

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. April 2011 (07.04.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/038704 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 5/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2010/000441

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2010 (20.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
20 2009 013 126.2
29. September 2009 (29.09.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EGON EVERTZ K.G. (GMBH & CO.)** [DE/
DE]; Birkenweiher 60-80, 42651 Solingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EVERTZ, Egon** [DE/
DE]; Vorländerstrasse 23, 42659 Solingen (DE).
EVERTZ, Ralf [DE/DE]; Unterbüscherhof 16, 42799
Leichlingen (DE). **EVERTZ, Stefan** [DE/DE]; Pfaffen-
berger Weg 190, 42659 Solingen (DE).

(74) Anwalt: **VOMBERG, Friedhelm**; Schulstrasse 8, 42653
Solingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: DIE FOR CONTINUOUS CASTING

(54) Bezeichnung : KOKILLE ZUM STRANGGIESSEN

(57) Abstract: The invention relates to a copper die or copper die plate, and to a method for reworking such worn dies or die plates used for the continuous casting of metals or metal alloys. According to the invention, a coating consisting of electrolytically applied copper is applied to the inner wall of the die or the die plate side facing the cast billet.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte sowie ein Verfahren zur Aufarbeitung solcher verschlissener Kokillen oder Kokillenplatten, die zum Stranggießen von Metallen oder Metall-Legierungen verwendet werden. Erfindungsgemäß wird eine Beschichtung auf der Kokilleninnenwand oder der dem Gießstrang zugewandten Kokillenplattenseite aus Kupfer, welches elektrolytisch aufgetragen wird, verwendet.



WO 2011/038704 A2

Kokille zum Stranggießen

Die Erfindung betrifft eine Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte zum Stranggießen von Metallen oder Metall-Legierungen mit einer Beschichtung auf der Kokilleninnenwand oder der dem Gießstrang zugewandten Kokillenplattenseite.

Kokillen der genannten Art bestehen aus einzelnen Platten, die zu einer Kokille zusammengebaut werden. Zur Kühlung sind in den Kokillenplatten Kühlkanäle vorgesehen, die von einer Kühlflüssigkeit, zumeist Wasser, durchströmt werden.

Bereits in der DE 30 38 289 A1 wird beschrieben, dass die Kokilleninnenwände häufig galvanisch behandelt werden, um die Kokilleninnenwand gegenüber den zu Beginn des Stranggießens in den kokillenbewegten Anfahrsträngen sowie später gegenüber dem flüssigen bzw. fest werdendem Stahl widerstandsfähig zu erhalten. Zunächst ist zur Oberflächenbehandlung eine Hartverchromung vorgeschlagen worden, allerdings waren die Standzeiten derartiger Kokillen verhältnismäßig gering, weshalb eine Metallschicht aus Nickel zusammen mit in einer temperierten Lösung eines oder mehrerer Nickelsalze suspendierten Hartstoffpartikeln auf die Kokilleninnenwand zur Abscheidung vorgeschlagen wird. Als Hartstoffpartikel soll insbesondere Siliziumkarbid mit (SiC) verwendet werden. Seinerzeit konnte überraschend festgestellt werden, dass mit SiC-Partikeln dotierte Nickelschichten eine Verschleißminderung bewirken. Es war überraschend, dass insbesondere beim Stahlguss das in der Kokille bewegte flüssige Metall weder die SiC-Partikel chemisch angreift noch beim Aushärten des Stahls ein mechanisches Herausbrechen der Partikel eintritt.

Eine solche mit SiC-Partikeln dotierte Ni-Beschichtung der Kokilleninnenwände wurde mit Erfolg auch bei Kupfer-Kokillen verwendet, die durch Gebrauch auf der Innenseite so stark verschlissen waren, dass sie für den Strangguss nicht mehr brauchbar waren. Die Innenwandbeschichtung ermöglicht die Wiederherstellung einer Kokille mit den gewünschten Innenmaßen, welche einen optimalen Strangguss gewährleisten.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Kokille oder Kokillenplatte anzugeben, die preiswert herstellbar ist und eine gleichgute Verschleißbeständigkeit besitzt. Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Aufarbeitung einer Kupferkokille oder Kupferkokillenplatte zu schaffen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die Kokille nach Anspruch 1 vorgeschlagen, bei der die Beschichtung aus elektrolytisch aufgetragenem Kupfer besteht.

