



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **233 145 A1**4(51) C 22 F 1/10
C 22 C 1/02**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 F / 265 340 5	(22)	17.07.84	(44)	19.02.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, 9200 Freiberg, Lessingstraße 41, 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-Günter, Dipl.-Phys., DD
------	--

(54)	Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr _{21,5} Cu ₄ Al _{2,5}
------	---

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Metallurgie. Ziel der Erfindung sind NiCr-Legierungen hoher Qualität, die sich besonders für die Weiterverarbeitung zu Ultrapräzisionswiderstandsfolien eignen. Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr-Legierungen anzugeben, wobei erstmals Legierungsmetalle technischer Reinheit zum Einsatz kommen. Die Erfindung besteht darin, daß die Legierung im Vakuuminduktionsofen aus Metallen technischer Reinheit geschmolzen und raffiniert wird, der Abguß in eine wassergekühlte Cu-Kokille bei Abkühlungsgeschwindigkeiten von $\geq 10^3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ erfolgt, die Warmformgebung zur Platine bei Verformungsgeschwindigkeiten von $v_w \leq 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ stattfindet und die Homogenisierung der Platine an Atmosphäre mit Abschrecken in Wasser durchgeführt wird.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 233 145 A1

4(51) C 22 F 1/10
C 22 C 1/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 F / 265 340 5	(22)	17.07.84	(44)	19.02.86
(71)	VEB Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, 9200 Freiberg, Lessingstraße 41, 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-Günter, Dipl.-Phys., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr _{21,5} Cu ₄ Al _{2,5}				

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Metallurgie. Ziel der Erfindung sind NiCr-Legierungen hoher Qualität, die sich besonders für die Weiterverarbeitung zu Ultrapräzisionswiderstandsfolien eignen. Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr-Legierungen anzugeben, wobei erstmals Legierungsmetalle technischer Reinheit zum Einsatz kommen. Die Erfindung besteht darin, daß die Legierung im Vakuuminduktionsofen aus Metallen technischer Reinheit geschmolzen und raffiniert wird, der Abguß in eine wassergekühlte Cu-Kokille bei Abkühlungsgeschwindigkeiten von $\geq 10^3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ erfolgt, die Warmformgebung zur Platine bei Verformungsgeschwindigkeiten von $v_w \leq 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ stattfindet und die Homogenisierung der Platine an Atmosphäre mit Abschrecken in Wasser durchgeführt wird.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. 233.145.
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z. Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr21, 5Cu4-Al2,5 **gekennzeichnet dadurch**, daß die Legierung im Vakuuminduktionsofen aus Metallen technischer Reinheit geschmolzen und raffiniert wird, der Abguß in eine wassergekühlte Cu-Kokille bei Abkühlungsgeschwindigkeiten von $\leq 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ erfolgt, die Warmformgebung zur Platine bei Verformungsgeschwindigkeiten von $v_w \leq 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ stattfindet und die Homogenisierung der Platine an Atomosphäre mit Abschrecken in Wasser durchgeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr21, 5Cu4-Al2,5 **gekennzeichnet dadurch**, daß die Legierung im Vakuuminduktionsofen aus Metallen technischer Reinheit geschmolzen wird und die Raffination insbesondere durch Zusätze von Mn, Mg, Ti und/oder Ca oder durch gelenkte Reaktionen in speziellen Tiegeln, wie MgO-, MgO/Al₂O₃- bzw. CaO-Tiegeln, oder durch eine synthetische Schlacke (CaO-MgO-Al₂O₃-CaF₂) durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr-Legierungen. Das nach diesem Verfahren hergestellte Kaltband ist besonders geeignet für den Einsatz als Widerstandsfolie und Dehnungsmeßstreifen in der Mikroelektronik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten technischen Lösungen gehen davon aus, daß für die Legierungsbildung im Vakuuminduktionsofen reinste Ausgangsstoffe mit außerordentlich niedrigen Gasgehalten eingesetzt werden.

