendung für die Fertigung von Ultrapräzisionswiderständen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von Blechen, Bändern und Folien aus austenitischen Eisen- und Nickelbasislegierungen, deren Eigenschaftsbild die Einstellung von Ultrafeinstkorn verlangt, welches einem mittleren Korndurchmesser $< 1 \mu\text{m}$ entspricht, ist es üblich, Feinstkörnigkeit bei gegebener chemischer Zusammensetzung über eine entsprechende Warmverformung zu erzielen. Eine weitere Kornfeinung ist bei der Weiterverarbeitung des Walzgutes durch ein- oder mehrstufiges Kaltverformen mit jeweils angeschlossener rekristallisierender Wärmebehandlung erzielbar.

Zur Verbesserung der Homogenität ist oft die Durchführung einer Homogenisierungsbehandlung vor, während oder nach der Warmverformung notwendig. Eine im Gußzustand durchgeführte Homogenisierungsglühung hat den Nachteil, daß nur ein sehr unvollständiger Konzentrationsausgleich der Legierungselemente erfolgen kann, da die Diffusionswege im Gußgefüge erheblich sind. Bei einer in den Warmumformvorgang eingeschlossenen oder nach der Warmumformung durchgeführten Homogenisierungsbehandlung sind zwar die Diffusionswege kürzer, so daß eine bessere Homogenität erzielt werden kann. Allerdings nimmt die Gefahr einer Grobkornbildung zu, so daß im fertigen Blech, Band oder in der Folie mit zu grobem Korn zu rechnen ist. Damit ergibt sich die Schwierigkeit, die Forderungen nach Homogenität und Ultrafeinstkorn gleichzeitig zu erfüllen, was bei bestimmten Anwendungsfällen, wie z. B. dem Einsatz von einphasigen NiCr-Legierungen für Ultrapräzisionswiderstände, deren Nichteignung bedeuten kann. Ätztechnik und Strukturierung bedingen hier höchste Forderungen an die Gleichmäßigkeit von chemischer Zusammensetzung und Korngrößenverteilung sowie an die Korngröße selbst.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Schaffung von Voraussetzungen für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Blechen, Bändern und Folien mit Ultrafeinstkörnigkeit aus einphasigen Nickel-Chrom-Legierungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren, bei dem aus Ingots unter Verwendung von Warmverformung, Kaltverformung, rekristallisierender Wärmebehandlung und Homogenisierungsglühung Bleche, Bänder und Folien hergestellt werden, so zu gestalten, daß die Forderungen nach Homogenität und Ultrafeinstkorn gleichzeitig erfüllt werden. Diese Aufgabe ist nach der Erfindung dadurch gelöst, daß das entstandene Grobkorn bei Material, bei dem eine Homogenisierungsglühung erst bei relativ dünner Werkstückdicke während oder nach der Warmumformung durchgeführt wurde, durch eine weitere Warmumformung und/oder mindestens zweimalige Kaltumformung mit einer Querschnittsabnahme von mindestens 50% und sich jeweils anschließender rekristallisierender Wärmebehandlung bei Temperaturen, welche die Temperaturgrenze für eine vollständige Rekristallisation um höchstens 50°C überschreitet, beseitigt wird.

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung des Verfahrens kann anstelle der Kaltverformung vor der ersten rekristallisierenden Wärmebehandlung eine Warmverformung mit einer Verformungsendtemperatur durchgeführt werden, welche die Rekristallisationstemperatur der Legierung nicht überschreitet. Vorteilhaft ist es, wenn bei der Warmverformung vor der Homogenisierungsglühung der gegossene Ingots um mindestens 50% verformt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, über Mikro- und Makrobereiche hinweg weitestgehende Homogenität der chemischen Zusammensetzung bei einphasigen Nickel-Chrom-Legierungen zu erreichen. Damit werden nicht nur Unterschiede im chemischen Potential zwischen Gefügebereichen abgebaut, sondern alle auf Konzentrationsunterschieden beruhenden Gefügeerscheinungen, wie unterschiedliche Rekristallisation zwischen Körnern bzw. Strukturbereichen werden ebenfalls beseitigt. Erst dadurch läßt sich ein besonders gleichmäßiges äquiaxiales Rekristallisationsgefüge auch bei Temperaturen, die nur wenig über der Rekristallisationstemperatur der Legierung liegen, einstellen und ein gleichmäßiges Ultrafeinstkorn erzielen. Überraschend ist an dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß die zu Grobkorn führende Homogenisierungsglühung in dem Stadium der Warmformgebung, in dem die Gußstruktur der als Ausgangsmaterial eingesetzten Ingots bereits vollständig zerstört ist, keine Nachteile für die weitere Verarbeitung und die Einstellung der geforderten Endigenschaften mit sich bringt.

Nach Schrifttumsangaben (W. G. Burgers: Rekristallisation, Verformter Zustand und Erholung; Akad. Verlagsges. Leipzig, 1941; Seite 227 sowie 336/337) war zu erwarten, daß in einem Werkstoff trotz stärkster Verformung und anschließender Wärmebehandlung eine gewisse minimale Korngröße kaum zu unterschreiten ist, da Kristallite mit einer zu geringen Größe anscheinend nicht „stabil“ sind und sie sich auf Grund ihrer Oberflächenenergie zu Kristalliten einer gewissen Mindestkorngröße vereinigen. Damit lag der Schluß nahe, daß auch wiederholte Zyklen aus Kaltumformung und Wärmebehandlung nicht zu einer nennenswerten weiteren Kornfeinung führen.

