

(19)



(11)

EP 2 393 965 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2016 Patentblatt 2016/23

(51) Int Cl.:
C25D 5/12 (2006.01) **C25D 5/48** (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01) **C25D 15/02** (2006.01)
C25D 15/00 (2006.01) **B22D 11/059** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10721642.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2010/000441

(22) Anmeldetag: **20.04.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/038704 (07.04.2011 Gazette 2011/14)

(54) **KOKILLE ZUM STRANGGIESSEN**

DIE FOR CONTINUOUS CASTING

LINGOTIÈRE DE COULÉE CONTINUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
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 SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **29.09.2009 DE 202009013126 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.2011 Patentblatt 2011/50

(73) Patentinhaber: **Egon Evertz K.G. (GmbH & CO)**
42651 Solingen (DE)

(72) Erfinder:
• **EVERTZ, Egon**
42659 Solingen (DE)
• **EVERTZ, Ralf**
42799 Leichlingen (DE)
• **EVERTZ, Stefan**
42659 Solingen (DE)

(74) Vertreter: **Vomberg, Friedhelm**
Schulstrasse 8
42653 Solingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 3 211 199 DE-A1-102005 040 151
JP-A- 7 001 086 US-A- 3 671 407

- **DATABASE WPI Week 198051 Thomson Scientific, London, GB; AN 1980-91089C XP002642778, & JP 55 141364 A (MITSUBISHI METAL CORP) 5. November 1980 (1980-11-05)**
- **DATABASE WPI Week 198130 Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-54166D XP002642779, & JP 56 068555 A (SATOHSN KK) 9. Juni 1981 (1981-06-09)**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 393 965 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 ein Verfahren zur Aufarbeitung einer Kupfer-Kokille oder Kupfer-Kokillenplatte zum Stranggießen von Metallen oder Metall-Legierungen, bei dem die durch Stranggießen verschlissene Innenfläche bis zur maximalen Tiefe der Verschleißriefen mechanisch abgetragen und anschließend wieder beschichtet wird.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] Das Dokument DATABASE WPI Week 198051 - Thomson Scientific, London, GB; AN 1980-91089C & JP 55 141364 A (MITSUBISHI METAL CORP) 5. November 1980 offenbart eine rohrförmige Gießform mit einem Hauptkörper aus einer feuerfesten Cu-Legierung und einer Außen-Oberfläche, die vollständig mit reinem Kupfer beschichtet ist. Die Dicke der Kupferschicht ist 6 mm oder mehr. Die Innenfläche der Gießform ist mit einer harten Cu-Legierung beschichtet, um die Festigkeit dieser Oberfläche zu erhöhen.

[0006] Die DE 10 2005 040 151 A1 betrifft ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Metallschichten aus Elektrolytlösungen, wobei die Elektrolytlösung Hartstoffpartikel enthält, die in die Metallschicht eingebettet

werden. Zunächst wird eine Suspension aus Hartstoffpartikel, einer geringen Menge Flüssigkeit und einem Benetzungsmittel hergestellt und anschließend die Suspension in die Elektrolytlösung gegeben und gleichmäßig verteilt, in der dann die galvanische Abscheidung durchgeführt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens sollen Metallschichten abgeschieden werden, die besonders gleichmäßig verteilt Hartstoffpartikel enthalten. Die Metallschicht besteht vorwiegend aus Nickel oder Kupfer, worin Hartstoffpartikel aus Oxiden, Nitriden, Boriden oder Carbiden, insbesondere von Metallen oder Halbmetallen eingebettet sind.

[0007] Das Abstract der JP 7 001086 A offenbart ein Verfahren zur Reparatur von Beschädigungen an Kokilleninnenwänden, wobei die nicht durch Erosion beschädigten Wandpartien mit einer Maske versehen werden und hiernach die nicht maskierten erodierten Wandflächen mittels eines Elektroplattierens mit Kupfer beschichtet werden.

[0008] Das Dokument DATABASE WPI Week 198130 - Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-54166D & JP 56 068555 A (SATHOSEN KK) 9. Juni 1981 beschreibt eine Gießform aus Kupfer oder einer Kupferlegierung mit einer 10-200 µm dicken Legierungsbeschichtung, die aus Cu und/oder Ni und Phosphorgehalten zwischen 2 bis 14 Gew% und/oder Borgehalten zwischen 1 und 7 Gew% besteht.

