

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 285 741
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88100151.5

51

Int. Cl.⁴: **C22F 1/18 , C22C 1/04 ,
B22D 27/15**

22

Anmeldetag: 08.01.88

30

Priorität: 10.04.87 DE 3712281

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.88 Patentblatt 88/41

84

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

71

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

72

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

74

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

54

Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug.

57

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug für die Verwendung auf dem Gebiet der Hochgeschwindigkeitsumformung angegeben. Zunächst wird aus direkt reduziertem Tantal-Pulver vorgegebener Reinheit ein stabförmiger Körper hergestellt, der in einem Elektronenstrahl-ofen mehrmals durch Abschmelzen umgeschmolzen wird. Der zuletzt erhaltene Schmelzblock wird zu einer Bramme verformt, die nach spanabhebender Glättung in üblicher Weise zu einem Halbzeug weiterverarbeitet wird. Dabei ist in den Herstellungsprozeß für das Halbzeug mindestens eine Wärmebehandlung unter Vakuum einbezogen.

EP 0 285 741 A1

Verfahren zur Herstellung von hochduktilen Tantal-Halbzeug

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

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.

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:

- 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 Halbzeug 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.

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.

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.

Bewährt hat es sich, in den Herstellungsprozeß für das Halbzeug einen Kaltwalzschritt mit Umformgraden von $p \geq 1,2$ ($\epsilon \geq 70\%$) 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 Rekristallisationsglühung im Bereich von etwa 900°C durchzuführen.

Als Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man hochduktilen Tantal-Halbzeuge, die bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften und ihres Gefügeaufbaus 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.

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
$\mu\text{g/g}$:	40	130	<10	<50	<20	30	50	<10	55	3300	15	55

5 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 wurde ein Druck von 2×10^{-4} mbar aufrechterhalten. Die Schmelze wurde in einer wassergekühlten Kokille gesammelt und ein Schmelzblock (Ingots) mit einem Durchmesser von 150 mm gebildet. Dieser Schmelz-
 10 block 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 betrugen 6×10^{-5} mbar, die Schmelzrate lag wiederum im Bereich von 70 bis 100 Kg/h,
 15 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 Brame vorformt. Dabei wurde zunächst der Schmelzblock an 150 mm achtkant kaltgeschmiedet, danach
 20 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 Brame kaltge-
 25 schmiedet, bis an Abmessungen in mm von ca. $160 \times 65 \times 800$. Hieran schloß sich ein Fräsvorgang mit einer Rauhtiefe von 20 μm zur Glättung der Brame an. Die geglättete Brame 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
 30 Richtung der Achse des zuletzt erhaltenen Schmelzblockes als auch in einer quer dazu verlaufenden Richtung gewalzt wurde. Der Verformungsgrad betrug $p \geq 1,3$ ($\epsilon \geq 75\%$). 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
 35 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 $p \geq 1,9$ ($\epsilon \geq 85\%$). 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 unterwor-
 40 fen.

Das so erhaltene hochduktile 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.

45 Ansprüche

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

5 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.

10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der vom letzten Umschmelzzyklus 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
15 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.

20 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 Rekristallisationsglüfung im Bereich von etwa 800 bis 900°C durchgeführt werden.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 0151

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	WO-A-8 201 677 (INSTITUTUL DE CERCETARE STIIN,TIFICA, INGINERIETEHNNOLOGICA; PROIECTARE PENTRU SECTOARE CALDE) * Zusammenfassung *	1	C 22 F 1/18 C 22 C 1/04 B 22 D 27/15
A	DE-B-1 141 794 (NATIONAL RESEARCH CORP.) * Beispiel *	1	
A	US-A-3 497 402 (R.W. DOUGLASS et al.) * Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 F C 22 B B 22 D C 22 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-07-1988	Prüfer GREGG N.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	