

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 499 117 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92101770.3**

51 Int. Cl.⁵: **B22D 11/10**

22 Anmeldetag: **04.02.92**

30 Priorität: **09.02.91 DE 4103963**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.92 Patentblatt 92/34

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

71 Anmelder: **KM-KABELMETAL
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 33 20 Klosterstrasse 29
W-4500 Osnabrück(DE)**

72 Erfinder: **Krause, Andreas, Dr.-Ing.
Feldbreede 23
W-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: Gravemann, Horst, Dipl.-Ing.
Zum Schäferhof 20
W-4500 Osnabrück(DE)**

54 **Verfahren zum kontinuierlichen Stranggießen von Kupferlegierungen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Stranggießen von dünnen Brammen oder runden Blöcken mit einem Durchmesser von 8 bis 40 mm aus während der Erstarrung zur Entmischung neigenden Kupferlegierungen.

Zur Verbesserung der Verformbarkeit und zur Vermeidung von Seigerungen ist vorgesehen, die innerhalb der Stranggießkokille befindliche Schmelze elektromagnetisch zu rühren, wobei die Rührleistung etwa 0,5 bis 100 W/cm³ beträgt und die Abzugsgeschwindigkeit des Gußstrangs im Bereich von 0,05 bis 1,3 m/min liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorzugsweise zum kontinuierlichen Stranggießen von dünnen Brammen aus Kupfer-Nickel-Zinn-Legierungen mit etwa 9 bis 18 % Nickel und 5 bis 10 % Zinn geeignet, die ein extrem feinkörniges Gefüge aufweisen sollen.

EP 0 499 117 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Stranggießen von dünnen Brammen oder runden Blöcken mit einem Durchmesser von 8 bis 40 mm aus während der Erstarrung zur Entmischung neigenden Kupferlegierungen.

Insbesondere Kupfer-Nickel-Zinn-Legierungen mit höheren Nickel- und Zinngehalten, beispielsweise 15 % Nickel und 8 % Zinn, neigen dazu, während der Erstarrung bei einem konventionellen Gießverfahren starke Seigerungen auszubilden. Dies führt dazu, daß auf den Korngrenzen Ausscheidungen auftreten, die stark mit Zinn angereichert sind. Außerdem ist das Gußgefüge relativ grobkörnig, wobei der Korndurchmesser im cm-Bereich liegt und die Dendritenarme mit etwa 100 µm einen relativ großen Abstand besitzen. Wünschenswert sind dagegen möglichst homogene Gefüge mit möglichst wenig Ausscheidungen, kleinen Korndurchmessern und geringen Dendritenarmabständen. Ein Gußgefüge mit starken Schwankungen der Zusammensetzung, wie sie durch Seigerungen hervorgerufen werden, muß ausreichend homogenisiert werden, bevor es durch Umformung weiterverarbeitet werden kann. So beträgt die Glühdauer für das ungünstige Gußgefüge einer Kupfer-Nickel-Zinn-Legierung mit etwa 15 % Nickel und 8 % Zinn für eine bei einer Temperatur von etwa 900 °C durchgeführten Homogenisierungsbehandlung beispielsweise mehrere Wochen. Es ist grundsätzlich bekannt, daß sich mit steigender Dauer und/oder Temperatur der Glühbehandlung die Gefügestruktur eines Werkstoffs durch Kornwachstum vergrößert. Eine Kornvergrößerung führt jedoch dazu, daß sich die Verformbarkeit eines Werkstoffs noch weiter verschlechtert.

Verfahren zur Herstellung von Bändern aus Kupfer-Nickel-Zinn-Legierungen sind an sich bekannt. Bei den bekannten Verfahren wurde im wesentlichen konventionell gegossenes Material verwendet und dieses entweder nach der Homogenisierungsglühung kaltverformt oder nach der Warmverformung zunächst homogenisiert und dann kaltverformt.

Ein weiteres bekanntes Verfahren zur Herstellung von spinodalen Legierungsbändern aus Kupfer-Nickel-Zinn-Legierungen verwendet den pulvermetallurgischen Weg, um zu kommerziell verwertbaren Produkten zu kommen (EP 0 079 755 B1).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Gießverfahren bereitzustellen, mit dem stark zur Entmischung neigende, bzw. schwer verformbare Kupferlegierungen, beispielsweise höher legierte Kupfer-Nickel-Zinn-Legierungen kontinuierlich, und damit wirtschaftlich hergestellt werden können, ohne daß bei der nachfolgenden Verarbeitung der Gußstränge zu Bändern, Stangen oder Drähten Schwierigkeiten auftreten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Kombination der im Anspruch 1 genannten Verfahrensmaßnahmen gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Das elektromagnetische Rühren von erstarrender Schmelze beim Stranggießen von Stahl ist bekannt. Beim Stranggießen von Kupferlegierungen konnte dieses Verfahren allerdings bisher nicht erfolgreich eingesetzt werden.

Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des erstarrten Metalls gegenüber der flüssigen Schmelze ist bei der Kupferlegierung deutlich größer als bei Stahl. Wegen der größeren Strangschalendicke und der gegenüber der Schmelze deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich für die elektromagnetischen Felder der Rührspulen ein viel stärkerer Abschirmeffekt der zu rührenden Schmelze durch die Strangschale. Wegen der relativ dicken Strangschale müßte eine Rühreinrichtung sinnvollerweise im Kokillenbereich untergebracht werden. Dabei stellt sich jedoch ein weiterer Abschirmeffekt durch die kupfernen Kokillenplatten ein, die aus Stabilitätsgründen in der Regel ebenfalls 30 mm oder dicker sind.

Um diese Abschirmeffekte zu überwinden, sind leistungsfähige elektromagnetische Rühreinrichtungen notwendig, die eine beträchtliche Energiezufuhr zu der Schmelze bewirken, was prinzipiell zu Nachteilen führt.

Bekannt sind ferner Gießverfahren, bei denen die erstarrende Schmelze induktiv gerührt wird. Es sind dieses sogenannte Levitationsverfahren, bei denen die Schmelze während der Erstarrung durch Magnetfelder gehalten wird, ohne daß sie Kontakt zu den Kokillenwänden bekommt. Beispiele hierfür sind das horizontale Gießen von flachen Gußblöcken bzw. das vertikale Aufwärtsgießen von Strängen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Kokille besitzt sehr dünne kühlbare Kokillenwände von nur wenigen mm Dicke. Um die erforderliche mechanische Stabilität zu erzielen, weist die äußere Kokillenwand vorzugsweise eine Versteifung durch ein Rippenprofil auf. Die Kokillenwand und das Rippenprofil wurden so ausgelegt, daß die elektromagnetischen Felder einer Rührspule nur relativ gering abgeschirmt werden. Der Formhohlraum dieser Kokille wurde mit einer dünnen Graphitauskleidung von etwa 3 mm versehen, die der Wärmeabfuhr einen nur sehr geringen Widerstand entgegensetzt. Die Graphitauskleidung war auf der Außenseite gerundet und wurde durch mechanisches Verspannen mit der gekühlten Kokillenwand in intensiven Kontakt gebracht. Auf der gekühlten Außenseite der Kokille wurde eine 3-Phasen Induktionsspule angeordnet, mit der die Schmelze innerhalb der Kokille induktiv gerührt werden konnte. Die Rührrichtung konnte so gewählt werden, daß die Schmelze an den Kokillenseiten in Abziehrichtung bewegt

wurde und im Kokillenzentrum zurückströmen konnte, und umgekehrt. In den Formhohlraum der Kokille wurde Schmelze eingeleitet, die dann wie beim konventionellen Stranggießen intensiven Kontakt zu den Kokillenwänden besaß. Die Schmelze wurde während der Erstarrung gerührt und der erstarrte Strang wurde an dem anderen Kokillende abgeführt. Der erstarrte Strang bewegte sich dabei im Verhältnis zur Kokilloberfläche abwechselnd vor und zurück, wobei der Vorwärtshub größer als der Rückwärtshub war.

Es wurde so im kontinuierlichen Stranggußverfahren ein Strang von 14 mm Dicke mit 0,25 m/min mit gleichbleibend glatter Oberfläche gegossen. Aufgrund des intensiven Kontakts zur Kokillenwand und der geringen Strangdicke ergaben sich derart gute Abkühlbedingungen, daß die Schmelze auch im Innern des Strangs relativ schnell durcherstarrte, ohne daß es dort zu einem deutlichen Ausseigern oder einer Kornvergrößerung kam. Eine geringe Strangdicke ist für das erfindungsgemäße Verfahren von großer Bedeutung, da eine Kupferlegierung eine nur geringe thermische Leitfähigkeit im Bereich von 1 bis 10 % der Leitfähigkeit von Kupfer aufweist. Aus diesem Grund ist die Wärmeabfuhr aus dem Stranginnern etwas behindert. Bei zu großer Strangdicke besteht zudem die Gefahr, daß ein verstärktes Entmischen und ein Kornwachstum im Stranginnern auftritt.

Eine ausreichende Rührwirkung und eine gute Erstarrung der Schmelze läßt sich überraschenderweise miteinander in Einklang bringen, wenn die Strangdicke im Bereich von 8 mm bis 40 mm liegt.

