



# Wasserstoffgehalte in aluminium- und zinkhaltigen Kupferlegierungen

Dipl.-Ing. K. Neumann, Prof. Dr.-Ing. B. Friedrich, Dr.-Ing. K. Krone

IME Metallurgische Prozeßtechnik und Metallrecycling

RWTH Aachen

Intzestraße 3

52056 Aachen

## 1 Einführung

Die Herstellung von aluminium- und zinkhaltigen Kupferbasislegierungen gewinnt für verschiedene Verwendungszwecke zunehmend an Bedeutung. Eine derzeit mengenmäßig bedeutende Legierung ist das „Nordic Gold“ ( $\text{CuAl5Zn5Sn1}$ ), aus dem die Münzwerte 10, 20 und 50 ct der Euro-Währung hergestellt werden. Für die Erstausrüstung der Teilnehmerstaaten werden insgesamt 20,7 Milliarden Münzen benötigt, das entspricht 120 000 t Münzen bzw. etwa 250 000 t Halbzeug. Etwa 75 % dieses Halbzeugs werden in Deutschland produziert.

Während in den meisten Kupferbasislegierungen der Wasserstoffgehalt durch Einstellung des Sauerstoffgehalts kontrolliert werden kann, ist dies in höher aluminiumhaltigen Legierungen wegen der stark desoxidierenden Wirkung des Aluminiums nicht möglich. Dadurch können in Schmelzen derartiger Legierungen erhöhte Wasserstoffgehalte auftreten, die bei der Erstarrung in Form von Gasblasen abgeschieden werden und zu einer Schädigung des Materials führen können.

### 1.1 Herstellungsprozeß von Münzrohlingen

Die eingesetzten Vorstoffe und Kreislaufmaterialien werden im Tiegelinduktionsofen geschmolzen, legiert und in einen Warmhalteofen überführt. Aus diesem Ofen werden im halbkontinuierlichen vertikalen Strangguß Walzbarren gegossen. Kopf- und Fußstücke der Barren werden abgetrennt, die Walzbarren werden auf Warmwalztemperatur erwärmt und zu Warmband verarbeitet. Nach dem Fräsen der Bandoberfläche wird durch Kaltwalzen weiter umgeformt. Schließlich wird das fertige Kaltband geglüht und gebeizt. Bei der anschließenden Endkontrolle werden häufig Materialschädigungen festgestellt, die durch Materialtrennungen im Bandinneren hervorgerufen werden. Das endkontrollierte Kaltband wird dann zu Münzrohlingen weiterverarbeitet (Bild 1).

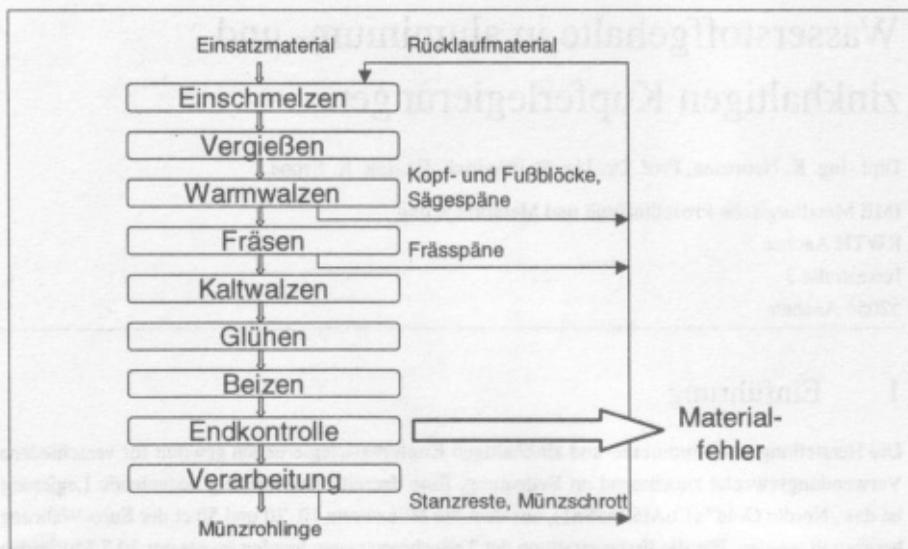


Bild 1: Fließbild für den Herstellungsprozess von Münzband

## 2 Lösungsweg

Die Form und Beschaffenheit der Schadensstellen deutet auf Gasblasen als Schadensursache hin. Wegen der Zusammensetzung von Nordic Gold ist Wasserstoff das einzige in den Schmelzen in nennenswerten Mengen lösliche Gas, so daß sich die Untersuchungen auf die Bestimmung und Entfernung von Wasserstoff konzentrieren.

