



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11

Veröffentlichungsnummer: **O 285 741**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.10.90

51

Int. Cl.⁵: **C22F 1/18, C22C 1/04,**
B22D 27/15

21

Anmeldenummer: **88100151.5**

22

Anmeldetag: **08.01.88**

54

Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug.

30

Priorität: **10.04.87 DE 3712281**

73

Patentinhaber: **W.C. Heraeus GmbH,**
Heraeusstrasse 12 - 14, D-6450 Hanau / Main(DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.88 Patentblatt 88/41

72

Erfinder: **Hörmann, Michael, Dr., Hauensteinstrasse 9,**
D-8752 Mömbris(DE)
Erfinder: **Bach, Otto, Höhenstrasse 34,**
D-6369 Schöneck(DE)

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.90 Patentblatt 90/41

74

Vertreter: **Heinen, Gerhard, Dr., W.C. Heraeus GmbH**
Zentralbereich Patente und Lizenzen
Heraeusstrasse 12-14, D-6450 Hanau(DE)

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI LU NL SE

56

Entgegenhaltungen:
WO-A-82/01677
DE-B- 1 141 794
US-A- 3 497 402

EP O 285 741 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug für die Verwendung auf dem Gebiet der Hochgeschwindigkeitsumformung.

5 Auf dem Gebiet der Hochgeschwindigkeitsumformung, wie sie z. B. bei Geschossen vorkommt, wird üblicherweise hochduktilen Eisen oder Kupfer verwendet. Die Eindringtiefe der Geschosse ist eine Funktion sowohl der Dichte des verwendeten hochduktilen Werkstoffes als auch der Dichte des Werkstoffes, auf den das Geschos auftrifft. Man ist daher seit langem bestrebt, einen hochduktilen Werkstoff sehr hoher Dichte herzustellen.

10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug bereitzustellen, das für die Verwendung auf dem Gebiet der Hochgeschwindigkeitsumformung, insbesondere für Geschosse, geeignet ist.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch folgende Verfahrensschritte:

15 a) aus mit direkt-reduziertem Tantal-Pulver, das pro g-Pulver weniger als 100 µg Niob, Wolfram und/oder Molybdän enthält, wird durch Pressen ein stabförmiger Körper hergestellt,

b) der Körper wird in einem Elektronenstrahl-Ofen unter Aufrechterhaltung eines Druckes von weniger als 5×10^{-4} mbar abgeschmolzen, die Schmelze in einer gekühlten Kokille gesammelt und ein Schmelzblock gebildet,

20 c) der Schmelzblock wird mindestens zweimal im Elektronenstrahl-Ofen unter Aufrechterhaltung eines Druckes von weniger als 5×10^{-4} mbar durch Abschmelzen umgeschmolzen,

d) der vom letzten Umschmelzyklus erhaltene Schmelzblock wird zu einer Bramme verformt,

e) die Bramme wird allseitig spanabhebend mit einer Rauhtiefe von maximal 25 µm geglättet,

25 f) aus der glatten Bramme werden in üblicher Weise Halbzeug durch Verformen hergestellt, wobei diesen Herstellungsprozeß mindestens eine Wärmebehandlung in einem induktiv und/oder widerstandsbeheizten Ofen unter Aufrechterhaltung eines Druckes von weniger als 5×10^{-4} mbar einbezogen wird.

30 Bewährt hat es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Natrium-reduziertes Tantal-Pulver zu verwenden. Der Schmelzblock, der durch Abschmelzen des aus Pulver durch Pressen hergestellten Körpers erhalten wird, wird vorteilhafterweise mit einer höheren Schmelzrate (kg/h) im Elektronenstrahl-Ofen abgeschmolzen als der vorerwähnte Körper. Bewährt hat sich dabei die Schmelzrate für den Schmelzblock wenigstens doppelt so groß zu wählen wie die Schmelzrate für den durch Pressen des Pulvers hergestellten Körper.

35 Zur Herstellung der Bramme wird vorteilhafterweise der vom letzten Umschmelzyklus erhaltene Schmelzblock zunächst durch Kaltschmieden zu einem Rohling verformt, der in blockförmige Einzelstücke zerteilt wird. Danach wird jedes Einzelstück in leicht oxidierender Atmosphäre auf eine Temperatur von etwa 650° aufgeheizt und nach Entnahme aus dem Ofen, wenn das Einzelstück noch eine Temperatur im Bereich von 450 bis 600°C besitzt, gestaucht. Nach vollständiger Abkühlung auf Raumtemperatur wird der gestauchte Körper kalt zu einer Bramme geschmiedet.

