

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 249 740
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87106904.3

51 Int. Cl.⁴: **B22D 11/04** , **C22C 9/06** ,
H01B 1/02 , **C22F 1/057**

22 Anmeldetag: 12.05.87

30 Priorität: 20.06.86 DE 3620655

71 Anmelder: **Kabel- und Metallwerke
Gutehoffnungshütte Aktiengesellschaft
Klosterstrasse 29 Postfach 3320
D-4500 Osnabrück(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.87 Patentblatt 87/52

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

72 Erfinder: **Gravemann, Horst, Dipl.-Ing.
Zum Schäferhof 20
D-4500 Osnabrück(DE)**

54 Verwendung einer Kupferlegierung.

57 Verwendung einer Kupferlegierung, bestehend aus 0,2 bis 1,2 % Nickel, 0,04 bis 0,25 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen im ausgehärteten Zustand als Werkstoff für Stranggiekokillen.

EP 0 249 740 A2

Verwendung einer Kupferlegierung

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung einer Kupferlegierung, bestehend aus 0,2 bis 1,2 % Nickel, 0,04 bis 0,25 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Als Werkstoff zur Herstellung von Stranggießkokillen zum Stranggießen von hochschmelzenden Metallen wie Stahl wird seit langem Kupfer, vorwiegend des Typs SF-Cu verwendet, welches aufgrund seiner hohen thermischen Leitfähigkeit sehr schnell die Wärme aus der Schmelze abzuleiten vermag. Die Wandstärke der Kokillen wird so groß gewählt, daß sie in ausreichender Weise den zu erwartenden mechanischen Beanspruchungen genügt.

Zur Erhöhung der Warmfestigkeit ist vorgeschlagen worden, Stranggießkokillen aus einer Legierung mit mindestens 85 % Kupfer und wenigstens einem weiteren eine Ausscheidungshärtung bewirkenden Legierungselement herzustellen. Als Legierungselemente werden bis zu 3 % Chrom, Silizium, Silber und Beryllium vorgeschlagen. Auch die aus diesem Werkstoff hergestellten Stranggießkokillen konnten noch nicht vollauf befriedigen, da insbesondere die Legierungskomponenten Silizium und Beryllium die thermische Leitfähigkeit stark herabsetzen (AT-PS 234 930).

Alle diese Lösungen haben als Werkstoffe für Stranggießkokillen noch nicht vollauf befriedigen können.

Dementsprechend besteht die Erfindung in der Verwendung einer Kupferlegierung, bestehend aus 0,2 bis 1,2 % Nickel, 0,04 bis 0,25 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen als Werkstoff für Stranggießkokillen.

Vorzugsweise beträgt der Nickelgehalt 0,3 bis 0,5 % und der Phosphorgehalt 0,06 bis 0,1 %, wobei das Verhältnis Nickel zu Phosphor zwischen 3,5 bis 7 zu 1 vorzugsweise 5:1 ist.

Der Werkstoff zeichnet sich durch besonders günstige mechanische und physikalische Eigenschaften aus. Er hat eine Wärmeleitfähigkeit, die bei ca. 80 % der des reinen Kupfers liegt. Die Werte für die Warmfestigkeit, Kriechfestigkeit und Warmplastizität liegen ebenfalls in einem für Stranggießkokillen äußerst günstigen Bereich. Die Brinellhärte als Maßstab für die Abriebfestigkeit erreicht Werte von über 100. Eine weitere wesentliche Anforderung bei Stranggießkokillen ist eine hohe Korrosionsbeständigkeit, die durch die Kupfer-Nickel-Phosphor-Legierung erreicht wird.

Aus der US-PS 2 155 405 ist eine Kupferlegierung bekannt, die 0,25 bis 3 % Nickel, 0,05 bis 0,6 % Phosphor, Rest Kupfer enthält. Diese Legierung, die für elektrische Leiter verwendet werden soll, weist eine elektrische Leitfähigkeit von 67 % IACS auf und soll eine hohe Zugfestigkeit ausweisen.

