

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 517 087 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92108922.3**

51 Int. Cl.⁵: **C22F 1/08, C22C 9/02,
C22C 9/06**

22 Anmeldetag: **27.05.92**

30 Priorität: **01.06.91 DE 4118037
12.05.92 DE 4215576**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.92 Patentblatt 92/50

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **DIEHL GMBH & CO.
Stephanstrasse 49
W-8500 Nürnberg(DE)**

72 Erfinder: **Hornig, Wolfgang, Dr.-Ing.
Föhrenstrasse 51
W-8505 Eckenhaid(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von Kupferlegierungen.**

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kupferlegierungen sehr hoher Festigkeit und sehr guter Umformbarkeit mit einem Gehalt von 2 bis 10 % Ni, 2 bis 12 % Sn, Rest Cu und üblichen Verunreinigungen. Durch ein Lösungsglühen nach dem Guß bei 650 °C bis 800 °C während einer Zeit von 24 Stunden bis 3 Stunden und - nach vorherigem Abschrecken und Verzicht auf eine Kaltverformung - Auslagern, während einer Zeit von 14 Tagen bis 15 min. bei einer Temperatur im Bereich von 260 °C bis 380 °C werden Festigkeiten bis zu 1.500 N/mm² erzielt.

EP 0 517 087 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kupferlegierungen sehr hoher Festigkeit und sehr guter Umformbarkeit, mit einem Gehalt von 2 bis 10 % Nickel und 2 bis 12 % Zinn, Rest Kupfer und üblichen Verunreinigungen.

Die Erfindung bezieht sich allgemein auf das Gebiet ausscheidungshärtender Legierungen, insbesondere sogenannter spinodaler Legierungen. Das Gebiet spinodaler Legierungen ist noch wenig erforscht und man weiß bisher, daß es nicht viele spinodale Legierungssysteme gibt, daß jedoch über die Eigenschaften noch wenig Klarheit besteht, aufgrund derer man vorherbestimmen kann, ob eine spinodale Legierung entsteht oder nicht. Spinodale Legierungen zeichnen sich gegenüber den normalen ausscheidungshärtenden Legierungen durch eine wesentlich gesteigerte Festigkeit aus aufgrund eines um Größenordnungen besseren, nämlich feineren Gefüges. Dieses entsteht, weil in der Metallmatrix keine Ausscheidungsteilchen, sondern nur noch Diffusionszonen im Bereich von Nanometern angeordnet sind. Bei dem Legierungssystem Kupfer-Nickel-Zinn sind Festigkeitssteigerungen auf das zwei- bis dreifache der normalen Legierung möglich. Während beispielsweise eine handelsübliche Legierung CuNi9Sn2, hergestellt nach dem üblichen Verfahren, Festigkeiten von etwa 600 N/mm² erwarten läßt, sind bei der erfindungsgemäß hergestellten spinodalen Legierungen Festigkeiten bis zu 1.500 N/mm² möglich.

Der Erfindung war daher die Aufgabe gestellt, ausgehend von einer üblichen Legierungszusammensetzung ein Verfahren anzugeben, welches gegenüber bisher verwendeten Verfahren entscheidend höhere Festigkeit und bessere Umformbarkeit bei der entstehenden Legierung ergibt.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung die nachfolgenden Verfahrensschritte vor:

- a) Guß der Legierung in Blöcken
- b) Lösungsglühen bei 650 °C bis 800 °C während 24 bis 3 Stunden
- c) Abkühlen
- d) Auslagern bei 260 °C bis 380 °C während 14 Tagen bis 15 min.
- e) in Luft abkühlen.

Die nach dem vorstehend erläuterten Verfahren hergestellte Legierung zeichnet sich nicht nur durch eine ungewöhnliche Festigkeit aus, sondern auch durch exzellente Umformeigenschaften, d.h. sehr gute Tiefziehbarkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die neue Legierung nicht nur in der Elektronikindustrie, dort insbesondere bei Modulen oder in der Aufbautechnik gut brauchbar, es bieten sich Anwendungen in der Automobiltechnik dort an, wo neben der hohen Festigkeit eine gute Korrosionsbeständigkeit verlangt wird, es besteht aber auch die Möglichkeit der Anwendung in der Flugzeugtechnik bei hochfesten Gußteilen oder in der Getriebetechnik. Aufgrund der guten Werkstoffeigenschaften ist auch eine Anwendung dort denkbar, wo es auf Reibung und Verschleiß ankommt.