40 Bewährt hat es sich, in den Herstellungsprozeß für das Halbzeug einen Kaltwalzschritt mit Umformgraden von $\rho \geq 1,2$ ($\epsilon \geq 70\%$) einzuschalten, der sowohl ein Walzen in Richtung der Achse des zuletzt erhaltenen Schmelzblockes als auch in einer dazu quer verlaufenden Richtung umfaßt. Dabei ist es zweckmäßig, vor dem Kaltwalzschritt eine Entspannungsglühung bei einer Temperatur von etwa 650°C und nach dem Kaltwalzschritt eine Rekristallisationsglüfung im Bereich von etwa 900°C durchzuführen.

45 Als Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man hochduktile Tantal-Halbzeuge, die bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und ihres Gefügebauaufbaus isotrop sind. Die erfindungsgemäß hergestellten Tantal-Halbzeuge sind Textur-frei und besitzen eine Korngröße, die feiner als 30 µm (nach ASTM E 112) ist. Ihre Zugfestigkeit ist kleiner als 200 N/mm², ihre Dehnung ist größer als 60 %. Die Gesamtreinheit der erfindungsgemäßen Werkstoffe wird durch die Bestimmung des Restwiderstandsverhältnisses (elektrischer Widerstand bei der Temperatur von 273 K : durch elektrischen Widerstand bei der Temperatur von 4,2 K) errechnet. Es beträgt bei erfindungsgemäßen Werkstoffen wenigstens 200.

Anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels wird ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen hochduktilen Tantal-Halbzeuges beschrieben.

55 Zur Herstellung des durch Pressen erzeugten stabförmigen Körpers wurde Natrium-reduziertes Tantal-Pulver verwendet, dessen Verunreinigungsgehalte (µg/g) sich aus nachstehender Tabelle ergeben:

Elemente:	Nb	Fe	Ti	W	Mo	Si	Ni	Mn	C	O	H	N
µg/g:	40	130	<10	<50	<20	30	50	<10	55	3300	15	55

60 Aus diesem Tantal-Pulver wurde durch kalt-isostatisches Pressen ein stabförmiger Körper hergestellt. Dieser Körper wurde als Abschmelzelektrode in einen Elektronenstrahl-Ofen eingesetzt und mit einer Schmelzrate im Bereich von 25 bis 35 kg/h abgeschmolzen. Während des Abschmelzprozesses wur-

de ein Druck von 2×10^{-4} mbar aufrechterhalten. Die Schmelze wurde in einer wassergekühlten Kokille gesammelt und ein Schmelzblock (Ingot) mit einem Durchmesser von 150 mm gebildet. Dieser Schmelzblock wurde anschließend dreimal in dem Elektronenstrahl-ofen durch Abschmelzen umgeschmolzen, wobei der jeweils gebildete Schmelzblock wieder als Abschmelzelektrode eingesetzt wurde. Während des ersten Umschmelzvorganges wurde in dem Elektronenstrahl-ofen ein Druck von 8×10^{-5} mbar aufrechterhalten, die Schmelzrate lag im Bereich von 70 bis 100 Kg/h. Die entsprechenden Werte für den zweiten Umschmelzvorgang betragen 6×10^{-5} mbar, die Schmelzrate lag wiederum im Bereich von 70 bis 100 Kg/h, während beim letzten Umschmelzvorgang der Druck im Elektronenstrahl-ofen auf 3×10^{-5} mbar abgesenkt war und die Schmelzrate 120 Kg/h betrug. Der Durchmesser des vom letzten Umschmelzyklus erhaltenen Schmelzblocks betrug 175 mm.

