



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002131254/02, 20.11.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.11.2002

(30) Конвенционный приоритет:
21.11.2001 (пп.1-6) DE 10156925.4

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2004

(45) Опубликовано: 27.09.2007 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2102515 C1, 20.01.1998. US 4179314
A, 18.12.1979. SU 148242 A, 21.08.1969. SU
450842 A, 18.03.1975. SU 447449 A, 12.03.1975.

Адрес для переписки:

129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Г.Б. Егоровой, рег.№ 513

(72) Автор(ы):

РОДЕ Дирк (DE),
ХЕЛЬМЕНКАМП Томас (DE),
РИХЕРТ Фред (DE)

(73) Патентообладатель(и):

КМ ОЙРОПА МЕТАЛ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ
(DE)

(54) ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЙ МЕДНЫЙ СПЛАВ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к изготовлению литейных форм из дисперсионно твердеющих медных сплавов. Литейная форма содержит следующие компоненты, мас.-%: 0,4-2% кобальта, который может быть частично заменен никелем в количестве до 0,6%, 0,1-0,5% бериллия, 0,03-0,5% циркония, 0,005-0,1% магния и, при необходимости, максимум 0,15%, по меньшей мере, одного элемента из группы, содержащей ниобий, марганец, тантал, ванадий, титан, хром, церий и гафний, остальное медь и обусловленные изготовлением примеси и обычные добавки. Литейная форма изготовлена посредством операций литья, горячего формообразования,

диффузионного отжига при 850-980°C, холодного формообразования до 30% и дисперсионного твердения при 400-550 °C в течение 2-32 ч. Дисперсионно твердеющий медный сплав имеет в состоянии дисперсионного затвердения средний размер зерен 30-500 мкм, твердость, по меньшей мере, 185 HBW, проводимость 30-36 МСм/м, условный предел текучести, по меньшей мере, 450 МПа и удлинение при разрыве, по меньшей мере, 12%. Данная литейная форма изготовлена из сплава, невосприимчивого даже при высоких скоростях литья к переменным температурным нагрузкам или обладающего высокой стойкостью к усталости при рабочей температуре. 5 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B22C 9/06 (2006.01)**C22C 9/06** (2006.01)**C22F 1/08** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2002131254/02, 20.11.2002**(24) Effective date for property rights: **20.11.2002**(30) Priority:
21.11.2001 (cl.1-6) DE 10156925.4(43) Application published: **20.05.2004**(45) Date of publication: **27.09.2007 Bull. 27**

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. G.B. Egorovoj, reg.№ 513**

(72) Inventor(s):

**RODE Dirk (DE),
KhEL'MENKAMP Tomas (DE),
RIKhERT Fred (DE)**

(73) Proprietor(s):

**KM OJROPA METAL AKTsiENGEZELL'ShAFT
(DE)**

(54) **DISPERSION HARDENED COPPER ALLOY AS MATERIAL FOR MAKING CASTING MOLDS**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of casting molds of dispersion hardened copper alloys.

SUBSTANCE: material of casting mold contains next components, mass %: cobalt, 0.4 - 2%, possibly cobalt may partially changed by nickel in quantity up to 0.6%; beryllium, 0.1 - 0.55; zirconium, 0.03 - 0.5%; magnesium, 0.005 - 0.1% and if necessary no more than 15% at least of one element selected from group containing niobium, manganese, tantalum, vanadium, titanium, chrome, cerium and hafnium, copper, the balance, general additives and inevitable impurities. Casting mold is made by performing operations of casting, hot

shaping, diffusion annealing at 850 - 980°C, cold shaping up to 30% and dispersion hardening at 400 -550°C for 2 - 32 h. Dispersion hardened copper alloy has in hardened state mean size of grains 30 -500 micrometers, hardness at least 185 HBW, conductance 30 - 36 M siemen/m, nominal limit yield at least 450 Mpa, elongation at rupture at least 12%. Such casting mold is made of alloy non-sensitive even at high casting speeds to variable temperature loads or having increased fatigue strength at working temperature.

EFFECT: improved qualities of casting mold.

6 cl, 3 tbl

Изобретение касается дисперсионно твердеющего медного сплава в качестве материала для изготовления литейных форм.

Цель, в частности, в сталелитейной промышленности, которая заключается в литье полуфабрикатов с размерами, близкими к окончательным, для устранения операций горячей и/или холодной деформации, привела примерно с 1980 г. к ряду разработок, например, в способах одно- или двухвалковой непрерывной разливки.

У этих способов литья на водоохлаждаемых валках или роликах при литье стальных сплавов, никеля, меди, а также сплавов, которые с трудом подвергаются горячей прокатке, в зоне заливки расплава возникают очень высокие поверхностные температуры.