Wenngleich der Bereich der Gehalte an Nickel und Zinn recht groß ist, haben sich doch die höheren Gehalte für Nickel und Zinn als besonders vorteilhaft erwiesen. Im Sinne der Erfindung sind daher Gehalte von 6 bis 9 % Nickel und 6 bis 10 % Zinn sowie vorzugsweise 0,05 bis 0,6 % Mangan, Rest Kupfer, besonders bevorzugt.

Es wurde nämlich gefunden, daß bereits bei der Bearbeitung der handelsüblichen Legierung CuNi9Sn2 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr gute Festigkeitswerte erzielt werden können. Erhöht man jedoch den Zinngehalt bei gleichbleibendem Nickelgehalt auf Werte von 8 bis 10 % Zinn, so steigt die Festigkeit ganz ungewöhnlich an. Gleichzeitig bietet sich durch die Erhöhung des Zinngehaltes die hervorragende Möglichkeit, die Auslagerungszeit entscheidend zu verkürzen.

Als wesentlicher Grundgedanke der Erfindung ist aufgrund des Vorgesagten festzuhalten, daß nach dem Lösungsglühen der Legierung keine Kaltverformung vorgenommen werden darf, sondern nach entsprechender Abkühlung eine Auslagern erfolgen muß. Die Auslagerzeit wird kürzer, je höher die Temperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereiches liegt und sie wird, wie bereits gesagt, kürzer, je höher der Zinngehalt ist. Andererseits steigen Festigkeit und Leitfähigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit.

Als im Sinne der Erfindung besonders günstig hat sich ein Verhältnis der Bestandteile Nickel zu Zinn zwischen 0,3 : 1 und 1 : 1 erwiesen.

Der Abkühlvorgang zwischen dem Lösungsglühen und dem Auslagern ist hinsichtlich der Abkühlgeschwindigkeit nicht kritisch. Das Abkühlen kann sowohl durch Abschrecken als auch bei mittlerer Abkühlgeschwindigkeit, beispielsweise bei Anblasen mit Luft, erfolgen.

Der Guß der Legierung kann nicht nur in Blöcken, sondern auch im Band erfolgen, wobei im letzteren Fall sich ein Kaltwalzvorgang vor dem Lösungsglühen anschließen muß.

Der erwähnte geringe Gehalt an Mangan ist im Sinne der Erfindung nicht zwingend, jedoch vorteilhaft, um einen porenfreien Guß zu erzielen. Die Menge des zugesetzten Mangans muß dabei so gering bleiben, daß das Mangan nicht Legierungsbestandteil wird. Aufgrund der hohen Affinität des Mangans zu Sauerstoff wird die in der Schmelze vorhandene Luft gebunden, so daß sich die Porenfreiheit des Gußteils ergibt.

Weitere Verarbeitungsvorgänge an der fertigen Legierung, dies bedeutet in aller Regel ein Aufbringen

von Kaltverformung, erhöhen die Festigkeit der Legierung noch mehr, wobei jedoch die Duktilität tendenziell zurückgeht, ebenso die Leitfähigkeit, bei welcher aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens mittlere Werte bis etwa 35 % IACS erzielbar sind.

Nachfolgend soll noch ein Beispiel zur Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung erläutert werden.

- 5 Die Legierung wird zunächst in Blöcken gegossen. Anschließend erfolgt eine Lösungsglühung bei einer Temperatur von 750 °C während vier Stunden. Nach Abschrecken der Blöcke in kaltem Wasser werden diese bei einer Temperatur von 320 °C während einer Zeit von 19,5 Stunden ausgelagert und schließlich im Luftstrom abgekühlt.