Von ebenso großer Bedeutung ist außerdem die Intensität der induktiven Rührung der Schmelze. Falls die Rührintensität zu gering ist, werden nicht genügend Fremdkeime durch abgebrochene Dendritenteile innerhalb der Schmelze als Keimbildner bereitgestellt. Die Folge einer ungenügenden Rührintensität ist ein für die Weiterverarbeitung ungünstiges grobkörniges Gefüge. Andererseits besitzt auch eine allzu große Rührintensität erhebliche Nachteile, da diese mit einem hohen Einbringen von Energie durch die induzierten Wirbelströme in den Strang verbunden ist.

Die Rührintensität läßt sich durch die Energiemenge beschreiben, die pro Zeiteinheit durch den Rührer in das zu vergießende Metall eingebracht wird. Diese Energiemenge läßt sich mit Hilfe eines metallischen Probekörpers messen, der in die Kokille eingeführt wird und die gleiche Leitfähigkeit und räumliche Abmessung wie das Metall besitzt, das während des Gießvorgangs in die Kokille eingeführt wird. Wenn die Rührspule erregt wird, führt dieses zu einem Temperaturanstieg in dem Probekörper. Aus diesem Temperaturanstieg läßt sich dann die eingebrachte Leistung berechnen.

In eingehenden Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß besonders gute Ergebnisse erzielt werden, wenn die eingebrachte Rührleistung im Bereich von 0,5 bis 100 W/cm³, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 70 W/cm³ liegt. Die Rührleistung ist dabei auf ein Volumenelement des zu vergießenden Metalls bezogen, das sich - in Abzugsrichtung - zwischen der vorderen und hinteren Begrenzung der Rührspule befindet.

Weitere wesentliche Kriterien sind die Abziehggeschwindigkeit des Strangs und die Relativbewegung zwischen Strang und Kokillenwand. Die durchschnittliche Abziehggeschwindigkeit darf nicht zu niedrig sein, da dann die Erstarrungsfront entgegen der Abziehrichtung aus dem gekühlten Bereich der Kokille herauswandert. Die Wärme wird unter diesen Bedingungen nur noch indirekt, also über den bereits vollständig durcherstarrten Strang abgeführt. Dadurch nimmt die Abkühlgeschwindigkeit ab, während die Größe der Ausscheidung und der Körner im erstarrten Gußgefüge unzulässig stark zunimmt.

Andererseits darf die durchschnittliche Abziehggeschwindigkeit auch nicht zu hoch sein, da dann der Sumpf der noch nicht erstarrten Schmelze zu lang und schmal wird. Die aufeinander zurückkenden Erstarrungsfronten bremsen dann die Rührgeschwindigkeit der viskosen Schmelze im Stranginneren ab, so daß das Innere des Strangs quasi ungerührt erstarrt.

Die durchschnittliche Abziehggeschwindigkeit muß daher im Bereich von 0,05 bis maximal 1,3 m/min, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,7 m/min liegen.

Der Strang kann einerseits kontinuierlich abgezogen werden, wobei die Kokille mit Vorteil oszilliert. Andererseits kann der Strang aber auch im "push-pull"-Verfahren aus der nicht bewegten Kokille abgezogen werden. Wesentlich ist dabei jedoch die Relativbewegung zwischen Strang und Kokille. Der Strang bewegt sich - relativ zur Kokille - jeweils periodisch ein größeres Stück vorwärts (Vorhub) und dann ein kleineres Stück wieder zurück (Rückhub). Während des Vorhubs wird die Strangschale leicht gedehnt und der Wärmeübergang dadurch verschlechtert.

Beim Rückhub wird die Strangschale dagegen gestaucht, wodurch sie auch an die Kokillenwände gedrückt wird, was den Wärmeübergang verbessert.

Es hat sich ferner gezeigt, daß ein Stranggefüge mit gleichmäßig feiner Korngröße und Ausscheidungsfeinheit nur erzeugt werden kann, wenn der Vorhub nicht allzu groß gewählt wird. Andererseits darf er auch nicht zu klein gewählt werden, da noch genügend Spielraum für den Rückhub vorhanden sein muß. Gleichzeitig darf auch die untere Bereichsgrenze für die Abzugsgeschwindigkeit nicht unterschritten werden. Ferner müssen die Hubhöhe der oszillierenden Kokille bzw. des vorwärtsrückenden Strangs so gewählt werden, daß der Vorhub im Bereich von 0,5 bis 30 mm liegt.

Mit dem erfindungsgemäßen Stranggießverfahren läßt sich beispielsweise ein gegossener Kupfer-Nickel-Zinn-Strang erzeugen, der ein extrem feinkörniges Gefüge besitzt. Einzelne Körner sind in einem Längsschliff mit bloßem Auge nicht mehr sichtbar. Aufgrund der günstigen Erstarrungsbedingungen sind auch die Ausscheidungen sehr klein und feinverteilt. Der Gußstrang kann daher ohne Schwierigkeiten weiterverarbeitet werden.

