



(19) **UA** (11) **47 512** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 22F 1/02 A, C 22F 1/08 B**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99074129, 17.11.1997
(24) Дата начала действия патента: 15.07.2002
(30) Приоритет: 18.12.1996 DE 196 52 607.8
(46) Дата публикации: 15.07.2002
(86) Заявка PCT:
PCT/EP97/06394, 19971117

(72) Изобретатель:
Ципла Петер, DE
(73) Патентовладелец:
МЕССЕР ГРИШАЙМ ГМБХ, DE

(54) СПОСОБ ИЗБЕЖАНИЯ АДГЕЗИИ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГАНИЯ ОБЪЕКТОВ ИЗ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:
Способ избежания адгезии в процессе обжигания сплавов цветных металлов, включающий этапы нагревания, выдерживания и охлаждения и согласно с которым материал, поддающийся обжигу, во время структурного преобразования находится в инертной или окисляющей атмосфере защитного газа, вследствие чего на поверхности материала образуется тонкий оксидный слой и/или

сохраняется уже существующий оксидный слой, сохраняющий объекты из цветных металлов от взаимной адгезии

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **47 512** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 22F 1/02 A, C 22F 1/08 B**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99074129, 17.11.1997

(24) Effective date for property rights: 15.07.2002

(30) Priority: 18.12.1996 DE 196 52 607.8

(46) Publication date: 15.07.2002

(86) PCT application:
PCT/EP97/06394, 19971117

(72) Inventor:

Tsilla Peter, DE

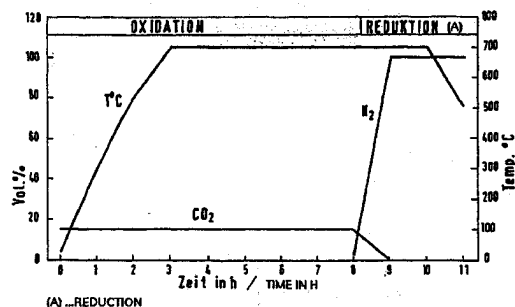
(73) Proprietor:

MESSER GRISCHAIM GMBH, DE

(54) **METHOD OF PREVENTING STICKERS FROM FORMING WHEN ANNEALING NONFERROUS METAL ALLOYS OBJECTS**

(57) Abstract:

The invention concerns a method of preventing stickers from forming when annealing nonferrous metal alloys. The method comprises the phases of heating, holding and cooling, the material to be annealed being exposed to an inert or oxidizing protective gas atmosphere during structural transformation, such that during this time a thin oxide layer forms on the surface of the material being annealed and/or an existing oxide layer is retained, this layer preventing nonferrous metal parts from sticking together.



Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 7, 15.07.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **47 512** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 22F 1/02 A, C 22F 1/08 B**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99074129, 17.11.1997

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 18.12.1996 DE 196 52 607.8

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.07.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/ЕР97/06394, 19971117

(72) Винахідник(и):
Цилла Петер , DE

(73) Власник(и):
МЕССЕР ГРІШАЙМ ГМБХ, DE

(54) СПОСІБ УНИКНЕННЯ АДГЕЗІЇ В ПРОЦЕСІ ВІДПАЛЮВАННЯ ОБ'ЄКТІВ ІЗ СПЛАВІВ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб уникнення адгезії в процесі відпалювання сплавів кольорових металів, який включає у себе етапи нагріву, витримання й охолодження, і згідно з яким матеріал, що піддається відпалюванню, під час структурного

перетворення знаходиться в інертній або окислювальній атмосфері захисного газу, внаслідок чого на поверхні матеріалу утворюється тонкий оксидний шар і/або зберігається вже існуючий оксидний шар, який оберігає об'єкти із кольорового металу від взаємної адгезії.

Опис винаходу

Винахід стосується способу відпалювання об'єктів із кольорових металів, не викликаючи адгезії, тобто так, щоб уникнути адгезії під час процесу відпалювання і, зокрема, у ковпакових печах.

Вироби із кольорових металів, такі, як бронзовий дріт або бронзова стрічка, після лиття й формування піддають гомогенізаційному відпалюванню. У процесі наступного формування шляхом вальцювання, протягування і под. здійснюють етапи рекристалізаційного відпалювання.