- 10 Wenn besonders hohe Festigkeitswerte von mehr als 1.300 N/mm² erreicht werden sollen, so ist es zweckmäßig, als Ausgangsprodukt gegossenes Band zu verwenden, das anschließend kaltgewalzt wurde. Anschließend erfolgt dann ein Lösungsglühen bei einer Temperatur von 750 °C während einer Zeit von einer Stunde. Nach dem Abschrecken in kaltem Wasser wird bei 320 °C ebenfalls wieder 19,5 Stunden ausgelagert. Die Zusammensetzung der Legierung bei den beiden Beispielen war 9 % Ni, 11 % Sn, 0,14 % Mn, Rest Cu und Verunreinigungen.

- 15 Zur Verkürzung der Auslagerungszeit durch Verwendung höherer Zinngehalte wurden in Versuchen folgende Ergebnisse erzielt. Um einen mittleren Festigkeitswert von 600 N/mm² zu erzielen, wurde nach einem vorangegangenen Lösungsglühen von 30 min. bei 750 °C am Ausgangsprodukt kaltgewalztes Band bei einer Auslagerungstemperatur von 320 °C folgende Zeiten erforderlich:

20

CuNi9Sn2	6 Tage
CuNi9Sn5	4 Stunden
CuNi9Sn7	30 Minuten.

- 25 Daraus ist erkennbar, daß die Erhöhung der Zinngehalte eine wesentliche Verkürzung der Auslagerungszeit erbringt und damit eine wesentliche Reduzierung der Kosten der Produktion. Werden höhere Festigkeitswerte und/oder Leitfähigkeiten verlangt, so muß die Auslagerungszeit entsprechend verlängert werden. Siehe das vorstehend erläuterte Beispiel.

- 30 Als Ergebnis des beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man also eine Legierung von ungewöhnlicher Festigkeit, hoher Umformbarkeit und mittlerer Leitfähigkeit, die zu günstigen Kosten hergestellt werden kann.

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren zur Herstellung von Kupferlegierungen sehr hoher Festigkeit und sehr guter Umformbarkeit, mit einem Gehalt von 2 bis 10 % Ni und 2 bis 12 % Sn, Rest Cu und übliche Verunreinigungen, gekennzeichnet durch nachfolgende Verfahrensschritte:
- 40 a) Guß der Legierung in Blöcken
b) Lösungsglühen bei 650 °C bis 800 °C während 24 bis 3 Stunden
c) Abkühlen
d) Auslagern bei 260 °C bis 380 °C während 14 Tagen bis 15 min.
e) in Luft abkühlen.
- 45 2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Anwendung der Verfahrensschritte auf Legierungen mit einem Gehalt von 2 - 9 % Ni und 6 - 10 % Sn sowie 0,05 - 0,6 % Mn, Rest Cu und üblichen Verunreinigungen.
- 50 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Bestandteile Nickel zu Zinn zwischen 0,3 : 1 und 1 : 1 liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt b) bei einer Temperatur von 750 °C während vier Stunden erfolgt.
- 55 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abkühlen bei Verfahrensschritt c) durch Abschrecken erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verfahrensschritt a) durch Bandguß mit anschließendem Kaltwalzen ersetzt ist.

5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche bei einer Legierung mit einem
Gehalt von 9 % Ni, 11 % Sn, 0,14 % Mn, Rest Cu und üblichen Verunreinigungen,
gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- 10 a) Guß in Blöcken
b) Lösungsglühen bei 750 °C während 4 Stunden
c) Abkühlen
d) Auslagern bei 320 °C während 19,5 Stunden
e) in Luft abkühlen.

15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7,
mit der Besonderheit, daß bei Verfahrensschritt b) das Lösungsglühen bei 750 °C während einer
Stunde erfolgt.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 8922

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 260 432 (PLEWES) * Ansprüche 1,4,5,8 * ---	1, 3, 5	C22F1/08 C22C9/02 C22C9/06
Y	US-A-4 012 240 (HINRICHSSEN ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1-3	
Y	US-A-4 406 712 (LOUZON) * Ansprüche 1,11,15 * ---	1	
Y	US-A-4 142 918 (PLEWES) * Ansprüche 1-5,10,13 * ---	1-3	
Y	US-A-5 019 185 (NAKAJIMA ET AL.) * das ganze Dokument * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C22F C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13 AUGUST 1992	Prüfer LIPPENS M. H.
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 : mündliche 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			