Anhand eines Ausführungsbeispiels soll die Erfindung im folgenden noch weiter erläutert werden.

Mit einer sehr dünnwandigen Stranggießkokille aus einer aushärtbaren Kupfer-Chrom-Zirkonium-Legierung, deren Formhohlraum mit 3 mm dicken Graphitplatten ausgekleidet war, wurde eine dünne Bramme aus einer Kupfer-Nickel-Zinn-Legierung mit 15 % Nickel und 8 % Zinn kontinuierlich gegossen. Die Bramme war 14 mm dick und 80 mm breit. Die Gießgeschwindigkeit betrug etwa 0,25 m/min, während die über dem Querschnitt des Formhohlraums gemittelte Rührleistung auf 20 bis 30 W/cm³ eingestellt war.

In einem Längsschliff durch den Gußstrang (Figur 1) ist das Makrogefüge dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Gußstrang über den gesamten Querschnitt ein gleichmäßiges und extrem feinkörniges Gefüge aufweist, wobei die maximale Korngröße 0,05 mm beträgt.

In Figur 2 ist ein weiterer Längsschliff dargestellt. Er zeigt im Vergleich zu Figur 1 das Gußgefüge eines Strangs einer entsprechenden Kupferlegierung, bei der die Schmelze nicht elektromagnetisch gerührt wurde. Die Korngröße dieses Gußgefüges beträgt mehrere mm.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gegossene Strang ließ sich nach einem Fräsen der Oberfläche ohne Homogenisierung um 70 bis 80 % rißfrei kaltverformen. Eine Warmverformung war ebenfalls nach kurzzeitiger Homogenisierung bei 800 bis 850 °C durchgeführt worden.

Nach einer Kaltverformung und einer geeigneten Wärmebehandlung wurden bei einem Band von 0,5 mm Dicke folgende Eigenschaften erreicht:

Zugfestigkeit:	1217 N/mm ²
0,2-Dehngrenze:	1162 N/mm ²
Dehnung:	6 %
Rockwell-Härte (30 N):	61
Korngröße:	0,005 bis 0,01 mm

Auch nach mehrstündiger Homogenisierung ließ dagegen der in Figur 2 dargestellte gegossene Strang nur eine geringe Kalt- bzw. Warmverformung zu, da eine starke Rißbildung auf der Oberfläche und insbesondere an den Gußkanten einsetzte, wobei die Risse entlang der alten Gußkorn Grenzen verliefen.

Patentansprüche

- Verfahren zum kontinuierlichen Stranggießen von dünnen Brammen oder runden Blöcken mit einem Durchmesser von 8 bis 40 mm aus während der Erstarrung zur Entmischung neigenden Kupferlegierungen, insbesondere aus Kupfer-Nickel-Zinn-Legierungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die innerhalb der Kokille befindliche Schmelze elektromagnetisch gerührt wird, wobei die Rührspule so dimensioniert ist, daß die Rührleistung innerhalb der Schmelze etwa 0,5 bis 100 W/cm³ beträgt und die Abzugsgeschwindigkeit des Gußstrangs im Bereich von 0,05 bis 1,3 m/min liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1. **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rührleistung 5 bis 70 W/cm³ und die Abzugsgeschwindigkeit des Gußstrangs 0,2 bis 0,7 m/min beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** eine relative Bewegung des Gußstrangs zur Kokille mit einem Vorhub des Gußstrangs im Bereich von 0,5 bis 30 mm, wobei der Gußstrang intermittierend oder im "push-pull"-Verfahren abgezogen wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** die Verwendung einer oszillierenden Kokille, wobei die Hubhöhe der Kokillenbewegung im Bereich von 0,5 bis 30 mm liegt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gußstrang unmittelbar am Austritt aus der Kokille zusätzlich gekühlt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Formhohlraum der Kokille mit Graphit ausgekleidet ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kupferbasislegierung aus 2 bis 40 %, vorzugsweise 9 bis 18 % Nickel und 2 bis 18 %, vorzugsweise 5 bis 10 % Zinn, Rest Kupfer einschließlich geringer Desoxidations- und Verarbeitungszusätze sowie zufälliger Verunreinigungen besteht.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kupferbasislegierung aus 5 bis 18 %, vorzugsweise 8 bis 12 % Zinn, Rest Kupfer einschließlich geringer Desoxidations- und Verarbeitungszusätze sowie zufälliger Verunreinigungen besteht.

- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kupferbasislegierung zusätzlich bis zu maximal 1 % mindestens eines Elements aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Mangan, Zink, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Niob enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



FIG. 1



FIG. 2