



(11) **EP 3 850 116 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.08.2022 Patentblatt 2022/31

(21) Anmeldenummer: **19773350.4**

(22) Anmeldetag: **13.09.2019**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C22C 9/00; C22F 1/08

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2019/100816

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2020/052714 (19.03.2020 Gazette 2020/12)

(54) **VERWENDUNG EINER KUPFERLEGIERUNG**

USE OF A COPPER ALLOY

UTILISATION D'UN ALLIAGE DE CUIVRE

(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

(30) Priorität: **14.09.2018 DE 102018122574**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.07.2021 Patentblatt 2021/29

(73) Patentinhaber: **KME Special Products & Solutions GmbH**
49074 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:
• **BÖHLKE, Peter**
49492 Westerkappeln (DE)

• **WOBKER, Hans-Günter**
49565 Bramsche (DE)
• **SCHULZE, Hark**
49205 Hasbergen (DE)

(74) Vertreter: **Griepenstroh, Jörg**
Bockermann Ksoll
Griepenstroh Osterhoff
Patentanwälte
Bergstrasse 159
44791 Bochum (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 170 074 WO-A2-2004/074526

EP 3 850 116 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Verwendung einer Kupferlegierung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

[0002] Kupfer ist ein Werkstoff mit sehr hoher Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit, mittlerer Festigkeit und guter Umformbarkeit. Durch den Zusatz von Legierungselementen werden die Eigenschaften von Kupferlegierungen anwendungsspezifisch eingestellt.

[0003] Zur Herstellung von Gießformen für den Strangguss werden heute in der Regel je nach spezifischem Einsatzfall Kupferlegierungen aus hochfestem Kupfer-Chrom-Zirkon oder duktilem Kupfer-Silber eingesetzt. Die Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe werden stetig höher, da die Leistungen der Gießanlagen immer weiter erhöht werden. Dies gilt insbesondere für Hochleistungsgießanlagen mit sehr hohen Gießgeschwindigkeiten, wie z. B. Dünnbrammengießanlagen.

[0004] Kupferlegierungen und deren Verwendung für Gießformen sind in der WO 2004/074526 A2 oder der US 2015/0376755 A1 offenbart. Die dort offenbarten Kupferlegierungen weisen Chromanteile bis zu 0,40 Gew.-% bzw. 0,6 Gew.-% auf.

[0005] Trotz ausgefeilter konstruktiver Auslegung der Gießformen erzeugen die im Einsatz herrschenden extrem hohen Wärmebelastungen und starken Temperaturwechsel eine sehr hohe Belastung der Kokillenwerkstoffe. Eine häufige Ausfallursache bei höherfesten Werkstoffen wie CuCrZr ist eine beginnende Rissbildung aufgrund der vorliegenden Kombination aus thermischen und mechanischen Ermüdungen. Dies geschieht in der Regel im Badspiegel-Bereich, in welchem die höchsten thermischen Belastungen vorliegen. Bei weicheren, duktileren Werkstoffen wie Kupfer-Silber tritt dagegen in der Regel keine Rissbildung auf, sondern eine unerwünschte bleibende plastische Verformung der Gießform, das sogenannte Bulging. Diese wird durch hohe mechanische Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen innerhalb der Gießform hervorgerufen. Bleibende Verformungen treten dann auf, wenn die Materialfestigkeit, d.h. die Streckgrenze, durch diese Spannungen überschritten wird.

[0006] Aufgrund der vorgeschilderten Effekte können häufig die Standzeitvorgaben nicht eingehalten oder die Leistung der Gießanlage nicht weiter gesteigert werden. Ähnlich nachteilige Effekte können sich bei der Verwendung von Kupferlegierungen für thermisch und mechanisch hoch belastete, stromführende Komponenten der Schweißtechnik ergeben, wie z.B. für Schweißelektroden, Schweißkappen, Schweißrollen, Elektrodenhalter oder Schweißdüsen.

[0007] Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, eine Kupferlegierung aufzuzeigen, die bei der Verwendung für eine Gießform oder ein Gießformbauteil eine hohe Leistungsfähigkeit und verbesserte Standzeit erreicht.

