

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 302 255 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **02.01.92**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 9/00, B22D 11/04**

(21) Anmeldenummer: **88110843.5**

(22) Anmeldetag: **07.07.88**

(54) **Verwendung einer Kupferlegierung als Werkstoff für Stranggiesskokillen.**

(30) Priorität: **05.08.87 DE 3725950**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.02.89 Patentblatt 89/06

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
02.01.92 Patentblatt 92/01

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 120 978 FR-A- 2 240 958
FR-A- 2 360 681 FR-A- 2 360 682
FR-A- 2 501 556 SU-A- 544 698
US-A- 2 183 592

(73) Patentinhaber: **KM-kabelmetal Aktiengesell-
schaft**
Klosterstr. 29
W-4500 Osnabrück(DE)

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

EP 0 302 255 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 0,01 bis 0,15 % Bor, 0,01 bis 0,2 % Magnesium und gegebenenfalls bis zu maximal 0,6 % mindestens eines Elements aus der Gruppe 0 bis 0,05 % Silizium, 0 bis 0,5 % Nickel, 0 bis 0,3 % Eisen, 0 bis 0,3 % Titan, 0 bis 0,2 % Zirkonium und 0 bis 0,04 % Phosphor, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen als Werkstoff für Stranggießkokillen.

Als Werkstoff zur Herstellung von Stranggießkokillen zum Stranggießen von hochschmelzenden Metallen, wie beispielsweise Stahllegierungen, 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 dabei üblicherweise so groß gewählt, daß sie in ausreichender Weise den zu erwartenden mechanischen Beanspruchungen genügt.

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

Aus der FR-A-2 360 682 ist ferner eine aushärtbare Kupferlegierung für Stranggießkokillen bekannt, die 0,3 bis 1,5 % Chrom, 0,1 bis 0,5 % Zirkonium und bis zu 0,4 % mindestens eines Desoxidationsmittels aus der Gruppe Phosphor, Lithium, Calcium, Magnesium und Silizium aufweist. Durch den relativ hohen Chromgehalt in Verbindung mit dem Zirkoniumgehalt können allerdings Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auftreten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Legierung für Stranggießkokillen zur Verfügung zu stellen, die neben einer hohen thermischen Leitfähigkeit hohe mechanische Festigkeitswerte, insbesondere eine hohe Warmplastizität aufweist.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe besteht in der Verwendung einer Kupferlegierung aus 0,01 bis 0,15 % Bor, 0,01 bis 0,2 % Magnesium und gegebenenfalls bis zu maximal 0,6 % mindestens eines Elements aus der Gruppe 0 bis 0,05 % Silizium, 0 bis 0,5 % Nickel, 0 bis 0,3 % Eisen, 0 bis 0,3 % Titan, 0 bis 0,2 % Zirkonium und 0 bis 0,04 % Phosphor, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen als Werkstoff für Stranggießkokillen.

Vorzugsweise weist die zu verwendende Kupferlegierung einen Borgehalt zwischen 0,01 und 0,05 % und einen Magnesiumgehalt zwischen 0,05 und 0,15 % auf. Die weiteren fakultativen Legierungsbestandteile können entweder einzeln oder bis zu dem angegebenen Maximalwert auch in Kombination zugesetzt werden.

Zur Erhöhung der Festigkeit liegt die Kupferlegierung vorzugsweise im kaltverformten Zustand vor, d. h. der letzte Verfahrensschritt sollte eine Kaltverformung um mindestens 10 % sein.

Mit besonderem Vorteil können die Verfahrensschritte Glühen und abschließendes Kaltverformen auch wiederholt werden, wobei die Glühbehandlung günstigerweise bei etwas erniedrigter Temperatur im Temperaturbereich von etwa 200 bis 450 °C durchgeführt wird. Durch diese Maßnahme kann eine weitere Festigkeitssteigerung erreicht werden.

Der erfindungsgemäße zu verwendende Werkstoff für Stranggießkokillen zeichnet sich durch eine besonders günstige Kombination mechanischer und physikalischer Eigenschaften aus. So liegt seine Wärmeleitfähigkeit bei über 85 % des Wertes für Reinkupfer. Die Eigenschaftswerte für die Warmfestigkeit, Kriechfestigkeit und Warmplastizität erfüllen die für Stranggießkokillen gewünschten Anforderungen.

