



① Veröffentlichungsnummer: 0 346 645 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : 24.07.91 Patentblatt 91/30

(51) Int. CI.5: B22D 11/06

(21) Anmeldenummer: 89109136.5

(22) Anmeldetag: 20.05.89

(54) Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung.

(30) Priorität: 14.06.88 DE 3820203

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : 20,12,89 Patentblatt 89/51

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 24.07.91 Patentblatt 91/30

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

56 Entgegenhaltungen: GB-A- 2 099 339 US-A- 3 955 615

(56) Entgegenhaltungen:
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10, Nr. 377 (C-392)[2434], 16. Dezember 1986, Seite 67 C 392; & JP-A-61 170 532 (KOBE STEEL LTD) 01-08-1986
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 12, Nr. 33 (C-472)[2880], 30. Juni 1988, Seite 126 C 472; & JP-A-62 182 239 (MITSUBISHI METAL CORP.) 10-08-1987
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 209 (C-186)[1353], 14. September 1983, Seite 41 C 186 (CHIYUUETSU GOUKIN CHIYUUKOU K.K.) 27-06-1983

73 Patentinhaber: KM-kabelmetal Aktiengesellschaft Klosterstr. 29 W-4500 Osnabrück (DE)

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

346 645 B1

ᇤ

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

20

25

40

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung zur Herstellung von Blöcken für die Seitendämme von Doppelbandgießanlagen, bei denen die Schmelze im Spalt von zwei parallel geführten Bändern erstarrt. Die Seitendämme bestehen bei der beispielsweise aus der US-PS 3 865 176 bekannten Doppelbandgießanlage aus Metallblöcken, die auf einem endlosen Band, zum Beispiel aus Stahl, aufgereiht sind und die sich synchron mit den Gießbändern in Längsrichtung bewegen. Die metallischen Seitendamm-Blöcke (dam blocks) grenzen dabei den durch die Gießbänder gebildeten Gießformhohlraum seitlich ein.

Die Leistungsfähigkeit von Doppelbandgießanlagen hängt entscheidend von der einwandfreien Funktion der aus Blöcken gebildeten Seitendammkette ab. So ist es erforderlich, daß die Blöcke eine möglichst hohe thermische Leitfähigkeit aufweisen, damit die Schmelzbeziehungsweise Erstarrungswärme möglichst rasch abgeführt werden kann. Um einen frühzeitigen Verschleiß der Seitenkanten der Blöcke durch mechanische Beanspruchung zu vermeiden, die zur Spaltbildung zwischen den Blöcken und dann zum Eindringen der Schmelze in diesen Spalt führt, muß der Werkstoff neben einer hohen Härte und Zugfestigkeit auch eine geringe Korngröße aufweisen. Von ganz entscheidender Bedeutung ist schließlich ein optimales Ermüdungsverhalten, welches sicherstellt, daß nach dem Verlassen der Gießstrecke die beim Rückkühlen der Blöcke auftretenden thermischen Spannungen nicht zum Reißen der Blöcke in den Ecken der für die Aufnahme des Stahlbandes eingearbeiteten T-Nut führt. Treten nämlich derartige durch Thermoschock hervorgerufene Risse auf, fällt schon nach kurzer Zeit der betreffende Block aus der Kette heraus, wobei das schmelzflüssige Metall aus dem Gießformhohlraum unkontrolliert auslaufen und Anlagenteile beschädigen kann. Für das Auswechseln des schadhaften Blocks muß die Anlage angehalten und der Gießvorgang unterbrochen werden.

Zur Überprüfung der Rißneigung hat sich eine Testmethode bewährt, bei der die Blöcke einer zweistündigen Wärmebehandlung bei 500°C unterzogen und anschließend in Wasser von 25°C abgeschreckt werden. Auch bei mehrfacher Wiederholung dieser Thermoschockprüfung, dürfen bei einem geeigneten Material keine Risse im Bereich der T-Nut auftreten.

