

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 946 776 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(51) Int Cl.7: **C22F 1/02, C22F 1/08**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP97/06394

(21) Anmeldenummer: **97951214.2**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/27243 (25.06.1998 Gazette 1998/25)

(22) Anmeldetag: **17.11.1997**

(54) VERFAHREN ZUM KLEBERFREIEN GLÜHEN VON BUNTMETALLTEILEN

METHOD OF ANNEALING NONFERROUS METAL PARTS WITHOUT STICKERS

PROCEDE POUR RECUIRE DES PIECES DE METAUX LOURDS NON FERREUX SANS FORMATION D'EXCROISSANCES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(56) Entgegenhaltungen:

DE-C- 4 207 394

(30) Priorität: **18.12.1996 DE 19652607**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(73) Patentinhaber: **MESSER GRIESHEIM GMBH
60547 Frankfurt (DE)**

(72) Erfinder: **ZYLLA, Peter
D-47807 Krefeld (DE)**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030), 6.November 1980 & JP 55 104462 A (MITSUBISHI METAL CORP), 9.August 1980,**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 8551 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 85-321876 XP002058985 & JP 55 010 903 A (MITSUBISHI METAL CORP), 9.August 1980**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 034 (C-150), 10.Februar 1983 & JP 57 185963 A (HITACHI DENSEN KK), 16.November 1982,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 144 (C-349), 27.Mai 1986 & JP 61 003876 A (NIPPON KOGYO KK), 9.Januar 1986,**

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

EP 0 946 776 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vermeiden von Klebem beim Glühen von Buntmetalllegierungen mit den Phasen Aufheizen, Halten, Abkühlen, wobei das Glühgut während der Strukturumwandlung einer inerten oder oxidierenden Schutzgasatmosphäre ausgesetzt wird, wodurch in dieser Zeit an der Oberfläche des Glühguts eine dünne Oxidschicht gebildet wird und/oder eine vorhandene Oxidschicht erhalten bleibt, die ein Zusammenkleben von Buntmetallteilen verhindert, insbesondere in einem Haubenofen.

[0002] Buntmetallteile, wie beispielsweise Bronzedraht oder -band, werden nach dem Gießen und einem Umformvorgang einer homogenisierenden Glühung unterworfen. Danach werden abwechselnd weitere Umformungen, wie Walzen oder Ziehen, und Rekristallisationsglühungen durchgeführt.

[0003] Die Glühtemperaturen liegen zwischen 300°C und 700°C. Das Glühen wird in Durchlauföfen durchgeführt, was angesichts der meist geringen Querschnitte der Teile einen relativ großen Aufwand darstellt.

[0004] Beim Glühen von Bündeln, wie es z.B. in Haubenöfen möglich ist, entstehen an den Berührungsstellen der Teile, z.B. zwischen einzelnen Windungen von aufgewickeltem Draht oder Band, aufgrund von Diffusionsvorgängen lokale Diffusionsverschweißungen, sogenannte Kleber. Diese verursachen bei der Weiterverarbeitung, d.h. beim Abwickeln, Werkstoffaufrisse an der Oberfläche. Somit entstehen Oberflächenfehler. Soweit diese keinen Ausschuß verursachen, ist eine aufwendige Nacharbeit erforderlich. So sind Kleber an geglühten Buntmetallteilen selbstverständlich höchst unerwünscht.

[0005] Unter Buntmetallen werden hier Legierungen mit den Hauptbestandteilen Kupfer, Zinn, Aluminium und Blei verstanden, wobei noch zahlreiche weitere Bestandteile in Betracht kommen, wie etwa Magnesium, Nickel u.a.

[0006] Beim Glühen von Stahlband ist es zur Vermeidung von Klebem nach der DE-4207394 bekannt, bei Anwesenheit von H₂, CO₂, CO und H₂O in der Schutzgasatmosphäre das Wassergasgleichgewicht gezielt zu verändern, so daß am Ende der Haltephase eine insgesamt oxidierende und in der Abkühlphase eine insgesamt reduzierende Atmosphäre zur Verfügung steht. Diese Vorgehensweise ist allerdings wegen der zum Teil viel niedrigeren Temperaturen, z.B. 400°C und einer schlechten Wirkung der Reaktionsprodukte, wie CO und H₂O, auf den Oxidationsmechanismus bei Buntmetallen nicht anwendbar.

