



(12) PATENT

(19) NO

(11) 337790

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C22C 9/06 (2006.01)
B22D 11/059 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20025564	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2002.11.20	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2002.11.20	(30)	Prioritet	2001.11.21, DE, 10156925
(41)	Alm.tilgj	2003.05.22			
(45)	Meddelt	2016.06.20			
(73)	Innehaver	KME Germany GmbH & Co KG, Klosterstrasse 29, DE-49074 OSNABRÜCK, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Dirk Rode, Lion-Feuchtwanger-Strasse 5, D-49088 Osnabrück, Tyskland Fred Riechert, Am Wall 17, D-49565 Bramsche, Tyskland Thomas Helmenkamp, Gresetcher Weg 45, D-49084 Osnabrück, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Støpeform produsert fra en utherdbar kobberlegering			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0548636 A1 JP H09108776 A US 4179314 A US 4599120 A			
(57)	Sammendrag				

Oppfinnelsen angår en utherdbar kobberlegering av - alltid uttrykt i vekt% - 0,4 % til maksimalt 2 % kobolt hvilket delvis kan erstattes med nikkel, 0,1 % til 0,5 % beryllium, etter valg 0,03 % til 0,5 % zirkonium, 0,005 % til 0,1% magnesium og eventuelt maksimalt 0,15 % av minst ett element fra gruppen omfattende niob, mangan, tantal, vanadium, titan, krom, cerium og hafnium, rest kobber innbefattende fremstillingsbetingede forurensninger og vanlig bearbeidingsstilsetninger. Kobber legeringen tjener som materiale for fremstilling av støpeformer, spesielt for mantlene til støpevalser som bestanddeler i et to-valsestøpeanlegg.

Oppfinnelsen angår en støpeform produsert fra en utherdbar kobberlegering.

Det verdensomspennende mål, spesielt for stålindustrien, å støpe halvfabrikata mest mulig sluttdimensjonsnært for å spare varm- og/eller kaldformningstrinn har siden ca. 1980 ført til en rekke utviklinger, for eksempel innen stangstøpeprosesser med én og to valser.

Ved disse støpeprosesser oppstår på de vannavkjølte valser eller ruller ved støping av stållegeringer, nikkel, kobber så vel som legeringer som bare vanskelig lar seg varmvalse, meget høye overflatetemperaturer i innstøpingsområdet for smelten. Disse ligger f.eks. ved sluttdimensjonsnær støping av en stållegering ved 350 °C til 450 °C, hvorved støpevalsemantelen oppviser et CuCrZr-materiale med en elektrisk konduktivitet av 48 Sm/mm² eller en varmlledningsevne av ca. 320 W/mK. Materialer på CuCrZr-basis er hittil blitt anvendt spesielt for termisk sterkt utsatte stangstøpekokiller og støpehjul. Overflatetemperaturen faller syklisk for hver omdreining kort før innstøpingsområdet til ca. 150 °C til 200 °C på grunn av avkjølingen av støpevalsene. På den avkjølte bakside av støpevalsene forblir den derimot vidtgående konstant ved ca. 30 °C til 40 °C under omløpet. Temperaturgradienten mellom overflate og bakside i kombinasjon med den sykliske endring av støpevalsenes overflatetemperatur bevirker termiske spenninger i mantelmaterialets overflateområde.

Ifølge undersøkelser av utmattingsforholdet på det hittil anvendte CuCrZr-materiale ved forskjellige temperaturer med en dilatasjonsamplitude på ± 0,3 % og en frekvens av 0,5 Hertz - idet disse parametre tilsvarer ca. en omdreiningshastighet for støpevalsene på 30 r/min - er for eksempel ved en maksimal overflatetemperatur på 400 °C, tilsvarende en veggtykkelse på 25 mm over vannkjølingen, i det gunstigste tilfelle en levetid på 3000 sykluser inntil rissdannelse. Støpevalsene må derfor allerede etter en relativt kort driftstid på ca. 100 minutter etterbearbeides for å få vekk overflateriss. Henstandstiden mellom etterarbeidene er derved blant annet vesentlig avhengig av virksomheten til smøre/skyllemidlet på støpeflaten, den konstruksjonsmessige og prosessbetingede avkjøling så vel som støpehastigheten. For å bytte ut støpevalsene må støpemaskinen stanses og støpeprosessen avbrytes.

En videre ulempe ved det vel anskrevne kokillemateriale CuCrZr er den relativt lave hardhet av ca. 110 HB til 130 HB. Ved en stangstøpeprosess med én eller to valser er det imidlertid ikke mulig å unngå at stålsprut kommer på valseoverflatene foran innstøpingsområdet. De størknede såpepartikler blir da trykket inn i støpevalsenes relativt myke overflater, hvorved de støpte båndes overflatekvalitet med en tykkelse på ca. 1,5 mm til 4 mm blir betydelig uheldig påvirket.

