

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 548 636 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92120775.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C22C 9/06**

(22) Anmeldetag: **05.12.92**

(30) Priorität: **24.12.91 DE 4142941**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.93 Patentblatt 93/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

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

(72) Erfinder: **Gravemann, Horst, Dipl.-Ing.
Zum Schäferhof 20
W-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: Helmenkamp, Thomas, Dipl.-Ing.
Gretescher Weg 45
W-4500 Osnabrück(DE)**

(54) **Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung.**

(57) Für die Herstellung von Gießwalzen, Gießwalzenmänteln und Gießrädern, die beim endabmessungsnahen Gießen gegenüber einer zyklisch wechselnden Temperaturbeanspruchung unempfindlich sein müssen, werden thermisch hochleitfähige Werkstoffe mit hoher Ermüdungsbeständigkeit bei der Arbeitstemperatur der Gießformen benötigt. Erfindungsgemäß wird für diese Anwendung eine aushärtbare Kupferlegierung vorgeschlagen, die 1,0 bis 2,6 % Nickel, 0,1 bis 0,45 % Beryllium und gegebenenfalls noch 0,05 bis 0,25 % Zirkonium enthält. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Gehalte von Nickel zu Beryllium bei einem Nickelgehalt oberhalb von 1,2 % mindestens 5 : 1.

EP 0 548 636 A1

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung zur Herstellung von Gießwalzen und Gießrädern, die beim endabmessungsnahen Gießen einer wechselnden Temperaturbeanspruchung unterliegen.

Das weltweite Ziel, insbesondere der Stahlindustrie, das herzustellende Halbzeug möglichst endabmessungsnah zu gießen, um Warm- und/oder Kaltverformungsschritte einzusparen, hat seit etwa 1980 zu einer Reihe von Entwicklungen, beispielsweise den Ein- und Zweiwalzen-Stranggießverfahren, geführt.

Bei diesen Gießverfahren treten auf den wassergekühlten Walzen oder Rollen beim Gießen von Stahllegierungen, Nickel, Kupfer sowie Legierungen, die sich nur schwer warmwalzen lassen im Eingießbereich der Schmelze sehr hohe Oberflächentemperaturen auf. Diese liegen z. B. beim endabmessungsnahen Gießen einer Stahllegierung, wobei die Gießwalzen aus einem CuCrZr-Werkstoff mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $48 \text{ m}/\Omega \text{ mm}^2$ und einer Wärmeleitfähigkeit von etwa 320 W/mK bestehen, bei 350 bis 450°C . Werkstoffe auf CuCrZr-Basis wurden bisher vornehmlich für thermisch hochbelastete Stranggießkokillen und Gießräder eingesetzt. Die Oberflächentemperatur fällt bei diesen Werkstoffen durch die Kühlung der Gießwalzen zyklisch bei jeder Umdrehung kurz vor dem Eingießbereich auf etwa 150 bis 200°C ab. Auf der gekühlten Rückseite der Gießwalzen bleibt sie dagegen während des Umlaufs weitgehend konstant bei etwa 30 bis 40°C . Der Temperaturgradient zwischen Oberfläche und Rückseite in Kombination mit der zyklischen Änderung der Oberflächentemperatur der Gießwalzen bewirkt erhebliche thermische Spannungen im Oberflächenbereich des Walzenwerkstoffs.

Gemäß Untersuchungen des Ermüdungsverhaltens an dem bisher verwendeten CuCrZr-Werkstoff bei verschiedenen Temperaturen mit einer Dehnungsamplitude von $\pm 0,3\%$ und einer Frequenz von $0,5 \text{ Hz}$ - diese Parameter entsprechen etwa einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Gießwalzen von 30 U/min - ist beispielsweise bei einer maximalen Oberflächentemperatur von 400°C - entsprechend einer Wanddicke von 25 mm oberhalb der Wasserkühlung - im günstigsten Fall eine Lebensdauer von 3000 Zyklen bis zur Rißbildung zu erwarten. Die Gießwalzen müßten daher bereits nach einer relativ kurzen Betriebszeit von etwa 100 Minuten zwecks Beseitigung von Oberflächenrissen nachgearbeitet werden. Für das Auswechseln der Gießwalzen muß die Gießmaschine angehalten und der Gießvorgang unterbrochen werden.

Ein weiterer Nachteil des bewährten Kokillenwerkstoffs CuCrZr ist die für diesen Anwendungsfall relativ geringe Härte von etwa 110 bis 130 HB . Bei einem Ein- oder Zweiwalzen-Stranggießverfahren ist es nämlich nicht vermeidbar, daß bereits vor dem Eingießbereich Stahlspritzer auf die Walzenoberfläche gelangen. Die erstarrten Stahlpartikel werden dann in die relativ weiche Oberfläche der Gießwalzen eingedrückt, wodurch die Oberflächenqualität der gegossenen Bänder von etwa $1,5$ bis 4 mm Dicke erheblich beeinträchtigt wird.