[0007] Aus der JP-A 61 003876, interpretiert durch das entsprechende Patent Abstract of Japan, ist ein Verfahren zum selektiven Oxidieren von in einer Kupferlegierung befindlichen, relativ unedlen Legierungselementen mit sehr hoher Affinität zu Sauerstoff in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon mit einer sehr geringen Menge an Sauerstoff von kleiner 100 ppm, vorzugs-

weise kleiner 1 ppm, offenbart.

[0008] Die Begleitelemente reichern sich als Oxide auf der Oberfläche an und bilden eine Passivierungsschicht, die die Korrosionsbeständigkeit erhöht, wobei die Oxidation dieser -relativ unedlen - Elemente im wesentlichen irreversibel ist. Die Begleitelemente liegen in der Regel nur in einem Anteil von unter ca. 1 % vor, so dass diese geringen Anteile nicht ausreichen, um niedrigschmelzende Phasen zu bilden, die schon beim Aufheizen ausgeschwitzt werden, so dass das Problem des Klebens bei dem bekannten Verfahren nicht auftritt.

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem Buntmetallteile, insbesondere Buntmetallcoils, kleberfrei in Haubenöfen geglüht und mit blanker Oberfläche entnommen werden können.

[0010] Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die inerte oder oxidierende Schutzgasatmosphäre am Ende der Haltephase oder am Anfang der Abkühlphase gegen eine reduzierende Atmosphäre ausgetauscht wird, die die Oxidschicht reduziert und eine blanke Oberfläche der behandelten Teile gewährleistet.

[0011] Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0012] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf eine Zeichnung weiter erläutert, wobei

Fig. 1 das Zustandsschaubild Kupfer-Zinn zeigt;

Fig. 2 den zeitlichen Verlauf der Temperatur und der Zusammensetzung einer Schutzgasatmosphäre zur kleberfreien Bronzedraht-Behandlung zeigt.

[0013] Am Beispiel einer Kupfer-Zinn-Legierung (Bronze) wird zunächst das Problem des Zusammenklebens einzelner Windungen beim Glühen von Buntmetall-Bündeln erläutert.

[0014] Infolge des großen Erstarrungsintervalls neigen Kupfer-Zinn-Legierungen beim Gießen zur Bildung von Zonenkristallen. Diese Erstarrungsintervalle sind eine der Ursachen für die umgekehrte Blockseigerung, die mit starken Konzentrationsunterschieden über den Querschnitt verbunden ist. Sie kann von Ausschwitzungen an der Oberfläche begleitet sein. Diese Konzentrationsunterschiede sind die Ursache dafür, daß im Gußzustand schon bei geringen Zinngehalten ein heterogenes Gefüge auftreten kann. Das Ausmaß der Seigerung hängt von den Abkühlungsbedingungen ab. Je rascher die Abkühlung erfolgt, bei umso niedrigeren Zinngehalten liegt theoretisch die Grenze des homogenen Gebiets.

[0015] Fig. 1 stellt das Zustandsschaubild von Kupfer-Zinn-Legierungen dar. Wie der Darstellung zu entnehmen ist, zerfällt der γ -Kristall bei 520°C eutektoid in α + δ , und die δ -Phase wandelt sich bei einer Temperatur

von etwa 350°C ihrerseits eutektoid in $\alpha + \varepsilon$ um, wobei die Verbindung $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ die δ -Phase und Cu_3Sn die ε -Phase ist. Diese Umwandlung verläuft außerordentlich träge, so daß technische Legierungen selbst dann, wenn sie langsam abgekühlt wurden, im Endzustand ($\alpha + \delta$)-Eutektoid aufweisen.