Für die Bestimmung von Wasserstoff in Legierungsschmelzen von Nordic Gold ist ein Verfahren auszuwählen oder gegebenenfalls zu entwickeln. Anforderungen an das Analysenverfahren sind neben einer ausreichenden Genauigkeit und Reproduzierbarkeit auch geringe Kosten für die einzelnen Bestimmungen, da das Analysenverfahren schon kurzfristig zur Prozeßkontrolle eingesetzt werden soll.

Ziel der in Zusammenarbeit mit der Firma Schwermetall Halbzeugwerk GmbH durchgeführten Arbeiten ist es, einen Zusammenhang zwischen den Wasserstoffgehalten in den Schmelzen und der Häufigkeit der Fehlererscheinungen nachzuweisen sowie mögliche Ursachen für die Wasserstoffgehalte zu identifizieren. Ausgehend davon soll dann ein Verfahren zur Entfernung von Wasserstoff aus den Schmelzen entwickelt werden.

### 3 Löslichkeit von Wasserstoff in Al- und Zn-haltigen Kupferlegierungen

Um abschätzen zu können, in welchen Bereichen die zu erwartenden Wasserstoffkonzentrationen liegen und welchen Einfluß die Legierungselemente im Vergleich zu reinem sauerstofffreiem Kupfer auf die Wasserstofflöslichkeit ausüben, muß die Wasserstofflöslichkeit in Kupfer und Nordic Gold betrachtet werden.

Allgemein wird die Wasserstofflöslichkeit durch den Zusatz von Legierungselementen z.T. erheblich beeinflußt. In Kupferbasislegierungen senken die Elemente Aluminium, Zink und Zinn die Wasserstofflöslichkeit sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand [1]. Es liegen allerdings keine Daten vor, die den Einfluß der Legierungselemente Aluminium, Zinn und Zink auf die Wasserstofflöslichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur konsistent und vollständig beschreiben. Für jeweils eine Temperatur im festen und flüssigen Zustand und für niedrige Gehalte der Legierungselemente ist mit Hilfe veröffentlichter Daten [2] eine Abschätzung der Löslichkeiten möglich. Dabei wird vereinfachend angenommen, daß sich bei entsprechend niedrigen Gehalten der Legierungselemente deren Einflüsse auf die Gesamtlöslichkeit addieren (Tabelle 1).

Tabelle 1: Einfluß von Legierungselementen auf die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupferlegierungen je Masse-% Legierungszusatz nach [2]

Legierungselement	700 °C	1150 °C
Aluminium	-0,06 ppm	-0,52 ppm
Zinn	-0,01 ppm	-0,22 ppm
Zink	-0,01 ppm	-0,22 ppm

Mit Hilfe dieser Werte lassen sich die Wasserstofflöslichkeiten abschätzen. Für Nordic Gold sind außerdem Wasserstoffgehalte angegeben, die im Gleichgewicht mit einem üblichen atmosphärischen Wasserdampfpartialdruck von 0,025 bar zu erwarten sind (Tabelle 2).

Tabelle 2: Abgeschätzte Löslichkeiten für Wasserstoff in reinem sauerstofffreiem Kupfer und Nordic Gold nach [2]

Werkstoff	Wasserdampf- partialdruck	700 °C	1150 °C
Kupfer, sauerstofffrei	$p_{H_2O} = 1 \text{ bar}$	0,56 ppm	6,4 ppm
Nordic Gold	$p_{H_2O} = 1 \text{ bar}$	0,20 ppm	2,48 ppm
	$p_{H_2O} = 0,025 \text{ bar}$	0,03 ppm	0,39 ppm



## 4 Bestimmungsverfahren für Wasserstoff in Kupferbasislegierungen

### 4.1 Bestimmungsverfahren

Prinzipiell existieren zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten zur Wasserstoffbestimmung in Metallschmelzen: Zum einen können der Schmelze Proben entnommen und nach der Erstarrung analysiert werden, zum anderen ist die Bestimmung des Wasserstoffs direkt in der Schmelze möglich.