Auch die geringere elektrische Leitfähigkeit einer bekannten CuNiBe-Legierung mit einem Zusatz von bis zu 1% Niob führt im Vergleich zu einer CuCrZr-Legierung zu einer höheren Oberflächentemperatur. Da sich die elektrische Leitfähigkeit umgekehrt proportional zur Wärmeleitfähigkeit verhält, wird sich die Oberflächentemperatur einer Gießwalze aus der CuNiBe-Legierung im Vergleich zu einer Gießwalze aus CuCrZr mit einer maximalen Temperatur von 400°C an der Oberfläche und 30°C auf der Rückseite auf etwa 540°C erhöhen.

Ternäre CuNiBe- bzw. CuCoBe-Legierungen weisen zwar grundsätzlich eine Brinellhärte von über 200 HB auf, jedoch erreicht die elektrische Leitfähigkeit der aus diesen Werkstoffen hergestellten Standard-Halbzeugarten, wie beispielsweise Stangen zur Herstellung von Widerstandsschweißelektroden bzw. Blechen und Bändern zur Herstellung von Federn oder Leadframes, allenfalls im Bereich von 26 bis etwa $32 \text{ m}/\Omega \text{ mm}^2$ liegende Werte. Unter optimalen Bedingungen wäre mit diesen Standardwerkstoffen lediglich eine Oberflächentemperatur der Gießwalze von etwa 585°C zu erreichen.

Schließlich ergeben sich auch für die aus dem US-Patent $4\,179\,314$ grundsätzlich bekannten CuCoBeZr- bzw. CuNiBeZr-Legierungen keine Hinweise, daß bei gezielter Auswahl der Legierungskomponenten Leitfähigkeitswerte von $> 38 \text{ m}/\Omega \text{ mm}^2$ in Verbindung mit einer Mindesthärte von 200 HB erreichbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Werkstoff für die Herstellung von Gießwalzen, Gießwalzenmänteln und Gießrädern zur Verfügung zu stellen, der auch bei Gießgeschwindigkeiten von über $3,5 \text{ m/min}$ gegenüber wechselnder Temperaturbeanspruchung unempfindlich ist, bzw. der eine hohe Ermüdungsbeständigkeit bei der Arbeitstemperatur der Gießwalzen aufweist.

Als besonders geeignet für diesen Anwendungsfall hat sich eine aushärtbare Kupferlegierung aus $1,0$ bis $2,6\%$ Nickel, $0,1$ bis $0,45\%$ Beryllium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze, mit einer Brinellhärte von mindestens 200 HB und einer elektrischen Leitfähigkeit über $38 \text{ m}/\Omega \text{ mm}^2$ erwiesen.

Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften insbesondere eine Erhöhung der Zugfestigkeit kann vorteilhaft durch einen Zusatz von $0,05$ bis $0,25\%$ Zirkonium erreicht werden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Kupferlegierungen, bei denen das Verhältnis des Nickelgehalts zum Berylliumgehalt bei einem Nickelgehalt von über 1,2 % in der Legierungszusammensetzung mindestens 5:1 beträgt.

Weitere Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften können erreicht werden, wenn der erfindungsgemäß zu verwendenden Legierung bis zu insgesamt maximal 0,15 % mindestens eines Elements aus der Gruppe, Niob, Tantal, Vanadium, Titan, Chrom, Cer und Hafnium zugegeben wird.

Überraschenderweise wurden bei Untersuchungen der beispielsweise in ASTM und DIN genormten Legierungen gefunden, daß es bei Gehalten von 1,1 bis 2,6 % Nickel möglich ist, die für Gießwalzen für das endabmessungsnahe Gießen benötigten Eigenschaften - d. h. eine Brinellhärte von > 200 HB und eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens 38 m/Ω mm² - und daher auch hohe Ermüdungsfestigkeit zu erreichen, wenn der Nickelgehalt zum Berylliumgehalt in einem definierten Verhältnis steht und eine angepaßte thermische bzw. thermomechanische Behandlung durchgeführt wird.