[0016] Die Zinn-Konzentrationsunterschiede innerhalb eines Kristalls können bis zu 10% betragen. Eine Homogenisierungsglühung hat das Ziel, diese Unterschiede möglichst auszugleichen. Eine Auflösung des δ -Bestandteils wird beim Glühen im Bereich von 650°C bis 700°C erreicht, wodurch eine erhebliche Steigerung der Dehnung auftritt. Mit steigender Dehnung nimmt auch die Zugfestigkeit zu.

[0017] Kupfer-Zinn-Legierungen werden üblicherweise in Luftatmosphäre gegossen und meist kalt umgeformt. Das bedeutet, daß die Oberfläche stark oxidiert wird. Während einer anschließend durchzuführenden Homogenisierungsglühung wird deshalb gegenwärtig mit stark reduzierenden Schutzgasatmosphären gearbeitet. Der Wasserstoffanteil üblicher Schutzgase beträgt bis etwa 100 Vol.-%. Auf diese Art werden die Oxide bereits in der Aufheizphase reduziert. Durch die Reduktion der Oxide, die von Ausschwitzen an der Oberfläche begleitet ist, werden die Oberflächen von Draht bzw. Band nach der Glühbehandlung zwar blank, aber sie kleben stark. Eine weitere Verarbeitung setzt eine mechanische Nacharbeit der Oberfläche voraus und ist deshalb sehr zeit- und kostenaufwendig.

[0018] In mehreren Laborversuchen wurde unter Betriebsparametern eine homogenisierende Glühung kalt umgeformter Gußproben von Bronzedraht durchgeführt, zunächst unter reduzierenden Schutzgasatmosphären (75% N_2 , 25% H_2). Bei Bronzedraht wurde ein starkes Ausschwitzen auf der Oberfläche der behandelten Proben beobachtet. Dieses Ausschwitzen trat bevorzugt häufig dort auf, wo die Konzentration von Zinn durch Seigerung am größten war. Die stark reduzierende Schutzgasatmosphäre konnte diesen Prozeß offenbar fördern. Unter reduzierenden, wasserstoffhaltigen Atmosphären kommt es parallel schon in der Aufheizphase zur Reduktion der Oxide auf der Oberfläche, die am intensivsten an den Korngrenzen auftritt, was mit einer thermischen Ätzung vergleichbar ist.

Die nach außen offenen Korngrenzen sind vermutlich die Stellen, an denen durch eine Umwandlung einer noch nicht homogenen Struktur eine niedrig schmelzende Zinnphase ausgeschwitzt wird. Da beim Glühen von Bündeln die Windungen dicht beieinander liegen, entstehen dadurch die als Kleber bezeichneten Brücken, die eine festgeschmolzene Verbindung zweier benachbarter Oberflächen bilden. In weiteren Versuchen wurde der Wasserstoffanteil in der Schutzgasatmosphäre ständig verringert. Es wurde beobachtet, daß mit Abnahme des Reduktionsvermögens der Schutzgasatmosphäre das Ausschwitzen immer geringer wurde. Schließlich wurden Versuche mit inerten bzw. oxidierenden Schutzgasatmosphären durchgeführt, wobei als

Oxidationsmittel Kohlendioxid verwendet wurde.

[0019] Ein Beispiel für eine derartige Behandlung ist in Fig. 2 erläutert. Ein Gasgemisch mit 15 Vol.-% CO_2 (Rest N_2) gewährleistete in der Aufheiz- und Haltezeit den Erhalt der vorhandenen Oxidschichten und führte je nach Legierungselementen, z.B. beim Zwischenglühen bereits kalt umgeformter Drähte, auch bei Temperaturen von 400°C eine zusätzliche Oxidation durch den CO_2 -Anteil herbei. Auf diese Weise konnte durch eine schützende Umhüllung der Oberfläche mit einer dünnen Oxidschicht das Ausschwitzen aus dem Glühgut gestoppt werden, und die Chargen wurden kleberfrei geglüht. Gleichzeitig wurden bessere Bedingungen für den Homogenisierungsprozeß geschaffen.