Die Bestimmung durch Probenahme zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

- niedrige Kosten für Verbrauchsmaterialien,
- geschützte Aufstellung des Analysengeräts im Labor bzw. Schmelzbetrieb sowie
- einfache Arbeitsabläufe im Bereich der Gießerei.

Als Nachteil steht dem die mögliche Abscheidung von Wasserstoff bei der Erstarrung der Proben gegenüber, so daß möglicherweise in den Proben nicht sämtlicher in der Schmelze gelöster Wasserstoff gefunden wird.

Vorteil der direkten Bestimmung in der Schmelze ist damit die Ausschaltung einer Verfälschung des Meßwertes durch die Erstarrung oder weitere Behandlung der Proben. Dem stehen als Nachteile ein wesentlich größerer Meßaufwand in der Gießerei sowie zumindest bei Einsatz einer Trägergas-Messung deutlich höhere Kosten für Verbrauchsmaterialien gegenüber.

### 4.2 Analysenverfahren

Bei den durchgeführten Untersuchungen erfolgt die Bestimmung von Wasserstoff mit Hilfe der Trägergasextraktion in einem Analysenautomaten LECO RH 402<sup>®</sup>. Dabei wird in den Proben gelöster Wasserstoff in Stickstoff als Trägergas überführt und die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases als Maß für den Wasserstoffgehalt gemessen. Durch Integration der gemessenen Wasserstoffgehalte im Trägergas ergibt sich die gesamte aus der Probe ausdiffundierte Wasserstoffmenge und damit der Wasserstoffgehalt der Probe. Es bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten der Wasserstoffextraktion:

- die Diffusionsextraktion und
- die Schmelzextraktion.

Bei der Diffusionsextraktion werden die Proben auf eine Temperatur unterhalb der Solidustemperatur erwärmt; der gelöste Wasserstoff wird durch Diffusion aus den Proben extrahiert. Bei der Schmelzextraktion werden die Proben aufgeschmolzen. Neben der Diffusion kommt hier auch die Konvektion in der Schmelze als Transportmechanismus für Wasserstoff zum Tragen.



Vorteil der Schmelzextraktion sind die in der Regel kürzeren Extraktionszeiten, wodurch ein besser auswertbares Meßsignal erreicht wird. Für die Analyse von zinkhaltigen Kupferlegierungen wurde die Diffusionsextraktion gewählt, weil bei den niedrigeren Extraktionstemperaturen nur eine geringe Zinkverdampfung auftritt und damit Verfälschungen des Meßwerts und eine Verunreinigung des Analysengeräts weitgehend vermieden werden. Da bei einer an die Diffusionsextraktion anschließenden Schmelzextraktion der gleichen Proben kein weiterer Wasserstoff gefunden wird, kann davon ausgegangen werden, daß bereits bei der Diffusionsextraktion eine quantitative Wasserstoffabtrennung erreicht wird.

Zur Kalibrierung des Analysengeräts werden täglich der Blindwert sowie ein Meßwert im Bereich der zu messenden Wasserstoffgehalte durch Gaseichung bestimmt, da Wasserstoffstandards in Kupfermatrix nicht verfügbar sind. Die Standardabweichung der bei der Kalibrierung gemessenen Werte liegt über mehrere Monate stabil bei ca. 0,5 % des gemessenen Werts.

## 5 Methoden der Probenahme

Wesentliche Voraussetzung für die Ermittlung reproduzierbarer Ergebnisse ist die kontrollierte schnelle Erstarrung und Abkühlung der Proben, um Wasserstoffverluste bei der Erstarrung und während des Abkühlens weitgehend zu verhindern.