[0008] Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einer Kupferlegierung gemäß Patentanspruch 1.

[0009] Erfindungsgemäß besteht die Kupferlegierung in Gewichtsprozenten (Masseanteile der Schmelzanalyse in %) aus 0,020 - 0,50 Silber (Ag), 0,050 - 0,50 Zirkon (Zr), maximal 0,060 Phosphor (P), maximal 0,005 Chrom (Cr) mit dem Rest Kupfer (Cu) und sonstigen Legierungselementen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, wobei der Anteil sonstiger Legierungselemente kleiner gleich ($\leq$) 0,50 ist.

[0010] Bei dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Kupferwerkstoff handelt es sich um eine Kupferlegierung mit hoher Wärmeleitfähigkeit, ausreichend hoher Festigkeit und verzögerter Rissinitiierung und -wachstum. Die elektrische Leitfähigkeit liegt zwischen 50 und 54 MS/m.

[0011] Eine besonders vorteilhafte Ausführung der Kupferlegierung besteht in Gewichtsprozenten (Masseanteile der Schmelzanalyse in %) aus 0,080 - 0,120 Silber (Ag), 0,070 - 0,200 Zirkon (Zr), 0,0015 - 0,025 Phosphor (P), maximal 0,005 Chrom (Cr) mit dem Rest Kupfer (Cu) und sonstigen Legierungselementen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, wobei der Anteil sonstiger Legierungselemente kleiner gleich 0,10 ist.

[0012] Ein Aspekt der Erfindung sieht vor, dass der Chromgehalt kleiner gleich ($\leq$) 0,005 Gew.-% ist. Der Chromgehalt in der erfindungsgemäßen Kupferlegierung wird kleiner als 0,005 Gew.-% gehalten, da Chrom in dem Kupferlegierungssystem als Sekundärphasen ausgeschieden wird, die sprödebrüchig sind und die Wechsel-/ Festigkeit der Kupferlegierung negativ beeinflussen können. Überraschenderweise zeigt der erfindungsgemäß vorgesehene niedriglegierte Kupfer-Zirkon-Silber (CuZrAg)-Werkstoff sehr vorteilhafte Eigenschaften für Gießformen bzw. Bauteile von Gießformen, insbesondere Kokillenplatten. Der Silberanteil erhöht die Zeitstandfestigkeit der Gießformen bzw. Gießformbauteile aus der Kupferlegierung. Der Zirkonanteil verbindet im System eine hohe Leitfähigkeit mit Festigkeitswerten, die für Kupferwerkstoffe mit niedrigem Legierungsgehalt unüblich sind. Die Festigungssteigerung wird durch eine Kombination der Mechanismen von Mischkristallverfestigung (durch Ag), eine Kaltumformung von 10 bis 50 % und insbesondere in einem Bereich von 10 bis 40 % und Ausscheidungshärtung (durch Zr in Form von CuZr- und/oder ZrP-Ausscheidungen) erreicht. Hierbei ist insbesondere das Zirkon sehr effektiv. Zwar bewirkt die Zuliegung von Zirkon im erfindungsgemäßen Maße eine geringe Verminderung der Duktilität sowie der thermischen und auch elektrischen Leitfähigkeit, jedoch wird dadurch eine zweckentsprechende Steigerung der Festigkeit, der thermischen Stabilität und der tribologischen Beständigkeit erreicht.

[0013] Weiterhin weist der erfindungsgemäße Kupferwerkstoff eine hohe Entfestigungstemperatur von 530 °C, gemessen nach DIN ISO 5182, auf.

[0014] Eine vorteilhafte Kupferlegierung weist einen Zirkonanteil (Zr) von 0,130 Gew.-%, einen Silberanteil (Ag) von 0,1 Gew.-% sowie einen Phosphoranteil (P) von

0,0045 Gew.-% auf. Bei einer solchen Kupferlegierung wurde eine Härte von 97 HBW 2,5/62,5 und eine elektrische Leitfähigkeit von 53,7 MS/m gemessen.

