

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 250 001
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87108853.0**

51 Int. Cl.4: **C22C 9/04 , C22F 1/08 ,
B22D 11/04**

22 Anmeldetag: **20.06.87**

30 Priorität: **20.06.86 DE 3620654**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.87 Patentblatt 87/52

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

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

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

54 **Kupferlegierung.**

57 Es wird eine Kupferlegierung bestehend aus 0,05 bis 0,4 % Zink, 0,02 bis 0,3 % Magnesium, 0,02 bis 0,2 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen vorgeschlagen, die insbesondere als Werkstoff für Stranggießkokillen verwendet werden soll.

EP 0 250 001 A2

Kupferlegierung

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 Legierungselement 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.

Der Erfindung liegt von daher die Aufgabe zugrunde, eine Kupferlegierung anzugeben, die eine hohe thermische Leitfähigkeit, eine hohe mechanische Festigkeit insbesondere bei Temperaturen oberhalb 300° C und eine hohe Warmplastizität aufweist. Der Werkstoff soll insbesondere zur Herstellung von Stranggießkokillen verwendbar sein.

Diese Aufgabe wird durch eine Kupferlegierung gelöst, die aus 0,05 bis 0,4 % Zink, 0,02 bis 0,3 % Magnesium, 0,02 bis 0,2 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingten Verunreinigungen besteht.

Es ist bekannt, daß Zusätze von Zink oder Magnesium die Leitfähigkeit des Kupfers geringfügig herabsetzen, während Phosphorzusätze zu einem starken Leitfähigkeitsabfall führen. Die Festigkeit wird durch den Zusatz von Zink, Magnesium oder Phosphor heraufgesetzt. Völlig überraschend hat sich jedoch herausgestellt, daß der gemeinsame Zusatz aller drei Elemente in den beanspruchten Bereichen die Leitfähigkeit verglichen mit einem handelsüblichen SF-Kupfer gar nicht oder nur geringfügig herabsetzt. Die Festigkeit ist infolge einer Mischkristallhärtung sowie durch zusätzliche Aushärtungseffekte durch Phosphidbildung, die ausscheidungsfähig sind, gegenüber SF-Kupfer wesentlich höher. Insbesondere die Warmfestigkeit zeigt wesentlich höhere Werte als SF-Kupfer. Als besonders vorteil-

haft hat sich eine Legierung erwiesen, die aus 0,1 bis 0,25 % Zink, 0,05 bis 0,15 % Magnesium, 0,05 bis 0,1 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen besteht.

5 Ein Zusatz von Silizium bis zu 0,2 % vorzugsweise bis 0,1 % wirkt sich positiv auf die Härte und damit auf die Verschleißfestigkeit aus.

Zusätze von bis zu 0,15 % Zirkon führen zu einer Verbesserung der Warmplastizität.

10 Sie ermöglichen ferner in Kombination mit einer gezielten Wärmebehandlung eine weitere Verbesserung des Erweichungsverhaltens. Beide Zusätze führen in den angegebenen Konzentrationen zu keiner wesentlichen Verringerung der Wärmeleitfähigkeit.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Kupferlegierung wie sie oben beschrieben ist.

20 Danach wird die Legierung nach dem Gießen warmverformt bei 300 bis 550° C 1 bis 5 Stunden geglüht und abschließend um mindestens 10 % kaltverformt.

25 Eine Kaltverformung um mindestens 10 % zwischen der Warmverformung und der Auslagerung bei 300 bis 550° C wirkt sich positiv auf den Homogenisierungszustand und die Eigenschaftskombination aus.

30 Mit besonderem Vorteil wird die Legierung oberhalb der Temperatur der maximalen Löslichkeit der Legierungskomponenten warmverformt und danach von mindestens 750° C abgeschreckt. Durch diese Maßnahme kann ein zusätzlicher Aushärtungseffekt erzielt werden. Ein Lösungsglühen kann jedoch auch getrennt von der Warmverformung vorgenommen werden.

35 Zur Erhöhung der Festigkeit ist es von Vorteil, nach dem letzten Auslagerungsglühen nochmals eine Kaltverformung von mindestens 10 % vorzunehmen.

40 Die Erfindung ist an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

45 Eine Legierung bestehend aus 0,19 % Zink, 0,09 % Magnesium, 0,07 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen, wurde nach dem Gießen durch Strangpressen warmverformt und darauf durch Ziehen um 20 % kaltverformt. Die Legierung wurde dann bei 500° C fünf Stunden geglüht. Es wurden dann Proben hergestellt, die um 10 %, 20 % und 40 % kaltverformt wurden. Die Eigenschaften dieser Proben sind in den Tabellen A, B und C im Vergleich zu SF-Kupfer und einer Kupfer-Chrom-Zirkon-Legierung aufgeführt.

