

(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
28. Juni 2007 (28.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/071542 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B22C 9/06 (2006.01) C23C 24/04 (2006.01)

B22D 11/059 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)

B22D 11/06 (2006.01) C25D 15/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/069213

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Dezember 2006 (01.12.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 061 135.4

19. Dezember 2005 (19.12.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LECHNER, Stefan

[DE/AT]; Breitwiesergutstr. 18, A-4020 Linz (AT).
SÖNTGEN, Thomas [DE/DE]; Buchsbaumweg 40,
47228 Duisburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

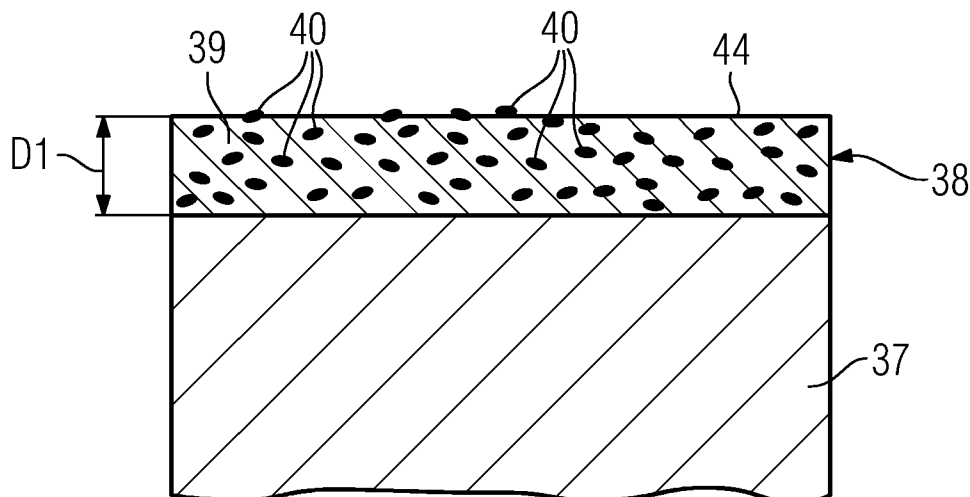
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATING FOR A DIE FOR A CONTINUOUS CASTING PLANT AND METHOD FOR COATING

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG FÜR EINE KOKILLE FÜR EINE STRANGGIESSANLAGE UND VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG



(57) Abstract: According to the invention, the endurance and serviceable life of a highly-stressed component (6, 8, 12, 14, 24, 26, 34) of a steel foundry may be increased by means of electrolytic application of a coating (38) made from a ductile metal base material (39), in particular, nickel or a nickel alloy with particles (40) of hard material (40), in particular, boron carbide particles included therein. A high resistance to corrosion, good thermal conductivity and high mechanical strength can thus be achieved.

(57) Zusammenfassung: Um bei hochbelasteten Bauteilen (6, 8, 12, 14, 24, 26, 34) eines Stahlwerks deren Standzeit und Lebensdauer zu erhöhen, ist eine elektrolitisch aufgetragene Beschichtung (38) aus einem duktilen metallischen Grundwerkstoff (39), insbesondere Nickel oder eine Nickellegierung, mit darin eingelagerten Hartstoffpartikeln (40), insbesondere Borcarbidpartikeln, vorgesehen. Durch diese Maßnahme ist eine hohe Beständigkeit gegen Korrosion, eine gute thermische Leitfähigkeit und zugleich eine hohe mechanische Belastbarkeit erreicht.

WO 2007/071542 A1



GH, GM, KE, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

BESCHICHTUNG FÜR EINE KOKILLE FÜR EINE STRANGGIESSANLAGE UND VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG

5

Die Erfindung betrifft eine Kokille für eine Stranggießanlage sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Kokille.

10 In einer Stranggießanlage wird eine Metallschmelze über eine Gießpfanne kontinuierlich in und durch eine so genannte Kokille gegossen, beispielsweise eine Plattenkokille oder auch eine Rohrkokille. Im Anschluss an die Kokille wird der
schmelzflüssige Metallstrang mit Hilfe von so genannten Seg-
15 menten geführt und gleichzeitig gekühlt, bis der Metallstrang erstarrt ist. Durch ein Abtrennen werden beispielsweise so
genannte Brammen, Vorblöcke oder Knüppel erhalten. Aus den
Brammen werden beispielsweise durch Auswalzen zunächst in ei-
ner Warmwalzstraße und anschließend Kaltwalzen Bleche er-
zeugt. Das Warmwalzen kann hierbei sowohl unmittelbar im An-
20 schluss an das Stranggießen erfolgen oder auch zu einem spä-
teren Zeitpunkt und an einem anderen Ort.

Bei der Stranggießanlage sind die Bauteile, die mit der zäh-
flüssigen Schmelze in Kontakt kommen, insbesondere die Ko-
25 kille, einer sehr hohen Beanspruchung ausgesetzt. Aufgrund
der sehr hohen Temperaturen ist dies eine sehr hohe thermi-
sche Wechselbeanspruchung. Zugleich sind diese Bauteile auch
einer erheblichen mechanischen Beanspruchung ausgesetzt. Die
Bauteile sind zudem einer hochkorrosiven Umgebung ausgesetzt,
30 da für die Schmelze korrosive Flussmittel verwendet werden
und zugleich zur Kühlung der Schmelze Wasser herangezogen
wird.

Aufgrund dieser erheblichen Belastungen weisen diese Bauteile
35 nur eine begrenzte Lebensdauer auf und müssen regelmäßig aus-
getauscht werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Standzeit und damit die Lebensdauer einer Kokille zu erhöhen, um insgesamt einen kostengünstigeren Betrieb einer Stranggießanlage zu ermöglichen.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Kokille mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Danach ist vorgesehen, dass die Kokille, insbesondere eine Kokillenplatte, einen Grundkörper aufweist, auf den eine Beschichtung aus einem
10 duktilen metallischen Grundwerkstoff als Matrix mit darin eingelagerten Hartstoffpartikeln aufgebracht ist.