Der Vorteil einer solchen Kokille besteht darin, dass Kupfer einerseits ein preiswerterer Rohstoff als Nickel ist. Andererseits kann durch die Beschichtung der Kokille, insbesondere der Kupferkokille mit Kupfer ein besserer Haftverbund erzielt werden. Überraschenderweise ist die Verschleißbeständigkeit einer solchen Kokille besser als bei einer Nickelbeschichtung. Die Dicke der Beschichtung richtet sich nach dem gewünschten Endmaß der Kokillen-Innenabmessung und liegt zwischen 1 mm und 25 mm, vorzugsweise 3 mm bis 15 mm. Vorzugsweise besitzt die aufgetragene Cu-Schicht eine größere Härte als der Basiskörper.

Bei einer weiteren Ausbildung der Erfindung wird Kupfer mit Siliziumkarbidkörner elektrolytisch auf den Kokillenwänden abgeschieden. Die galvanische Abscheidung von Metallschichten aus Elektrolytlösungen ist im Prinzip aus der eingangs genannten Schrift bekannt. Zunächst wird vorzugsweise eine Suspension aus Hartstoffpartikeln und einem Benetzungsmittel hergestellt und eine auf diese Weise erhaltene pastöse Masse anschließend in eine Elektrolytlösung gegeben und hierin verteilt. Das Benetzungsmittel dient im Wesentlichen dazu, eine Agglomeration der Hartstoffpartikel im Elektrolyten zu vermeiden. Insgesamt führt die Cu-Schicht mit eingebetteten SiC-Partikeln zu einer Verbesserung der Abriebfestigkeit der Kokillenwandinnenseite, die bei Einhaltung von kleinen SiC-Körnern auch hinreichend glatt hergestellt werden kann. Die SiC-Körner besitzen vorzugsweise eine Größe von 0,3 µm bis 1 µm und stellen in der Beschichtung einen Volumenanteil von mindestens 5 % bis maximal 15 % dar.

Zur Reparatur von verschlissenen Kokillen oder Kokillenplatten wird das in Anspruch 7 beschriebene Verfahren vorgeschlagen, bei dem die durch Stranggießen verschlissene(n) Innenfläche(n) bis zu einer maximalen Tiefe der Verschleißriefen mechanisch abgetragen und anschließend wieder mit Kupfer elektrolytisch beschichtet wird (werden), bis das gewünschte Endmaß erreicht ist. Dieses Verfahren kann auch bei Kokillen oder Kokillenplatten verwendet werden, die durch Gießen hergestellt und bei denen abschließend bis zum Erreichen des gewünschten Endmaßes Kupfer elektrolytisch aufgetragen wird, gegebenenfalls unter Zusatz von SiC-Körnern der vorerwähnten Größe und Menge. Im Unterschied zu solche Kokillen oder Kokillenplatten, die durch Gießen und anschließendes Schmieden hergestellt worden sind, ergeben sich an der Oberfläche feinkörnige, härtere und homogene Gefüge, die zu längeren Standzeiten führen.