Температури відпалювання знаходяться в діапазоні 300 - 700°C. Відпалювання проводять у печах безперервної дії, що є порівняно складним процесом з погляду на те, що об'єкти, які оброблюються, зазвичай мають малий поперечний розріз.

При відпалюванні обмоток, яке можна виконувати, наприклад, у ковпакових печах, у місцях контакту об'єктів, наприклад, між витками навитого дроту або рулону стрічки внаслідок дії механізмів дифузії виникає локальне дифузійне зварювання, тобто так звана адгезія. У подальшому виробничому процесі, наприклад, при намотуванні ця адгезія призводить до утворення тріщин на поверхні матеріалу, внаслідок чого виникають поверхневі дефекти. Таким чином, зрозуміло, що адгезія є явищем, вкрай небажаним при відпалюванні виробів із кольорових металів.

Вживаний у даному опису термін "кольорові метали" стосується сплавів, головними компонентами яких є мідь, олово, алюміній та свинець, не виключаючи при цьому також інші компоненти цих сплавів, наприклад, магній, нікель та ін.

Для уникнення адгезії при відпалюванні сталей патент ФРГ DE 4207394 пропонує спосіб, в якому використовується цілеспрямоване змінювання рівноваги фаз вода-газ при наявності H_2 , CO_2 , CO та H_2O в атмосфері захисного газу так, що наприкінці етапу витримування постачається повністю окислювальна атмосфера, у той час, як на етапі охолодження постачається повністю відновлювальна атмосфера. Проте цей спосіб не може бути застосований до кольорових металів через значно нижчі температури, наприклад, 400°C, які використовуються часом в їхній обробці, і через шкідливий вплив частини продуктів реакції, таких, як CO і H_2 , на механізм окислювання.

Метою даного винаходу є створення способу, який би дозволив уникнути адгезії в процесі відпалювання об'єктів із кольорових металів і, зокрема, обмоток із кольорових металів у ковпакових печах.

Поставлене завдання вирішується так, як описано у п.1 формули винаходу.

Подальші пункти Формули розкривають кращі варіанти здійснення винаходу.

Нижче даний винахід описано більш докладно на прикладах його практичної реалізації з поясненням на доданих рисунках, де:

Фіг.1: показує діаграму станів системи мідь-олово;

Фіг.2: показує перебіг температури у часі і відповідний склад атмосфери захисного газу, що використовується для безадгезійної обробки бронзового дроту.

Розглянутий тут приклад мідь-оловяного сплаву (бронзи) використаний для ілюстрації проблеми адгезії витків у процесі відпалювання обмоток із кольорових металів.

Мідь-оловяні сплави через їхній широкий інтервал твердіння схильні до утворення кристалевих зон у процесі лиття. Ці інтервали твердіння є однією з головних причин зворотної блочної сегрегації, пов'язаної з великою різницею в концентрації по поперечному розрізу. Це може супроводжуватися випітнюванням на поверхні. Різниця у концентрації є причиною того, що гетерогенна структура може утворюватися вже при низьких вмістах олова в стані лиття. Ступінь сегрегації залежить від умов охолодження. Чим швидше протікає охолодження, тим нижчим є вміст олова, по якому проходить теоретична межа області гомогенності.

На фіг.1 показана діаграма станів сплавів системи мідь-олово. Як можна тут бачити, γ -кристал зазнає евтектичного розпаду при 520°C на $\alpha + \delta$, а δ -фаза, у свою чергу, евтектичне перетворюється на $\alpha + \varepsilon$ при температурі приблизно 350°C; тут δ -фазою є сполука $Cu_{31}Sn_8$, а ε -фазою - сполука Cu_3Sn . Це перетворення протікає вкрай повільно, так що технічні сплави виказують евтектоїд $\alpha + \delta$ у своєму кінцевому стані, навіть коли вони охолоджувалися з дуже малою швидкістю.

Різниця концентрацій олова в межах одного кристалу може досягати 10%. Гомогенізаційне відпалювання проводиться з метою якомога більшої компенсації цієї різниці. Під час відпалювання при температурах від 650 до 700°C досягається розчинення δ -компоненту, внаслідок чого матеріал зазнає значного розширення. Разом з розширенням зростає також границя текучості.