[0020] Um die in der Aufheiz- und beim Beginn der Haltephase erhaltene bzw. neu aufgebaute Oxidschicht schließlich wieder zu reduzieren, wurde die N_2/CO_2 -Schutzgasatmosphäre zum Ende der Haltezeit gegen eine reine Wasserstoffatmosphäre ausgetauscht. Dadurch wurden für das Ende der Haltezeit und für die Abkühlzeit stark reduzierende Bedingungen geschaffen und die vor Kleben schützenden Oxidschichten abgebaut. Die Chargen wurden blank und kleberfrei geglüht. Die zeitliche Veränderung der maßgeblichen Parameter ist in der folgenden Übersicht nochmals dargestellt:

Versuchsparameter Bronzedraht-Behandlung			
	T°C	$\text{CO}_2\%$	$\text{H}_2\%$
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

[0021] Weitere Versuche haben gezeigt, daß an anderen Buntmetalllegierungen wie z.B. Neusilber (Cu-Ni-Zn) die gleichen Ergebnisse erreicht werden.

[0022] Die Wärmebehandlung von in Luft gegossenem Draht, der bereits eine ausgeprägte Oxidschicht aufweist, wäre in der Haltephase auch mit einer inerten Schutzgasatmosphäre möglich, z.B. mit reinem Stickstoff. Die Oxidschicht könnte anschließend in der Abkühlphase mit Wasserstoff reduziert werden, um ein blankes Glühergebnis zu erreichen.

[0023] Die in der vorangehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen für die Verwirklichung

der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vermeiden von Klebern beim Glühen von Buntmetalllegierungen mit den Phasen Aufheizen, Halten, Abkühlen, wobei das Glühgut während der Strukturumwandlung einer inerten oder oxidierenden Schutzgasatmosphäre ausgesetzt wird, wodurch in dieser Zeit an der Oberfläche des Glühguts eine dünne Oxidschicht gebildet wird und/oder eine vorhandene Oxidschicht erhalten bleibt, die ein Zusammenkleben von Buntmetallteilen verhindert,
dadurch gekennzeichnet,
daß die inerte oder oxidierende Schutzgasatmosphäre am Ende der Haltephase oder am Anfang der Abkühlphase gegen eine reduzierende Atmosphäre ausgetauscht wird, die die Oxidschicht reduziert und eine blanke Oberfläche der behandelten Teile gewährleistet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine inerte Schutzgasatmosphäre aus N₂ besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine oxidierende Schutzgasatmosphäre Kohlendioxid enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens 10 Vol.-% Kohlendioxid verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die inerte oder oxidierende Schutzgasatmosphäre gegen eine wasserstoffhaltige Atmosphäre ausgetauscht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die wasserstoffhaltige Atmosphäre eine reine Wasserstoffatmosphäre ist.

Claims

1. Method for avoiding stickers when annealing non-ferrous metal alloys, comprising the phases of heating, holding and cooling, the material to be annealed being exposed to an inert or oxidizing protective gas atmosphere during the structural trans-

formation, with the result that during this period a thin oxide layer is formed on the surface of the material to be annealed and/or an existing oxide layer is retained, preventing nonferrous metal parts from sticking together, **characterized in that** the inert or oxidizing protective gas atmosphere is exchanged, at the end of the holding phase or at the start of the cooling phase, for a reducing atmosphere which reduces the oxide layer and ensures a bright surface of the treated parts.