Die physikalischen Eigenschaften, die an eine Stranggießkokille gestellt werden, beschränken sich nicht nur auf die Leitfähigkeit und Zugfestigkeit, sondern es kommt darüber hinaus auf Eigenschaften an, die nicht ohne weiteres aus der US-PS 2 155 405 herleitbar waren. Da die mit der Kokillenwandung in Berührung stehende Schmelze im Falle von Stahl eine Temperatur von mehr als 1300° C hat - der Schmelzpunkt von Kupfer bzw. Kupferlegierungen liegt bei ca. 1100° kommt es selbstredend auf ein hohes thermisches Leitvermögen an. Da die Kokillenwandung jedoch eine Temperatur von bis zu 450° C annehmen kann, ist die Warmfestigkeit von ganz entscheidender Bedeutung, d.h. der starke Abfall der Festigkeit muß in einen Temperaturbereich verschoben werden, der oberhalb der Gebrauchstemperatur der Kokille liegt. So liegt die

Halbharttemperatur (Rekristallisationstemperatur) der erfindungsgemäß verwendeten Legierung bei ca. 575° C. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Werkstoffen für Stranggießkokillen ist die Warmplastizität, die durch die Bruchdehnung bestimmt ist. Eine hohe Bruchdehnung gemeinsam mit einer hohen Warmfestigkeit führt zu einem Werkstoff für Stranggießkokillen, der nur geringe Verschleißerscheinungen aufweist und unter den thermischen Spannungen im Badspiegelbereich nicht zur Ribbildung neigt. Ein wesentliches Maß für die Verzugsfreiheit ist schließlich das Kriechverhalten bei höheren Temperaturen.

Da Stranggießkokillen üblicherweise mit Wasser von außen gekühlt werden, wird von dem Kokillenwerkstoff noch eine hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert.

Die Erfindung ist an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Eine Kupferlegierung mit 0,43 % Nickel, 0,0801 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen wurde nach dem Gießen zu einem Rohr durch Strangpressen verformt. Das Rohr wurde dann eine Stunde bei 700° C lösungsgeglüht. Nach dem Lösungsglühen wurde eine Probe um 10 % eine andere Probe um 20 % kalt verformt. Beide Proben wurden anschließend bei 450° C acht Stunden lang ausgehärtet.

Der Vergleich der in den Tabellen A, B und C aufgeführten technologischen Werte zeigt eindeutig, daß die Legierung nach der Lehre der Erfindung dem bisher für Kokillen fast ausschließlich verwendeten Vergleichswerkstoff SF-Kupfer in allen Belangen weit überlegen ist. 5

Gegenüber dem Vergleichswerkstoff Kupfer-Chrom-Zirkon sind einige Eigenschaften schlechter zu bewerten jedoch ist die Legierung nach der Lehre der Erfindung kostengünstiger herstellbar als eine Kupfer-Chrom-Zirkon-Legierung, da die Lösungsglühtemperatur wesentlich niedriger liegt als bei Kupfer-Chrom-Zirkon und somit die Gefahr von Grobkornbildung und Ausschuß vermieden wird. Darüberhinaus sind die Legierungspartner bei der erfindungsgemäßen Legierung wesentlich preisgünstiger. 10 15

Die Erfindung beschränkt sich selbstverständlich nicht nur auf das Ausführungsbeispiel, sondern läßt sich ebenso anwenden für Kokillen aller Art, mit denen sich in halb-oder vollkontinuierlicher Weise metallische Formstränge herstellen lassen, zum Beispiel Rohrkokillen, Blockkokillen aller Art, Gießräder, Gießwalzenmäntel, u.a.. 20 25

