

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **80100749.3**

⑤① Int. Cl.³: **B 22 D 11/10, C 21 C 7/00**

②② Anmeldetag: **14.02.80**

③① Priorität: **23.02.79 US 14649**
04.04.79 US 26925

⑦① Anmelder: **Mobay Chemical Corporation, Penn Lincoln Parkway West, Pittsburgh, Pennsylvania 15205 (US)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.09.80**
Patentblatt 80/19

⑦② Erfinder: **Uher, Joseph F., 2105 Triandos Drive, Timonium Maryland 21093 (US)**
Erfinder: **Loane, Jr., Charles M., 405 Harrington Road, Bel Air Maryland 21014 (US)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR GB IT LU NL SE**

⑦④ Vertreter: **Bünemann, Gerhard, Dr. et al, c/o Bayer AG Zentralbereich, Patente Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

⑤④ **Feinteiliges Verschlackungsmittel und Verfahren zum Stranggießen von Stahl.**

⑤⑦ Ein feinteiliges Verschlackungsmittel für das Stranggießen von Stahl, der zur Abgabe von Aluminiumoxid in die auf der Oberseite der Stahlschmelze gehaltene geschmolzene Schutzschicht aus dem Verschlackungsmittel neigt, für lange optimale Stranggießperioden ist Gegenstand der Erfindung. Dieses feinteilige Verschlackungsmittel ist durch ein R'-Verhältnis (Verhältnis der Summe der theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte von $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{F} + \text{B}_2\text{O}_3$ zum theoretischen Netto-Oxidanalysenwert von SiO_2) gekennzeichnet, das so vorbestimmt worden ist, daß Betriebs-ADK-Werte von nicht wesentlich über etwa 750 Sekunden nach wesentlicher Aufnahme und Absorption von Aluminiumoxid aus dem Stahl erhalten werden.

EP 0 015 417 A1



MOBAY CHEMICAL CORPORATION
Penn Lincoln Parkway West
Pittsburgh, Pa 15 205, USA

Feinteiliges Verschlackungsmittel und Verfahren zum
Stranggießen von Stahl

- Verschiedene feinteilige Verschlackungsmittel, auch als "Kokillenpulver", "Schlacken" oder "Flußmittel" bezeichnet, wurden für das Stranggießen von Stahl, eine ziemlich neue Entwicklung in der Stahlwerkspraxis, vorgeschlagen. Diese
- 5 Materialien schützen das geschmolzene Metall gegen Luft-oxidation, während sie gewöhnlich gewisse verunreinigende Oxide, die in der Stahlschmelze vorhanden sind, flüssig oder löslich machen und hierdurch entfernen. Darüber hinaus
- 10 dieser Materialien verbessert werden. Im allgemeinen wird das Material auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls gestreut oder gegossen. Gelegentlich wird diese Oberfläche auch als Meniskus bezeichnet.
- 15 In der Technik werden die Ausdrücke "Flußmittel", Schmelzmittel, Schlacke" oder "Kokillenpulver oder -puder" austauschbar für gefrittete oder überwiegend gefrittete Materialien verwendet, die beim Stranggießen zu verwenden sind. Der Einfachheit halber wird der Ausdruck "feinteiliges Ver-
- 20 schlackungsmittel" als Sammelbegriff für alle Arten von Materialien gebraucht, die zum Schutz und zur Schmierung des Stahls während des Stranggießens verwendet werden. Als "verglast" wird für den vorliegenden Zweck ein vollkommen verglastes (gefrittetes) Material oder Gemisch von gefritt-
- 25 teten Materialien bezeichnet. Ein "Flußmittel" ist ein

verglastes Material, dem nicht verglastes Material in einem geringen Anteil von weniger als etwa 30% des gesamten Flußmittels zugesetzt worden ist. Zu unterscheiden sowohl von Flußmitteln als auch verglasten Materialien sind die

5 "Kokillenpuder oder -pulver", die im wesentlichen als Rohmaterialien, die nicht in nennenswertem Maße verglast worden sind, definiert werden. Typischerweise werden die feinteiligen Verschlackungsmittel gemäß der Erfindung ohne Kohlenstoff hergestellt, indem die Komponenten und/oder verglasten Komponenten pulverisiert und dann, falls erforderlich, gemischt werden. Beispielsweise ist bei den in den US-PSen 10 3 926 246 und 4 092 159 beschriebenen glasigen Flußmitteln ein Teil des fluorliefernden Materials ungefrittet mit dem Rest der Glasbildner, die gefrittet sind, gemischt. Dies

15 geschieht, um den Schmelzofenangriff während der Bildung des gefritteten Teils des feinteiligen Verschlackungsmittels weitgehend auszuschalten. Gewöhnlich werden 1 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% pulverförmiger Graphit zur Herstellung des endgültigen feinteiligen Verschlackungsmittels für den Strangguß zugesetzt. Dieser Graphit dient

20 dem Zweck, Wärmeverluste von der Oberfläche des geschmolzenen Metalls so gering wie möglich zu halten.