Anhand von einigen Ausführungsbeispielen wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert. An vier erfindungsgemäß zu verwendenden Legierungen (Legierung F bis K) und vier Vergleichslegierungen (Legierungen A bis D) wird gezeigt, wie kritisch die Zusammensetzung ist, um die angestrebte Eigenschaftskombination zu erreichen. Die Zusammensetzung der Beispiellegierungen ist in Tabelle 1 jeweils in Gew.% angegeben. Die entsprechenden Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Leg.	Ni	Be	Cu
A	1,43	0,54	Rest
B	1,48	0,40	Rest
C	1,83	0,42	Rest
D	2,12	0,53	Rest
F	1,48	0,29	Rest
G	1,86	0,33	Rest
H	1,95	0,30	Rest
K	2,26	0,35	Rest

Tabelle 2

Leg.	Ni/Be	HB (2,5/187,5)	Leitf. m/Ω mm ²
A	2,6	193	30,9
B	3,7	224	36,1
C	4,4	235	37,0
D	4,0	229	33,9
F	5,1	249	39,4
G	5,6	247	38,5
H	6,5	249	39,8
K	6,5	249	39,8

In Tabelle 2 sind für Legierungen mit verschiedenen Nickel- und Berylliumgehalten - entsprechend verschiedenen Ni/Be-Verhältnissen - die erreichten Härte- und Leitfähigkeitswerte angegeben. Sämtliche Legierungen wurden in einem Vakuumofen erschmolzen, warmumgeformt und nach einer mindestens einstündigen Lösungsglühung bei 925 °C und nachfolgendem Abschrecken in Wasser 4 bis 32 Stunden bei einer im Bereich von 350 bis 550 °C liegenden Temperatur ausgehärtet.

Wie bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Legierungen F, G, H und K zu erkennen ist, ist die angestrebte Eigenschaftskombination zu erreichen, wenn das Gewichtsverhältnis Nickel zu Beryllium mindestens 5 : 1 beträgt.

Wenn die Gießwalzen bzw. Gießwalzenmäntel nach dem Lösungsglühen einer zusätzlichen Kaltverformung um etwa 25 % unterzogen werden, läßt sich eine weitere Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erreichen.

So wird beispielsweise bei einer Legierung mit 1,48 Nickel und einem Ni/Be-Verhältnis von mindestens 5,1 durch eine 32-stündige Aushärtungsbehandlung bei 480 °C eine Leitfähigkeit von 43 m/Ω mm² und eine Brinellhärte von 225 HB erreicht. Mit steigendem Nickelgehalt ist eine weitere Optimierung der Eigenschaften durch Erhöhung des Ni/Be-Verhältnisses möglich. Eine Kupferlegierung mit 2,26 % Nickel und einem Ni/Be-Verhältnis von 6,5 weist nach einer 32-stündigen Aushärtungsbehandlung bei 480 °C eine Brinellhärte von 230 HB und eine elektrische Leitfähigkeit von 40,5 m/Ω mm² auf. Als obere Grenze ist beispielsweise für einen Nickelgehalt von 2,3 % ein Ni/Be-Verhältnis von 7,5 möglich, um die angestrebte Eigenschaftskombination zu erreichen.

Die Zusammensetzung und die technologischen Eigenschaften von sieben weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden Legierungen sind in Tabellen 3 und 4 aufgeführt. Sämtliche Legierungen wurden bei 925 °C lösungsgeglüht, dann 25 % kaltumgeformt und anschließend einer 16-stündigen Aushärtungsbehandlung bei 480 °C unterzogen.

Tabelle 3

Leg.	Ni	Be	Zr	Cu
L	1,49	0,24		Rest
M	2,26	0,35		Rest
N	2,07	0,32	0,18	Rest
O	1,51	0,28	0,19	Rest
P	1,51	0,21	0,17	Rest
R	1,40	0,21	0,21	Rest
S	1,78	0,28	0,21	Rest

Tabelle 4

Leg.	Ni/Be	Dehngrenze N/mm ²	R _m N/mm ²	Dehnung %	Härte HB 2,5/1,87,5	Leitf. m/Ω mm ²
L	6,2	681	726	19	244	40,2
M	6,5	711	756	18	255	40,1
N	6,5	682	792	18	220	38,6
O	5,4				234	39,0
P	7,2				211	40,9
R	6,3	626	680	15	217	41,1
S	6,3	662	712	13	223	40,8

Aus diesen Untersuchungsergebnissen läßt sich ferner feststellen, daß sich auch bei CuNiBe-Legierungen mit einem Zirkoniumzusatz bei Einhaltung des Ni/Be-Verhältnisses von 5 bis 7,5 hohe Leitfähigkeitswerke in Verbindung mit hohen Brinellhärtewerten erreichen lassen. Mit einem Zusatz von bis zu 0,25 % Zirkonium wird die Leitfähigkeit gegenüber einer zirkoniumfreien CuNiBe-Legierung überraschenderweise nur geringfügig erniedrigt, wobei ein Mindestwert von 38 m/Ω mm² gewährleistet ist. Andererseits bietet der Zirkoniumzusatz bei der Verarbeitung Vorteile und verbessert die Warmplastizität.