Они составляют, например, при литье стального сплава с близкими к окончательным размерами 350-450°C, причем оболочки литейных валков содержат сплав CuCrZr с электропроводностью 48 МСм/м и теплопроводностью около 320 Вт/мК. Материалы на основе CuCrZr до сих пор применялись главным образом для кристаллизаторов и литейных колес с высокой тепловой нагрузкой. Поверхностная температура у этих материалов падает за счет охлаждения литейных валков периодически при каждом обороте незадолго до зоны заливки до 150-200°C. На охлажденной обратной стороне литейных валков она остается, напротив, во время вращения в значительной степени постоянной, составляя 30-40°C. Температурный градиент между поверхностью и обратной стороной в сочетании с периодическим изменением поверхностной температуры литейных валков вызывает тепловые напряжения в поверхностной зоне материала оболочки.

Согласно исследованиям характера усталости применявшегося прежде сплава CuCrZr при разных температурах с амплитудой растяжения $\pm 0,3\%$ и частотой 0,5 Гц - эти параметры, приблизительно, соответствуют скорости вращения литейных валков 30 об/мин - например, при максимальной поверхностной температуре 400°C, что соответствует толщине стенки 25 мм над водяным охлаждением, в самом благоприятном случае следует ожидать срока службы 3000 циклов до трещинообразования. Литейные валки должны быть поэтому подработаны в целях устранения поверхностных трещин уже через сравнительно короткое время эксплуатации около 100 мин. Стойкость между подработками при этом существенно зависит, в том числе, от эффективности смазочно-разделительного средства на литейной поверхности, обусловленного конструкцией и процессом охлаждения, а также скорости литья. Для замены литейных валков необходимо остановить литейную машину и прервать процесс литья.

Другим недостатком зарекомендовавшего себя сплава CuCrZr для кристаллизаторов является относительно малая твердость 110-130 HBW. У способа одно- или двухвалковой непрерывной разливки невозможно, однако, избежать попадания стальных брызг на поверхности валков уже перед зоной заливки. Застывшие стальные частицы вдавливаются затем в относительно мягкие поверхности литейных валков, в результате чего качество поверхности отлитых лент толщиной 1,5-4 мм значительно ухудшается.

Также меньшая электропроводность известного сплава CuNiBe с добавлением до 1% ниобия приводит по сравнению со сплавом CuCrZr к более высокой поверхностной температуре. Поскольку электропроводность ведет себя пропорционально теплопроводности, поверхностная температура в оболочке литейного валка из сплава CuNiBe по сравнению с литейным валком с оболочкой из CuCrZr с максимальной температурой 400°C на поверхности и 30°C на обратной стороне повысится примерно до 540°C.

Третичные сплавы CuNiBe или CuCoBe имеют, правда, в принципе твердость по Бринелю выше 200, однако электропроводность изготовленных из этих сплавов стандартных полуфабрикатов, например прутков для изготовления электродов для контактной сварки или листов и лент для изготовления пружин или выводных рамок, достигает значений, лежащих в диапазоне 26-32 МСм/м. В оптимальных условиях с этими стандартными материалами была бы достигнута поверхностная температура на оболочке литейного валка лишь около 585°C.

Также для известных, в принципе, из патента US 4179314 сплавов CuCoBeZr или

CuNiBeZr отсутствуют указания на то, что при целенаправленном выборе легирующих компонентов могут быть достигнуты значения проводимости более 38 МСм/м в сочетании с минимальной твердостью 200 HBW.

В ЕР 0548636 В1 к уровню техники относится, далее, применение дисперсионно
 5 твердеющего медного сплава с 1,0-2,6% никеля, который полностью или частично может быть заменен кобальтом, 0,1-0,45% бериллия, на выбор 0,05-0,25% циркония и, при необходимости, максимум до 0,15%, по меньшей мере, одного элемента из группы, содержащей ниобий, тантал, ванадий, титан, хром, церий и гафний, остальное медь, включая обусловленные изготовлением примеси и обычные добавки (неизбежные примеси)
 10 при переработке с твердостью по Бринелю, по меньшей мере, 200 ед. и электропроводностью свыше 38 МСм/м в качестве материала для изготовления литейных валков и литейных роликов.

Сплавы этих составов, например сплавы $\text{CuCo}_2\text{Be}_{0,5}$ или $\text{CuNi}_2\text{Be}_{0,5}$, из-за относительно высокого содержания легирующих элементов имеют недостатки в отношении
 15 деформируемости в горячем состоянии. Требуется, однако, высокие степени деформируемости в горячем состоянии, с тем чтобы, исходя из крупнозернистой литой структуры с размером зерен несколько миллиметров, получить мелкозернистое изделие с размером зерен менее 1,5 мм. В частности, для крупноформатных литейных валков до сих пор только с очень высокими затратами могут изготавливаться достаточно большие слитки
 20 высокого качества; почти отсутствует, однако, техническое оборудование для формообразования, с тем чтобы с приемлемыми затратами можно было реализовать достаточно высокое разминание в горячем состоянии с целью перекристаллизации литой структуры в мелкозернистую структуру.