Zur Entnahme von Proben aus der Schmelze stehen Kokillen unterschiedlicher Bauart sowie verschiedene kommerziell erhältliche Einwegprobenehmer zur Verfügung. Vorteil der Kokillen sind die niedrigen Probenahmekosten sowie die Möglichkeit einer schnellen Probenerstarrung durch die relativ große Wärmekapazität der Kokille. Nachteilig ist der mögliche Einfluß unterschiedlicher Kokillentemperaturen auf die Erstarrungsbedingungen. Durch Verwendung geeigneter Einwegprobenehmer können möglicherweise besser reproduzierbare Erstarrungsbedingungen erreicht werden. In den vorliegenden Untersuchungen konnte diese Verbesserung durch Verwendung von Einwegprobenehmern jedoch nicht bestätigt werden. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde daher eine ungeschichtete Stahlkokille eingesetzt, in die die Schmelzprobe mit Hilfe eines Löffels eingegossen wird und die jeweils einen Probekörper (Bild 2) liefert, von dem die eigentliche Analysenprobe abgetrennt wird.

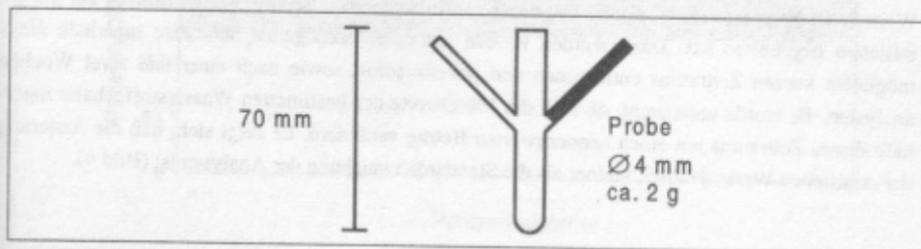


Bild 2: Probekörper



Die verwendete Kokille gewährleistet zwar eine schnelle Erstarrung der Probenkörper, die weitere Abkühlung verläuft jedoch nicht ausreichend schnell, um Wasserstoffverluste während der Abkühlung zu vermeiden. Daher werden die Probenkörper direkt nach der Erstarrung entnommen und abgeschreckt. Als Abschreckmittel wurden Wasser und flüssiger Stickstoff untersucht.

Wasser hat als Abschreckmittel den Nachteil, daß zumindest beim Kontakt mit den heißen Probenkörpern geringe Mengen Wasserstoff gebildet und aufgenommen werden können. Eine rechnerische Abschätzung ergibt jedoch, daß wegen der extrem kurzen Abkühlzeiten (Abkühlung der Probenoberfläche auf  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in weniger als zwei Sekunden) dieser Effekt vernachlässigbar gering ist. Die Abkühlung auf Raumtemperatur in flüssigem Stickstoff dauert durch den auch bei niedrigen Temperaturen noch beständigen isolierenden Gasfilm (Leydenfrost-Phänomen) um die Probenstücke etwa 50 mal länger als in Wasser. Die langsame Abkühlung der Proben führt zu erheblichen Wasserstoffverlusten, so daß sich in den mit Stickstoff abgeschreckten Proben signifikant niedrigere Wasserstoffgehalte ergeben (Bild 3). Für die Untersuchungen wurde daher Wasser als Abschreckmittel verwendet (wie auch schon in früher veröffentlichten Löslichkeitsuntersuchungen).