Også den lavere elektriske ledningsevne til en kjent CuNiBe-legering med en tilsats av inntil 1 % niob fører til en høyere overflatetemperatur sammenlignet med en

CuCrZr-legering. Da den elektriske ledningsevne forholder seg tilnærmet proporsjonal med varmeledningsevnen, vil overflatetemperaturen i mantelen til en støpevalse av CuNiBe-legeringen sammenlignet med en støpevalse med en mantel av CuCrZr med en maksimal temperatur av 400 °C på overflaten og 30 °C på baksiden øke til ca. 540 °C.

5 Ternære CuNiBe- hhv. CuCoBe-legeringer oppviser riktignok prinsipielt en brinellhardhet av 200 HB, men den elektriske konduktivitet til standard halvfabrikata fremstilt fra disse materialer, så som for eksempel stenger for ferdigfremstilling av motstandssveiseelektroder hhv. blikk og bånd for fremstilling av fjær eller leadframes, i beste fall verdier som ligger i området fra 26 Sm/mm² til ca. 32 Sm/mm². Under optimale
10 betingelser vil det være mulig med disse standardmaterialer bare å nå en overflatetemperatur på mantelen til en støpevalse av ca. 585 °C.

Også for de CuCoBeZr-hhv. CuNiBeZr-legeringer som er prinsipielt kjente fra US patent 4179314, finnes ingen henvisning til at ved målrettet utvalg av legeringskomponentene er konduktivitetsverdier av > 38 Sm/mm² i forbindelse med en
15 minstehardhet av 200 HB oppnåelige.

Innen omfanget for EP 0 548 636 B1 hører dessuten anvendelsen av en utherdbar kobberlegering av 1,0 % til 2,6 % nikkel, som kan erstattes helt eller delvis med kobolt, 0,1 % til 0,45 % beryllium, valgfritt 0,05 % til 0,25 % zirkonium og eventuelt inntil maksimalt 0,15 % av minst ett element fra gruppen som omfatter niob, tantal, vanadium,
20 titan, krom, cerium og hafnium, rest kobber inklusive fremstillingsbetingede forurensninger og vanlige bearbeidelsestilsetninger med en brinellhardhet av minst 200 HB og en elektrisk konduktivitet over 38 Sm/mm² som materiale for fremstilling av støpevalser og støpehjul, til teknikkens stand.

Legeringer med disse sammensetninger, som for eksempel legeringene
25 CuCo₂Be_{0,5} eller CuNi₂Be_{0,5} oppviser på grunn av det relativt høye legeringselementinnhold ulemper hva gjelder varmformbarheten. Imidlertid er høye varmformbarhetsgrader nødvendige for ut fra den grovkornige støpestruktur med flere millimeters kornstørrelse å oppnå et finkornigere produkt med en kornstørrelse < 1,5 mm (ifølge ASTM E 112). Spesielt for støpevalser av stort format har hittil tilstrekkelig store
30 støpeblokker med tilstrekkelig kvalitet bare latt seg fremstille med meget høy innsats, og tekniske deformasjonsinnretninger er imidlertid knapt disponible for med en forsvarlig innsats å realisere en tilstrekkelig høy varmgjennomknaing for omkrystallisering av støpestrukturen til en finkornsstruktur.

Det fremskaffes en herdbar kobberlegering som materiale for fremstilling av
35 støpeformer, hvilken også er uømfintlig overfor vekslende temperaturpåkjenninger ved høye støpehastigheter hhv. hvilken oppviser en høyere utmattingsbestandighet ved arbeidstemperaturen for en støpeform.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en støpeform som angitt i krav 1, produsert fra en utherdbar kobberlegering.

Det anvendes en CuCoBeZr(Mg)-legering med målrettet trinninnstilt lavt Co- og Be-innhold kan på den ene side en fremdeles tilstrekkelig utholdbarhet for materialet for oppnåelse av høy fasthet, hardhet og konduktivitet sikres. På den annen side er bare lave varmdeformasjonsgrader nødvendige for fullstendig omkrystallisering av støpestrukturen og innstilling av en finkornig struktur med tilstrekkelig plastisitet. Takket være et slikt sammensatt materiale for en støpeform lykkes det å øke støpehastigheten med mer enn det dobbelte sammenlignet med den vanlige støpehastighet. Dessuten blir en tydelig forbedret overflatekvalitet oppnådd for det støpte bånd. Også en betydelig lengre henstandstid for støpeformen blir sikret. Men støpeformer skal ikke bare stasjonære støpeformer, som f.eks. plater- eller røkokiller, men også medløpende kokiller, som for eksempel støpevalser, forstås.