Мідь-оловяні сплави зазвичай виливають в атмосфері повітря і формують у холодному стані. Це означає, що їхня поверхня є дуже окисленою. З цієї причини при наступному гомогенізаційному відпалюванні зазвичай використовують сильно відновлювальну атмосферу захисного газу. Кількість водню у захисному газі зазвичай складає приблизно 100% (об.). Таким чином, оксиди тут відновлюються вже на етапі нагріву. В результаті відновлення оксидів, яке супроводжується випітнюванням на поверхні, поверхня дроту або стрічки після термообробки відпалюванням освітлюється, але при цьому зчіплюється (адгезує) з поверхнею сусідніх витків. У подальшому передбачається вторинна механічна обробка поверхні, яка призводить до збільшення часу та коштів виробничого процесу.

Авторами була проведена серія лабораторних експериментів з витримуванням параметрів виробничого процесу, де холоднодеформовані литі зразки бронзового дроту піддавали гомогенізаційному відпалюванню спочатку у відновлювальній атмосфері захисного газу (75% N_2 , 25% H_2). В експериментах з бронзовим дротом на поверхні оброблених зразків спостерігалось помітне випітнювання. Це випітнювання часто виникало в тих

місцях, де концентрація олова внаслідок сегрегації була найвищою. Таким чином, зрозуміло, що сильно відновлювальна атмосфера захисного газу не може сприяти поліпшенню цього процесу. У відновлювальній атмосфері водню відновлення оксидів на поверхні настає паралельно вже на етапі нагріву, і це відновлення є найбільш інтенсивним по міжзерних межах, що можна порівняти з термічним травленням.

Міжзерні межі, які відкриваються назовні, є з очевидністю місцями, де легко розплавна олов'яна фаза витікає внаслідок перетворення структури, яка ще не є гомогенною. Оскільки під час відпалювання обмотки її витки лежать дуже близько один до одного, це сприяє їхньому взаємному зчепленню, тобто адгезії, яка утворює розплавлений зв'язок між двома сусідніми поверхнями.

Далі були проведені експерименти, де кількість водню в атмосфері захисного газу постійно зменшувалася. При цьому виявилось, що зі зниженням відновлювальної спроможності атмосфери захисного газу випітнювання на поверхні значно зменшується. І нарешті, були проведені експерименти з використанням інертної та окислювальної атмосфер захисного газу, де у якості окисника використовували двоокис вуглецю.

Один з прикладів такої обробки ілюстрований на фіг.2. Газова суміш, що складається із 15% (об.) CO_2 і решти N_2 , забезпечує збереження оксидних шарів на етапах нагріву і витримання і, залежно від компонентів сплаву, наприклад, під час проміжного відпалювання холоднодеформованого дроту надає додаткового окислення частиною CO_2 атмосфери навіть при температурах близько 400°C . Таким чином, стало можливим зупиняти випітнювання із матеріалу, що відпалюється, за посередництвом захисту поверхні тонким шаром оксиду, а відпалення виробів перестало супроводжуватися їхньою адгезією. Крім того, були створені кращі умови для процесу гомогенізації.

І нарешті, для того, щоб знову відновити оксидний шар, що підтримувався або реставрувався на етапі нагріву або на початку етапу витримання, атмосфера захисного газу $\text{N}_2\text{-CO}_2$ наприкінці етапу витримання була замінена атмосферою чистого водню. Це створило умови сильного відновлення в кінці етапу витримання, а також під час охолодження, і дозволило видалити оксидні шари, які захищали вироби від адгезії. Таким чином, вироби були відпалені до освітленого стану без виникнення адгезії. У нижченаведеній таблиці показана зміна у часі головних параметрів процесу.

Таблиця			
Параметри експерименту з обробки бронзового дроту			
Час, год.	T, °C	CO_2 , %	H_2 , %
0	25	15	0
1	290	15	0
2	530	15	0
3	700	15	0
4	700	15	0
5	700	15	0
6	700	15	0
7	700	15	0
8	700	15	0
9	700	0	100
10	700	0	100
11	500	0	100

Аналогічні експерименти були проведені також з іншими сплавами кольорових металів, наприклад, з нікелевою бронзою (Cu-Ni-Zn), які показані такі самі результати.