Исходя из уровня техники, в основе изобретения лежит задача создания дисперсионно
 25 твердеющего медного сплава в качестве материала для изготовления литейных форм, невосприимчивого даже при высоких скоростях литья к переменным температурным нагрузкам или обладающего высокой стойкостью к усталости при рабочей температуре для литейной формы.

Эта задача решается посредством признаков, указанных в пункте 1 формулы
 30 изобретения.

Благодаря применению сплава $\text{CuCoBeZr}(\text{Mg})$ с целенаправленно постепенным низким содержанием Со и Ве можно, с одной стороны, гарантировать еще достаточную способность материала к дисперсионному твердению с целью достижения высокой прочности, твердости и проводимости. С другой стороны, для полной перекристаллизации
 35 литой структуры и установления мелкозернистой структуры с достаточной пластичностью требуются лишь малые степени горячего формообразования.

Благодаря выполненному таким образом материалу для литейной формы удастся повысить скорость литья более чем вдвое по сравнению с обычной скоростью литья. Кроме того, достигается значительно более высокое качество поверхности отлитой ленты. Также
 40 обеспечивается значительно более длительная стойкость литейной формы. Под литейными формами следует понимать не только стационарные литейные формы, например пластинчатые или трубчатые кристаллизаторы, но и вращающиеся кристаллизаторы, такие, например, как литейные валки.

Дальнейшее улучшение механических свойств литейной формы, в частности повышение
 45 прочности на растяжение, может быть достигнуто по пункту 2 предпочтительно за счет того, что медный сплав содержит 0,03-0,35% циркония и 0,005-0,05% магния.

Согласно другой форме выполнения по пункту 3 медный сплав содержит менее 1,0% кобальта, 0,15-0,3% бериллия и 0,15-0,3% циркония.

Далее является предпочтительным, если согласно пункту 4 в медном сплаве
 50 соотношение кобальта и бериллия составляет 2-15.

В частности, это соотношение кобальта и бериллия может составлять 2,2-5.

Изобретение допускает, что в соответствии с признаками пункта 6 медный сплав содержит помимо кобальта до 0,6% никеля.

Дальнейшие улучшения механических свойств литейной формы могут быть достигнуты тогда, когда медный сплав содержит максимум до 0,15%, по меньшей мере, одного элемента из группы, содержащей ниобий, марганец, тантал, ванадий, титан, хром, церий и гафний.

5 Литейную форму изготавливают предпочтительно посредством следующих операций: литье, горячее формообразование, диффузионный отжиг при 850-980°C, холодное формообразование до 30% и дисперсионное твердение при 400-550°C в течение 2-32 ч, причем она имеет максимальный средний размер зерен 1,5 мм, твердость, по меньшей мере, 170 HBW и электропроводность, по меньшей мере, 26 МСм/м.

10 Особенно предпочтительно, если литейная форма имеет в состоянии дисперсионного затвердения средний размер зерен 30-500 мкм (методика ASTM E 112), твердость, по меньшей мере, 185 HBW, проводимость 30-36 МСм/м, условный предел текучести, по меньшей мере, 450 МПа и удлинение при разрыве, по меньшей мере, 12%.

15 Медный сплав согласно изобретению подходит, в частности, для изготовления оболочек литейных валков двухвалковой литейной установки, которые при близком к конечным размерам литье лент из цветных металлов, в частности лент из алюминия или алюминиевых сплавов, подвергаются переменной температурной нагрузке при высоких давлениях прокатки.

20 При этом каждая оболочка может быть снабжена уменьшающим теплопроводность покрытием. За счет этого качество отлитой ленты из цветного металла, в частности, однако, из алюминия или алюминиевого сплава, можно еще более повысить. Покрытие целенаправленно получают вследствие поведения оболочки из медного сплава у, в частности, алюминиевой ленты за счет того, что в начале процесса литья и прокатки в результате взаимодействия меди и алюминия на поверхности оболочки образуется адгезионный слой, из которого затем в процессе дальнейшего литья алюминий может проникнуть в поверхность меди и образовать там стабильный стойкий диффузионный слой, толщина и свойство которого в значительной степени определяются скоростью литья и условиями охлаждения. За счет этого заметно повышается качество поверхности алюминиевой ленты и, следовательно, качество продукта.

30 Изобретение поясняется ниже более подробно. С помощью семи сплавов (сплавы A-G) и трех сравнимых сплавов (H-J) показано, насколько критическим для достижения нужной комбинации свойств является состав.