[0009] Die US-3,671 407 behandelt ein Verfahren zur Verringerung der Blasenbildung und des Abschälens von galvanischen Überzügen auf Kupfergrundkörpern, die einer Betriebstemperatur von mehr als 260°C ausgesetzt sind, wobei vor dem Plattieren die Oberfläche des Kupfergrundkörpers bis zu einer Tiefe abgetragen wird, bei der der Sauerstoffgehalt dem Sauerstoffgehalt im Grundmetall nahe kommt. Für eine Betriebstemperatur von mehr als 593°C soll die Dicke des Abtrages mindestens 3,05 µm betragen. Aus Tabelle II lässt sich ersehen, dass dort, wo ein Grundmaterial mit einem sehr geringen Massensauerstoffgehalt vorliegt, bereits ein Metallabtrag von 4,57 µm ausreicht, um einen hinreichenden Widerstand gegen die Blasenbildung bis zu Temperaturen von 760°C zu schaffen. Fig. 2 dieses Dokumentes lässt empfohlene Abtragdicken von weniger als 50,8 µm bei Betriebstemperaturen von 704°C erkennen.

[0010] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, das preiswert durchführbar ist und eine gleichgute Verschleißbeständigkeit der Kokille oder Kokillenplatte gewährleistet.

[0011] Zur Reparatur von verschlissenen Kokillen oder Kokillenplatten wird das im Anspruch 1 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 her-

gestellt und bei denen abschließend bis zum Erreichen des gewünschten Endmaßes Kupfer elektrolytisch aufgetragen wird. 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.

[0012] 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.

[0013] Falls es im Hinblick auf die Stranggießprozess sinnvoll oder erforderlich erscheint, kann die Kokillenninnenseite bzw. die Kokillenplatteninnenseite noch mit einer Nickelbeschichtung versehen werden, die unterhalb der späteren Gießspiegelhöhe aufgetragen wird.

[0014] 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 Rautiefe 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 $1,5 \times 10^7$ Pa bis 6×10^7 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.

[0015] 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.

[0016] 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 Aus-

scheidungen 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.

[0017] 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.

[0018] 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.

Patentansprüche

1. 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 reines Kupfer verwendet wird, das elektrolytisch in einer Dicke von 1 mm bis 25 mm aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Teile der Cu-Kokille oder Cu-Kokillenplatte mit einer zusätzlichen Ni-Außenschicht versehen werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aufgetragene Schicht durch Festwalzen nachbehandelt wird.

Claims

1. Method for reconditioning a copper mould or a copper mould plate for continuous casting, in which proc-

ess material is removed mechanically from the inner surface worn by continuous casting down to the maximum depth of the wear grooves, and the inner surface is then recoated again,

characterized in that

5

the coating material used is pure copper which is applied electrolytically in a thickness of 1 mm to 25 mm.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** 10
parts of the Cu-mould or Cu-mould plate are provided with an additional Ni-outer layer.
3. Method according to one of the claims 1 or 2, **characterized in that** the applied layer is aftertreated by 15
roller compression.

Revendications

20

1. Procédé de reconditionnement d'une lingotière en cuivre ou d'une plaque de lingotière en cuivre pour la coulée continue, dans lequel la surface intérieure usée par coulée continue est enlevée de façon mécanique jusqu'à la profondeur maximale des rayures d'usure et est ensuite à nouveau revêtue, 25
caractérisé par le fait que
l'on utilise du cuivre pur en tant que matériau de revêtement qui est appliqué par voie électrolytique en une épaisseur comprise entre 1 mm et 25 mm. 30
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** des parties de la lingotière en Cu ou de la plaque de lingotière en Cu sont pourvues d'une couche extérieure en Ni supplémentaire. 35
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé par le fait que** la couche appliquée est traitée ultérieurement par une compression par rouleau. 40

45

50

55

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

- DE 3038289 A1 [0003]
- WO 198091089 C [0005]
- JP 55141364 A [0005]
- DE 102005040151 A1 [0006]
- JP 7001086 A [0007]
- WO 198154166 D [0008]
- JP 56068555 A [0008]
- US 3671407 A [0009]