Unter duktilem metallischem Grundwerkstoff wird hierbei ein vergleichsweise weicher metallischer Grundwerkstoff verstanden, der eine Vickers-Härte von maximal etwa 180-230 HV₀₁
15 aufweist. Die Härtebestimmung nach Vickers ist der Norm DIN EN ISO 6507 zu entnehmen. Die eingelagerten Hartstoffpartikel weisen demgegenüber eine deutlich höhere Härte auf, beispielsweise eine um mehr als den Faktor 2 größere Härte
20 als der Grundwerkstoff.

Durch die Kombination eines duktilen Werkstoffes mit darin eingelagerten Hartstoffpartikeln wird die Kokille mit einer Beschichtung versehen, die den extremen Belastungen stand-
25 hält. Durch die Duktilität besteht im Vergleich zu einer durchgehend harten und spröden Beschichtung eine deutlich geringere Gefahr, dass im Laufe des Betriebs die Beschichtung beschädigt und Risse oder Mikrorisse auftreten, was aufgrund der starken korrosiven Umgebung schnell zu einer unerwünschten starken Korrosion führen würde. Auch ist die Gefahr eines
30 Abplatzens von Teilstücken der Beschichtung bei mechanischer Belastung aufgrund der hohen Duktilität deutlich geringer als bei einer spröden Beschichtung. Zugleich werden durch die eingelagerten Hartstoffpartikel eine sehr hohe Abriebfestigkeit
35 und damit eine quasi sehr hohe Oberflächenhärte erhalten, so dass selbst bei hohen mechanischen Belastungen und hohen Abriebkräften eine lange Lebensdauer erreicht ist.

Zweckdienlicherweise wird als Grundwerkstoff Nickel oder eine Nickellegierung verwendet. Der besondere Vorteil der Nickelbeschichtung für derartige Bauteile ist in der sehr hohen Dichte der Nickelbeschichtung zu sehen, wodurch das Bauteil sehr effektiv vor Korrosion geschützt wird. Zugleich weist Nickel eine gute Wärmeleitfähigkeit auf, so dass über diese Beschichtung auch ein guter gesteuerter Wärmeabfluss ermöglicht wird.

10 Zweckdienlicherweise ist die Beschichtung hierbei derart ausgebildet, dass die Nickel-Matrix eine Oberfläche definiert, über die die Hartstoffpartikel zumindest im mikroskopischen Bereich überstehen. Aufgrund dieser Ausgestaltung erfolgt der tatsächliche mechanische Kontakt über die harten und abriebfesten Hartstoffpartikel und nicht über die vergleichsweise weiche Nickelmatrixbeschichtung.

Bei der Verwendung einer Nickellegierung für den Grundwerkstoff oder die Grundmatrix liegt der Nickelanteil vorzugsweise im Bereich zwischen 65 und 95 Vol% und liegt insbesondere im Bereich von etwa 75 Vol%, bezogen jeweils auf das Gesamtvolumen der Beschichtung. Als Legierungsbestandteile sind vorzugsweise Wolfram und/oder Eisen und/oder Kobalt vorgesehen. Besonders bevorzugt wird hierbei Kobalt eingesetzt. Auch eine Beschichtung bestehend aus den Bestandteilen Nickel, Wolfram und Eisen hat sich als geeignet herausgestellt.

Zweckdienlicherweise liegt hierbei der Anteil der Legierungsbestandteile in einem Bereich zwischen etwa 10 und 20 Vol%. Weiterhin liegt vorzugsweise der Anteil der Hartstoffpartikel in einem Bereich zwischen 5 und 30 Vol%.

Weiterhin ist vorgesehen, dass die Hartstoffpartikel vorzugsweise eine Größe im nanoskaligen Bereich, beispielsweise im Bereich zwischen 50 und 1.000 nm oder alternativ auch im μm -Bereich, beispielsweise im Bereich von 1 und 500 μm , aufweisen. Die Verwendung wahlweise von Nano-Hartstoffpartikeln oder Mikro-Hartstoffpartikeln hängt von der jeweiligen An-

wendung und dem Einsatzzweck bzw. den mechanischen Anforderungen ab.

5 Als Hartstoffpartikel werden hierbei vorzugsweise Borcarbidpartikel, Wolframcarbidpartikel oder Diamantpartikel eingesetzt. Es werden also insbesondere auch keramische Partikel wie die Borcarbidpartikel eingesetzt, die sich durch ihre extrem hohe Härte auszeichnen.

10 Zweckdienlicherweise werden als Hartstoffpartikel in einer Variante so genannte CNT-Partikel (CNT: Carbon Nano Tubes) herangezogen. Die Carbon-Nano-Tubes sind Kohlenstoffnanoröhrchen, deren Durchmesser typischerweise kleiner als 100 nm bis hin zu wenigen nm ist. Die Wände dieser röhrenförmigen Gebilde bestehen aus Kohlenstoff. Die CNT-Partikel bestehen aus
15 einer Vielzahl derartiger Kohlenstoffnanoröhrchen. Der besondere Vorteil der Verwendung von CNT-Partikeln als Hartstoffpartikel liegt in deren sehr guten elektrischen Leitfähigkeit, ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit sowie in ihrer mechanischen Widerstandsfähigkeit. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit ist das Erstarren des flüssigen Stahls in der Kokille beschleunigt. Somit lässt sich die Produktivität der Stranggießanlage steigern.