Sofern die Schwellwerte für

O ₂	<	100 m-ppm
N ₂	<	50 m-ppm
S	<	5 m-ppm
C	<	100 m-ppm

nicht überschritten werden, ist das geschmolzene Blockmaterial bei Einhaltung bestimmter technologischer Randbedingungen warm und kalt verformbar.

Werden Legierungsmetalle technischer Reinheit, d. h. höhere Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel sowie niedrigschmelzende Verunreinigungen wie Blei, Zinn und Wismut, eingesetzt, so führt das zu einer Verschlechterung der Warmformbarkeit durch Rißbildung inter- und intrakristallin, d. h. die geschmolzenen Ingots sind nicht für die Herstellung von Kaltband und Folien geeignet.

Das im WP 150.161 beschriebene Verfahren zur Herstellung sehr dünner Metallfolien besteht darin, daß das Plattieren mit dicken Schichten und das Walzen bei einer Temperatur durchgeführt wird, bei der das Verhältnis der Formänderungsfestigkeiten k_t (Kernwerkstoff)/ k_f (Plattierwerkstoff) 1,1 bis 1,5 beträgt. Abschließend wird eine der beiden Plattierschichten wieder entfernt. Durch das zusätzliche Plattieren ist das Verfahren sehr kostenaufwendig.

Im WP 213693 wird zwar auch ein Verfahren zur Herstellung einer warmumformbaren NiCr-Basislegierung beschrieben, die für elektrische Widerstände, Thermoelemente und Heizleiter sowie als Hochtemperatur- bzw. hitzebeständige Werkstoffe einsetzbar sind. Hier muß aber das Elektrolyt-Chrom unter Vakuum von 10^{-1} bis 10^{10-5} Pa während einer Dauer von 0,3 bis 10 h bei einer Temperatur von 300 bis 900 °C wärmebehandelt werden, bevor es als Legierungsbestandteil eingesetzt werden kann, was sich sehr nachteilig auf das gesamte Herstellungsverfahren auswirkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind NiCr-Legierungen hoher Qualität, die sich besonders für die Weiterverarbeitung zu Ultrapräzisionswiderstandsfolien eignen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kaltband aus NiCr-Legierung anzugeben, wobei erstmals Legierungsmetalle technischer Reinheit zum Einsatz kommen.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß das Schmelzen der Legierungsmetalle Ni, Cr, Cu und Al in einem Vakuuminduktionsofen erfolgt, wobei diese Arbeit in jedem Falle mit einer Raffination gekoppelt ist.

Die Raffination kann erfolgen durch Zugabe von Mn, Mg, Ti und/oder Ca oder durch Verwendung von MgO-, MgO/Al₂O₃- bzw. CaO-Schmelztiegeln. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Anwendung der Elektroschlacke-Raffination unter Einsatz einer synthetischen Kalk-Magnesiumoxid-Tonerde-Flußspat-Schlacke.

Nach einer weiteren erfindungsgemäßen Variante wird das Einsatzmaterial in einem offenen Induktionsofen geschmolzen und durch Zugabe von Mn, Ca und/oder Mg raffiniert und anschließend im Vakuuminduktionsofen umgeschmolzen.

Anschließend erfolgt der Abguß in eine wassergekühlte Cu-Rundkokille, um eine Abkühlungsgeschwindigkeit von $v_E \geq 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ zu erreichen. Hierbei wird auf die Ausbildung der normal groben, rißempfindlichen Dendritenstruktur bei der Kristallisation infolge Feinung Einfluß genommen.

Der Rundblock wird bei einer Warmformtemperatur von 1150 °C zu einer Platine mit einer Dicke von ca. 30 mm auf einer Schmiedepresse geschmiedet. Dabei muß eine Verformungsgeschwindigkeit von $v_w \leq 5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ eingehalten werden.