30

35

40

45

50

55

Tabelle A

| Werkstoff | Zustand | Festigkeitswerte (Mittelwerte aus 3 Proben) | | | | Z % | HB2,5/62,5 | Elektr. Leitf. Sm/mm ² | Erweichungsverhalten | |
|-----------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|--------------------|--------|------------|---|--|-------------------------------------|
| | | Rm N/mm ² | Rp 0,2 N/mm ² | A ₅ % | (A ₁₀) | | | | Halbharttemp. (1/2 h Glühzeit) in °C | Halbhartglühzeit bei 350 °C in h |
| SF-Cu | 25% verf. | 277 | 275 | 1,7 (A ₁₀) | 82 | 91 | 47 | 400 | (ca. 2-3h) | |
| CuNi 0,4 P 0,08 (Erfindung) | 10% verf. ausgehärtet | 300 | 210 | 30,5 | 88 | 95 | 41,0 | 575 | (>64) | |
| | 20% verf. ausgehärtet | 361 | 293 | 22,0 | 86 | 115 | 42,0 | 575 | (>64) | |
| CuCrZr | kaltverf.u. ausgehärtet | 448 | 329 | 27 (A ₁₀) | 65 | 140 | 49,5 | Erw.ca.500 | - | |

Rm = Zugfestigkeit
 Rp 0,2 = 0,2 % Dehngrenze
 A₅ = Bruchdehnung
 Z = Brinellhärte
 HB

Tabelle B

Kriechdehnungen bei einer Belastung
von 150 N/mm² in %

200° C (jeweils eine Zeitstandprobe eingesetzt)

Zeit in Stunden

| <u>Werkstoff</u> | 6 | 24 | 72 | 216 | 500 | 1000 | 2000 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SF-Cu | 0,035 | 0,05 | 0,07 | 0,10 | 0,14 | 0,20 | 0,32 |
| | | | | | | | |
| CuNi 0,4, P 0,08 (Erfindung) | 0,010 | 0,023 | 0,041 | 0,059 | 0,070 | 0,072 | 0,080 |
| | 0,004 | 0,019 | 0,037 | 0,053 | 0,061 | 0,066 | 0,078 |
| | | | | | | | |
| Cu-Cr-Zr | 0,006 | 0,008 | 0,012 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,014 |

25% verf.

10% verf.
20% verf.

ausgehärtet

Tabelle C

Kriechdehnungen bei einer Belastung
von 150 N/mm² in %

| <u>Werkstoff</u> | <u>250° C (jeweils eine Zeitstandprobe eingesetzt)</u> | | | | | | |
|------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------|
| | <u>Zeit in Stunden</u> | | | | | | |
| | 6 | 24 | 72 | 216 | 500 | 1000 | 2000 |
| SF-Cu | 0,11 | 0,31 | 0,58 | 1,27 | 4,57 | 15,3 | (bei 583h gebrochen) |
| | | | | | | | |
| CuNi 0,4, P 0,08 | 0,031 | 0,074 | 0,090 | 0,13 | 0,23 | 0,28 | 0,34 |
| | 0,025 | 0,041 | 0,043 | 0,072 | 0,11 | 0,13 | 0,15 |
| | | | | | | | |
| Cu-Cr-Zr | 0,012 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,014 | 0,014 |

Ansprüche

1. Verwendung einer Kupferlegierung bestehend aus 0,2 bis 1,2 % Nickel, 0,04 - 0,25 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen im ausgehärteten Zustand als Werkstoff für Stranggießkokillen.

5

10

2. Kupferlegierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Nickelgehalt 0,3 bis 0,5 % und der Phosphorgehalt 0,06 bis 0,1 % beträgt, wobei das Verhältnis Nickel : Phosphor zwischen 3,5 bis 7:1, vorzugsweise 5:1 ist.

15

3. Verfahren zur Herstellung einer Stranggießkokille aus einer Kupferlegierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung durch Warmformgebung verformt abgeschreckt, um mindestens 10 % kaltverformt und abschließend bei 350 - 500° C 1 bis 8 Stunden geglüht wird.

20

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Warmformgebung ein Lösungsglühen bei 650 - 750° C durchgeführt wird.

25

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aushärtungsglühen bei 350 - 500° C die Legierung um mindestens 10 % kaltverformt wird.

30

35

40

45

50

55

7