



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 012 226
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: 79104467.0

⑮ Int. Cl.³: **C 21 C 7/00, B 22 D 11/10**

⑰ Anmeldetag: 13.11.79

⑯ Priorität: 17.11.78 CH 11811/78

⑰ Anmelder: CONCAST AG, Tödistrasse 7, CH-8027 Zürich (CH)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.80
Patentblatt 80/13

⑰ Erfinder: Willim, Fritz, Riedstrasse 41,
CH-8903 Birmensdorf (CH)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR GB IT LU NL SE**

⑰ Vertreter: Thalmann, Armin et al, CONCAST AG
Tödistrasse 7, CH-8027 Zürich (CH)

⑯ Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl.

⑯ Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl zum Stranggießen, insbesondere zum Abgießen in kleinen Formaten mit ungeregeltem Ausguß. In die in der Gießpfanne befindlichen Stahlschmelze wird durch ein inertes Trägergas und in Pulverform Calcium oder eine Verbindung desselben, mindestens ein, bei Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element und Bor bzw. eine Bor-Verbindung eingebracht. Der so behandelte Stahl wird auf seinem Weg von der Pfanne in die Kokille vor erneuter Reaktion mit der Luft geschützt.

EP 0012 226 A1

Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl zum Stranggiessen, insbesondere zum Abgiessen in kleinen Formaten mit ungeregeltem Ausguss, wobei einem, mit Mangan, Silizium und gegebenenfalls Aluminium vordesoxydierten Stahl Elemente wie Calcium und Bor mittels eines Trägergases zugegeben werden.

Bekanntlich erhöht Bor die Härtbarkeit des Stahles; es ist dafür etwa 10 - 100 mal wirksamer als andere Elemente. Für manche Verwendungszwecke ist es von Vorteil, dass Borstähle in ungehärtetem Zustand besser verformbar sind als Stähle, bei denen gleiche Härte und Festigkeitseigenschaften durch andere Legierungselemente erreicht werden. Durch zu grosse Mengen von Bor wird der Stahl jedoch spröde, weshalb enge Grenzen, etwa 0,0008 - 0,0030% eingehalten werden müssen. Für eine optimale Wirkung müssen aber innerhalb dieser Grenzen, je nach Analyse und insbesondere je nach Kohlenstoffgehalt noch engere Bereiche sicher und vorherbestimbar eingehalten werden können. Damit die gewünschte Wirkung auch erzielt wird, ist wesentlich, dass dieses Bor metallisch im Stahl vorliegt und nicht als Oxyd oder Nitrid gebunden ist. Es ist daher notwendig, dass der überschüssige Sauerstoff und Stickstoff durch andere Elemente stabil abgebunden werden. Die im Stahl üblicherweise enthaltenen Mengen an Silizium und Mangan reichen dafür nicht aus.

- Im Blockguss wird die benötigte Desoxydation des Stahles durch grosse Mengen an Aluminium erreicht, wobei sichergestellt werden muss, dass auch dann noch genügend Aluminium im Stahl verbleibt, wenn der Sauerstoffgehalt vor der Desoxydation besonders hoch war. Gleichzeitig wird dabei durch Zugabe von Titan, Zirkon oder dergleichen der im Stahl gelöste Stickstoff so stabil abgebunden, dass er nicht mehr mit zugeführtem Bor reagieren kann. Ausserdem werden für diese Stähle in Normen häufig Gehalte an metallischem Aluminium von 0,020 - 0,040% vorgeschrieben, wodurch z.B. eine Unempfindlichkeit gegen unfreiwillige Ueberhitzung bei der Wärmebehandlung, insbesondere beim Härteln, angestrebt wird.
- Da beim Stranggiessen von Stählen mit einem Aluminiumgehalt von über 0,007% die Gefahr besteht, dass während des Giessvorganges Ausgüsse durch Anlagerungen von Aluminium-Oxyden zuschmieren, können solche Stähle nur mit Stopfenregulierten, überdimensionierten Ausgüssen vergossen werden. Zur Bündelung des bei der Drosselung durch den Zwischenbehälter-Stopfen zum Flattern neigenden Strahles müssen Tauchrohre verwendet werden; diese müssen ebenfalls überdimensioniert sein, um dadurch das Ansetzen von Tonerde zu kompensieren. Daher können solche Stähle beim Stranggiessen nur in grossen Formaten, z.B. zu Brammen oder Vorblöcken, gegossen werden.