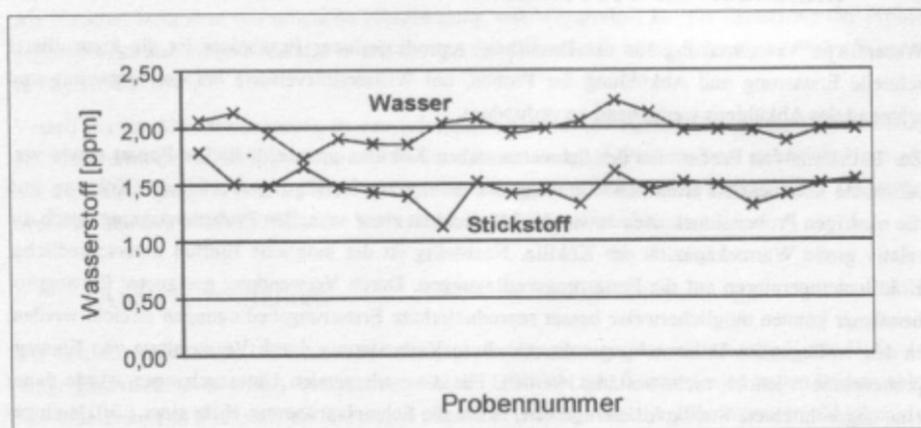


Bild 3: Einfluß des eingesetzten Abschreckmittels auf die ermittelten Wasserstoffgehalte

Weiterhin wurde untersucht, ob die Lagerung von Proben einen nennenswerten Einfluß auf die ermittelten Ergebnisse hat. Dazu wurden Proben aus einer homogenen Schmelze innerhalb eines möglichst kurzen Zeitraums entnommen und jeweils sofort sowie nach einer und zwei Wochen analysiert. Es wurde untersucht, ob sich die Mittelwerte der bestimmten Wasserstoffgehalte innerhalb dieses Zeitraums um einen nennenswerten Betrag verändern. Es zeigt sich, daß die Änderung der ermittelten Werte deutlich kleiner als die Standardabweichung der Analysen ist (Bild 4).

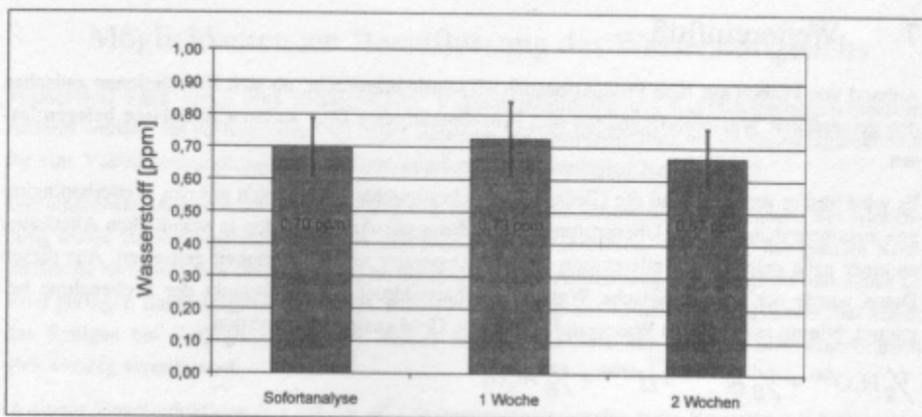


Bild 4: Änderung ermittelter Wasserstoffgehalte bei Lagerung von Proben an Luft bei Raumtemperatur

## 6 Reproduzierbarkeit der Analysen

Die mit der beschriebenen Analysenmethode gemessenen Wasserstoffgehalte von Proben aus homogenem Einsatzmaterial zeigen eine Standardabweichung von ca. 10 bis 13 % relativ zum Mittelwert. Diese Standardabweichung gilt sowohl für Proben aus Kaltband (Besäumabschnitte) als auch für in kurzen Zeiträumen entnommene Proben aus gerührten Schmelzen sowie für Wasserstoffgehalte zwischen etwa 0,3 und 2 ppm.

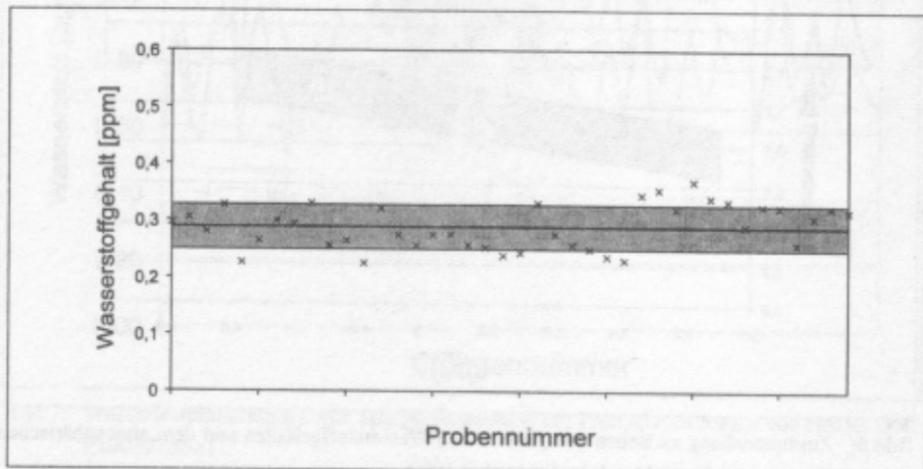
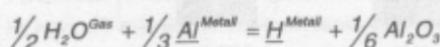