Vergleichende Versuche wurden mit einer Cu-Legierung mit 44 Ma.-% Nickel durchgeführt. Diese Legierung ist stärker kaltumformbar als die erfindungsgemäß behandelte Ni-20Cr-4,2Cu-2,7Al-Legierung und bietet damit die Möglichkeit, vergleichsweise leicht ohne die erfindungsgemäßen mehrfachen Zyklen, bestehend aus Kaltumformung und Wärmebehandlung von 7 mm bis auf die dünne Abmessung von 0,2 mm, kaltzuwalzen. Es zeigt sich, daß bei der Cu-44Ni-Legierung im rekristallisierten Zustand trotz des sehr hohen Kaltumformgrades nur eine Korngrößenverminderung von 50 µm auf 10 µm, also um 80% der Ausgangskorngröße erreicht wird. Bei der erfindungsgemäß behandelten Legierung Ni-20Cr-4,2Cu-2,7Al wird bei fast gleichem Gesamtumformgrad eine viel stärkere Kornfeinung von 97,5% erreicht. Nur eine derartige Kornfeinung bietet die Voraussetzung zur Herstellung von Folien, die für die Fertigung von Ultrapräzisionswiderständen geeignet sind.

Ausführungsbeispiel

Eine Ultrapräzisionswiderstandslegierung des Typs NiCr20Cu4,2Al2,7 wird in einer Vakuuminduktionsschmelzanlage erschmolzen und in 4-kg-Flachkokillen abgegossen. Die Ingots werden geschopft und beidseitig gehobelt. Danach beträgt die Ausgangsdicke vor dem Warmwalzen 28 mm. Die Anwärmung für den Warmwalzprozeß wird bei 1150°C/30 min vorgenommen. In 5 Stichen mit etwa 12% Dickenabnahme werden die Ingots auf 14 mm Dicke warm ausgewalzt, wobei nach jedem Stich eine Zwischenwärmung von 5 min erfolgt. Danach wird ohne Zwischenwärmung in weiteren 5 Stichen mit Dickenabnahmen von etwa 15% auf 7 mm warmgewalzt. Anschließend werden durch ein Beizen in einem Säuregemisch von HNO₃ und HCl bei 85°C alle Oxide entfernt und eine glänzende Oberfläche eingestellt. Danach erfolgt eine Homogenisierungsglühung bei 1300°C/24 h unter H₂ mit Abkühlung im Ofen durch Vorziehen der Glühmuffel. Bei diesem Behandlungszustand entnommene Schnittproben zeigen einen mittleren Korndurchmesser von mehr als 200 µm. Anschließend wird ein erster Zyklus Verformung-Rekristallisation als Warmwalzprozeß mit niedriger Endwalztemperatur ausgeführt. Dazu erfolgt ein Warmwalzen mit Dickenabnahmen von etwa 20% in einer Hitze auf eine Banddicke von etwa 3 mm, wobei durch die schnellere Abkühlung des nunmehr schon relativ dünnen Warmbandes vor dem letzten Stich eine Temperatur von etwa 750°C gemessen wird. Nach dem letzten Stich wird das Band in Wasser abgeschreckt und dann die rekristallisierende Glühung bei 800°C durchgeführt. Die Messung der Korngröße ergibt einen mittleren Korndurchmesser von etwa 40 µm. Ein anschließender zweiter Verformungs-Rekristallisationszyklus besteht in einem Kaltwalzen auf einem Quartowalzwerk mit einer Walzenzustellung von 0,1 mm auf eine Banddicke von 1 mm mit einer sich anschließenden Glühbehandlung von 780°C/30 min. Vor diesem zweiten Zyklus wird das Band nochmals gebeizt und die Glühung wird zur Erhaltung der metallisch blanken Oberfläche unter Wasserstoff durchgeführt. Die Abkühlung erfolgt im Ofen beim Vorziehen der Glühmuffel. Die mittlere Korngröße beträgt nach diesem Zyklus nur noch ca. 8 µm. In einem dritten Zyklus wird von 1 mm auf 0,2 mm kaltverformt und anschließend wiederum bei 780°C/30 min unter Wasserstoff geglüht, wobei ein mittlerer Korndurchmesser von bereits 4 bis 5 µm erreicht wird, der mit einer hohen Gleichmäßigkeit der Kornausbildung einhergeht. In Analogie zum zweiten und dritten Zyklus werden noch zwei weitere Zyklen durchgeführt und das Band nach entsprechendem Besäumen auf einem 12- und 20-Rollenwalzwerk zu einer Folie von 5 µm verarbeitet, deren Korngröße 1–3 µm beträgt. Diese Folie entspricht den Anforderungen hoher Homogenität und Ultrafeinstkörnigkeit, was die Weiterverarbeitung zu Ultrapräzisionswiderständen ermöglicht.