Терміна обробка дроту, відлитого на повітрі, який вже має досить виразний оксидний шар, може здійснюватися також на етапі витримання навіть в інертному захисному газі, наприклад, чистому азоті. Оксидний шар потім можна піддати відновленню воднем у фазі охолодження і, таким чином, забезпечити поверхні виробу освітлений стан.

Розкриті вище, в наданих нижче ілюстраціях і формулі винаходу відрізняються особливості можуть бути реалізовані як відокремлено, так і в будь-яких комбінаціях практичного втілення винаходу, в усіх залишаючись його невід'ємною частиною.

Формула винаходу

1. Спосіб уникнення адгезії в процесі відпалювання об'єктів із сплавів кольорових металів, в якому нагрівають, витримують та охолоджують зазначені сплави, який відрізняється тим, що матеріал, який піддають відпалюванню, під час структурного перетворення знаходиться в інертній або окислювальній атмосфері захисного газу, внаслідок чого на поверхні матеріалу утворюється тонкий оксидний шар і/або зберігається вже існуючий оксидний шар, який оберігає об'єкти із кольорового металу від взаємної адгезії, причому інертну або окислювальну атмосферу захисного газу наприкінці витримання або на початку охолодження замінюють відновлювальною атмосферою, яка відновлює оксидний шар і забезпечує освітлену поверхню виробу, що оброблюється.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що інертна атмосфера захисного газу складається із N_2 .

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що окислювальна атмосфера захисного газу містить двоокис

вуглецю.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що використовують принаймні 10% (об.) двоокису вуглецю.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що інертну або окислювальну атмосферу захисного газу замінюють атмосферою, яка містить водень.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що використовують атмосферу чистого водню.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