[0015] Der niedrig legierte Kupferwerkstoff mit Gehalten an Silber und Zirkon bis 0,50 Gew.-% zeigt in besonderer Weise Eigenschaften, die für eine Verwendung in Gießformen oder Gießformbauteilen geeignet sind. Hierzu zählen eine verbesserte Festigkeit und eine hohe thermische Erweichungsbeständigkeit bei annähernd gleichbleibender Wärmeleitfähigkeit. Auch zeigt der Kupferwerkstoff eine verbesserte Ermüdungsbeständigkeit gegenüber Kupfer-Chrom-Zirkon-Legierungen (CuCrZr).

[0016] Der Werkstoff einer Gießform oder eines Gießformbauteils wird im Einsatz auf der Gießseite thermisch sehr hoch belastet. Die entstehenden Spannungen führen bei weichen Werkstoffen wie CuAg häufig zu einem plastischen Fließen des Werkstoffs in diesem Bereich (Bulging). Aufgrund der höheren Festigkeit der erfindungsgemäßen Kupferlegierung im Vergleich zu CuAg findet diese Verformung nicht bzw. in deutlich geringerem Maße statt wie es bei CuAg der Fall ist. Die gegenüber einer CuCrZr-Legierung verbesserte thermische Leitfähigkeit bewirkt auch ein reduziertes Temperaturniveau auf der Gießseite, was wiederum die dort vorliegenden Spannungen reduziert. Eine Rissinitiierung durch Spannungsspitzen wie beim CuCrZr findet erst verzögert statt.

[0017] Die Festigkeit und die Erweichungsbeständigkeit können gezielt eingestellt werden durch die Legierungszusammensetzung, eine Kaltumformung und entsprechende Aushärtetparameter. Dadurch wird die Herstellung von Gießformen oder Gießformbauteilen, beispielsweise Kokillenplatten möglich, die zum einen auf der Heißeite, in der sie in Kontakt mit der Metallschmelze gelangen, im Einsatz ein gewisses Maß an Rekristallisation zulassen und dadurch günstige Ermüdungseigenschaften erreichen und zum anderen auf der Kaltseite, wo sie in Kontakt mit Kühlmedium gelangen, aufgrund der gesteigerten Festigkeit keine plastische Verformung zeigen.

[0018] Im Rahmen der Erfindung wird eine Kupferlegierung im mittleren Härtebereich als vorteilhaft angesehen, weil hier eine verzögerte Rissinitiierung und ein verzögertes Risswachstum zu erwarten ist. Härtewerte im Bereich von 110 HBW werden erreicht. Diese Werte liegen damit zwischen den typischen Werten von Kupferlegierungen für Gießformen bzw. für Gießformbauteile. Die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Kupferlegierung liegt mit bis zu 95 % IACS über CuCrZr und annähernd im Bereich der CuAg-Werkstoffe. Allerdings liegt die Erweichungsbeständigkeit dagegen mit > 500°C erstaunlicherweise im Bereich der CuCrZr-Werkstoffe. Eine solche Kombination ist sehr positiv für die Verwendung der erfindungsgemäßen Kupferlegierung als Werkstoff für Gießformen bzw. Gießformbauteile, insbesondere für Kokillen.

[0019] Die Kupferlegierung kann nach dem Gießen warmumgeformt und/oder kaltumgeformt werden. Zur

Einstellung einer kleinen Korngröße ist ein Abschrecken aus der Umformwärme zu empfehlen. Eine separate Lösungsglühung führt zu einem größeren Gefüge, ggf. zu einer sekundären Rekristallisation. Zur Einstellung einer mittleren Festigkeit ist eine Kaltumformung vor und ggf. nach dem Aushärten durchzuführen. Das Aushärten erfolgt bei 350 bis 500 °C.

[0020] Eine Einstellung der Leitfähigkeit des Kupferwerkstoffs erfolgt durch eine Wärmebehandlung, wobei hier Leitfähigkeiten von bis zu 370 W/m·K bzw. 50 bis 54 MS/m eingestellt werden.

