

⑰



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 249 740**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
25.10.89

⑤

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

⑥

Anmeldenummer: **87106904.3**

⑦

Anmeldetag: **12.05.87**

⑤

Verwendung einer Kupferlegierung.

③

Priorität: **20.06.86 DE 3620655**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.87 Patentblatt 87/52

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.10.89 Patentblatt 89/43

⑧

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

⑥

Entgegenhaltungen:
AT-B- 234 930
US-A- 2 155 405
US-A- 2 155 408

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, 1980, Seite 271,
Zusammenfassungsnr. 133155a, Columbus, Ohio, US; T.
USHIO et al.: "Mold for continuous casting"; JP - A
- 79 124 831 (MISHIMA KOSAN) 28.09.1979

⑦

Patentinhaber: **KM-kabelmetal Aktiengesellschaft,**
Klosterstr. 29, D-4500 Osnabrück(DE)

⑦

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

EP 0 249 740 B1

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

Beschreibung

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 für die Kokillenwandung von Stranggießkokillen.

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° C 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 Rißbildung neigt. Ein wesentliches Maß für die Verzugfreiheit 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.

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 Lösungsglüh-temperatur wesentlich niedriger liegt als bei Kupfer-Chrom-Zirkon und somit die Gefahr von Grobkornbildung und Ausschluß vermieden wird. Darüberhinaus sind die Legierungspartner bei der erfindungsgemäßen Legierung wesentlich preisgünstiger.

Die Erfindung beschränkt sich selbstverständlich nicht nur auf das Ausführungsbeispiel, sondern läßt sich ebenso anwenden für die Wandung von Kokillen aller Art, mit denen sich in halb-oder vollkonti-

nuierlicher Weise metallische Formstränge herstellen lassen, zum Beispiel Rohrkokillen, Blockkokillen aller Art, Gießräder, Gießwalzenmäntel, u.a..

Tabelle A

Werkstoff	Zustand	Festigkeitswerte (Mittelwerte aus 3 Proben)				Elektr. Leitf. Sm/mm ²	Erweichungsverhalten	
		Rm N/mm ²	Rp 0,2 N/mm ²	A5 %	Z %	HB2,5/62,5	Halbharttemp. (1/2 h Glühzeit) in °C	Halbhartglühzeit bei 350 °C in h
SF-Cu	25% verf.	277	275	17 (A ₁₀)	82	91	400	(ca. 2-3h)
CuNi 0,4 P 0,08 (Erfindung)	10% verf. ausgehärtet	300	210	30,5	88	95	575	(>>64)
	20% verf. ausgehärtet	361	293	22,0	86	115	575	(>>64)
CuCrZr	kalverf. u. ausgehärtet	448	329	27 (A ₁₀)	65	140	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/mm ² in %		200°C (jeweils eine Zeitstandprobe eingesetzt)						
		Zeit in Stunden						
Werkstoff		6	24	72	216	500	1000	2000
SF-Cu	25% verf.	0,035	0,05	0,07	0,10	0,14	0,20	0,32
CuNi 0,4 P 0,08	10% verf.	0,010	0,023	0,041	0,059	0,070	0,072	0,080
(Erfindung)	20% verf.	0,004	0,019	0,037	0,053	0,061	0,066	0,078
Cu-Cr-Zr	ausgehärtet	0,006	0,008	0,012	0,014	0,014	0,014	0,014

Tabelle C

Kriechdehnungen bei einer Belastung von 150 N/mm ² in %		250°C (jeweils eine Zeitstandprobe eingesetzt)						
		Zeit in Stunden						
Werkstoff		6	24	72	216	500	1000	2000
SF-Cu	25% verf.	0,11	0,31	0,58	1,27	4,57	15,3	(bei 583h gebrochen)
CuNi 0,4 P 0,08	10% verf.	0,031	0,074	0,090	0,13	0,23	0,28	0,34
	20% verf.	0,025	0,041	0,043	0,072	0,11	0,13	0,15
Cu-Cr-Zr	ausgehärtet	0,012	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014

Patentansprüche

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 die Kokillenwandung von Stranggießkokillen.

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.

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 gegläut wird.

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

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

Claims

1. Use of a copper alloy comprising 0.2 to 1.2% nickel, 0.04 to 0.25% phosphorus, the remainder copper and impurities resulting from the production process in the hardened state as material for the mould walls of continuous casting moulds.

2. A copper alloy as claimed in claim 1, characterised in that the nickel content amounts to 0.3 to 0.5% and the phosphorus content amounts to 0.06 to 0.1%, where the ratio of nickel:phosphorus is between 3.5 to 7:1, preferably 5:1.

3. A process for the production of a continuous casting mould made of a copper alloy as claimed in claim 1 or claim 2, characterised in that having been shaped by hot working, the alloy is chilled, is cold-worked by at least 10% and is then annealed at 350 to 500°C for 1 to 8 hours.

4. A process as claimed in claim 3, characterised in that after the hot-working a solution heat treatment is carried out at 650 to 750°C.

5. A process as claimed in claim 3 or claim 4, characterised in that after hardening annealing at 350 to 500°C the alloy is cold-worked by at least 10%.

Revendications

1. Utilisation d'un alliage de cuivre se composant de 0,2 à 1,2% de nickel, 0,04 à 0,25% de phosphore, le reste étant du cuivre et les impuretés inhérentes à la fabrication, à l'état durci comme matériau pour la paroi de lingotières de coulée continue.

2. Alliage de cuivre selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en nickel et la teneur en phosphore atteignent respectivement 0,3 à 0,5% et 0,06 à 0,1%, le rapport nickel sur phosphore étant de 3,5 à 7:1, avantageusement 5:1.

5 3. Procédé de fabrication d'une lingotière de coulée continue selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alliage mis en forme par déformation à chaud est trempé, pour un formage à froid d'au moins 10%, et enfin est recuit pendant huit heures entre 350 et 500°C.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'après la déformation à froid, on opère un recuit de mise en solution entre 650 et 750°C.

10 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'après le recuit de durcissement structural entre 350 et 500°C, l'alliage subit une déformation à froid d'au moins 10%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65