Der zuletzt erhaltene Schmelzblock wurde danach durch thermo-mechanische Umformung zu einer Bramme vorformt. Dabei wurde zunächst der Schmelzblock an 150 mm achtkant kaltgeschmiedet, danach wurde er in blockförmige Einzelstücke von 350 mm Länge zerteilt. Jedes Einzelstück wurde dann in leicht oxidierender Atmosphäre in einem gasbeheizten Herdofen auf 650 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur während einer Dauer von etwa 2 bis 3 Stunden gehalten. Nach der Entnahme aus dem Herdofen wurden die Einzelstücke bei einer Temperatur von ca. 550 °C auf einem Schmiedehammer gestaucht. Nach seiner vollständigen Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das gestauchte Einzelstück zu einer Bramme kaltgeschmiedet, bis an Abmessungen in mm von ca. 160 × 65 × 800. Hieran schloß sich ein Fräsvorgang mit einer Rauhtiefe von 20 µm zur Glättung der Bramme an. Die geglättete Bramme wurde entfettet und zunächst in Königswasser und danach in einem Säuregemisch, das aus einem Volumenanteil konzentrierter Fluorwasserstoffsäure, zwei Volumenanteilen konzentrierter Salpetersäure und zwei Volumenanteile Wasser bestand, gebeizt. Hieran schloß sich ein Kaltwalzen mit hoher Einzelstichabnahme an, wobei sowohl in Richtung der Achse des zuletzt erhaltenen Schmelzblockes als auch in einer quer dazu verlaufenden Richtung gewalzt wurde. Der Verformungsgrad betrug $\rho \geq 1,3$ ($\epsilon \geq 75$ %). Nach diesem Kaltwalzvorgang wurde das kaltgewalzte Teil entfettet und gebeizt. Danach wurde eine Entspannungsglühung in einem induktiv beheizten Ofen durchgeführt, in dem während der Wärmebehandlung ein Druck von 2×10^{-4} mbar aufrechterhalten wurde. Nach dieser Entspannungsglühung wurde das geglühte Teil mehreren Kaltwalzschritten unterworfen, wobei wiederum ein Walzen in Richtung längs und quer zur Achse des zuletzt erhaltenen Schmelzblocks durchgeführt wurde. Auch dieser Kaltwalzvorgang wurde mit hoher Einzelstichabnahme durchgeführt. Der Verformungsgrad betrug $\rho \geq 1,9$ ($\epsilon \geq 85$ %). Im Anschluß an diesen Kaltwalzschritt wurde das Werkstück wieder, wie bereits oben geschildert, geschliffen, entfettet und gebeizt und dann in einem widerstandsbeheizten Vakuumofen einer Rekristallisationsglüfung bei 875 °C unterworfen.

Das so erhaltene hochduktilen Tantal-Halbzeug war Textur-frei und wies eine Korngröße feiner als 30 µm nach (ASTM E 112) auf. Seine Zugfestigkeit betrug 192 N/mm², seine Dehnung betrug 65 %, das Restwiderstandsverhältnis wurde mit 220 ermittelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug für die Verwendung auf dem Gebiet der Hochgeschwindigkeitsumformung, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) aus mit direkt reduziertem Tantal-Pulver, das pro g-Pulver weniger als 100 µg Niob, Wolfram und/oder Molybdän enthält, wird durch Pressen ein stabförmiger Körper hergestellt,
- b) der Körper wird in einem Elektronenstrahl-Ofen unter Aufrechterhaltung eines Druckes von weniger als 5×10^{-4} mbar abgeschmolzen, die Schmelze in einer gekühlten Kokille gesammelt und ein Schmelzblock gebildet,
- c) der Schmelzblock wird mindestens zweimal im Elektronenstrahl-ofen unter Aufrechterhaltung eines Druckes von weniger als 5×10^{-4} mbar durch Abschmelzen umgeschmolzen,
- d) der vom letzten Umschmelzyklus erhaltene Schmelzblock wird zu einer Bramme verformt,
- e) die Bramme wird allseitig spanabhebend mit einer Rauhtiefe von maximal 25 µm geglättet,
- f) aus der glatten Bramme werden in üblicher Weise Halbzeuge durch Verformen hergestellt, wobei in diesen Herstellungsprozeß mindestens eine Wärmebehandlung in einem induktiv und/oder widerstandsbeheizten Ofen unter Aufrechterhaltung eines Druckes von weniger als 5×10^{-4} mbar einbezogen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzblock mit einer höheren Schmelzrate (kg/h) abgeschmolzen wird als der durch Pressen hergestellte Körper.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzrate für den Schmelzblock wenigstens etwa doppelt so groß gewählt wird wie die Schmelzrate für den durch Pressen hergestellten Körper.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der vom letzten Umschmelzyklus erhaltene Schmelzblock durch Kaltschmieden zu einem Rohling umgeformt, der in blockförmige Einzelstücke zerteilt wird, wonach jedes Einzelstück in leicht oxidierender Atmosphäre auf eine Temperatur von etwa 650 °C aufgeheizt, nach geringer Abkühlung bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 600 °C gestaucht und nach vollständiger Abkühlung auf Raumtemperatur kalt zu einer Bramme geschmiedet wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Herstellungsprozess für das Halbzeug ein Kaltwalzen mit Umformgraden von $\rho \geq 1,2$ ($\epsilon \geq 70\%$) eingeschaltet wird, das sowohl ein Walzen in Richtung der Achse des letzterhaltenen Schmelzblockes als auch in einer dazu quer verlaufenden Richtung umfaßt.

5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Kaltwalzen eine Einspannungsglühung bei einer Temperatur von etwa 650°C und nach dem Kaltwalzen eine Rekristallisationsglü-
hung im Bereich von etwa 800 bis 900°C durchgeführt werden.