Für die ergänzende Untersuchung des Ermüdungsverhaltens wurde die Beispiellegierung N ausgewählt, da diese eine relativ niedrige elektrische Leitfähigkeit aufweist. Mit der Legierung N ist eine maximale Oberflächentemperatur für eine Gießwalze von etwa 490 °C erreichbar. Unter der bisher bekannten Beanspruchung einer Gießwalze beim Gießen von Stahl vergrößert sich danach bei der erfindungsgemäß zu verwendenden Legierung N die Lebensdauer gegenüber einer CuCrZr-Legierung um das 2- bis 3-fache. Aufgrund der hohen Brinellhärte besteht ferner keine Gefahr, daß die Oberfläche der Gießwalze durch Eindrücken von Schmelzspritzern beschädigt wird.

Ähnliche kritische thermische Wechselbeanspruchungen treten auch in Gießrädern beim kontinuierlichen Gießen von Drahtknüppeln mit den bekannten Southwire- und Properzi-Gießwalzanlagen auf. Auch für diese Verfahren steht mit der erfindungsgemäß zu verwendenden CuNiBe(Zr)-Legierung nunmehr ein besonders geeigneter Werkstoff zur Herstellung der Gießräder zur Verfügung. Diese Gießverfahren haben sich aufgrund des ungenügenden Verhaltens der für die Gießräder verwendeten Werkstoffe bisher für das Gießen von Stahl nicht durchsetzen können.

Schließlich sind in den letzten drei Jahren weitere Verfahren zum endabmessungsnahen Gießen von Stahl entwickelt worden, bei denen die Kupferkokillen aufgrund der extrem hohen Gießgeschwindigkeit von 3,5 bis zu etwa 7 m/min auch extreme Oberflächentemperaturen bis zu 500 °C erreichen. Um die Reibung zwischen Kokille und Stahlstrang möglichst gering zu halten, ist es ferner erforderlich, hohe Oszillationsfrequenzen von 400 Hüben/min und mehr an der Kokille einzustellen. Der periodisch schwankende Badspiegel führt dabei ebenfalls zu einer erheblichen Ermüdungsbeanspruchung der Kokille im Meniskusbereich mit der Folge einer nicht befriedigenden Lebensdauer derartiger Kokillen. Beim Einsatz der erfindungsgemäßen CuNiBe(Zr)-Legierungen mit ihrer hohen Ermüdungsbeständigkeit kann auch für diese Anwendung eine wesentliche Erhöhung der Lebensdauer erreicht werden.

Patentansprüche

1. Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung aus 1,0 bis 2,6 % Nickel, 0,1 bis 0,45 % Beryllium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze, mit einer Brinellhärte von mindestens 200 HB und einer elektrischen Leitfähigkeit über 38 m/Ω mm² als Werkstoff zur Herstellung von Gießwalzen und Gießrädern, die beim endabmessungsnahen Gießen einer wechselnden Temperaturbeanspruchung unterliegen.
2. Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung nach Anspruch 1, die außerdem noch 0,05 bis 0,25 % Zirkonium enthält, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
3. Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung nach Anspruch 1 und 2, die 1,4 bis 2,2 % Nickel, 0,2 bis 0,35 % Beryllium, 0,15 bis 0,2 % Zirkonium, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze enthält, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
4. Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 oder 3, bei der das Verhältnis von Nickel zu Beryllium (Ni/Be) bei einem Nickelgehalt oberhalb von 1,2 % mindestens 5 beträgt, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
5. Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung nach Anspruch 4, bei der das Verhältnis von Nickel zu Beryllium im Bereich von 5,5 bis 7,5 liegt, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
6. Verwendung einer aushärtbaren Kupferlegierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der der Nickelgehalt ganz oder teilweise durch Kobalt ersetzt ist, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 92120775.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 108, 11. Jänner 1988 Columbus, Ohio, USA S. ISHIKAWA et al. "High- -strength copper alloys and their processing", Seite 251, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 10 096y & Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62 199 743 (87 199 743) --	1-6	C 22 C 9/06
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, 31. Mai 1982 Columbus, Ohio, USA NGK INSULATORS LTD "Beryllium-copper alloy sheet", Seite 320, Spalte 2, Zusammenfassung-Nr. 185 965s & Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 81 163 248 --	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 107, 02. November 1987 Columbus, Ohio, USA K. KISHIDA et al. "Corrosion- -resistant copper alloys for high-strength castings", Seite 349, Spalte 1, Zusammenfassung-Nr. 159 751v & Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62 37 333 (87 37 333) -----	1-6	C 22 C 9/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 29-03-1993	Prüfer BRUS
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument	