

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.08.2018 Patentblatt 2018/34

(51) Int Cl.: **C22B 9/05** ^(2006.01) **B22D 1/00** ^(2006.01)
C22B 15/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18156596.1**

(22) Anmeldetag: 14.02.2018

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
 GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
 PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
 Benannte Validierungsstaaten:
MA MD TN

(72) Erfinder:

- **Schwedler, Olaf**
39130 Magdeburg (DE)
- **Harings, Roland**
8704 Herrliberg (CH)
- **Busch, Hendrik**
06333 Wiederstedt (DE)

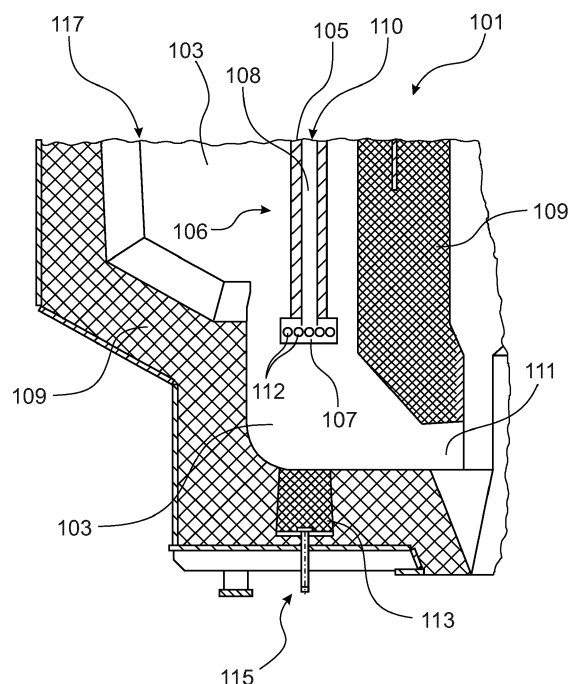
(30) Priorität: 15.02.2017 DE 102017103013

(71) Anmelder: **MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH**
06333 Hettstedt (DE)

(74) Vertreter: **Weidner Stern Jeschke
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Universitätsallee 17
28359 Bremen (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON WASSERSTOFFARMEN KUPFER UND KUPFERSCHMELZE SOWIE KUPFERELEMENT UND SCHMELEZOGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von wasserstoffarmem Kupfer in einem Schmelzofen mit einem in einer Kupferschmelze eingebrachten rotierenden Impeller, wobei durch den rotierenden Impeller hindurch ein Spülgas in die Kupferschmelze eingebracht wird und beim Einbringen des Spülgases entstehende Spülgasbläschen durch den rotierenden Impeller in der Kupferschmelze verteilt werden, sodass eine Spülgasbehandlung der Kupferschmelze erfolgt und in der Kupferschmelze befindlicher Wasserstoff vermindert wird, wobei während des Einbringens des Spülgases eine Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Impellers weniger als 200U/min, weniger als 150U/min, weniger als 100U/min, weniger als 60U/min oder weniger als 30U/min beträgt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von wasserstoffarmem Kupfer in einem Schmelzeofen mit einem in einer Kupferschmelze eingebrachten rotierenden Impeller und eine Kupferschmelze sowie ein Kupferelement und ein Schmelzeofen.

[0002] Bei der Herstellung von Kupferteilen, wie beispielsweise Halbzeugen, verursacht ursprünglich in der Kupferschmelze befindlicher Wasserstoff Blasen an der Oberfläche der Kupferteile. Um entsprechende Qualitäten bereitzustellen, bei denen die Blasen vermindert sind oder entsprechend nicht auftreten, werden hergestellte Kupferelemente, wie beispielsweise Halbzeug, mit dem Auge nach derartigen Blasen untersucht und entsprechend aussortiert. Diese Verfahren sind sowohl zeitaufwendig als auch schlecht reproduzierbar.

[0003] Allgemeine Informationen zur Behandlung von Kupferschmelzen können Friedrich und Kräutlein; Melt Treatment of Copper and Aluminium - The Complex Step before Casting. in Metallurgija - Journal of Metallurgy 2006, 251 - 266, entnommen werden.

[0004] Es ist bekannt, in einer Schmelze durch Einfügen von Gasblasen den Wasserstoffgehalt der Schmelze zu verringern. Dabei stehen unterschiedliche Möglichkeiten des Einbringens von Gasblasen zur Verfügung. Zum einen mittels eines Impellers, durch den das Gas geführt und durch Rotieren in die Kupferschmelze eingebracht wird, zum anderen durch Spülsteine, welche im unteren Bereich eines Kupferschmelzeofens angeordnet sind oder unter Verwendung einer Spülgaslanze, welche in die Kupferschmelze eingeführt wird und über die Gasblasen der Kupferschmelze zugeführt werden können. Besonders vorteilhaft ist, wenn die Gasblasen möglichst klein sind und/oder in großer Anzahl vorliegen. Dadurch kann auf die Reaktionsfläche Einfluss genommen werden, da Wasserstoff aus dem Kupfer in die einzelnen Gasblasen hineindiffundiert.

[0005] Um die Qualität des hergestellten Kupfers in Bezug auf den Wasserstoffgehalt zu erhöhen, wird nach dem Stand der Technik die Menge des eingebrachten Gases und/oder die Behandlungsdauer variiert.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es den Stand der Technik zu verbessern.

[0007] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Herstellen von wasserstoffarmem Kupfer in einem Schmelzeofen mit einem in einer Kupferschmelze eingebrachten rotierenden Impeller, wobei durch den rotierenden Impeller hindurch ein Spülgas in die Kupferschmelze eingebracht wird und beim Einbringen des Spülgases entstehende Spülgasbläschen durch den rotierenden Impeller in der Kupferschmelze verteilt werden, sodass eine Spülgasbehandlung der Kupferschmelze erfolgt und in der Kupferschmelze befindlicher Wasserstoff vermindert wird, wobei während des Einbringens des Spülgases eine Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Impellers weniger als 200U/min, weniger als 150U/min, weniger als 100U/min, weniger als 60U/min

oder weniger als 30U/min beträgt.

[0008] Der Kern der Erfindung beruht insbesondere darauf, dass in die Kupferschmelze ein rotierender Impeller eingebracht wird, durch welchen entsprechende Spülgase in die Kupferschmelze eingebracht und durch den zum Impeller zugehörigen Propeller verteilt werden. Die in der Kupferschmelze befindlichen Bläschen aus dem Spülgas nehmen dann entsprechend den Wasserstoff auf und transportieren diesen durch Ausgasen aus der Kupferschmelze heraus.

[0009] Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass dieser Effekt bei Rotationsgeschwindigkeit unterhalb von 200U/min oder bei Werten darunter deutlich verbessert ist. Hervorragende Resultate werden insbesondere bei Rotationsgeschwindigkeiten von 60U/min bis 30U/min erzeugt.

[0010] Eine Erklärung dieses Effekts könnte sein, dass - im Gegensatz zu Rotationsgeschwindigkeiten des Standes der Technik von 300U/min oder mehr - eingebrachte Spülgasbläschen seltener miteinander kollidieren. Dies führt dazu, dass Spülgasbläschen sich seltener mit anderen Spülgasbläschen zu Spülgasblasen vereinen und dadurch die Reaktionsoberfläche vermindert wird.

Folgendes Begriffliche sei erläutert:

[0011] Ein "Schmelzeofen" ist eine Vorrichtung, in der Kupferausgangsmaterialien verflüssigt und/oder flüssiges Kupfer, insbesondere thermisch, behandelt wird, um auf die Kupferschmelze einwirken zu können. Unter dem Begriff "Kupfer" wird insbesondere ein Metall oder eine Metalllegierung verstanden, welche wenigstens einen Anteil von 50 Masse-% Cu aufweisen. Auch wird als Kupfer das Metall oder die Metalllegierung bezeichnet, welche einen Mindestanteil von 99 Masse-% oder noch höhere Reinheitsgehalte an Cu aufweist.

[0012] Unter "wasserstoffarm" wird verstanden, dass der Anteil an elementaren und/oder gasförmigem Wasserstoff (H_2) gegenüber unbehandeltem Kupfer oder unbehandelter Kupferschmelze "vermindert" ist und die Anzahl der Blasen oder entsprechend die Größe der Blasen an der Oberfläche von Kupferteilen gegenüber Kupferteilen aus unbehandeltem Kupfer verringert ist. Somit entspricht ein "Vermindern" des Wasserstoffs insbesondere der Verringerung der Konzentration an Wasserstoff in der Kupferschmelze oder entsprechender nachgelagerter Produkte.

[0013] Eine "Kupferschmelze" ist Kupfer oder eine Kupferlegierung mit viskosen Eigenschaften. Im Gegensatz zu festem Kupfer oder festen Kupferlegierungen weist das Kupfer oder entsprechend die Kupferlegierung in der Kupferschmelze eine gewisse Viskosität auf, sodass beispielsweise ein Rühren mittels eines Rührwerks (Impellers) möglich ist.

[0014] Als "Spülgas" können unterschiedliche Gase eingesetzt werden. So kann beispielsweise Stickstoff (N_2) oder CO oder Mischungen daraus verwendet wer-

den. Auch Edelgase und andere inerte Gase oder Gas-mischungen können eingesetzt werden. Besonders vor-teilhaft ist es, wenn das Spülgas im Wesentlichen ölfrei und/oder trocken ist. Das "Spülgas" sollte keine Verun-reinigungen wie Wasserstoff, Feuchte (Wasser) u./o. Öl enthalten, da es sonst selbst zur Wasserstoffquelle für das Kupfer werden könnte.

[0015] Der "Impeller" ragt zumeist teilweise in die Kup-ferschmelze hinein und prägt mittels Rotation der Kup-ferschmelze eine Rotation auf, wodurch ein Durchmi-schen der Kupferschmelze erfolgt. Dabei werden sowohl die Kupferschmelze als auch die Spülgasbläschen in der Kupferschmelze verteilt. Somit hat der in der Kupfer-schmelze befindliche Wasserstoff ausreichend Möglich-keit, in die Spülgasbläschen hinein zu diffundieren. Der Impeller wird dabei durch eine hohle Welle, durch welche das Spülgas transportiert wird, und einen Rührer gebil-det. Dabei kann der Rührer als Propellerrührer, Schräg-blattrührer, Scheibenrührer, Taumelscheibenrührer, Hollow-Blade-Rührer, Impellerrührer, Kreuzbalkenrüh-er, Ankerrührer, Blattrührer, Gitterrührer, Wendelrührer oder Zahnscheibenrührer ausgestaltet sein, wobei je-weils insbesondere das Spülgas über den Rührer der Kupferschmelze zugeführt wird.

[0016] Der Welle wird insbesondere mittels eines Mo-tors eine "Rotationsgeschwindigkeit" aufgeprägt, sodass der Rührer und somit der Impeller mit dieser Rotations-geschwindigkeit rotieren. Rotationsgeschwindigkeit wird auch Umdrehungsgeschwindigkeit oder Drehgeschwin-digkeit genannt. Allgemein gibt diese Größe an, wie oft in einem bestimmten Zeitintervall der Körper (hier der Impeller/die Welle) eine vollständige Rotation durchführt.

[0017] In einer Ausführungsform erfolgt das Herstellen des wasserstoffarmen Kupfers in einem kontinuierlichen Verfahren, insbesondere in einem Durchlaufverfahren.

[0018] Somit ist es auch möglich beim kontinuierlichen Herstellungsverfahren im Durchlaufverfahren Kupfer-schmelzen mit verringertem Wasserstoffgehalt herzu-stellen. Produkte, welche auf dieser Schmelze basieren weisen kaum noch Bläschen auf und es können entspre-chende Qualitäten hergestellt werden.

[0019] Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Spülgas im Wesentlichen ölfrei und trocken ist, wobei als Spülgas Ar, N₂ oder CO eingesetzt wird.

[0020] Um eine entsprechende Viskosität zu errei-chen, weist die Kupferschmelze eine Temperatur ober-halb von 1100°C auf.

[0021] In einer weiteren Ausgestaltung besteht der Ro-tor im Wesentlichen aus Keramik, Graphit oder einer Ke-ramik-Graphit-Mischung.

[0022] Um die Spülgaskonzentration und insbesonde-re die Anzahl der Spülgasbläschen zu erhöhen, kann zu-sätzlich Spülgas in die Kupferschmelze eingebracht wer-den.

[0023] Dies kann durch einen "schmelzeseitigen Be-gasungszugang" erfolgen. Dies kann beispielsweise durch sogenannte Spülsteine erfolgen, welche häufig bo-denseitig am Behälter des Schmelzeofens angeordnet

sind, oder auch durch Spülgaslanzen, welche von oben in die Kupferschmelze eingeführt werden und deren Spülgasauslass bodennah angeordnet wird.

[0024] In einem weiteren Aspekt wird die Aufgabe ge-löst, durch eine Kupferschmelze, welche einen Wasser-stoffanteil kleiner 1ppm, kleiner 0,8ppm, kleiner 0,5ppm, kleiner 0,2ppm oder kleiner 0,1ppm aufweist.

[0025] Somit kann eine Kupferschmelze bereitgestellt werden, welche Wasserstoffkonzentrationen aufweist, welche mit Verfahren des Standes der Technik bisher nicht erreichbar waren.

[0026] In einem weiteren Aspekt wird die Aufgabe ge-löst durch ein Kupferelement, insbesondere Kupferprofil, welches aus einer zuvor beschriebenen Kupferschmelze hergestellt ist und welches einen Wasserstoffanteil klei-ner 1ppm, kleiner 0,8ppm, kleiner 0,5ppm, kleiner 0,2ppm oder kleiner 0,1ppm aufweist.

[0027] Zudem wird die Aufgabe gelöst durch einen Schmelzeofen mit einem Impeller, wobei der Schmelze-ofen derart eingerichtet ist, dass ein zuvor beschriebenes Verfahren durchgeführt wird.

[0028] Im Weiteren wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Dabei zeigt die

Figur 1 eine stark schematische Schnittdarstellung eines Schmelzeofens für Kupfer.

[0029] Ein Schmelzeofen 101 für Kupfer weist eine Ofenwand 109, ein durch die Ofenwand 109 gebildeten Schmelzeraum 103, einen aus einer Keramik-Graphit-Mischung bestehende Hohlwelle 105 mit zugehörigen Impellerrührer 107 auf, welche gemeinsam einen Impel-ler 106 bilden. Bodenseitig und somit schmelzeseitig ist in der Ofenwand 109 ein Spülstein 113 mit einem zuge-hörigen Gaszugang 115 angeordnet.

[0030] Die Hohlwelle 105 weist einen Hohlraum 108 auf. Der Hohlraum 108 führt bis zum Impellerrührer 107, welcher Öffnungen 112 aufweist. Über einen Spülgaseingang 110 kann somit Spülgas in eine Kupferschmel-ze im Schmelzeraum 103 eingebracht werden.

[0031] Vorliegender Schmelzeofen 101 ist für ein kon-tinuierliches Herstellungsverfahren von Kupfer geeignet. Dabei wird über den Einlass 117 Kupferrohmaterial in den Schmelzeofen 101 eingebracht und kontinuierlich über den Schmelzeauslass 111 abgeführt.

[0032] Vorliegend sei eine Kupferschmelze (nicht dar-gestellt) in dem Schmelzeraum 103 eingebracht. Ein Teil der Hohlwelle 106 sowie der Impellerrührer 107 sind in der Kupferschmelze eingetaucht.

[0033] Die Hohlwelle 105 wird von einem Motor (nicht dargestellt) angetrieben und rotiert mit einer Geschwin-digkeit von 30U/min. Dabei durchmischt der Impellerrüh-er 107 die Kupferschmelze. Währenddessen wird über den Spülgaseingang 110, den Hohlraum 108 und den Öffnungen 112 des Impellerrührers 107 sowie über den innenliegenden Spülstein 113 ölfreier und trockener Stickstoff (N₂) eingebracht. In einer Alternativen erfolgt das Einbringen ausschließlich über den Impeller 106.

[0034] Dadurch werden in der Kupferschmelze Stickstoffbläschen gebildet, in welche der Wasserstoff (H₂) diffundiert. Die Stickstoffbläschen steigen nach oben und verlassen mit dem innenliegenden (hineindiffundierten) Wasserstoff die Kupferschmelze.

[0035] Alternativ oder ergänzend wird über den Gaszugang 115 des Spülsteins 113 und/oder dem Impeller 106 Sauerstoff (O₂) in die Kupferschmelze eingebracht. Auch hier entstehen Sauerstoffbläschen, in welche der in der Kupferschmelze befindliche Wasserstoff hineindiffundiert und ggf. gebunden wird.

[0036] Die so um den Wasserstoff verringerte Kupferschmelze wird dann kontinuierlich über den Schmelzeauslass 111 der weiteren Verarbeitung zu Kupferelementen, wie beispielsweise Kupferprofile, zugeführt.

Bezugszeichenliste

[0037]

101	Schmelzeofen
103	Schmelzraum
105	Hohlwelle
106	Impeller
107	Impellerrührer
109	Ofenwand
110	Spülgaseingang
111	Schmelzeauslass
112	Öffnungen
113	Spülstein
115	Gaszugang
117	Einlass

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von wasserstoffarmem Kupfer in einem Schmelzeofen (101) mit einem in einer Kupferschmelze eingebrachten rotierenden Impeller (106), wobei durch den rotierenden Impeller hindurch ein Spülgas in die Kupferschmelze eingebracht wird und beim Einbringen des Spülgases entstehende Spülgasbläschen durch den rotierenden Impeller in der Kupferschmelze verteilt werden, so dass eine Spülgasbehandlung der Kupferschmelze erfolgt und in der Kupferschmelze befindlicher Wasserstoff vermindert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Einbringens des Spülgases eine Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Impellers weniger als 200U/min, weniger als 150U/min, weniger als 100U/min, weniger als 60U/min oder weniger als 30U/min beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Herstellen des wasserstoffarmen Kupfers in einem kontinuierlichen Verfahren, insbesondere Durchlaufverfahren, erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spülgas Ölfrei, Wasser-frei, Wasserstoff-frei und/oder trocken ist.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spülgas, Ar, N₂, oder CO ist.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kupferschmelze eine Temperatur oberhalb von 1100°C aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rotor im Wesentlichen aus Keramik, Graphit oder einer Keramik-Graphit-Mischung besteht.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich ein Spülgas in die Kupferschmelze eingebracht wird.
8. Kupferschmelze, welche einen Wasserstoffanteil kleiner 1ppm, kleiner 0,8ppm, kleiner 0,5ppm, kleiner 0,2ppm oder kleiner 0,1ppm aufweist.
9. Kupferelement, insbesondere Kupferprofil, welches aus einer Kupferschmelze nach Anspruch 8 hergestellt ist und welches einen Wasserstoffanteil kleiner 1ppm, kleiner 0,8ppm, kleiner 0,5ppm, kleiner 0,2ppm oder kleiner 0,1ppm aufweist.
10. Schmelzeofen mit einem Impeller, wobei der Schmelzeofen derart eingerichtet ist, dass ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 durchführbar ist.

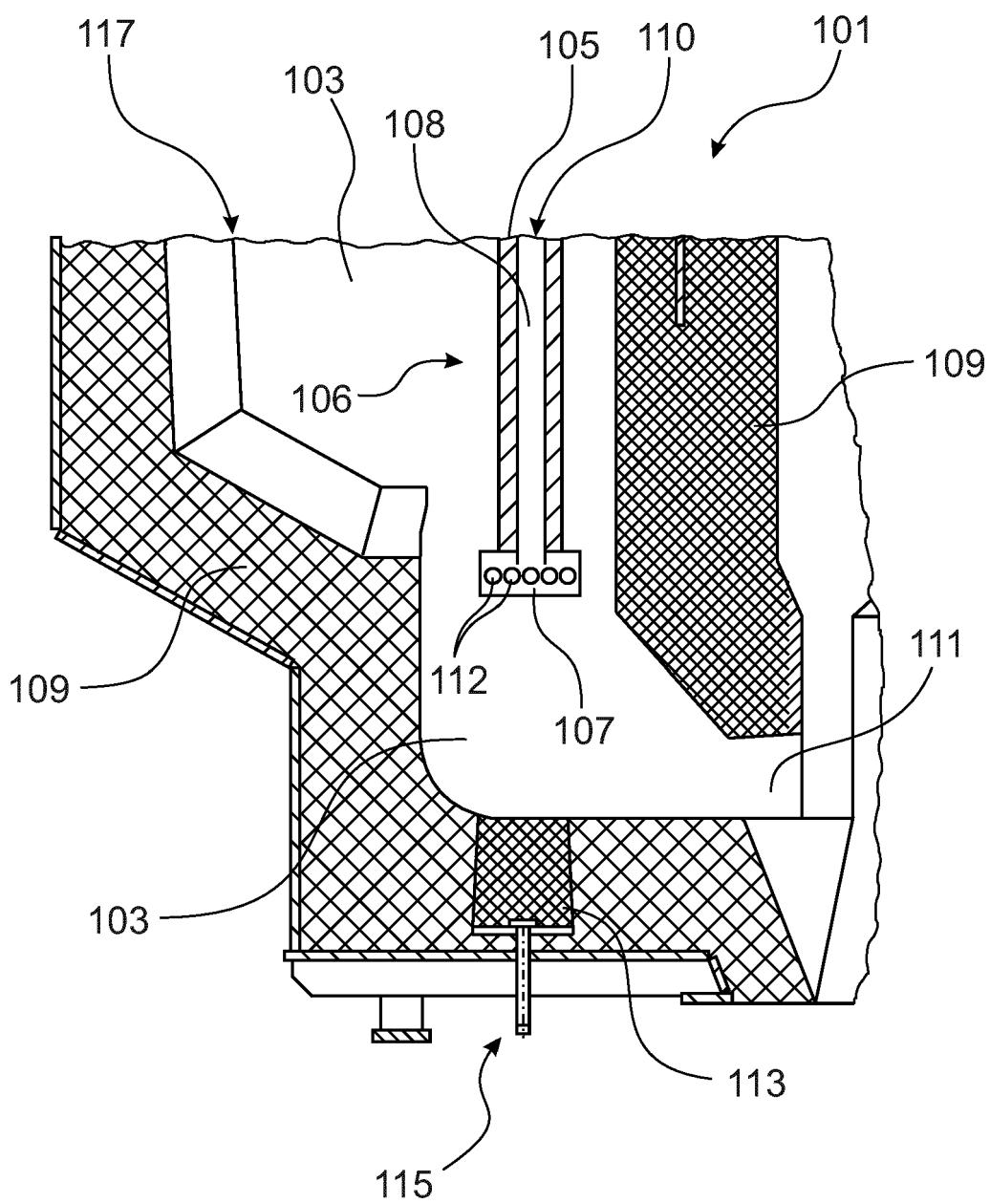


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 15 6596

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP H11 92837 A (KOBE STEEL LTD; SHINKO METAL PRODUCTS KK) 6. April 1999 (1999-04-06)	8-10	INV. C22B9/05 B22D1/00 C22B15/00
Y	* Zusammenfassung * * Abbildungen 1-3 * * Ansprüche 1-11 *	1-7	
X	JP H04 99236 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 31. März 1992 (1992-03-31) * Zusammenfassung *	8,9	
X	US 6 689 310 B1 (COOPER PAUL V [US]) 10. Februar 2004 (2004-02-10) * Zusammenfassung * * Abbildung 1 * * Ansprüche 1-39 * * Spalte 4, Zeile 49 - Spalte 4, Zeile 65 *	10 1-7	
X	US 5 160 693 A (ECKERT CHARLES E [US] ET AL) 3. November 1992 (1992-11-03) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-32; Abbildungen 1,11,12 *	10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	YAN LIU ET AL: "Intensification of Bubble Disintegration and Dispersion by Mechanical Stirring in Gas Injection Refining", ISIJ INTERNATIONAL, Bd. 49, Nr. 1, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seiten 17-23, XP055489084, JP ISSN: 0915-1559, DOI: 10.2355/isijinternational.49.17 * Absatz [3.2.1] *	1-7	C22B B22D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29. Juni 2018	Prüfer Mertins, Frédéric
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 15 6596

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-06-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	JP H1192837	A	06-04-1999	KEINE	

15	JP H0499236	A	31-03-1992	KEINE	

	US 6689310	B1	10-02-2004	KEINE	

20	US 5160693	A	03-11-1992	CA 2079118 A1	27-03-1993
				GB 2261033 A	05-05-1993
				US 5160693 A	03-11-1992
				US 5314525 A	24-05-1994

25					
30					
35					
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **FRIEDRICH ; KRÄUTLEIN.** Melt Treatment of Copper and Aluminium - The Complex Step before Casting. *Metallurgija - Journal of Metallurgy*, 2006, 251-266 **[0003]**