En ytterligere forbedring av støpeformens mekaniske egenskaper, spesielt en økning av strekkfastheten, kan fordelaktig oppnås ved at kobberlegeringen inneholder 0,03 % til 0,35 % zirkonium og 0,005 % til 0,05 % magnesium.

Ifølge en ytterligere utførelsesform inneholder kobberlegeringen en andel av < 1,0 % kobolt, 0,15 % til 0,3 % beryllium og 0,15 % til 0,3 % zirkonium.

Det er dessuten fordelaktig når forholdet mellom kobolt og beryllium ligger mellom 2 og 15 i kobberlegeringen.

Forhold mellom kobolt og beryllium utgjør spesielt 2,2 til 5.

Kobberlegeringen inneholder foruten kobolt inntil 0,6 % nikkel.

Ytterligere forbedringer av de mekaniske egenskaper til en støpeform kan oppnås dersom kobberlegeringen inneholder inntil maksimalt 0,15 % av minst ett element fra gruppen som omfatter niob, mangan, tantal, vanadium, titan, krom, cerium og hafnium.

Støpeformen ble med fordel fremstilt ved hjelp av prosesstrinnene støping, varmdeformasjon, oppløsningsgløding ved 850 °C til 980 °C, kalddeformasjon inntil 30 % så vel som utholding ved 400-550 °C i løpet et tidsrom på fra 4 til 32 h, hvorved den oppviser en maksimal midlere kornstørrelse av 1,5 mm i henhold til ASTM E 112, en hardhet av minst 170 HB og en elektrisk konduktivitet av minst 26 Sm/mm².

Det er spesielt fordelaktig dersom støpeformen oppviser en midlere kornstørrelse fra 30 µm til 500 µm ifølge ASTM E 112, en hardhet av minst 185 HB, en konduktivitet mellom 30 og 36 Sm/mm², en 0,2 % forlengelsesgrense på minst 450 MPa og en bruddforlengelse på minst 12 %.

Kobberlegeringen egner seg spesielt for fremstilling av mantlene til støpevalser i et to-valsers støpeanlegg, hvilke utsettes for en vekslende temperaturpåkjenning under høye valsetrykk ved sluttdimensjonsnær støping av bånd av ikke-jernmetaller, spesielt av bånd av aluminium eller aluminiumlegeringer.

Oppfinnelsen vil i det følgende bli nærmere forklart. Ved hjelp av syv legeringer (legeringer A til G) og tre sammenligningslegeringer (H til J) blir det påvist hvor kritisk sammensetningen er for å oppnå den tilstrebede egenskaps kombinasjon.

Alle legeringer ble smeltet i en digelovn og støpt til rundblokker med det samme format. Sammensetningen i vektprosent er angitt i den etterfølgende Tabell 1.

Tilsetningen av magnesium tjener til forhåndsdesoksidasjon av smelten, og zirkoniumtilsetningen virker positivt på varmplastisiteten.

5

Tabell 1

Legering	Co (%)	Ni (%)	Be (%)	Zr (%)	Mg (%)	Cu (%)
A	0,68	-	0,20	0,20	0,03	Rest
B	1,0	-	0,22	0,22	0,03	Rest
C	1,4	-	0,20	0,18	0,02	Rest
D	0,65	-	0,29	0,21	0,04	Rest
E	1,0	-	0,31	0,24	0,01	Rest
F	1,4	-	0,28	0,19	0,03	Rest
G	1,0	0,1	0,22	0,16	0,03	Rest
H	-	1,7	0,27	0,16	-	Rest
I	2,1	-	0,55	0,24	-	Rest
J	-	1,4	0,54	0,20	-	Rest

Legeringene ble deretter presset til flatstenger på en stangpresse ved 950 °C med et lavt presseforhold (= støpeblokkens tverrsnitt/presstangens tverrsnitt) av 5,6:1.

Legeringene ble deretter underkastet en minst 30 minutters oppløsningsgløding over 850 °C med påfølgende bråkjøling i vann og ble deretter utherdet i 4 til 32 h i temperaturområdet mellom 400 °C og 550 °C. De egenskapskombinasjoner som er oppført i den nedenstående Tabell 2, ble oppnådd.