25 Die Dicke der Beschichtung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,7 bis etwa 6 mm und liegt insbesondere im Bereich zwischen etwa 2 und 3 mm. Es hat sich gezeigt, dass die Beschichtung mit einer derartigen Schichtdicke den hohen Anforderungen besonders genügt.

30

Um eine qualitativ hochwertige, gut und dauerhaft haftende Beschichtung auszubilden, ist die Beschichtung zweckdienlicherweise elektrolytisch aufgebracht. Zur Ausbildung der Beschichtung wird daher das zu beschichtende Bauteil in ein oder mehrere Galvanikbäder eingetaucht. Als Elektrode wird eine
35 Elektrode bestehend aus dem Grundwerkstoff, beispielsweise eine Nickel- oder eine Nickellegierung-Elektrode verwendet. Die Hartstoffe werden hierbei dem Galvanikbad zugegeben, so

dass sie mit den Metallionen der Nickelelektrode zu dem zu beschichtenden Bauteil wandern und sich dort gemeinsam mit den die Matrix bildenden Nickelionen ablagert. Wesentlicher Gesichtspunkt hierbei ist daher, dass die Hartstoffpartikel
5 gemeinsam mit dem Matrixmaterial auf dem Grundkörper abgeschieden werden.

In einer anderen Variante wird die Beschichtung mit einem sogenannten Kaltgas-Spritzverfahren, auch als Cold-Spray-
10 Verfahren bezeichnet, aufgebracht. Beim Kaltgasspritzen wird der Beschichtungswerkstoff für die Beschichtung in Pulverform mit sehr hoher Geschwindigkeit auf das Trägerelement aufgebracht. Hierzu wird üblicherweise ein Prozessgas mit Hilfe einer Lavaldüse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt.
15 In diesen Gasstrahl des Prozessgases werden anschließend die Pulverpartikel injiziert und auf eine ausreichend hohe Geschwindigkeit beschleunigt, so dass sie beim Aufprall auf den Grundkörper aufgrund der hohen Energie zumindest zum Teil aufschmelzen und eine dichte und fest haftende Schicht bilden.
20 Im Unterschied zu anderen thermischen Spritzverfahren, beispielsweise dem Flammsspritzen, erfolgt hierbei daher kein vorangehendes An- oder Aufschmelzen der einzelnen Partikel.

Der besondere Vorteil des Spritzverfahrens, insbesondere des
25 Kaltgasspritzens, ist darin zu sehen, dass es vergleichsweise einfach und kostengünstig durchführbar ist und beispielsweise durch mehrfaches Überstreichen der zu beschichtenden Oberfläche eine ausreichende Schichtdicke erzeugbar ist. Insbesondere das Kaltgasspritzen zeichnet sich hierbei dadurch
30 aus, dass es bei niedrigen Temperaturen und insbesondere unter Atmosphärendruck durchgeführt wird. Dadurch lassen sich vielfältige Materialien problemlos aufspritzen. Außerdem lassen sich ein Metallpulver und zugesetzte Hartstoffpartikel in einem beliebigen Verhältnis miteinander mischen, so dass in
35 einfacher Weise eine nahezu beliebige Schichtzusammensetzung erreichbar ist.

Im Vergleich zu anderen Auftragsverfahren, wie beispielsweise dem so genannten Plattierverfahren mittels Aufsprengen, bei dem üblicherweise dünne Metallplatten auf ein Substrat aufgesprengt werden, ist dieses Verfahren deutlich kostengünstiger bei vergleichbaren oder verbesserten thermisch-elektrischen Eigenschaften.

Alternativ zu einer Beschichtung mit eingelagerten Hartstoffpartikeln besteht die Möglichkeit, eine hochreine Nickel-Beschichtung mit diesem Verfahren aufzubringen. Zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit werden jedoch Hartstoffpartikel, bevorzugt Diamantpartikel mit in die vorzugsweise hochreine Nickel-Matrix eingelagert.

Typische Verfahrensparameter für die Beschichtung mit einem hochreinen Nickelpulver liegen bei einer Korngröße der Nickelpartikel zwischen 500 nm bis 50 µm, bei einer Temperatur des Pulver-Gas-Gemischs vor dem Beschichten zwischen 180°C und 300°C und bei einer Partikelgeschwindigkeit zwischen 600 m/s und 900 m/s. Die Schichtdicke liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0,3 mm und 3 mm.

Werden beim Kaltgasspritzen Hartstoffpartikel, insbesondere Diamantpartikel mit eingelagert, so wird als Pulver für das Kaltgasspritzen in einer bevorzugten Ausgestaltung Diamantpulver verwendet, das im Vorfeld des Spritzverfahrens mit Nickel oder einer Nickellegierung ummantelt ist. Hierdurch ist eine besonders gute Einbindung der Hartstoffpartikel in die Nickelmatrix erreicht. Die Beschichtung besteht hierbei daher aus einer vorzugsweise hochreinen Nickelmatrix mit Diamantpartikel.

Eine bevorzugte Beschichtung umfasst eine Nickel-Kobalt-Legierung mit Borcarbidpartikeln als Hartstoffe. Eine derartige Beschichtung hat sich als besonders geeignet für die Anforderungen einer Kokille herausgestellt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß weiterhin gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 15 oder 16. Die im Hinblick auf die Kokille angeführten Vorteile und bevorzugten Ausgestaltungen sind sinngemäß auch auf das Verfahren zu übertragen.

5

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im Folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen jeweils in schematischen und stark vereinfachten Darstellungen:

- 10 FIG 1 eine Darstellung eines Stahlwerks mit einer Stranggießanlage mit sich anschließender Warmwalzanlage und Kaltwalzanlage, sowie
- FIG 2 ein vereinfachtes Schnittbild durch eine Kokille, welche mit der Beschichtung versehen ist,
- 15 FIG 3 ein weiteres Schnittbild durch eine zweite Kokille, welche mit einer zweiten Beschichtung versehen ist.