Bild 5: Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Analysen aus homogenem Einsatzmaterial

## 7 Wiedereinfluß

Anhand von Proben aus dem Produktionsbetrieb wurde untersucht, ob sich Korrelationen zwischen den gemessenen Wasserstoffgehalten und Prozeßparametern oder äußeren Einflüssen belegen lassen.

Es wird häufig vermutet, daß die Gießergebnisse bestimmter Legierungen mit den Wetterbedingungen zusammenhängen. Zur Überprüfung dieses Zusammenhangs wurden in stündlichen Abständen an einer nahe gelegenen Wetterstation die Lufttemperatur und -feuchtigkeit gemessen. Aus diesen Daten wurde der atmosphärische Wasserdampfpartialdruck zum Zeitpunkt der Probenahme bestimmt. Nimmt man an, daß Wasserstoff in Nordic Gold analog der Reaktion



in die Schmelze aufgenommen und Sauerstoff als Aluminiumoxid gebunden wird, dann kann der gelöste Sauerstoffanteil der Schmelze vernachlässigt werden. Die Wasserstoffaktivität in der Schmelze verhält sich dann analog zum bekannten Sievert'schen Gesetz proportional zur Wurzel aus dem Wasserdampfpartialdruck:

$$a_{\text{H}^{\text{Metall}}} \sim \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Die vorliegenden Daten sind zum Nachweis eines linearen Zusammenhangs zwar nicht vollständig ausreichend, deuten aber auf das Vorhandensein einer entsprechenden Korrelation hin (Bild 6)

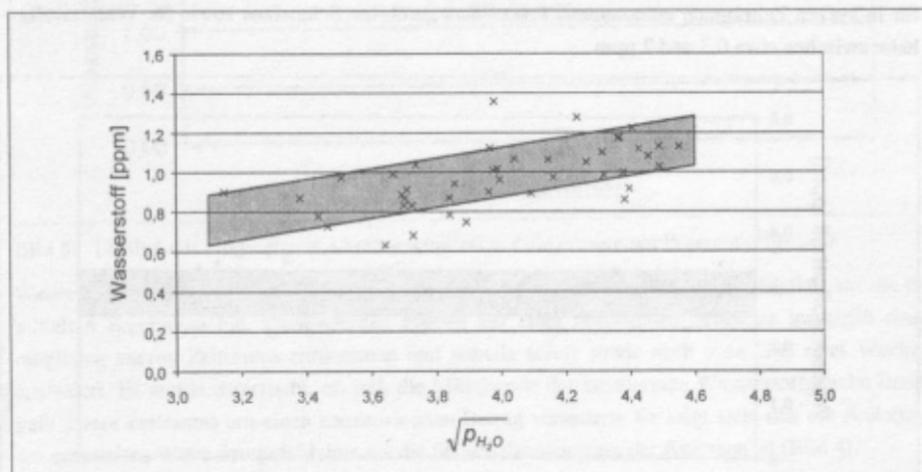


Bild 6: Zusammenhang zwischen den gemessenen Wasserstoffgehalten und dem atmosphärischen Wasserdampfpartialdruck im September 1999

## 8 Möglichkeiten zur Beeinflussung des Wasserstoffgehalts

Wasserstoff kann durch eine Spülgas- oder Vakuumbehandlung aus Kupferlegierungsschmelzen entfernt werden. Im vorliegenden Fall bietet sich eine Spülgasbehandlung an, da die Anlagentechnik für eine Vakuumbehandlung im Produktionsmaßstab nicht verfügbar ist.