Als Werkstoff für die Blöcke von Seitendämmen ist in der US-Patentschrift 3 955 615 eine aushärtbare Kupferlegierung beschrieben. Diese aus 1,5 bis 2,5% Nickel, 0,4 bis 0,9% Silizium, 0,1 bis 0,5% Chrom und 0,1 bis 0,3% Eisen, Rest Kupfer bestehende Legierung wird üblicherweise in Doppelbandgießanlagen zum kontinuierlichen Stranggießen von Kupfer eingesetzt. Allerdings neigen die aus dieser Kupferlegierung hergestellten Seitendammblöcke schon nach relativ kurzer Betriebszeit der Gießanlage zu Ermüdungsrissen im Bereich der T-Nut. Neben dem unbefriedigenden Verhalten bei der Thermoschockprüfung weist die Legierung ferner mit etwa 35% IACS eine relativ geringe elektrische Leitfähigkeit und damit auch eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit auf.

Ungeeignet für die Herstellung von Seitendammblöcken sind schließlich auch Kupferbasislegierungen, die Beryllium enthalten, da Gesundheitsschädigungen bei der Bearbeitung oder beim Nachschleifen der Blöcke nicht mit Sicherheit auszuschließen sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Werkstoff für die Herstellung von Gießformen zur Verfügung zu stellen, der gegenüber einer Thermoschockbehandlung rißunempfindlich und der zudem eine hohe Warmfestigkeit aufweist.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe besteht in der Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung aus 1,6 bis 2,4% Nickel, 0,5 bis 0,8% Silizium, 0,01 bis 0,20% Zirkonium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze als Werkstoff zur Herstellung von beim Gießen einer permanent wechselnden Temperaturbeanspruchung unterliegenden Gießformen, insbesondere von Blökken für die Seitendämme von Doppelbandgießanlagen. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit ist ein Zusatz von bis zu 0,4% Chrom sowie — gegebenenfalls zur Reduzierung des Kornwachstums beim Lösungsglühen — ein Eisenzusatz von bis zu 0,2% besonders vorteilhaft. Die spezifische Wirkung des Zirkoniums auf die Unempfindlichkeit des Kupferwerkstoffs gegenüber Rißbildung wird durch derartige Zusätze innerhalb der angegebenen Gehaltsbereiche nicht negativ beeinflußt.

Desoxidationsmittel, wie zum Beispiel Bor, Lithium, Magnesium oder Phosphor, bis zu maximal 0,03% sowie übliche herstellungsbedingte Verunreinigungen haben ebenfalls keinen negativen Einfluß auf die Rißneigung der erfindungsgemäß zu verwendenden Legierung.

Aus der DE-OS 26 34 614 ist zwar schon eine aushärtbare Kupfer-Nickel-Silizium-Zirkonium-Legierung bekannt, deren Zusammensetzung aus 1 bis 5% Nickel, 0,3 bis 1,5% Silizium, 0,05 bis 0,35% Zirkonium, Rest Kupfer besteht. Diese bekannte Legierung soll jedoch zur Herstellung von Gegenständen verwendet werden, die im aushärtbaren Zustand bei Raumtemperatur eine erhöhte Zähigkeit aufweisen müssen. Aus der Beschreibung geht hervor, daß die Wirkung des Zirkoniums insbesondere dann günstig ist, wenn der Werkstoff zwischen dem Lösungsglühen und dem Aushärten einer Kaltverformung von 10 bis 40% unterzogen wird.

Als um so überraschender ist es bei der vorliegenden Erfindung anzusehen, daß Zirkonium im lediglich

EP 0 346 645 B1

ausgehärteten, und vor dem Aushärten nicht kaltverformten Zustand die Thermoschockempfindlichkeit der bekannten Kupfer-Nickel-Silizium-Legierung praktisch beseitigt. Durch ergänzende Untersuchungen wurde außerdem festgestellt, daß die Warmfestigkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Legierung bei 500°C diejenige der bisher für die Herstellung von Blöcken von Seitendämmen eingesetzten Werkstoffe deutlich übertrifft.

Es hat sich ferner herausgestellt, daß weitere Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften erreicht werden können, wenn ein Teil des Zirkoniumgehalts durch bis zu 0,15% mindestens eines Elements aus der Gruppe Cer, Hafnium, Niob, Titan und Vanadium ersetzt ist.