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 erfindungsgemäß zu verwendende Kupfer-Magnesium-Bor-Legierung ebenfalls in hervorragender Weise erfüllt wird.

Aus der US-PS 2 183 592 ist eine 0,01 bis 0,15 % Bor enthaltende Kupferlegierung bekannt, der noch bis zu maximal 0,1 % andere Elemente als Desoxidationsmittel zugesetzt werden kann. Genannt ist in diesem Zusammenhang auch Magnesium, das in der Legierung beispielsweise mit bis zu 0,05 % vorliegen kann. Diese bekannte für elektrische Leiter zu verwendende Legierung weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit von nicht weniger als 85 % IACS und einen hohen Widerstand gegen Versprödung auf.

Die physikalischen Eigenschaften, die an eine Stranggießkokille gestellt werden, beschränken sich jedoch nicht nur auf die Leitfähigkeit. Vielmehr kommt es darüber hinaus auf Eigenschaften an, die nicht ohne weiteres aus dem Stand der Technik herleitbar waren. Da die mit der Kokillenwandung in Berührung stehende Schmelze für den Fall einer Stahllegierung eine Temperatur von mehr als 1300 °C aufweist - der

Schmelzpunkt von Kupfer bzw. Kupferlegierungen liegt dagegen bei etwa 1100° C - kommt es ganz wesentlich auf ein hohes thermisches Leitvermögen an. Da die Kokillenwandung jedoch eine Temperatur von bis zu 450° C annehmen kann, ist auch die Warmfestigkeit des Kokillenwerkstoffes von entscheidender Bedeutung, d. h. der starke Abfall der Festigkeit muß in einem Temperaturbereich verschoben werden, der oberhalb der Gebrauchstemperatur der Kokille liegt. So beträgt die Rekristallisationstemperatur - das ist die Halbharttemperatur - der erfindungsgemäß zu verwendenden Legierung für eine Glühzeit von einer halben Stunde etwa 450 bis 540° C. Bei einer konstanten Glühtemperatur von 350° C liegt die Halbhartglühzeit im allgemeinen oberhalb von 64 Stunden. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Werkstoffen für Stranggießkokillen ist die Warmplastizität, die durch die Brucheinschnürung bestimmt ist. Eine hohe Brucheinschnürung ist bei einem Werkstoff für Stranggießkokillen erforderlich, damit unter thermischen Spannungen bei hohen Wandtemperaturen keine Sprödrisse auftreten.

Ein weiteres Kriterium für einen Kokillenwerkstoff ist sein Kriechverhalten bei erhöhter Temperatur. Eine geringe Kriechdehnung des Kokillenwerkstoffes erhöht entscheidend dessen Gebrauchsdauer, weil hierdurch die notwendige Maßstabilität der Kokille über längere Zeit gewährleistet wird. Da Stranggießkokillen üblicherweise an der der Schmelze abgewendeten Seite mit Wasser gekühlt werden, wird von dem Kokillenwerkstoff auch noch eine hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert.

Der Erfindung wird anhand von einigen Ausführungsbeispielen im folgenden noch näher erläutert.

Beispiel 1

Eine Kupferlegierung aus 0,096 % Magnesium, 0,032 % Bor, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen (Leg. 1) wurde in einem Graphittiegel unter Vakuum erschmolzen und zu einem Block gegossen. Dieser Block wurde dann durch Strangpressen zu einem Rohr verformt, welches nach dem Abkühlen einer querschnittsverringenden Bearbeitung um 20 % unterzogen wurde. Nach einer fünfstündigen Zwischenglühung bei 500° C wurde eine 1. Probe um 10 %, eine 2. Probe um 20 % und eine 3. Probe um 40 % jeweils durch Ziehen kaltverformt. Für jeden dieser Verformungszustände wurden die mechanischen Eigenschaften, die elektrische Leitfähigkeit und das Rekristallisationsverhalten untersucht. Die gemessenen Werte sind in den Tabellen I bis III aufgeführt, wobei als Vergleichswerkstoffe sowohl SF-Cu als auch eine aushärtbare Kupfer-Chrom-Zirkonium-Legierung mit aufgenommen wurden.