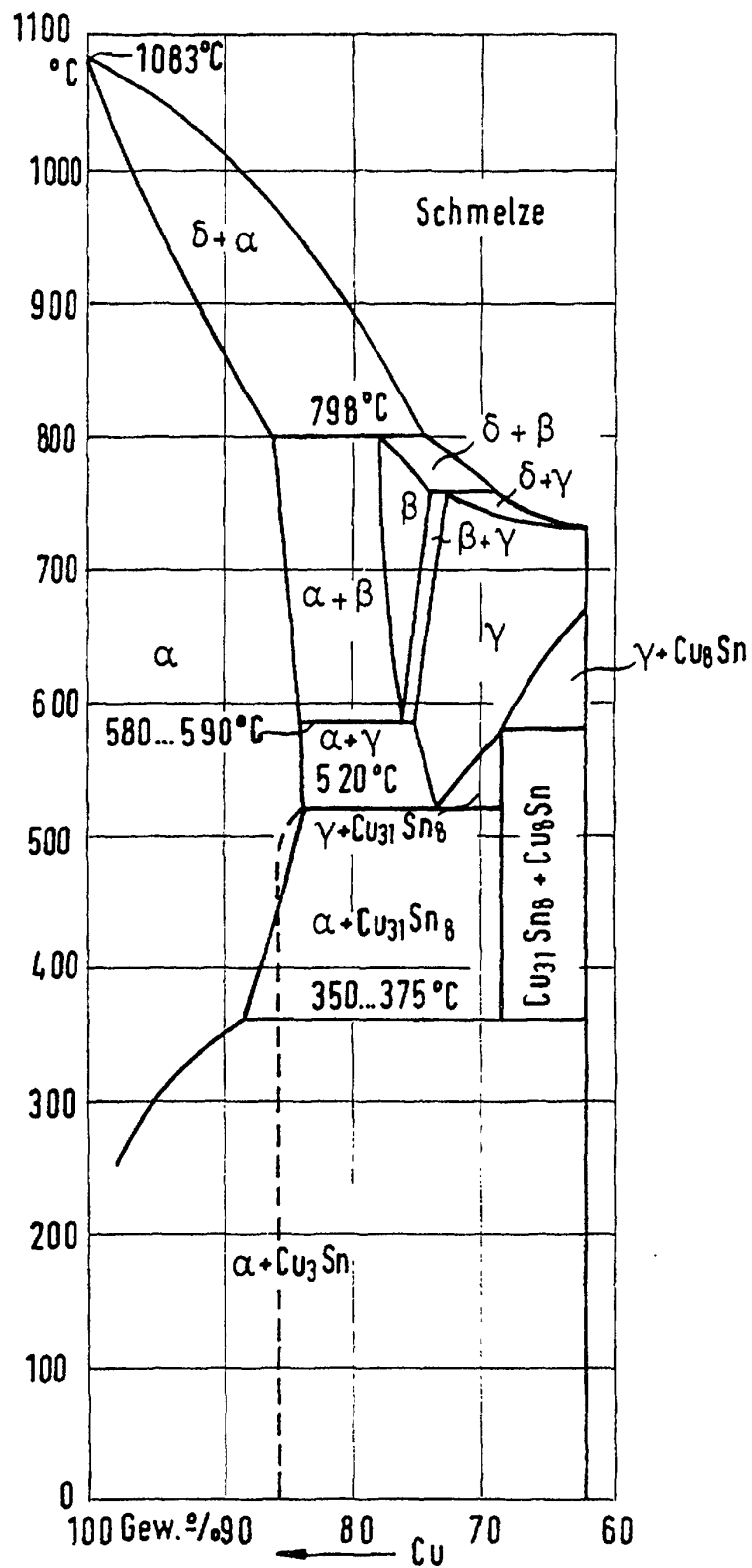
2. Method according to Claim 1, **characterized in that** an inert protective gas atmosphere consists of N₂.
3. Method according to Claim 1, **characterized in that** an oxidizing protective gas atmosphere contains carbon dioxide.
4. Method according to Claim 3, **characterized in that** at least 10% by volume of carbon dioxide is used.
5. Method according to Claim 1, **characterized in that** the inert or oxidizing protective gas atmosphere is exchanged for a hydrogen-containing atmosphere.
6. Method according to Claim 5, **characterized in that** the hydrogen-containing atmosphere is a pure hydrogen atmosphere.