Falls es im Hinblick auf die Stranggießprozess sinnvoll oder erforderlich erscheint, kann die Kokilleninnenseite bzw. die Kokillenplatteninnenseite noch mit einer Nickel-Beschichtung versehen werden, die unterhalb der späteren Gießspiegelhöhe aufgetragen wird.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die aufgetragene Schicht durch Festwalzen nachbehandelt, vorzugsweise mit einem hydraulischen Festwalzwerkzeug. Soweit die Oberfläche der Kokille oder der Kokillenplatte noch eine Rau-tiefe von mehr als 100 µm besitzt, ist es zweckmäßig, zunächst die Oberfläche durch zerspanende Abtragung zu glätten, bis etwa ein Rauigkeitsmaß von 50 µm bis 70 µm erreicht ist. Ein Festwalzwerkzeug wird zur abschließenden Behandlung mit einem Druck von $1,5 \times 10^7 \text{ Pa}$ bis $6 \times 10^7 \text{ Pa}$ an das Werkstück gepresst, wobei die hydrostatisch gelagerter Kugel des Festwalzwerkzeuges durch eine meanderförmige Führung über die Kokillen- oder Kokillenplatten-Oberfläche eine abschließende Randschichtverfestigung herbeiführt, bei der die Druckeigenspannung in der Randschicht erhöht wird.

Insgesamt ist es überraschend, dass sowohl bei neuen, bisher unbenutzten Kokillenplatten als auch bei solchen Kokillen oder Kokillenplatten, die bereits durch

Stranggießen verschlissen sind, elektrolytisch aufgetragene Kupferschichten sowohl hinsichtlich ihrer Bindung an den Grundwerkstoff als auch hinsichtlich ihrer Struktur, Homogenität, Fehlerfreiheit sowie Härte zu optimalen Ergebnissen führen. Dies gilt sowohl für reine Cu-Schichten als auch für solche Cu-Schichten, die zusätzlich mit SiC-Partikeln versehen sind.

In einem konkreten Ausführungsbeispiel wurde eine Rechteckprobe mit den Maßen 25 mm x 30 mm x 105 mm aus Kupfer einseitig elektrolytisch verkupfert. Die aufgetragene Kupferschicht hatte eine Dicke von ca. 10 mm. Der Übergangsbereich vom Grundwerkstoff zur Schicht weist keine Fehlstellung oder Bindefehler auf. Während das durch Gießen und Schmieden hergestellte Cu-Grundmaterial verformte Körner mit geringen Ausscheidungen zeigt, zeichnet sich die Cu-Auflage durch eine sehr feine Struktur, bei der einzelne Cu-Körner lichtmikroskopisch nicht mehr auszulösen waren. Härtemessungen des Grundkörpers haben Härten im Bereich von 74 bis 78 HV 0,01 ergeben, wohingegen die Härte der galvanisch aufgetragenen Kupferschicht bei 80 HV 0,01 lag.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel ist eine Rechteckprobe derselben Geometrie mit einer 10 mm dicken Schicht aus Kupfer mit einem Volumenanteil von 10 % SiC-Partikeln einer mittleren Größe von 0,5 µm beschichtet worden.

Ansprüche

1. Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte zum Stranggießen von Metallen oder Metall-Legierungen, mit einer Beschichtung auf der Kokilleninnenwand oder der dem Gießstrang zugewandten Kokillenplattenseite, **gekennzeichnet durch** eine elektrolytisch aufgetragene Cu-Schicht.
2. Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferschicht eine Dicke von 1 mm bis 25 mm, vorzugsweise 3 mm bis 15 mm besitzt.
3. Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferschicht eine größere Härte als der Basiskörper aufweist.
4. Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in die Kupferschicht SiC-Körner eingebettet sind.
5. Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die SiC-Körner eine Größe von 0,3 µm bis 1 µm aufweisen.
6. Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil an SiC-Körnern in der Cu-Schicht mindestens 5% bis maximal 15% beträgt.
7. Verfahren zur Aufarbeitung einer Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte zum Stranggießen, bei dem die durch Stranggießen verschlissene Innenfläche bis zur maximalen Tiefe der Verschleißriefen mechanisch abgetragen und anschließend wieder beschichtet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Beschichtungsmaterial Kupfer verwendet wird, das elektrolytisch aufgetragen wird, vorzugsweise in einer Dicke von 1 mm bis 25 mm.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Teile der Cu-Kokille oder Cu-Kokillenplatte mit einer zusätzlichen Ni-Außenschicht versehen werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgetragene Schicht durch Festwalzen nachbehandelt wird.