In bestimmten Anwendungsfällen, beispielsweise wenn aus gießtechnischen Gründen eine sanftere Kühlung des Gußstranges im Meniskusbereich der Kokille erforderlich wird, oder aber wenn die Schmelze durch die Kokillenwand induktiv gerührt werden soll, ist es vorteilhaft, die hohe Wärmeleitfähigkeit bzw. die entsprechend hohe elektrische Leitfähigkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Kupfer-Magnesium-Bor-Legierung durch Zusätze zu erniedrigen. In solchen Anwendungsfällen kann die elektrische Leitfähigkeit der Grundlegierung durch gezielte Zugabe mindestens eines Elementes aus der Gruppe 0 bis 0,05 % Silizium, 0 bis 0,5 % Nickel, 0 bis 0,3 % Eisen, 0 bis 0,3 % Titan, 0 bis 0,2 % Zirkonium und 0 bis 0,04 % Phosphor auf Werte zwischen 35 und 52 m/Ω mm² abgesenkt werden ohne daß insgesamt die vorteilhaften Eigenschaften der Grundlegierung hinsichtlich Härte, Rekristallisationstemperatur und Kriechfestigkeit dadurch negativ beeinflußt werden. Bedingt durch den größeren Anteil rekristallisationshemmender borhaltiger Phasen im Gefüge zeigen derartige Legierungszusammensetzungen eine höhere Anlaßbeständigkeit als eine entsprechende borärmere Kupferlegierung.

Beispiel 2

Eine Legierung aus 0,07 % Magnesium, 0,05 % Bor, 0,4 % Nickel, 0,035 % Silizium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen (Leg. 2) wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verarbeitet.

Ein Vergleich der in den Tabellen I bis III aufgeführten technologischen Werte für das Beispiel 2 zeigt, daß diese mit den entsprechenden Werten der Legierung 1 im wesentlichen übereinstimmen und nur die elektrische Leitfähigkeit von 52,5 auf 41,5 m/Ω mm² abgesenkt wird.

In den einzelnen Spalten der Tabelle I sind der jeweilige Kaltverformungszustand der untersuchten Legierung, sowie Mittelwerte von verschiedenen Festigkeitsmessungen angegeben. Untersucht werden die Zugfestigkeit R_m , die 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Bruchdehnung A_5 , die Brucheinschnürung Z sowie die Brinellhärte HB 2,5/62,5. Eine weitere Spalte enthält die elektrische Leitfähigkeit in m/Ω mm².

Als Maß für das Rekristallisationsverhalten ist in dem rechten Teil der Tabelle I sowohl die Halbharttemperatur als auch die Halbhartglühzeit angegeben.

Tabellen II und III enthalten Meßergebnisse über die Kriechdehnung der untersuchten Werkstoffe in Prozent bei einer konstanten Belastung von 150 N/mm² und einer Temperatur von 200 bzw. 250° C.

Angegeben sind die Werte für Standzeiten von Rohrkokillen nach 6, 24, 72, 216, 500, 1000 und 2000 Stunden.

Ein Vergleich der in den Tabellen I,II und III aufgeführten technologischen Werte zeigt eindeutig, daß die Legierungen 1 und 2 nach der Lehre der Erfindung dem Vergleichswerkstoff SF-Cu in allen Belangen weit überlegen ist.

Tabelle I kann ferner entnommen werden, daß die Brucheinschnürung bei der erfindungsgemäß zu verwendenden Legierung nur eine geringe Abhängigkeit vom Verformungsgrad aufweist.