Anhand von einigen Ausführungsbeispielen wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert. An drei erfindungsgemäß zu verwendenden Legierungen (Legierungen A, B, C) und drei Vergleichslegierungen (Legierungen D, E, F) wird gezeigt, wie kritisch die Zusammensetzung der jeweiligen Beispiellegierungen ist, um die gewünschte Eigenschaftskombination zu erreichen. Die Zusammensetzung der Beispiellegierungen ist in Tabelle 1 jeweils in Gew.% angegeben.

15

5

10

Tabelle 1

20	Zusammensetzung in Gew.%							
	Leg.	Ni	Si	Cr	Fe	Zr	Сu	
25		2,12	0,70			0,03	Rest	
	В	2,06	0,63	0,24		0,09	Rest	
	С	1,94	0,58	0,29	0,12	0,15	Rest	
30	D	1,82	0,63				Rest	
	E	1,95	0,69	0,28			Rest	
	F	1,87	0,72	0,38	0,12		Rest	

Die Legierungen A und D wurden im Vakuumofen, die übrigen Legierungen wurden an Luft in einem Mittelfrequenzofen erschmolzen, jeweils zu Rundblöcken mit einem Durchmesser von 173 mm abgegossen und zu Stangen des Formats 55×55 mm stranggepreßt. Nach einem Lösungsglühen bei 790 bis 810°C wurden die Stangen vier Stunden lang bei 480°C ausgehärtet. An den Beispiellegierungen wurden jeweils die Zugfestigkeit R_m bei Raumtemperatur, die Brinellhärte HB (2,5/62,5), die elektrische Leitfähigkeit sowie die Warmfestigkeit (R_m bei 500°C) ermittelt.

An Blöcken der Abmessung $50 \times 50 \times 40$ mm wurde schließlich das Thermoschockverhalten überprüft. Hierzu wurden die Blöcke zunächst zwei Stunden bei 500° C gehalten und dann in Wasser von 25° C abgeschreckt. Ob die Blöcke nach dem Thermoschocktest Risse aufwiesen oder rißfrei waren, konnte in der Regel mit bloßem Auge festgestellt werden. Ergänzend wurde die T-Nut der Blöcke mit einem Mikroskop bei 10-facher Vergrößerung überprüft. Die Ausdehnung der festgestellten Risse, die sämtlich von der T-Nut der Blöcke ausgingen, lag hauptsächlich im Bereich von 1 bis 7 mm, in Einzelfällen erreichten die Risse sogar eine Länge von über 20 mm.

Sämtliche Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

50

45

35

55

Tabelle 2

5

Leg	· R _m N/mm²	нв	Leitf. %IACS	R _m (500 °C) N/mm²	Verhalten nach Thermoschocktest
Α	660	186	41,4	286	rißfrei
В	656	191	42,2	372	rißfrei
С	635	185	43,4	335	rißfrei
	_:				
D	635	179	34,5	219	rissig
E	653	181	39,7	247	rissig
F	642	184	37,2	233	rissig

30

Der Gegenüberstellung ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Legierungen A, B und C bei vergleichbaren Festigkeitseigenschaften bei Raumtemperatur sowohl in ihren elektrischen Eigenschaften als auch insbesondere im Warmfestigkeits- und im Thermoschockverhalten insgesamt günstigere Werte aufweisen als die Vergleichslegierungen D, E und F.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Kupferlegierung eignet sich daher hervorragend für sämtliche Gießformen, die beim Gießvorgang einer permanent wechselnden Temperaturbeanspruchung unterliegen. Dies sind neben den Blöcken für die Seitendämme von Doppelbandgießanlagen vor allem Gießräder und Gießbänder, ferner Druckgießformen und Druckkolben für Druckgießmaschinen.

Patentansprüche

45

40

 Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung aus 1,6 bis 2,4% Nickel, 0,5 bis 0,8% Silizium, 0,01 bis 0,20% Zirkonium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze als Werkstoff zur Herstellung von Gießformen, die beim Gießen einer permanent wechselnden Temperaturbeanspruchung unterliegen, insbesondere von Blöcken für die Seitendämme von Doppelbandgießanlagen.

2. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß Anspruch 1, die außerdem noch bis zu 0,4% Chrom und/oder bis zu 0,2% Eisen enthält, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

- 3. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Zirkoniumgehalt von 0,03 bis 0,15% für den in Anspruch 1 genannten Zweck. 4. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß einem der Ansprüche 2 oder 3, die 1,9 bis 2,25% Nickel, 0,55
- bis 0,65% Silizium, 0,20 bis 0,30% Chrom, 0,08 bis 0,15% Zirkonium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze enthält, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
 - 5. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der ein Teil des Zirkonium-

EP 0 346 645 B1

gehalts durch bis zu 0,15% mindestens eines Elements aus der Gruppe Cer, Hafnium, Niob, Titan und Vanadium ersetzt ist, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

6. Verwendung einer Kupferlegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, die zunächst bei 700 bis 900°C geglüht dann abgeschreckt und anschließend einer 0,5 bis 10-stündigen Aushärtungsbehandlung bei 350 bis 520°C unterworfen wird, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

Claims

10

15

25

30

- 1. The use of a precipitation-hardenable copper alloy composed of 1.6 to 2.4% nickel, 0.5 to 0.8% silicon, 0.01 to 0.20% zirconium, the remainder copper, including production-related impurities and conventional processing additives as a material for the production of casting moulds which are subjects to permanetly changing temperature stress during the casting process, in particular blocks for the dams of double band casting apparatus.
- 2. The use of a copper alloy as claimed in Claim 1 which additionally contains up to 0.4% chronium and/or up to 0.2% iron for the purpose referred to in Claim 1.
- 3. The use of a copper alloy as claimed in one of Claims 1 or 2, characterised by a zirconium content of 0.03 to 0.15% for the purpose referred to in Claim 1.
- 4. The use of a copper alloy as claimed in one of Claims 2 or 3 which contains 1.9 to 2.25% nockel, 0.55 to 0.65% silicon, 0.20 to 0.30% chronium, 0.08 to 0.15% zirconium, and the remainder copper including production-related impurities and conventional processing additives, for the purpose referred to in Claim 1.
- 5. The use of a copper alloy as claimed in one of Claims 1 to 4, wherein a part of the zirconium content is replaced by up to 0.15% of at least one element from the group comprising cerium, hafnium, niobium, titanium and vanadium, for the purpose referred to in Claim 1.
- 6. The use of a copper alloy as claimed in one of Claims 1 to 5 which is firstly annealed at 700 to 900°C, then quenched and then subjected to a 0.5 to 10-hour precipitation-hardening treatment at 350 to 520°C, for the purpose referred to in Claim 1.

Revendications

- 1. Utilisation d'un alliage de cuivre qui peut être trempé à base de 1,6 à 2,4% de nickel, 0,5 à 0,8% de silicium, 0,01 à 0,20% de zirconium, le reste étant du cuivre y compris des impuretés relatives à la production et des additifs usuels de transformation en tant que matériau pour l'obtention de moules de coulée, qui sont soumis, lors de la coulée, à une contrainte changeant en permanence thermique, en particulier de blocs pour les barrières latérales des installations de coulée à double bande.
- 2. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 1 qui contient en outre encore jusqu'à 0,4% de chrome et/ou jusqu'à 0,2% de fer.
- 3. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par une teneur en zirconium allant de 0,03 à 0,15%.
- 4. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une des revendications 2 ou 3, qui renferme de 1,9 à 2,25% de nickel, de 0,55 à 0,65% de silicium, de 0,20 à 0,30% de chrome, de 0,08 à 0,15% de zirconium, le reste étant du cuivre y compris des impuretés liées à la production et des additifs usuels de transformation.
- 5. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel une partie de la teneur en zirconium est remplacée par une quantité allant jusqu'à 0,15% d'au moins un élément choisi dans le groupe du cérium, du hafnium, du niobium, du titane et du vanadium.
- 6. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une des revendications 1 à 5, qui est calciné en premier lieu, puis trempé et ensuite est soumis à un traitement de recuit 350 à 520°C.

50

45

55