Zur Beseitigung von Kristallsteigerungen und sonstigen chemischen Inhomogenitäten wird nach der Warmformgebung eine Homogenisierungsglühung bei 1200/10 h an Atmosphäre und Abschrecken in Wasser durchgeführt.

Die dabei mögliche Abreicherung der Legierungselemente in oberflächennahen Bereichen wird durch die anschließende Oberflächenbearbeitung, wie z. B. Hobeln und Beizen, kompensiert.

Das Homogenisieren direkt nach der Warmformgebung an der Platine hat gegenüber dem Bandbereich zwar den Nachteil der längeren Diffusionswege, aber dafür den Vorteil der Vermeidung des Kornwachstums durch Sekundärrekristallisation.

Das eigentliche Kaltwalzen bis 0,2 mm Banddicke geschieht in mehreren Zyklen mit Zwischenglühungen bei 800 °C im Hochvakuum.

Herstellungsführungsbeispiele

Die Erfindung soll anhand von nachstehenden Beispielen näher beschrieben werden.

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 ein Zusatz von Ti gegeben. Nach Entgasung und nach dem Entfernen der Schlacke wird die fertige Legierung in eine wassergekühlte Cu-Rundkokille abgegossen.

Bei Temperaturen von $\geq 1150^\circ\text{C}$ und Umformgeschwindigkeiten von $v_w = 5\text{ mm/s}$ wird auf einer Schmiedepresse die Platine mit einer Dicke von 30 mm gepreßt.

Nach dem Pressen wird die Homogenisierungsglühung bei $\geq 1200^\circ\text{C}$ über 10 h mit Abschrecken in Wasser durchgeführt. Hobeln und Beizen der Oberfläche sind die Vorbereitungsarbeiten für den anschließenden Kaltwalzprozeß in mehreren Stufen, wobei die Zwischenglühungen im Hochvakuum bei $800^\circ\text{C}/1\text{ h}$ durchgeführt werden.

In einem offenen Induktionsofen wird eine Ni-Cr-Vorlegierung geschmolzen und durch Zugabe von Mn, Ca- und/oder Mg-Zusatz in Form von Vorlegierungen raffiniert. Nach einer Inertgasspülung wird die Schlacke entfernt und abgegossen. Der erstarrte Regulus wird analysiert und die Fertiglegierung im VIO unter Zugabe der restlichen Legierungselemente geschmolzen.

Der Abguß erfolgt wie bei Beispiel 1 in die wassergekühlte Cu-Kokille.

Die weiteren Arbeitsschritte erfolgen wie im Beispiel 1.

In speziell vorbereiteten MgO -, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw. CaO -Schmelztiegeln wird im VIO die komplette Legierungseinwaage eingeschmolzen, wobei durch ablaufende Tiegelreaktionen schädliche Verunreinigungen abgereichert werden.

Die sich bildende Schlacke wird vor dem Abguß in die Cu-Kokille entfernt.

Die weiteren Arbeitsschritte erfolgen wie im Beispiel 1.

Im Vakuuminduktionsofen wird eine Legierung der Zusammensetzung 25% Chrom, 5% Kupfer, 3% Aluminium, Rest Nickel hergestellt. Durch das eingesetzte Elektrolyt-Chrom ergibt sich ein Schwefelgehalt von 0,007% und ein Sauerstoffgehalt von 0,0055%. Beide Werte würden die Legierung unbrauchbar machen.

Eine nachfolgende Elektroschlacke-Raffination unter Verwendung einer synthetischen Kalk-Magnesiumoxid-Tonerde-Flußspat-Schlacke senkt den S-Gehalt auf 0,0022% und den O-Gehalt auf 0,003% ab. Weiterhin werden die Gehalte an nichtmetallischen Einschlüssen wesentlich verringert. Der Block hat einen Durchmesser von 100 mm.

Die weiteren Arbeitsschritte erfolgen wie im Beispiel 1.