Revendications

1. Procédé pour éviter les gommages dans le recuit des alliages de métaux lourds avec les phases de chauffage, maintien, de refroidissement, le matériau recuit étant exposé au cours du changement de structure à une atmosphère de gaz protecteur ou oxydante, ce qui fait que dans ce temps, à la surface de la matière soumise au recuit, il se forme une mince couche d'oxyde et/ou une couche d'oxyde présente subsiste, empêchant un gommage des pièces de métaux lourds entre elles,
caractérisé en ce que
l'atmosphère de gaz protecteur inerte ou oxydante à la fin de la phase de maintien ou au début de la phase de refroidissement est échangée contre une atmosphère réductrice, qui réduit la couche d'oxyde et qui garantit une surface nue des pièces traitées.
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
l'atmosphère de gaz protecteur inerte est constituée de N₂.
3. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
l'atmosphère de gaz protecteur oxydante contient du dioxyde de carbone.

4. Procédé selon la revendication 3,
caractérisé en ce qu'
on utilise au moins 10 % en volume de dioxyde de carbone.
5
5. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'
on échange l'atmosphère de gaz protecteur inerte ou oxydante contre une atmosphère contenant de l'hydrogène.
10
6. Procédé selon la revendication 5,
caractérisé en ce que
l'atmosphère contenant de l'hydrogène est une atmosphère d'hydrogène pur.
15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

FIG. 1



Zustandsschaubild Kupfer - Zinn
für die Praxis (gestrichelte Linie)
mit Berücksichtigung
der Diffusionsträgheit des Zinns

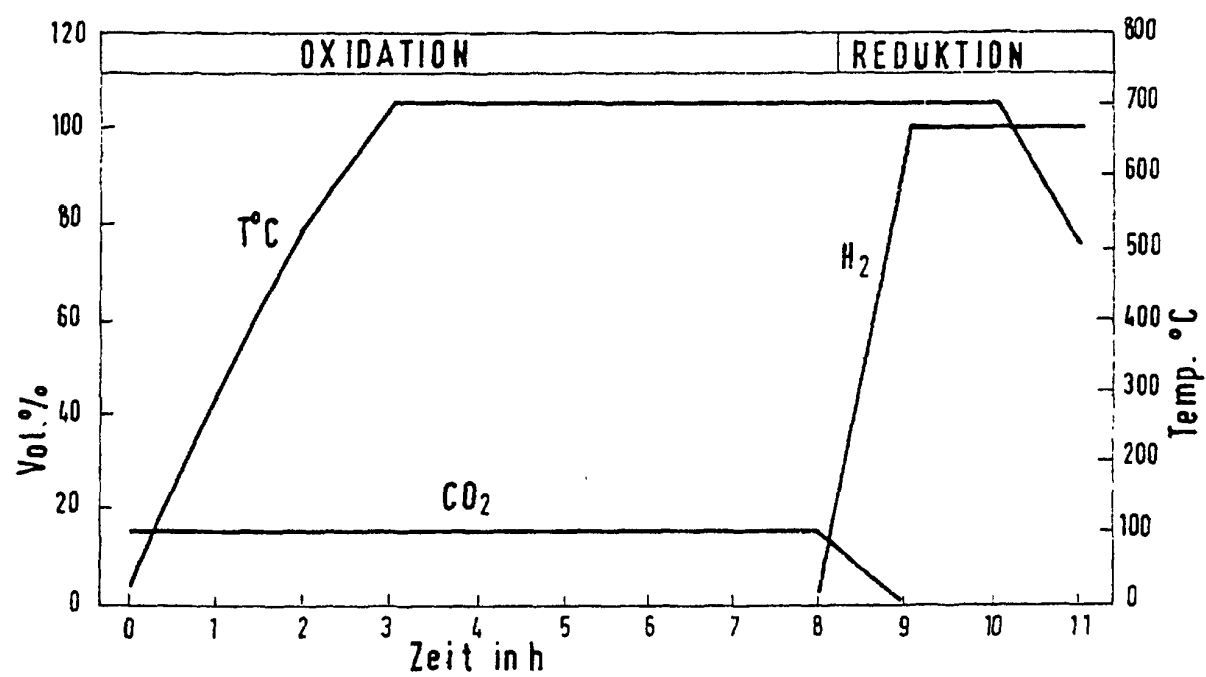


FIG. 2