Claims

10

1. A method for the production of highly ductile tantalum semi-finished products for use in the field of high speed deformation, characterized by the following process steps:

- a) from directly reduced tantalum powder, which contains per g of powder less than 100 µg niobium, tungsten and/or molybdenum, a bar-shaped body is produced by pressing,
- 15 b) the body is melted off in an electron beam furnace, maintaining a pressure of less than 5×10^{-4} mbar, the melt is collected in a cooled chill and a block of melt is formed,
- c) the block of melt is remelted at least twice in the electron beam furnace, maintaining a pressure of less than 5×10^{-4} mbar, by melting off,
- 20 d) the block of melt obtained from the last remelting cycle is deformed into a slab,
- e) the slab is smoothed on all sides by machining, with a peak-to-valley height of a maximum of 25 µm,
- f) from the smooth slab, semi-finished products are produced in a conventional manner through deformation, in which in this production process at least one thermal treatment is included, in an inductively-
and/or resistance-heated furnace, maintaining a pressure of less than 5×10^{-4} mbar.

25 2. A method according to Claim 1, characterized in that the block of melt is melted off at a higher melting rate (kg/h) than the body produced by pressing.

3. A method according to Claim 2, characterized in that the melting rate for the block of melt is selected to be at least approximately twice as great as the melting rate for the body produced by pressing.

30 4. A method according to Claims 1 to 3, characterized in that the block of melt obtained from the last remelting cycle is shaped by cold-forging into a blank which is divided into block-shaped individual pieces, after which each individual piece is heated in a slightly oxidizing atmosphere to a temperature of approximately 650°C, after a slight cooling is pressure-forged at a temperature in the range of 450 to 600°C, and after complete cooling to room temperature, is cold-forged into a slab.

35 5. A method according to Claims 1 to 4, characterized in that there is included into the manufacturing process for the semi-finished product a cold-rolling with conversion ratios of $\rho \geq 1.2$ ($\epsilon \geq 70\%$), which comprises both a rolling in the direction of the axis of the block of melt last obtained and also in a direction running transversely thereto.

40 6. A method according to Claim 5, characterized in that before the cold-rolling, a stress-relieving annealing is carried out at a temperature of approximately 650° C and after the cold-rolling a process annealing is carried out in the range of approximately 800 to 900° C.

Revendications

45 1. Procédé de fabrication de semi-produits en tantale à haute ductilité destinés à être utilisés dans le domaine du formage à grande vitesse, caractérisé par les étapes suivantes:

- a) A partir de poudre de tantale réduite directement et contenant par gramme de poudre moins de 100 µg de niobium, de titane et ou de molybdène, on produit par pressage un corps en form de tige.
- 50 b) Ce corps est fondu dans un four à bombardement électronique dans lequel est maintenue une pression de moins de 5×10^{-4} mbars, la matière en fusion est recueillie dans une coquille refroidie et donne un bloc.
- c) Ce bloc fondu est refondu au moins deux fois dans le four à bombardement électronique dans lequel est maintenue une pression de moins de 5×10^{-4} mbars.
- d) Le bloc obtenu lors du dernier cycle de fusion est formé pour donner une brame.
- 55 e) La brame est lissée sur toutes ses faces par enlèvement de matière jusqu'à obtenir une rugosité maximale de 25 µg.
- f) La brame lisse est utilisée de manière connue pour produire des semi-produits par formage, ce procédé de fabrication devant inclure au moins un traitement thermique dans un four chauffé par induction et/ou résistance dans lequel est maintenue une pression de moins de 5×10^{-4} mbars.

60 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bloc fondu est refondu à une vitesse de fusion (kg/h) supérieure à la fusion du corps obtenu par pressage.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la vitesse de fusion du bloc fondu est au moins double de celle utilisée pour la fusion du corps obtenu par pressage.

65 4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bloc obtenu lors du dernier cycle de fusion est formé par forgeage à froid pour donner un lopin qui est découpé en morceaux qui sont chauffés dans une atmosphère légèrement oxydante à une température de 650°C puis écrasés après un

EP 0 285 741 B1

refroidissement minime à une température comprise entre 450 et 600°C et qui, après refroidissement total à la température ambiante, sont forgés à froid pour donner une brame.

5 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le processus de fabrication du semi-produit comprend un laminage à froid avec des degrés de déformation de $\rho \geq 1,2$ ($\epsilon \geq 70\%$), exécuté à la fois dans la direction de l'axe du dernier bloc refondu et dans une direction perpendiculaire à celui-ci.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'un recuit de détente à une température d'environ 650°C précède le laminage à froid et qu'un recuit de recristallisation à une température de 800 à 900°C suit le laminage à froid.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65