In den einzelnen Figuren sind gleich wirkende Teile mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

20

Die Erzeugung eines metallischen Halbzeugs, wie beispielsweise eine Bramme 2, erfolgt mit Hilfe einer Stranggießanlage 4 in einem kontinuierlichen Verfahren. Hierbei wird die zähflüssige Schmelze mit Hilfe einer hier nicht näher dargestellten Gießpfanne in eine Kokille 6 eingegossen, die sich beispielsweise aus mehreren Kokillenplatten 8 zusammensetzt. Nach Durchfließen der Kokille 6 wird der hier gestrichelt dargestellte Schmelzstrang 10 mit Hilfe von so genannten Segmenten 12 umgelenkt und geführt. Die Segmente 12 weisen jeweils mehrere Transportrollen 14 auf. In der Zeichnung sind nur einige der Segmente 12 und zudem stark vereinfacht dargestellt. Die Segmente 12 sind komplexe Bauteile und weisen ein Traggerüst 16 auf, mit dem die Transportrollen 14 verbunden sind. Die Transportrollen 14 werden hierbei insbesondere mit Hilfe von Zylindern 18 in eine definierte Position gegen den Schmelzstrang 10 gepresst. Im Bereich der Segmente 12 wird der Schmelzstrang 10 intensiv gekühlt, so dass er allmählich erstarrt. Der erstarrte Schmelzstrang 10 wird anschließend

25

30

35

mit Hilfe einer Schneideinrichtung 20 in die so genannten Brammen 2 unterteilt.

Diese werden anschließend zur Weiterverarbeitung einer Warmwalzstraße 22 zugeführt, in der die beispielsweise 25 cm starken Brammen 2 auf eine Dicke von wenigen Millimetern bei hohen Temperaturen materialabhängig von beispielsweise bis annähernd 1000°C gewalzt werden. Hierzu werden die Brammen 2 zwischen zwei Arbeitswalzen 24 umgeformt. Die Arbeitswalzen 24 werden hierbei mittels Stützwalzen 26 gegen die Oberfläche der Bramme 2 gepresst.

Nachfolgend zu der Warmwalzstraße 22 wird das so erhaltene Metallblech 28, welches auf eine Rolle 30 aufgerollt wird, in einer Kaltwalzstraße 32 üblicherweise auf die Endstärke gewalzt. Auch hier wird das Metallblech 28 zwischen zwei nunmehr als Kaltwalzen 34 bezeichneten Arbeitswalzen gepresst. Die Kaltwalzen 34 werden wiederum mit Hilfe von Stützwalzen 26 abgestützt. Während beim Warmwalzen, das insbesondere unmittelbar nach dem Stranggießen und dem Erstarren erfolgt, die Brammen noch eine Temperatur von bis zu 1000°C aufweisen, erfolgt das Kaltwalzen etwa bei Raumtemperatur.

Die Stranggießanlage 4, die Warmwalzstraße 22 sowie die Kaltwalzstraße 32 sind beispielsweise gemeinsam in einem Stahlwerk 36 angeordnet. Diese drei Anlagenteile können aber ebenso an unterschiedlichen Orten in unterschiedlichen Stahlwerken 36 angeordnet sein, wobei hierbei eine Anlage, die ausschließlich eine Stranggießanlage 4 oder eine Walzstraße 22, 32 aufweist ebenfalls als Stahlwerk bezeichnet wird.

Die bei der Herstellung zunächst der Bramme 2 und später des Metallblechs 28 hoch belasteten Bauteile sind insbesondere die Kokille 6, die Segmente 12 mit den Transportrollen 14 sowie die Walzen 24, 34, 26 der Walzstraßen 22, 32. Je nach Prozessschritt bzw. -stufe werden hierbei diese Bauteile unterschiedlich belastet. So ist beispielsweise am Beginn des beschriebenen Prozesses im Bereich der Kokille 6 eine sehr

hohe thermische und korrosive Belastung der Bauteile gegeben. In diesem Bereich weist die Metallschmelze noch eine sehr hohe Temperatur auf und die Bauteile sind den eingesetzten Flussmitteln ausgesetzt. Zudem erfolgt im Bereich der Seg-
5 mente 12 eine intensive Kühlung insbesondere mit Wasser, so dass hier die Segmente 12 und Transportrollen 14 einer erheblichen korrosiven Belastung ausgesetzt sind. Zugleich muss jedoch auch der Metallstrang mit Hilfe der Segmente 12 mecha-
nisch geführt werden, so dass neben der hohen thermischen und
10 korrosiven Belastung auch eine mechanische Belastung auftritt.

Im Bereich der Warmwalzstraße 22 tritt die korrosive Belastung durch die Flussmittel etwas in den Hintergrund und auch
15 die thermische Belastung nimmt zusehends ab. Gleichzeitig sind hier insbesondere die Arbeitswalzen 24 erheblichen mechanischen Belastungen ausgesetzt. Schließlich ist die thermische Belastung bei der Kaltwalzstraße 32 vergleichsweise gering, jedoch treten erhebliche mechanische Belastungen auf.

20 Für alle diese hoch belasteten Bauteile ist nunmehr eine Beschichtung bzw. ein Beschichtungssystem vorgesehen, welches an die speziellen Anforderungen angepasst ist und für jedes dieser Bauteile deren Standzeit und Lebensdauer im Vergleich
25 zu beispielsweise hartchrombeschichteten Bauteilen teilweise erheblich verbessert. Der Aufbau und die Zusammensetzung der Beschichtung bzw. des Beschichtungssystems wird nachfolgend anhand der FIG 2 und 3 erläutert.