Der Vergleich mit dem für Stranggießkokillen häufig verwendeten Werkstoff SF-Kupfer zeigt deutlich, daß bei vergleichbaren Verformungsgraden die Festigkeitswerte durchweg um ca. 50 % höher liegen. Die Leitfähigkeit ist ebenfalls höher. Wesentlich ist jedoch, daß das Erweichungsverhalten bei hohen Temperaturen erheblich günstiger ist. So erweicht der erfindungsgemäße Werkstoff bei vergleichbarer Leitfähigkeit erst bei Temperaturen von über 500° C. Hinzu kommt eine wesentlich geringere Kriechdehnung bei erhöhten Temperaturen, die eine bessere Verzugsfreiheit gewährleistet. Insgesamt kann erwartet werden, daß sich die Kupferlegierung nach der Lehre der Erfindung hervorragend als Werkstoff für Stranggießkokillen eignet. Im Vergleich mit der Kupfer-Chrom-Legierung - schneidet die erfindungsgemäße Legierung ebenfalls sehr gut ab. Da die erfindungsgemäße Legierung jedoch wesentlich einfacher herstellbar ist, und die Legierungselemente preisgünstiger sind, dürften Stranggießkokillen aus dem neuen Werkstoff bei gleichem Standverhalten preisgünstiger sein.

Etwas günstiger sind die technologischen Eigenschaften der Legierung, wenn man die Warmverformung bei Lösungsglühtemperatur vernimmt und darauf abschreckt und dann die oben beschriebenen Arbeitsgänge folgen läßt. Durch Ausscheidung von intermediären Phasen aus der Kupfermatrix können noch günstigere Festigkeits- und Leitfähigkeitswerte erzielt werden.

35

40

45

50

55

Tabelle A

Werkstoff	Zustand	Festigkeitswerte (Mittelwerte aus 3 Proben)				Erweichungsverhalten		
		Rm N/mm ²	Rp 0,2 N/mm ²	A ₅ %	Z %	HB 2,5/62,5	Leitf. Sm/mm ²	Halbharttemp. (1/2 h Glühzeit) bei 350°C in h
4 SF-Cu	25% verf.	277	275	17 (A ₁₀)	82	91	47	400 (ca. 2 - 3h)
CuZn 0,2	10% verf.	365	356	13,5	74	104	49,5	(64)
Mg 0,09	20% verf.	385	378	12,5	74	112	"	(64)
P 0,075 (Legierung nach der Erfindung)	40% verf.	420	400	12,0	70	115	"	(64)
Cu-Cr-Zr		448	329	27 (A ₁₀)	65	140	49,5	Erw. ca. 500

Tabelle B

Kriechdehnungen bei einer Belastung
von 150 N/mm² in %

200° C (jeweils eine Zeitstandprobe eingesetzt)

Zeit in Stunden

Werkstoff

SF-Cu

25% verf.

CuZn 0,2, Mg 0,1, P 0,08
(Erfindung)

10% verf.
20% verf.
40% verf.

Cu-Cr-Zr

10% verf.
ausgehärtet

6	24	72	216	500	1000	2000
0,035	0,05	0,07	0,10	0,14	0,20	0,32
0,023	0,035	0,041	0,049	0,086	0,096	0,11
0,014	0,047	0,055	0,078	0,080	0,082	0,10
0,027	0,059	0,064	0,086	0,100	0,107	0,12
0,006	0,008	0,012	0,014	0,014	0,014	0,014

Tabelle C

Kriechdehnungen bei einer Belastung
von 150 N/mm² in %

Werkstoff	250° C (jeweils eine Zeitstandprobe eingesetzt)						
	<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)
CuZn 0,2, Mg 0,1, P 0,08 (Erfindung)	0,053	0,055	0,073	0,12	0,14	0,21	1,47 (bei 1757h gebrochen)
	0,036	0,053	0,093	0,14	0,18	0,31	1,27 (bei 1925h gebrochen)
	0,030	0,047	0,079	0,13	0,16	0,26	0,60
Cu-Cr-Zr	0,012	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014

10% verf.
ausgehärtet

Ansprüche

1. Kupferlegierung, bestehend aus 0,05 bis 0,4 % Zink, 0,02 bis 0,3 % Magnesium, 0,02 bis 0,2 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen. 5
2. Kupferlegierung nach Anspruch 1, bestehend aus 0,1 bis 0,25 % Zink, 0,05 bis 0,15 % Magnesium, 0,05 bis 0,1 % Phosphor, Rest Kupfer und herstellungsbedingte Verunreinigungen. 10
3. Kupferlegierung nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Zusatz von bis zu 0,2 % vorzugsweise bis zu 0,1 % Silizium. 15
4. Kupferlegierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Zusatz von bis zu 0,15 % Zirkon.
5. Verfahren zur Herstellung einer Kupferlegierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung nach dem Gießen warmverformt, bei ca. 300 bis 550° C 1 bis 6 Stunden gegläut und danach um mindestens 10 % kaltverformt wird. 20
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung nach der Warmverformung um mindestens 10 % kaltverformt wird. 25
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Warmverformung oberhalb der Temperatur der maximalen Löslichkeit vorgenommen wird, und die Legierung von mindestens 750° C abgeschreckt wird. 30

35

40

45

50

55