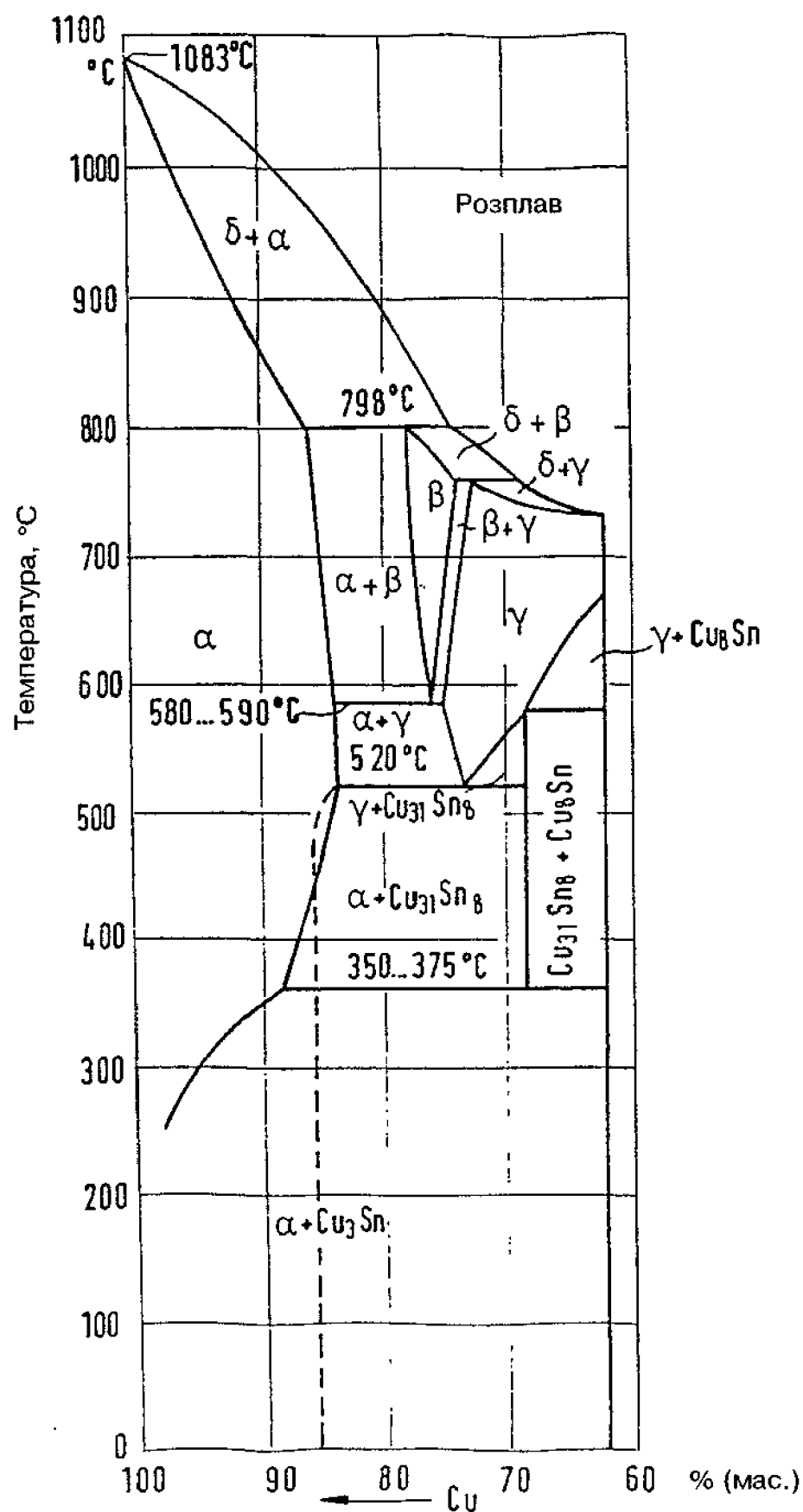
65

U A 4 7 5 1 2 C 2

U A 4 7 5 1 2 C 2

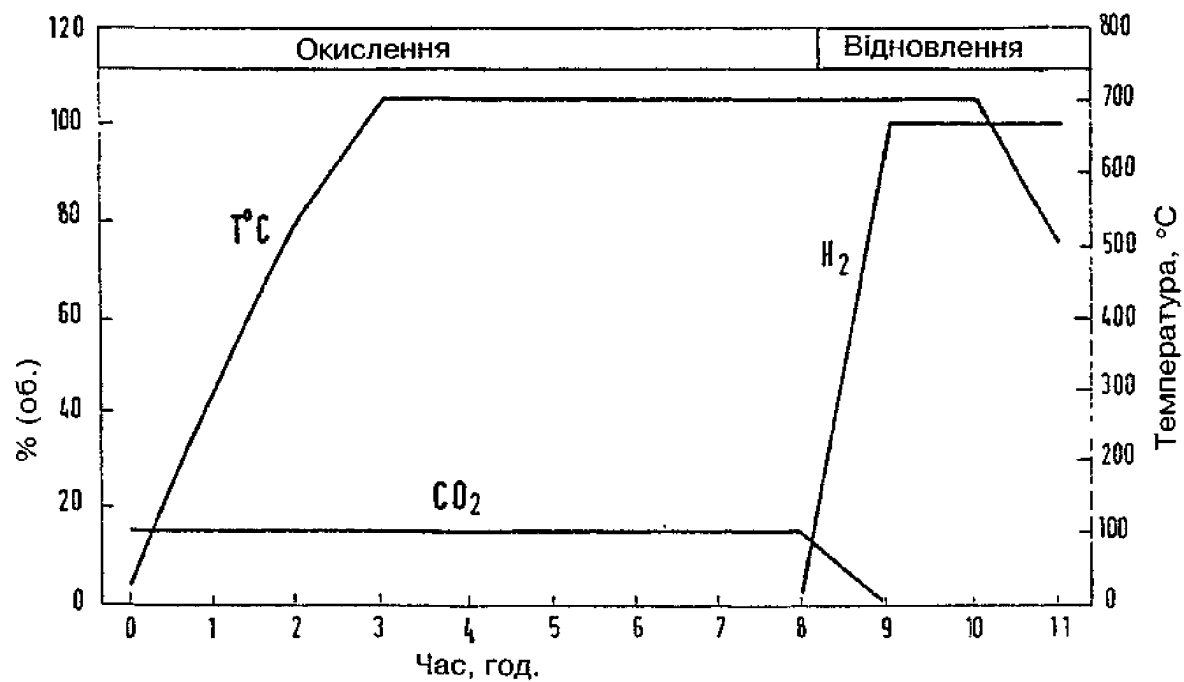
U A 4 7 5 1 2 C 2

U A 4 7 5 1 2 C 2



Діаграма станів системи мідь-олово в існуючій практиці (переривчаста лінія) з урахуванням інертності дифузії олова:

Фіг. 1



Фіг. 2

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.