30 Auf einen Grundkörper 37 der Bauteile wird jeweils eine im Folgenden als Grundbeschichtung 38 bezeichnete Beschichtung auf Nickelbasis elektrolytisch aufgebracht. Der Grundkörper besteht im Falle der Kokille 6 und der Kokillenplatten 8 aus Kupfer. Die Segmente 12, Transportrollen 14 sowie Walzen 24,
35 26, 34 bestehen beispielsweise aus Stahl.

Die Grundbeschichtung 38 umfasst neben der als Grundwerkstoff 39 bezeichneten Nickelmatrix einen Anteil an Hartstoffparti-

keln 40, insbesondere Borcarbidpartikel. Durch die Verwendung von Nickel als Matrixwerkstoff in Kombination insbesondere von Borcarbid für die Hartstoffpartikel 40 wird eine sehr gasdichte und damit korrosionsbeständige sowie eine thermisch
5 sehr gut leitende Beschichtung mit zugleich sehr hoher Oberflächenhärte und geringem Abrieb erzeugt.

Die hohe Gasdichtheit wird durch die Nickelmatrix bereits bei einer sehr geringen Schichtdicke von etwa 10 µm erreicht. Gegenüber einer mikrorissigen Hartchrombeschichtung ist daher
10 eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegeben. Aufgrund der guten thermischen Leitfähigkeit des Nickel-Grundwerkstoffs 39 weist die Beschichtung insgesamt auch eine hohe thermische Leitfähigkeit auf, so dass ein schneller Wärmeabtransport gewährleistet ist.
15

Die mechanische Belastbarkeit der Beschichtung wird insbesondere durch die eingelagerten Hartstoffpartikel 40 erreicht, die teilweise auch über der durch die Nickelmatrix 39 gebildete Oberfläche 44 überstehen, so dass lediglich die
20 Hartstoffpartikel 40 mit der Metallschmelze 10 bzw. der Bramme 2 oder dem Metallblech 28 in Kontakt kommen.

Bei den Bauteilen, die einer erheblichen mechanischen Belastung ausgesetzt sind, insbesondere die Arbeitswalzen 24 und die Kaltwalzen 34, ist in bevorzugten Ausgestaltungen zusätzlich die Aufbringung einer Diamantschicht 42 auf der Grundbeschichtung 38 vorgesehen, wie dies in FIG 3 dargestellt ist.
25

Ist das Bauteil eine Kokille 6 oder eine Kokillenplatte 8, deren Grundkörper 37 üblicherweise aus Kupfer oder einer Kupferlegierung besteht, ist lediglich die Grundbeschichtung 38 aufgebracht. Als Grundwerkstoff 39 ist eine Nickel-Kobalt-Legierung oder auch eine Nickel-Eisen-Wolfram-Legierung vorgesehen, wobei hierbei jeweils der Nickelanteil insbesondere im
30 Bereich von etwa 75 Vol% liegt. Der Anteil des Kobalts bzw. von Eisen und Wolfram liegt etwa zwischen 10 und 20 Vol%. Den Restanteil bilden die Borcarbidpartikel 40, deren Größe im
35

Mikrometerbereich liegt. Die Dicke D1 der Grundbeschichtung liegt hierbei etwa im Bereich zwischen 2 und 3 mm.

Die gleiche Beschichtung ist auch bei den Segmenten 12 vorgesehen, ebenfalls bei den Transportrollen 14 der Segmente 12. Da diese in unmittelbarem mechanischen Kontakt mit dem Schmelzstrang 10 stehen, weisen diese zur Verbesserung des mechanischen Abriebs eine im Vergleich zu dem restlichen Segment 12 höheren Anteil an Hartstoffpartikeln 40 auf.

Insbesondere für den Fall, dass die Arbeitswalzen 24, 34 lediglich mit der Grundbeschichtung 38 versehen sind, werden Nano-Hartstoffpartikel 40 verwendet, um eine hohe Oberflächenqualität zu erzielen. Auch liegt der Anteil der Hartstoffpartikel 40 für derartige Walzen 24, 34 im oberen Bereich zwischen 15 und 25 Vol%. Eine Beschichtung auf Basis einer Nickel-Kobalt-Legierung weist hierbei beispielsweise eine Zusammensetzung von etwa 63 Vol% Nickel, 12 Vol% Kobalt und 25 Vol% Borcarbidpartikel 40 auf.

Die Stützwalzen 26 weisen demgegenüber Hartstoffpartikel 40 im Mikrometerbereich auf.

Mit der Verwendung eines Schichtsystems wie es in FIG 3 dargestellt ist, wird die Standzeit noch einmal erheblich erhöht. Die Dicke D1 der Grundbeschichtung 38 liegt in diesem Fall im unteren Bereich zwischen 0,5 und 2 mm. Gleichzeitig beträgt die Dicke D2 der Diamantbeschichtung etwa 0,5 mm.

Durch die hier beschriebene Grundbeschichtung 38 wird die Standzeit der Bauteile im Vergleich zu einer Hartchrombeschichtung jeweils um etwa das 4- bis 6-fache erhöht. Bei der Verwendung der Diamantbeschichtung 42 liegt die Verbesserung der Standzeit um ein vielfaches darüber. Insgesamt wird durch die hier beschriebenen Beschichtungsmaßnahmen die Lebensdauer der einzelnen Bauteile in einem Stahlwerk 36 erheblich verlängert, so dass für den Betrieb des Stahlwerks 36 deutliche geringere Kosten anfallen.