[0021] Die im Rahmen der Erfindung vorgeschlagene Kupferlegierung ist besonders gut geeignet als Werkstoff für die Herstellung von Gießformen oder Gießformbauteilen. Ein Gießformbauteil ist beispielsweise eine Kokillenplatte. Erfindungsgemäße Gießformen können für das Stranggießen von Blöcken, Knüppeln, Brammen, insbesondere von Dünnbrammen, verwendet werden. Weiterhin können aus diesem Werkstoff auch andere Gießformen bzw. Gießformbauteile wie Gießräder, -walzen und -rollen oder auch Schmelztiegel hergestellt werden.

[0022] Eine Verwendung für Bauteile der Schweißtechnik wie Schweißelektroden, -kappen, -rollen oder -düsen ist aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften des Werkstoffs ebenfalls denkbar.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kupferlegierung, welche in Gewichtsprozenten (Masseanteile der Schmelzanalyse in %) besteht aus:

Silber (Ag)	0,020 - 0,50
Zirkon (Zr)	0,050 - 0,50
Phosphor (P)	maximal 0,060
Chrom (Cr)	maximal 0,005

Rest Kupfer (Cu) und sonstige Legierungselemente einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen, wobei der Anteil sonstiger Legierungselemente kleiner gleich ($\leq$) 0,50 ist, als Werkstoff für Gießformen oder für Gießformbauteile ausgewählt aus folgender Gruppe umfassend: Kokillenplatten, Kokillenrohre, Gießräder, Gießwalzen, Gießrollen, Schmelztiegel.

2. Verwendung nach Anspruch 1 mit einer Kupferlegierung, bestehend aus:

Silber (Ag)	0,080 - 0,120
Zirkon (Zr)	0,070 - 0,200
Phosphor (P)	0,0015 - 0,025
Chrom (Cr)	maximal 0,005

Rest Kupfer (Cu) und sonstige Legierungselemente

einschließlich unvermeidbaren Verunreinigungen, wobei der Anteil sonstiger Legierungselemente kleiner gleich ($\leq$) 0,10 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kupferlegierung eine elektrische Leitfähigkeit zwischen 50 und 54 MS/m aufweist.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gießform oder das Gießformbauteil auf einer dem Gusswerkstoff zugewandten Heißeite während des Gießbetriebs unter dem thermischen Einfluss einer Metallschmelze im Bereich der Heißeite erweicht und/oder rekristallisiert, wobei die Gießform oder das Gießformbauteil eine gekühlte Kaltseite besitzt, auf welcher die Kupferlegierung im Gießbetrieb nicht erweicht oder rekristallisiert und eine höhere Festigkeit aufweist als auf der der Metallschmelze zugewandten Seite.
5. Verwendung einer Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kupferlegierung nach dem Gießen bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C warmumgeformt, anschließend mit 50 - 2000 K/min aus der Umformwärme abgeschreckt, anschließend um 10 - 50 % kaltumgeformt und abschließend bei Temperaturen zwischen 350 - 500 °C ausgehärtet wird, oder bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C lösungsgeglüht, um 10 - 50 % kaltumgeformt und abschließend bei Temperaturen von 350 - 500 °C ausgehärtet wird.
6. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Werkstoff nach dem Aushärten noch einmal kaltumgeformt wird.

Claims

1. Use of a copper alloy which in wt. % (mass fractions of the melt analysis in %) consists of:

silver (Ag)	0.020-0.50
zirconium (Zr)	0.050-0.50
phosphorus (P)	maximum 0.060
chromium (Cr)	maximum 0.005

The remainder is copper (Cu) and other alloy elements including unavoidable impurities, wherein the proportion of other alloy elements is equal to or less than ($\leq$) 0.50, as a material for casting moulds or casting mould components selected from the following group comprising: mould plates, mould tubes, casting wheels, casting rollers, casting rolls, cruci-

bles.