35 Все сплавы расплавляли в тигельной печи и отливали в круглые болванки одинакового формата. Состав в массовых процентах приведен в нижеследующей таблице 1. Добавка магния служит для предварительного раскисления расплава, а добавка циркония положительно сказывается на пластичности в горячем состоянии.

Таблица 1

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

40 Сплавы прессовали затем с небольшим отношением прессования (= сечение литого слитка/сечение прессованного прутка) 5,6:1 на прессе при 950°C в плоские прутки. Сплавы подвергали после этого, по меньшей мере, 30-минутному диффузионному отжигу выше 850°C с последующей водяной закалкой, после чего - дисперсионному твердению в течение 2-32 ч в температурном интервале 400-550°C. Были достигнуты приведенные в нижеследующей таблице 2 комбинации свойств.

Как видно из комбинаций свойств, сплавы согласно изобретению, в частности для изготовления оболочки литейного вала, достигают нужной рекристаллизованной мелкозернистой структуры с соответственно хорошим удлинением при разрыве. У сравнимых сплавов Н-Ж размер зерен составляет свыше 1,5 мм, что уменьшает пластичность материала.

Таблица 2

Сплав	Rm МПа	R _{p0,2} МПа	A %	HBW 2,5 187,5	Эл. проводн. МСм/м	Размер зерен, мм
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

Rm - предел прочности при растяжении,

R_{p0,2} - условный предел текучести,

A - удлинение при разрыве,

HBW - твердость по Бринеллю.

Дополнительное повышение прочности достигается за счет холодного формообразования перед дисперсионным твердением. В таблице 3 приведены комбинации свойств сплавов А-Ж, достигаемые посредством диффузионного отжига прессованного материала в течение, по меньшей мере, 30 минут выше 850°C с последующей водяной закалкой, 10-15%-ной холодной прокатки (уменьшение сечения) и последующего дисперсионного твердения в течение 2-32 часов в температурном интервале 400-550°C.

Сплавы А-Г согласно изобретению имеют также хорошие значения удлинения при разрыве и размер зерен менее 0,5 мм, тогда как сравнимые сплавы Н-Ж имели крупное зерно размером свыше 1,5 мм и более низкие значения удлинения при разрыве. Таким образом, эти медные сплавы обладают однозначными преимуществами обработки при изготовлении оболочек, в частности, для крупных литейных валков двухвалковых литейных установок, благодаря чему становится возможным получение мелкозернистого продукта с оптимальными для этой области применения основными свойствами.

Таблица 3

Сплав	Rm МПа	R _{p0,2} МПа	A %	HBW 2,5 187,5	Эл. проводн. МСм/м	Размер зерен, мм
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

Формула изобретения

1. Литейная форма, выполненная из дисперсионно-твердеющего медного сплава, содержащего, мас. %: 0,4-2 кобальта, который может быть частично заменен никелем в количестве до 0,6%, 0,1-0,5 бериллия, 0,03-0,5 циркония, 0,005-0,1 магния и, при необходимости, максимум 0,15, по меньшей мере, одного элемента из группы, содержащей ниобий, марганец, тантал, ванадий, титан, хром, церий и гафний, остальное медь и обусловленные изготовлением примеси и обычные добавки, при этом литейная форма изготовлена посредством операций литья, горячего формообразования, диффузионного

отжига при 850-980°C, холодного формообразования до 30% и дисперсионного твердения при 400-550°C в течение 2-32 ч, при этом дисперсионно-твердеющий медный сплав имеет в состоянии дисперсионного затвердения средний размер зерен 30-500 мкм, твердость, по меньшей мере, 185 HBW, проводимость 30-36 МСм/м, условный предел текучести, по

5 меньшей мере, 450 МПа и удлинение при разрыве, по меньшей мере, 12%.

2. Литейная форма по п.1, отличающаяся тем, что дисперсионно-твердеющий медный сплав содержит 0,03-0,35% циркония и 0,005-0,05% магния.

3. Литейная форма по п.1 или 2, отличающаяся тем, что дисперсионно-твердеющий медный сплав содержит менее 1,0% кобальта, 0,15-0,3% бериллия и 0,15-0,3% циркония.

10 4. Литейная форма по п.1 или 2, отличающаяся тем, что отношение кобальта к бериллию в дисперсионно-твердеющем медном сплаве составляет 2-15.

5. Литейная форма по п.4, отличающаяся тем, что отношение кобальта к бериллию в дисперсионно-твердеющем медном сплаве составляет 2,2-5.

15 6. Литейная форма по п.1, отличающаяся тем, что дисперсионно-твердеющий медный сплав содержит максимум до 0,15%, по меньшей мере, одного элемента из группы, содержащей ниобий, марганец, тантал, ванадий, титан, хром, церий и гафний.

20

25

30

35

40

45

50