Patentansprüche

1. Kokille (6,8) für eine Stranggießanlage(4) mit einem Grundkörper (37), auf dem eine Beschichtung (38) aufgebracht ist, wobei die Beschichtung (38) einen duktilen metallischen Grundwerkstoff (39) mit darin eingelagerten Hartstoffpartikeln (40) umfasst.
5
2. Kokille (6,8) nach Anspruch 1,
10 bei der der Grundwerkstoff (39) Nickel oder eine Nickellegierung ist.
3. Kokille (6,8) nach Anspruch 1 oder 2,
15 bei der die Hartstoffpartikel (40) über eine durch den Grundwerkstoff (39) definierte Oberfläche (44) überstehen.
4. Kokille (6,8) nach Anspruch 2 oder 3,
20 bei der der Nickelanteil der Beschichtung (38) etwa zwischen 65 Vol% und 95 Vol% und insbesondere im Bereich von etwa 75 Vol% liegt.
5. Kokille (6,8) nach einem der Ansprüche 2 bis 3,
25 bei der als Legierungsbestandteile Wolfram und/oder Eisen und/oder Kobalt vorgesehen sind.
6. Kokille (6,8) nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
30 bei der der Anteil der Legierungsbestandteile an der Beschichtung (38) etwa zwischen 10 Vol% und 20 Vol% liegt.
7. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei der der Anteil der Hartstoffpartikel (40) an der Beschichtung (38) im Bereich zwischen 5 Vol% und 30 Vol%
35 liegt.
8. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei der die Hartstoffpartikel (40) eine Größe im Nanometerbereich oder im Mikrometerbereich aufweisen.

9. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der als Hartstoffpartikel (40) Borcarbidpartikel und/oder Wolframcarbidpartikel und/oder Diamantpartikel verwendet werden.
- 5
10. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der als Hartstoffpartikel (40) CNT-Partikel vorgesehen sind.
- 10
11. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Dicke (D1) der Beschichtung (38) im Bereich zwischen etwa 0,7 mm bis etwa 6 mm, insbesondere im Bereich zwischen etwa 2 mm und 3 mm liegt.
- 15
12. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Beschichtung (38) elektrolytisch aufgebracht ist.
13. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Beschichtung (38) durch Kaltgasspritzen aufgebracht wird.
- 20
14. Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Beschichtung aus einer Nickel-Kobalt-Legierung mit Borcarbidpartikel als Hartstoffpartikel (40) besteht.
- 25
15. Verfahren zum Herstellen einer Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Beschichtung (38) elektrolytisch aufgebracht wird.
- 30
16. Verfahren zum Herstellen einer Kokille (6,8) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Beschichtung (38) durch Kaltgasspritzen aufgebracht wird.
- 35
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem für das Kaltgasspritzen ein Pulver verwendet wird, das zumindest teilweise besteht aus Hartstoffpartikel (40), die mit einem

Überzug aus Nickel oder einer Nickellegierung versehen sind.