Beim Stranggiessen von kleinen Formaten, wie z.B. von Knüppeln, treten jedoch Schwierigkeiten wegen der Empfindlichkeit der Zufuhrregelung, der für diese Formate typischen, relativ hohen Giessgeschwindigkeiten und vor allem wegen der Grösse der in die Kokille einzuführenden Tauchrohre auf. Diese Schwierigkeiten können zu Störungen des Giessverlaufes führen. Daher werden kleine Formate üblicherweise mit sogenannten freilaufenden, ungeregelten Ausgüsse gegossen, bei denen die Durchflussmenge und damit die

Abzugsgeschwindigkeit durch den Innendurchmesser der Ausgüsse bestimmt wird. Dieser darf sich daher während des Gusses nicht ändern, insbesondere darf der Ausguss nicht zuschmieren. Mit dem herkömmlichen Verfahren muss deswegen

5 der Aluminium-Gehalt des Stahles je nach Analyse und Temperatur auf max. 0,004 - 0,007% beschränkt werden. Mit diesen niedrigen Gehalten an Aluminium kann der niedrige Gehalt an löslichem Sauerstoff nicht erreicht werden, der nötig ist, wenn man Bor in der Pfanne zulegieren will und da

10 bei den erforderlichen engen Bereich an im Stahl gelösten, metallischen Bor gewährleisten muss.

Es ist aus der Praxis bekannt, beim Stranggiessen von borlegiertem Stahl zu Knüppeln, das Bor in Form von Draht in

15 die Kokille, z.B. über den Giessstrahl des Zwischenbehälters, zuzuführen. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Zugabe weitgehend und in einem nicht eindeutig vorherbestimmbaren Ausmass unwirksam wird, weil das Bor mit dem im Stahl noch gelösten Sauerstoff und Stickstoff reagiert, und

20 somit für die Verbesserung der Härtbarkeit unwirksam wird. Werden aber die Zugabemengen an Bor erhöht, um diesen zusätzlichen Abbrand zu kompensieren, besteht die Gefahr, dass unfreiwillig zu hohe Borgehalte erreicht werden. Bei der bekannten Zugabe von Bor in Drahtform besteht weiter

25 die Schwierigkeit, dass, um genügend Bor in die Schmelze einzuführen, die Drahtstärke und/oder die Draht einführgeschwindigkeit sehr hoch gehalten werden muss. Ersteres bringt jedoch eine schwierige Handhabung wegen erhöhter Steifigkeit des Drahtes mit sich, und die hohe Einführgeschwindigkeit führt zu schwer beherrschbaren Ungenauigkeiten im Bor-Gehalt.

Es ist ebenfalls aus der Praxis bekannt, einen Stahl durch Einblasen von pulverförmigen Calcium in Form von CaSi oder

35 CaC₂ oder Ähnlichem mittels eines inerten Träergases (Stickstoff oder Argon) zu desoxydieren. Neue Erkenntnisse

haben gezeigt, dass es möglich ist, einen derart vorbehan-
delten Stahl auch dann noch mit freilaufendem Ausguss zu
giessen, wenn er gleichzeitig noch erhöhte Mengen an me-
tallischem Aluminium, z.B. 0,040% enthält. Bei diesen be-
5 kannten und bis jetzt vorzugsweise für den Blockguss ver-
wendeten Verfahren wird üblicherweise die grösste Menge
des im Stahl gelösten Sauerstoffes zuerst durch Zugabe von
Aluminium abgebunden, und erst danach der kleinere Teil
durch Einblasen von Calcium. Einerseits ist Aluminium bil-
10 liger als Calcium, und anderseits wurde erkannt, dass Ein-
schlüsse aus Calcium-Aluminat leichter aus dem Stahl ent-
fernt werden als Aluminium-freie Calcium-Oxyd-Einschlüsse.