Die einfachste Möglichkeit zur Einleitung von Spülgasen in Schmelzen sind Lanzen. Bei Anwendung dieser Einleitungsmethode bilden sich jedoch große Gasblasen, was durch die geringe Kontaktfläche zwischen Gas und Schmelze zu einer schlechten Ausnutzung des Spülgases und damit zu einer geringen Entgasungswirkung führt. Bessere Wirkungsgrade erreichen Rotorsysteme, bei denen das Spülgas bei Einleitung in kleine Blasen zerteilt und über das gesamte Schmelzevolumen gleichmäßig verteilt wird.

In einem Tiegelinduktionsofen mit ca. 40 t Schmelzeinhalt wurden erste Versuche zur Spülgasbehandlung durchgeführt. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet, die Behandlungsdauer betrug 30 Minuten. Es ist zu erkennen, daß durch die meisten Behandlungen eine Verringerung des Wasserstoffgehalts erreicht werden konnte. Hinsichtlich Wirkungsgrad und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird das Verfahren derzeit noch weiter optimiert (Bild 7).

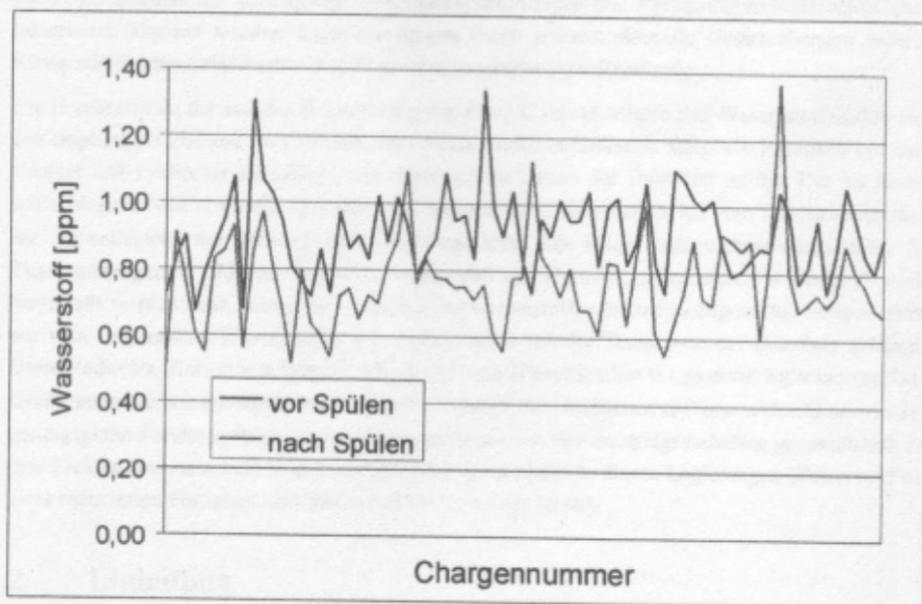


Bild 7: Wasserstoffentfernung durch Spülgasbehandlung aus Produktionschargen von Nordic Gold CuAl5Zn5Sn1

## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde eine Methode entwickelt, die eine Bestimmung von Wasserstoff in Schmelzen von Kupferlegierungen erlaubt. Es konnte ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Wasserstoffgehalten und den auftretenden Fehlererscheinungen festgestellt werden. Eine gezielte Senkung der Wasserstoffgehalte durch Spülgasbehandlung der Schmelzen erscheint möglich und führt zu einer Verbesserung der Produktqualität.

## 10 Literatur

- [1] FROMM, E.; GEBHARDT, E.: Gase und Kohlenstoff in Metallen; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976
- [2] THOMAS, R.O.; HARPER, S.; BOWERS, J.E.: Gaseous and Gas-forming Elements in Copper and Copper Alloys; International Copper Research Association, Inc.; New York 1983
- [3] UENO, H.; KATO, E.: Determination of Hydrogen in liquid pure copper and liquid copper-tin alloy; Report of the Castings Research Laboratory, Waseda University, No. 21 (1970), S. 29-33