FIG 1

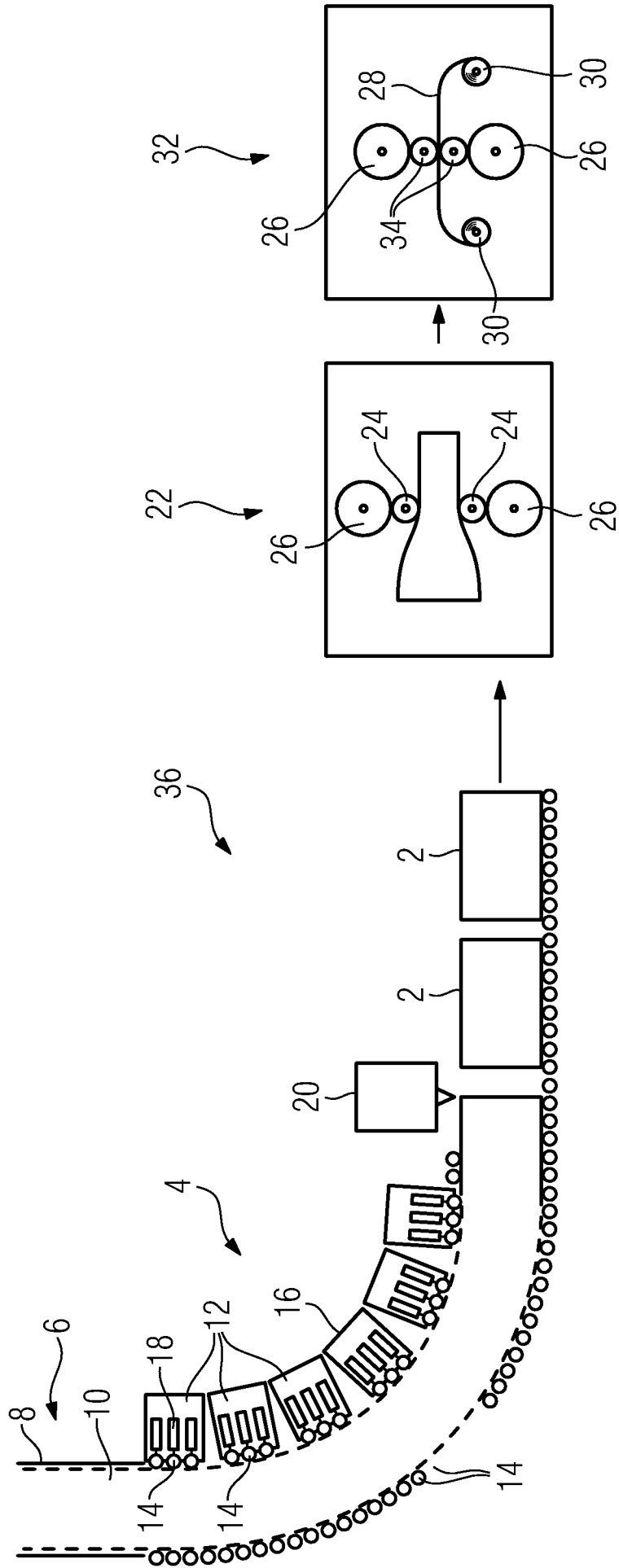


FIG 2

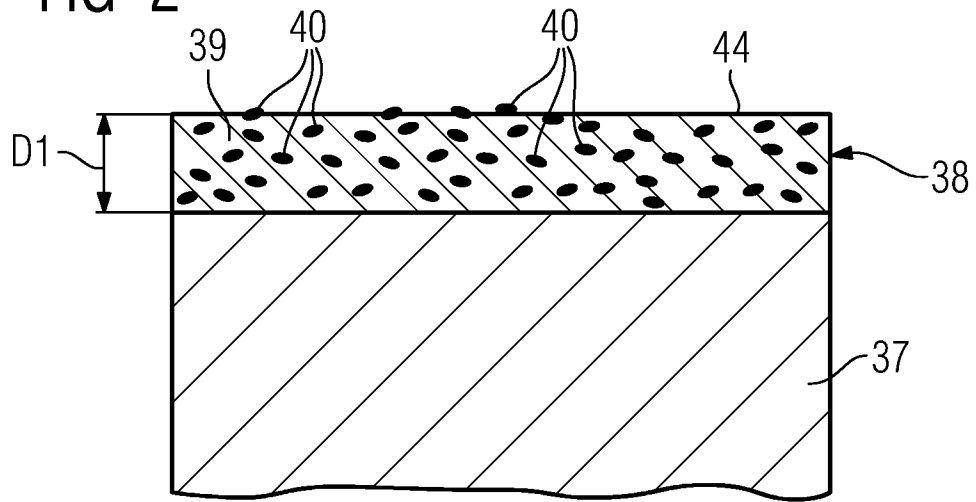
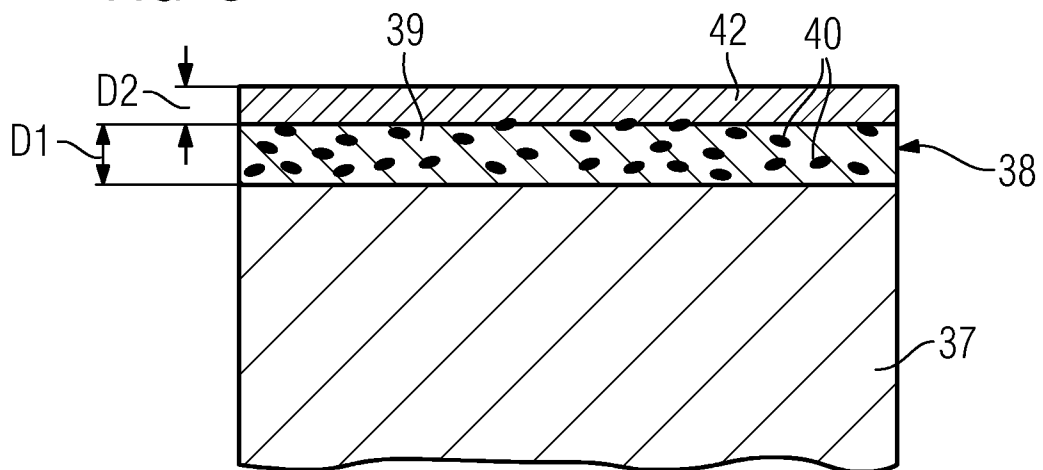


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/069213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B22C9/06 B22D11/059 B22D11/06 C23C24/04 C25D3/56
C25D15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22C B22D C23C C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|--|
| X Y | WO 01/83136 A (SMS DEMAG AG [DE]; GNASS ERWIN [DE]; FEHLEMANN GEREON [DE]) 8 November 2001 (2001-11-08) claims | 1,2, 4-12,14, 15 3,10,13, 16,17 |
| X Y | EP 0 984 082 A (METALLVEREDLUNG GMBH & CO KG [DE]) 8 March 2000 (2000-03-08) paragraphs [0002], [0008], [0010]; claims 3,4 | 1,2,4-9, 12,14,15 3,10,11, 13,16,17 |
| Y | DE 43 38 077 A1 (SUNNEN PRODUCTS CO [US]) 19 May 1994 (1994-05-19) claims 3,14 | 3 |
| Y | DE 32 11 199 A1 (EVERTZ EGON) 29 September 1983 (1983-09-29) abstract | 11 |
| | ----- -/-- ----- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2007

Date of mailing of the international search report

18/04/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hodiamont, Susanna

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/069213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | WO 2004/033746 A (RWTH AACHEN [DE]; MAURER MATTHIAS [DE]; LUGSCHEIDER ERICH [DE]) 22 April 2004 (2004-04-22) page 8, paragraphs 2,3 ----- | 13,16,17 |
| Y | DE 44 39 950 A1 (MOTOREN TURBINEN UNION [DE]) 15 May 1996 (1996-05-15) claim 6 ----- | 16,17 |
| Y | EP 1 564 314 A1 (SHINSHU UNIVERSITY [JP]) 17 August 2005 (2005-08-17) paragraph [0002]; claims ----- | 10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/069213