Es ist weiterhin ein Verfahren zum Stranggiessen bekannt,
15 bei dem verschiedene Elemente zum Desoxydieren, Legieren,
Kühlen etc. als Zusatzstoffe in Pulverform mittels eines
Transportgases (Oxydations-, Reduktions- oder neutrales
Gas) in eine Giesspfanne und/oder einem Zwischenbehälter
zugeführt werden. Dadurch sollte ein gleichmässiges Vertei-
20 len des Zusatzstoffes in der Schmelze zwecks Erzielung ei-
nes homogenen Gussstückes möglich sein. Bei diesem bekann-
ten Verfahren wird jedoch auf die Problematik des Behan-
delns von borhaltigen Stählen, die insbesondere zum Abgies-
sen in kleinen Formaten geeignet sein sollten, nicht ein-
25 gegangen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung
von Borhaltigen Stählen zum Stranggiessen zu schaffen, das
es gestattet, das Bor ohne Beeinträchtigung der Giessbar-
30 keit in genau dosierten Mengen in die Schmelze einzubrin-
gen und ein bestimmtes Ausbringen von Bor sicher zu gewähr-
leisten. Insbesondere soll ermöglicht werden, den borhal-
tigen Stahl in kleinen Formaten auf einfache Art giessbar
zu machen.

in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Abgiessen in die Kokille durch ein inertes Trägergas und in Pulverform das Calcium oder eine Verbindung desselben, mindestens ein, bei Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element

5 und Bor bzw. eine Bor-Verbindung eingebracht und die Giessstrahlen aus der Pfanne in den Zwischenbehälter und vom Zwischenbehälter in die Kokille vor Kontakt mit der Luft geschützt werden.

10 Der Stahl wird in bekannter Weise mit Desoxydationsmitteln, wie Mangan, Silizium und Aluminium vordesoxydiert. Dabei wird ein Gehalt der Schmelze an metallischem Aluminium von ungefähr 0,010 - 0,020% angestrebt. Hernach wird Calcium in Form von CaSi oder CaC₂ zur weiteren Desoxydation als 15 Pulver in die Pfanne eingeblasen und dadurch der im Stahl gelöste Sauerstoff soweit abgesenkt, dass eine Oxydation des anschliessend zugegebenen Bors im wesentlichen verhindert wird. Durch das Calcium wird auch eine Reduktion des Schwefelgehaltes sowie eine günstige Beeinflussung der Sulfide hervorgerufen.

Hierauf wird in die Stahlschmelze in der Pfanne mindestens ein, bei der Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element ebenfalls mittels eines Trägergases, vorzugsweise Argon, eingeblasen. Dadurch wird die Bildung des unerwünschten Bor-Nitrides verhindert, da der Stickstoff damit als Nitrid wirksam abgebunden ist. Nach erfolgter Abbindung des Sauerstoffes und des Stickstoffes wird ebenfalls mittels eines Trägergases Bor bzw. eine Bor-Verbindung, wie beispielsweise Borax, Ferro-Bor, Nickel-Bor oder Ferro-Silizium-Bor in genau dosierten Mengen und ebenfalls in Pulverform zugeführt.

Durch das Einblasen des, Nitride bildenden Elementes und 35 des Bors bzw. der Bor-Verbindung in Pulverform in die, in der Pfanne befindlichen Stahlschmelze, wird eine gleich-

mässige Verteilung sichergestellt.

Zum gleichzeitigen Schutz des Bors während des Giessens vor einer Reaktion mit Sauerstoff und Stickstoff werden die 5 Giessstrahlen aus der Pfanne zum Zwischenbehälter und vom Zwischenbehälter in die Stranggiesskokille vor einem Kontakt mit der Luft geschützt. Dieser Schutz vor direktem Kontakt mit der Luft kann beispielsweise durch bekannte keramische Schutzrohre oder Anwendung von Schutzgas in flüssigem oder gasförmigen Zustand geschehen. Damit wird ein 10 Abbrand des metallisch gelösten Bors verhindert.