Gegenüber dem Vergleichswerkstoff Kupfer-Chrom-Zirkonium sind zwar einige Eigenschaften geringfügig schlechter, jedoch weist die erfindungsgemäß zu verwendende Legierung demgegenüber den Vorteil auf, kostengünstiger herstellbar zu sein als eine Kupfer-Chrom-Zirkonium-Legierung.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht nur auf die in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Rohrkokillen beschränkt. Vielmehr läßt sich die Kupferlegierung für Kokillen aller Art verwenden, mit denen sich in halb-oder vollkontinuierlicher Weise metallische Formstränge aus Stahllegierungen oder verschiedenen Nichteisenmetallen und Nichteisenmetallegerungen, beispielsweise Kupfer und Kupferlegierungen, herstellen lassen.

Beispiele für weitere Anwendungen sind Blockkokillen, Gießräder, Gießwalzenmäntel sowie Seitendämme von Doppelbandgießmaschinen.

Tabelle I

Beispiele	Kaltverformung %	Festigkeitswerte					Halbhartglühzeit bei 350° C in h	
		R_m N/mm ²	$R_{p0,2}$ N/mm ²	A_5 %	Z %	HB	Leitf. mS/mm ²	Halbharttemperatur bei 1/2 h Glühzeit in °C
Vergleichswerkstoff SF-Cu	25	277	275	17	91	47		(ca. 400) (ca. 2 - 3 h)
Leg. 1	10 20 40	273 302 366	261 289 350	33,5 19,0 13,0	79 76 72	86 101 104	52,5 52,5 52,5	535 490 425 > 64 > 64 > 32
Leg. 2	10 20 40	262 320 367	255 311 356	31,5 17,5 12,5	75 76 71	81 103 106	41,5 41,5 41,5	540 480 425 > 64 > 64 > 64
Vergleichswerkstoff CuCrZr	ausgehärtet	448	329	27	30	140	49,5	Erw. ca. 500 -

Tabelle II

Beispiele	Kaltverformung %	Standzeit in h bei 200° C					
		6	24	72	216	500	1000
Vergleichswerkstoff SF-Cu	25	0,035	0,05	0,07	0,10	0,14	0,20
Leg. 1	10	0,061	0,084	0,102	0,125	0,154	0,185
	20	0,025	0,031	0,047	0,062	0,078	0,084
	40	0,023	0,029	0,037	0,055	0,070	0,080
Leg. 2	10	0,051	0,082	0,11	0,14	0,16	0,18
	20	0,025	0,035	0,045	0,061	0,084	0,098
	40	0,027	0,027	0,031	0,045	0,068	0,080
Vergleichswerkstoff CuCrZr	ausgehärtet	0,006	0,008	0,012	0,014	0,014	0,014

Tabelle III

Beispiel	Kaltverformung %	Standzeit in h bei 250° C					
		6	24	72	216	500	2000
Vergleichswerkstoff SF-Cu	25	0,11	0,31	0,58	1,27	4,57	(15,3)*
Leg. 1	10	0,13	0,26	0,54	1,22	2,56	5,14
	20	0,068	0,098	0,14	0,15	0,19	0,026
	40	0,049	0,068	0,12	0,13	0,15	0,17
Leg. 2	10	0,098	0,13	0,47	0,91	1,81	3,95
	20	0,045	0,066	0,096	0,14	0,19	0,22
	40	0,053	0,090	0,10	0,14	0,16	0,21
Vergleichswerkstoff CuCrZr	ausgehärtet	0,012	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014

* Probe bereits nach 583 h gebrochen

55 Patentansprüche

1. Verwendung einer Kupferlegierung, bestehend aus 0,01 bis 0,15 % Bor, 0,01 bis 0,2 % Magnesium und gegebenenfalls bis zu maximal 0,6 % mindestens eines Elements aus der Gruppe 0 bis 0,05 %

Silizium, 0 bis 0,5 % Nickel, 0 bis 0,3 % Eisen, 0 bis 0,3 % Titan, 0 bis 0,2 % Zirkonium und 0 bis 0,04 % Phosphor, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen als Werkstoff für Stranggießkokillen.