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | | | |
|--|------------|------------------|-------------------------|------------------|------------|------------------|------------|
| WO 0183136 | A | 08-11-2001 | CN 1426333 A | 25-06-2003 | | | |
| | | | EP 1276578 A1 | 22-01-2003 | | | |
| | | | JP 2003531727 T | 28-10-2003 | | | |
| | | | TW 576767 B | 21-02-2004 | | | |
| | | | US 2003102104 A1 | 05-06-2003 | | | |
| EP 0984082 | A | 08-03-2000 | AT 282099 T | 15-11-2004 | | | |
| | | | DE 59911058 D1 | 16-12-2004 | | | |
| | | | WO 0012782 A1 | 09-03-2000 | | | |
| | | | ES 2233099 T3 | 01-06-2005 | | | |
| | | | US 6635165 B1 | 21-10-2003 | | | |
| DE 4338077 | A1 | 19-05-1994 | BR 9303234 A | 24-05-1994 | | | |
| | | | CA 2097379 A1 | 19-05-1994 | | | |
| | | | CN 1085482 A | 20-04-1994 | | | |
| | | | ES 2063712 A2 | 01-01-1995 | | | |
| | | | FR 2698031 A1 | 20-05-1994 | | | |
| | | | GB 2272659 A | 25-05-1994 | | | |
| | | | IT 1266580 B1 | 09-01-1997 | | | |
| | | | JP 6155283 A | 03-06-1994 | | | |
| | | | MX 9304302 A1 | 31-05-1994 | | | |
| | | | US 5443417 A | 22-08-1995 | | | |
| | | | DE 3211199 | A1 | 29-09-1983 | NONE | |
| | | | WO 2004033746 | A | 22-04-2004 | AU 2003271671 A1 | 04-05-2004 |
| DE 10246454 A1 | 15-04-2004 | | | | | | |
| DE 4439950 | A1 | 15-05-1996 | FR 2726580 A1 | 10-05-1996 | | | |
| | | | GB 2294951 A | 15-05-1996 | | | |
| | | | US 5660320 A | 26-08-1997 | | | |
| EP 1564314 | A1 | 17-08-2005 | AU 2003280624 A1 | 25-05-2004 | | | |
| | | | CN 1720355 A | 11-01-2006 | | | |
| | | | WO 2004040044 A1 | 13-05-2004 | | | |
| | | | JP 2004156074 A | 03-06-2004 | | | |
| | | | KR 20050083845 A | 26-08-2005 | | | |
| | | | US 2006099438 A1 | 11-05-2006 | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069213

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B22C9/06 B22D11/059 B22D11/06 C23C24/04 C25D3/56
C25D15/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B22C B22D C23C C25D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|------------------------|
| X | WO 01/83136 A (SMS DEMAG AG [DE]; GNASS ERWIN [DE]; FEHLEMANN GEREON [DE]) 8. November 2001 (2001-11-08) | 1,2, 4-12,14, 15 |
| Y | Ansprüche | 3,10,13, 16,17 |
| X | EP 0 984 082 A (METALLVEREDLUNG GMBH & CO KG [DE]) 8. März 2000 (2000-03-08) | 1,2,4-9, 12,14,15 |
| Y | Absätze [0002], [0008], [0010]; Ansprüche 3,4 | 3,10,11, 13,16,17 |
| Y | DE 43 38 077 A1 (SUNNEN PRODUCTS CO [US]) 19. Mai 1994 (1994-05-19) | 3 |
| Y | DE 32 11 199 A1 (EVERTZ EGON) 29. September 1983 (1983-09-29) | 11 |
| | Zusammenfassung | |
| | ----- -/-- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2007

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hodiamont, Susanna

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | WO 2004/033746 A (RWTH AACHEN [DE]; MAURER MATTHIAS [DE]; LUGSCHEIDER ERICH [DE]) 22. April 2004 (2004-04-22) Seite 8, Absätze 2,3 ----- | 13,16,17 |
| Y | DE 44 39 950 A1 (MOTOREN TURBINEN UNION [DE]) 15. Mai 1996 (1996-05-15) Anspruch 6 ----- | 16,17 |
| Y | EP 1 564 314 A1 (SHINSHU UNIVERSITY [JP]) 17. August 2005 (2005-08-17) Absatz [0002]; Ansprüche ----- | 10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/069213

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung | | |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|------------|
| WO 0183136 A | 08-11-2001 | CN 1426333 A | 25-06-2003 | | |
| | | EP 1276578 A1 | 22-01-2003 | | |
| | | JP 2003531727 T | 28-10-2003 | | |
| | | TW 576767 B | 21-02-2004 | | |
| | | US 2003102104 A1 | 05-06-2003 | | |
| EP 0984082 A | 08-03-2000 | AT 282099 T | 15-11-2004 | | |
| | | DE 59911058 D1 | 16-12-2004 | | |
| | | WO 0012782 A1 | 09-03-2000 | | |
| | | ES 2233099 T3 | 01-06-2005 | | |
| | | US 6635165 B1 | 21-10-2003 | | |
| DE 4338077 A1 | 19-05-1994 | BR 9303234 A | 24-05-1994 | | |
| | | CA 2097379 A1 | 19-05-1994 | | |
| | | CN 1085482 A | 20-04-1994 | | |
| | | ES 2063712 A2 | 01-01-1995 | | |
| | | FR 2698031 A1 | 20-05-1994 | | |
| | | GB 2272659 A | 25-05-1994 | | |
| | | IT 1266580 B1 | 09-01-1997 | | |
| | | JP 6155283 A | 03-06-1994 | | |
| | | MX 9304302 A1 | 31-05-1994 | | |
| | | US 5443417 A | 22-08-1995 | | |
| | | DE 3211199 A1 | 29-09-1983 | KEINE | |
| | | WO 2004033746 A | 22-04-2004 | AU 2003271671 A1 | 04-05-2004 |
| DE 10246454 A1 | 15-04-2004 | | | | |
| DE 4439950 A1 | 15-05-1996 | FR 2726580 A1 | 10-05-1996 | | |
| | | GB 2294951 A | 15-05-1996 | | |
| | | US 5660320 A | 26-08-1997 | | |
| EP 1564314 A1 | 17-08-2005 | AU 2003280624 A1 | 25-05-2004 | | |
| | | CN 1720355 A | 11-01-2006 | | |
| | | WO 2004040044 A1 | 13-05-2004 | | |
| | | JP 2004156074 A | 03-06-2004 | | |
| | | KR 20050083845 A | 26-08-2005 | | |
| | | US 2006099438 A1 | 11-05-2006 | | |