2. Use according to claim 1 with a copper alloy, consisting of:

silver (Ag)	0.080-0.120
zirconium (Zr)	0.070 - 0.200
phosphorus (P)	0.0015-0.025
chromium (Cr)	maximum 0.005

The remainder is copper (Cu) and other alloy elements including unavoidable impurities, wherein the proportion of other alloy elements is equal or less than ($\leq$) 0.10.

3. Use according to claim 1 or 2, **characterised in that** the copper alloy has an electrical conductivity between 50 and 54 MS/m.
4. Use according to any of claims 1 to 3, **characterised in that** the casting mould or the casting mould component softens and/or re-crystallises on a hot side, facing the casting material, during the casting operation under the thermal influence of a metal melt in the region of the hot side, wherein the casting mould or the casting mould component has a cooled cold side on which the copper alloy does not soften or recrystallise during the casting operation and has a higher strength than on the side facing the metal melt.
5. Use of a copper alloy according to any of claims 1 to 4, **characterised in that** after the casting the copper alloy is hot formed at temperatures between 600 and 1000°C, subsequently quenched from the forming heat at 50-2000 K/min, subsequently cold formed by 10-50% and subsequently cured at temperatures between 350-500°C, or solution annealed at temperatures between 600 and 1000°C, cold formed by 10-50% and subsequently cured at temperatures of 350-500°C.

6. Use according to claim 5, **characterised in that** the material is cold formed once more after the curing period

Revendications

1. Utilisation d'un alliage de cuivre, qui est constitué en % en poids (proportions pondérales de l'analyse à l'état fondu en %) :

d'argent (Ag)	0,020-0,50
de zirconium (Zr)	0,050-0,50
de phosphore (P)	au maximum 0,060

(suite)

de chrome (Cr) au maximum 0,005

le reste étant du cuivre (Cu) et d'autres éléments d'alliage, notamment des impuretés inévitables, dans laquelle la proportion des autres éléments d'alliage est inférieure ou égale à ($\leq$) 0,50, en tant que matériau pour des moules de coulée ou des composants de moule de coulée, choisis dans le groupe suivant comprenant : des plaques de lingotière, des tubes de lingotière, des roues de coulée, des cylindres de coulée, des rouleaux de coulée, des creusets.

5

10

15

2. Utilisation d'un alliage de cuivre selon la revendication 1, étant constitué :

d'argent (Ag) 0,080-0,120
de zirconium (Zr) 0,070 - 0,200
de phosphore (P) 0,0015-0,025
de chrome (Cr) au maximum 0,005

20

le reste étant du cuivre (Cu) et d'autres éléments d'alliage, notamment des impuretés inévitables, dans laquelle la proportion des autres éléments d'alliage est inférieure ou égale à ($\leq$) 0,10.

25

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** l'alliage de cuivre présente une conductivité électrique comprise entre 50 et 54 MS/m.

30

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le moule de coulée ou le composant de moule de coulée se ramollit et/ou recristallise sur un côté chaud faisant face au matériau coulé pendant l'opération de coulée sous l'influence thermique d'un métal en fusion dans la zone du côté chaud, dans laquelle le moule de coulée ou le composant de moule de coulée possède un côté froid refroidi, sur lequel l'alliage de cuivre ne se ramollit pas ou ne recristallise pas pendant l'opération de coulée et présente une résistance plus élevée que sur le côté faisant face au métal en fusion.

35

40

45

5. Utilisation d'un alliage de cuivre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'alliage de cuivre est déformé à chaud après la coulée à des températures comprises entre 600 et 1 000°C avant que la chaleur de déformation ne fasse l'objet d'une trempe de 50 à 2 000 K/min, puis déformé à froid de 10 à 50 % et finalement durci à des températures comprises entre 350 et 500°C, ou est recuit en solution à des températures comprises entre 600 et 1 000°C, déformé à froid de 10 à 50 % et finalement durci à des températures comprises entre 350 et 500°C.

50

55

6. Utilisation selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le matériau est à nouveau déformé à froid après le durcissement.

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 Patentdokumente

- WO 2004074526 A2 [0004]
- US 20150376755 A1 [0004]