Der so in der beschriebenen Reihenfolge behandelte Stahl enthält nunmehr die in sehr engen Grenzen benötigten, geringen Mengen an wirksamen, d.h. metallischem oder säurelöslichem Bor. Ein vorbestimmbares Ausbringen an Bor innerhalb enger Grenzen ist dabei gegeben. Vor allem jedoch ist der so behandelte Stahl nun zum Stranggiessen kleiner Formate, wie z.B. Knüppel, geeignet, d.h. er kann über frei 20 laufende, nicht Stopfen-regulierte und nicht überdimensionierte Ausgüsse, z.B. eines Zwischenbehälters, in die Stranggiesskokille eingebracht werden. Dies auch dann, wenn erhöhte Aluminium-Gehalte, z.B. 0,020 - 0,040% an metallischem Aluminium vorgeschrieben sind.

25 Als Nitrid bildendes Element wird vorteilhaft Zirkon und/oder Titan bzw. deren Legierungen in Pulverform eingebracht. Deren hohe Affinität sichert eine wirksame Abbindung des Stickstoffes als Nitrid. Calcium und Zirkon oder 30 Titan können auch gleichzeitig zugegeben werden, beispielsweise als eine Calcium-Silizium-Zirkon-Legierung und/oder eine Calcium-Silizium-Titan-Legierung.

35 Es kann aber auch angebracht sein, in die Schmelze ein Gemisch oder eine Legierung aus dem, Nitride bildenden Element und Bor bzw. einer Bor-Verbindung einzublasen.

Ein wirtschaftliches Einbringen und eine gute Verteilung wird vorteilhaft dadurch erreicht, dass die Zugabe des Calciums, des Nitride bildenden Elementes und des Bors bzw. der Bor-Verbindung über eine, mit axialem Zuleitungsrohr versehene Lanze erfolgt. Vorteilhaft kann die Zugabe auch über einen, an der Pfanne angebrachten Schieber erfolgen, wodurch eine besonders wirksame Vermischung erzielt wird.

P A T E N T A N S P R U E C H E

1. Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl zum Stranggiessen, insbesondere zum Abgiessen in kleinen Formaten mit ungeregeltem Ausguss, wobei einem, mit Mangan, Silizium und Aluminium vordesoxydierten Stahl Elemente wie Calcium und Bor mittels eines Trägergases zugegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Abgiessen in die Kokille durch ein inertes Trägergas und in Pulverform das Calcium oder eine Verbindung derselben, mindestens ein, bei Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element und Bor bzw. eine Bor-Verbindung eingebracht und die Giessstrahlen aus der Pfanne in den Zwischenbehälter und vom Zwischenbehälter in die Kokille vor Kontakt mit der Luft geschützt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitride bildendes Element Zirkon und/oder Titan bzw. eine Legierung derselben eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in die Stahlschmelze ein Gemisch oder eine Legierung aus dem, Nitride bildenden Element und Bor bzw. einer Bor-Verbindung eingebracht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das, Nitride bildende Element und Bor bzw. die Bor-Verbindung über eine Lanze zugegeben werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe über einen Schieber erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0012226
Nummer der Anmeldung

EP 79 104 467.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL 5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - B2 - 1 803 377 (NIPPON KOKAN)		C 21 C 7/00
	---		B 22 D 11/10
	DE - B2 - 2 703 149 (UGINE ACIERS)		

	DE - A - 1 483 619 (PADERWERK GEGR. BENTELER)		

	DE - A - 1 936 336 (ROBLIN INDUSTRIES)		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL 5)

	DE - A - 2 056 405 (McCONCO)		

A	DE - A - 2 134 180 (E. BREDERHOFF)		B 22 D 11/10
	---		C 21 C 7/00
	DE - A1 - 2 544 947 (THYSSEN EDELSTAHL- WERKE)		C 21 C 7/06

	DE - A1 - 2 527 156 (THYSSEN NIEDER- RHEIN)		

	US - A - 2 283 299 (MOLYBDENUM CORP.)		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	---		X: von besonderer Bedeutung
	US - A - 2 528 867 (CARNEGIE-ILLINOIS STEEL)		A: technologischer Hintergrund
	---		O: nichtschriftliche Offenbarung
A	US - A - 2 755 181 (L'AIR LIQUIDE)		P: Zwischenliteratur
	---		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
	US - A - 3 822 735 (NATIONAL STEEL)		E: kollidierende Anmeldung
	---		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
	---		L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			&: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	04-03-1980	SUTOR	