15

Tabell 2

Legering	Rm MPa	Rp _{0,2} MPa	A %	HB 2,5 187,5	el. kond. Sm/mm ²	Kornstørrelse mm
A	694	492	21	207	36,8	0,09-0,25
B	675	486	18	207	32,8	0,09-0,18
C	651	495	18	211	30,0	0,045-0,13
D	707	501	19	207	31,4	0,09-0,25
E	735	505	19	229	33,6	0,045-0,18
F	735	520	19	224	32,3	0,09-0,25
G	696	513	18	213	33,5	0,065-0,18

H	688	556	10	202	41,0	2-3
I	784	541	11	229	30,3	1,5-3
J	645	510	4	198	30,9	4-6

R_m = strekkfasthet

R_{p0,2} = 0,2 % elastisitetensgrense

A = bruddforlengelse

5 HB = brinellhardhet

Som det vil fremgå av egenskapskombinasjonene oppnår legeringene, spesielt for fremstilling av en mantel for en støpevase, den etterstrebede rekrystalliserte finkornstruktur med en tilsvarende god bruddforlengelse. For sammenligningslegeringene H til J foreligger en kornstørrelse over 1,5 mm, hvorved materialets plastisitet blir redusert.

En ytterligere fasthetsøkning kan oppnås ved kalddeformasjon før utherden. I den etterfølgende Tabell 3 er egenskapskombinasjoner for legeringene A til J gjengitt hvilke oppnås ved hjelp av oppløsningsgløding av det pressede materiale i minst i 30 minutter over 850 °C med påfølgende bråkjøling i vann, 10 % til 15 % kaldvalsing (tverrsnittsreduksjon) og påfølgende utherdning i 2 til 32 timer i temperaturområdet mellom 400 °C og 550 °C.

20 Tabell 3

Legering	R _m MPa	R _{p0,2} MPa	A %	HB 2,5 187,5	el.kond. Sm/mm ²	Kornstørrelse mm
A	688	532	20	211	36,7	0,13-0,25
B	679	534	18	207	34,6	0,045-0,18
C	741	600	17	227	34,4	0,065-0,18
D	690	537	21	207	32,6	0,065-0,25
E	735	576	19	230	34,7	0,045-0,18
F	741	600	17	227	34,4	0,13-0,25
G	695	591	15	224	33,0	0,18-0,35
H	751	689	9	202	40,9	2-4
I	836	712	10	229	31,0	2-3
J	726	651	6	198	31,5	3-6

Legeringene A til G viser igjen gode bruddforlengelser og en kornstørrelse under 0,5 mm mens sammenligningslegeringene H til J oppviser et grovt korn med en kornstørrelse over 1,5 mm og lavere bruddforlengelsesverdier. Således besitter disse kobberlegeringer éntydige bearbeidingsfordeler ved fremstillingen av mantler, spesielt for
5 større støpevalser i to-valsestøpeanlegg, hvorved det blir mulig å oppnå et finkornig sluttprodukt med optimale grunnegenskaper for anvendelsesområdet.

P a t e n t k r a v

- 5 1. Støpeform produsert fra en utherdbar kobberlegering fremstilt av – i hvert tilfelle uttrykt i vekt% - 0,4 % til 2 % kobolt hvilket delvis kan erstattes med opp til 0,6 % nikkel, 0,1 % til 0,5 % beryllium, 0,03 % til 0,5 % zirkonium, 0,005 % til 0,1 % magnesium og eventuelt maksimalt 0,15 % av minst ett element fra gruppen som omfatter niob, mangan, tantal, vanadium, titan, krom, cerium og hafnium, rest kobber innbefattende
- 10 fremstillingsbetingede forurensninger og vanlige bearbeidingstilsetninger, hvor støpeformen er produsert i et tidsrom på 4-32 timer ved prosesseringstrinnene av støping, varmebearbeiding, løsningsgløding ved 850 ° C til 980 ° C, kaldbearbeiding opp til 30% og utharding ved 400 °C til 550 °C og i uthertet tilstand av kobberlegeringen, støpeformen har en gjennomsnittlig kornstørrelse på 30µm til 500 µm ifølge ASTM E
- 15 112, en hardhet på minst 185 HBW, en ledningsevne mellom 30 og 36 Sm/mm², en 0,2% elastisitetsgrense ved minst 450 MPa og en bruddforlengelse på minst 12%.
2. Støpeform ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t kobberlegeringen inneholder 0,03 % til 0,35 % zirkonium
- 20 og 0,005 % til 0,05 % magnesium.
3. Støpeform ifølge krav 1 til 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t kobberlegeringen inneholder mindre enn 1,0 % kobolt, 0,15 % til 0,3 % beryllium og 0,15 % til 0,3 % zirkonium.
- 25
4. Støpeform ifølge et av kravene 1 til 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t forholdet mellom kobolt og beryllium i kobberlegeringen ligger mellom 2 og 15.
- 30 5. Støpeform ifølge krav 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t forholdet mellom kobolt og beryllium i kobberlegeringen ligger mellom 2,2 og 5.
6. Støpeform ifølge minst ett av kravene 1 til 5,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d a t kobberlegeringen inneholder opp til et maksimum på 0,15 % av minst ett element fra gruppen som omfatter niob, mangan, tantal, vanadium, titan, krom, cerium og hafnium.