- 5 2. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß Anspruch 1, deren Borgehalt 0,01 bis 0,05 % und deren Magnesiumgehalt 0,05 bis 0,15 % beträgt, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
3. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß Anspruch 1 oder 2, die 0,02 bis 0,04 % Silizium und/oder 0,1 bis 0,5 % Nickel enthält, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 10 4. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, die zur Festigkeitssteigerung um mindestens 10 % kaltverformt wurde, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 15 5. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, die zunächst warmverformt, dann um mindestens 10 % kaltverformt, im Temperaturbereich von 300 bis 550 °C mindestens 15 Minuten geglüht und anschließend einer mindestens 10 %igen Kaltverformung unterworfen wird, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 20 6. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß Anspruch 5 mit der Maßgabe, daß die Legierung nach der letzten Kaltverformung im Temperaturbereich von 200 bis 450 °C erneut geglüht wird und daran anschließend eine Kaltverformung um mindestens 10 % erfolgt, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

Claims

- 25 1. The use of a copper alloy, comprising 0.01 to 0.15% boron, 0.01 to 0.2% magnesium and possibly of up to a maximum of 0.6% of at least one element from the group including 0 to 0.05% silicon, 0 to 0.5% nickel, 0 to 0.3% iron, 0 to 0.3% titanium, 0 to 0.2% zirconium and 0 to 0.04% phosphorus, the remainder copper including production-related impurities, as material for continuous casting moulds.
- 30 2. The use of a copper alloy as claimed in Claim 1, the boron content of which amounts 0.01 to 0.05% and the magnesium content of which amounts to 0.05 to 0.15%, for the purpose referred to in Claim 1.
- 35 3. The use of a copper alloy as claimed in Claim 1 or 2, which contains 0.02 to 0.04% silicon and/or 0.1 to 0.5% nickel for the purpose referred to in Claim 1.
- 40 4. The use of a copper alloy as claimed in one of Claims 1 to 3, which has been cold worked by at least 10% in order to increase the stability, for the purpose referred to in Claim 1.
- 45 5. The use of a copper alloy as claimed in one of Claim 1 to 4, which is firstly hot worked, then cold worked by at least 10%, annealed for at least 15 minutes in the temperature range of 300 to 550 °C, and then subjected to cold working of at least 10%, for the purpose referred to in Claim 1.
6. The use of copper alloy as claimed in Claim 5 in such manner that after the last cold working, the alloy is annealed again in the temperature range of 200 to 450 °C whereupon further cold working by at least 10% is carried out for the purpose referred to in Claim 1.

Revendications

- 50 1. Utilisation d'un alliage de cuivre, composé de 0,01 à 0,15 % de bore, de 0,01 à 0,2 % de magnésium et éventuellement jusqu'au maximum 0,6 % d'au moins un élément choisi parmi de 0 à 0,05 % de silicium, de 0 à 0,5 % de nickel, de 0 à 0,3 % de fer, de 0 à 0,3 % de titane, de 0 à 0,2 % de zirkonium et de 0 à 0,04 % de phosphore, le reste étant constitué de cuivre y compris des impuretés dues à la fabrication, en tant que matériau pour coquilles de coulée continue.
- 55 2. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 1, dont la teneur en bore va de 0,01 à 0,05 % et dont la teneur en magnésium va de 0,05 à 0,15 %, pour le but cité dans la revendication 1.

EP 0 302 255 B1

3. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 1 ou 2, qui contient de 0,02 à 0,04 % de silicium et/ou de 0,1 à 0,5 % de nickel, pour le but cité dans la revendication 1.
- 5 4. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, qui a été déformé à froid d'au moins 10 % pour l'accroissement de la résistance mécanique, pour le but cité dans la revendication 1.
- 10 5. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, qui est d'abord formé à chaud, puis déformé à froid d'au moins 10 %, recuit pendant au moins 15 minutes dans la plage de températures de 300 à 550 °C et ensuite soumis à une déformation à froid d'au moins 10 %, pour le but cité dans la revendication 1.
- 15 6. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 5, étant entendu que l'alliage après la dernière déformation à froid est à nouveau recuit dans la plage de températures de 200 à 450 °C et on effectue ensuite sur celui-ci une déformation à froid d'au moins 10 %, pour le but cité dans la revendication 1.

20

25

30

35

40

45

50

55