Zu den Stählen, die heute großtechnisch durch Stranggießen vergossen werden, gehören verschiedene mit Aluminium beruhigte Stähle, mit Silicium beruhigte Stähle und austenitische nichtrostende Stähle. Die Probleme, die bei der Formulierung eines feinteiligen Verschlackungsmittels für die Verwendung beim Stranggießen von Stahl auftreten, sind

30 bereits in der Fachliteratur angesprochen worden. Speziell die US-PSen 3 649 249, 3 704 744 und 3 899 324 beschreiben einige der von anderen Firmen gemachten Versuche, die Eigenschaften und den Wirkungsgrad der verwendeten feinteiligen Verschlackungsmittel zu maximieren.

35 In der Fachliteratur ist auch ein Problem, das die Absorption von Aluminiumoxid in das geschmolzene Verschlackungsmittel zu maximieren.

mittel während des Stranggießens betrifft, erkannt und angesprochen worden. Das Aluminiumoxid stammt aus dem Stahl, der vergossen wird. Das Problem ist äußerst ernst, wenn mit Aluminium beruhigter Stahl vergossen wird. Natürlich
5 ist mit Aluminium beruhigter Stahl der überwiegende Stahltyp, der in Stranggießanlagen hergestellt wird. Die Absorption von Aluminiumoxid in das feinteilige Verschlackungsmittel führt schließlich zu einer Verschlechterung der Eigenschaften und des Wirkungsgrades. Mit länger werdender
10 Dauer der Gießperiode beim Stranggießen nimmt das geschmolzene feinteilige Verschlackungsmittel immer mehr Aluminiumoxid auf. Nach einer bestimmten optimalen Länge der Gießperiode wird der Wirkungsgrad des geschmolzenen feinteiligen Verschlackungsmittels so schlecht, daß die Stahlproduktion des Gießstandes gedrosselt werden muß, weil die geschmolzene Masse die Wärme von der sich bildenden erstarrten Strangschale oder Randschicht nicht schnell genug abführen kann, um die Strangschale genügend zu verdicken. Ferner zeigt die Oberfläche des vergossenen Stahls immer
20 mehr Einschlüsse, weil das geschmolzene Verschlackungsmittel die Verunreinigungen, in erster Linie Aluminiumoxid, aus dem geschmolzenen Stahl nicht schnell genug aufnehmen kann. Die genaue optimale Dauer der Gießperiode ist für jede einzelne Stranggußanlage und für jeden zu vergießenden
25 Stahltyp verschieden. Der Grad des Schutzes, den der geschmolzene Stahl aus der Luft auf seinem Weg zum und durch den Gießstand erhält, beeinflußt die gebildete und später während des Gießens entwickelte Aluminiumoxidmenge. Bei einigen Stranggießeinrichtungen können bereits 45 Minuten die optimale Länge eines Gießganges sein. Diese Dauer ist noch kürzer als die zum Abguß einer einzelnen Stahlcharge erforderliche Zeit. Bei einigen Stranggießeinrichtungen mit viel besserem Schutz kann die optimale Dauer einer Gießperiode bis zu 8 oder mehr Stunden betragen.
30 Dies bedeutet, daß mehrere Stahlchargen ohne Unterbrechung vergossen werden können.

Die Eigenschaften und der Wirkungsgrad des geschmolzenen feinteiligen Verschlackungsmittels können sich in einem solchen Maße verschlechtern, daß unannehmbare Oberflächen auf dem zu vergießenden Stahl die Folge sind. Ferner kann durch die Aufnahme von immer mehr Aluminiumoxid in die Schlacke die Viskosität des geschmolzenen Mittels auf einen so hohen Wert steigen, daß die notwendige Schmierung der Kokille nicht mehr gegeben ist. Der Viskositätsanstieg kann die Bewegung des flüssigen Verschlackungsmittels in den Raum zwischen Kokillenwand und der sich bildenden erstarrten Randschicht des Strangs behindern. Wenn der Spalt durch fehlende flüssige Schlacke nicht mehr geschmiert wird, kann die Strangschale an der Kokillenwand fressen, und die sich hieraus ergebende Gefahr eines Durchbruchs kann nicht in Kauf genommen werden. Schließlich kann der Wärmeübergangswert so gering werden, daß keine genügend dicke erstarrte Randschicht des Stahlstrangs in der Kokille ausgebildet wird, wobei ebenfalls die nicht in Kauf zu nehmende Gefahr eines Durchbruchs durch ein kleineres Loch entsteht. Wenn eine dieser drei Erscheinungen oder eine Kombination dieser Erscheinungen eintritt, muß der Gießstand entweder sofort stillgelegt oder der Gießgang unterbrochen werden. Diese Stillstände oder Unterbrechungen treten trotz der Tatsache auf, daß der geschmolzenen Masse des den geschmolzenen Stahl bedeckenden feinteiligen Verschlackungsmittels kontinuierlich ungeschmolzenes feinteiliges Verschlackungsmittel zugesetzt wird. Das Problem der Aufnahme von Aluminiumoxid ist somit nicht nur eine Angelegenheit der Zugabe von zusätzlichem Verschlackungsmittel, die natürlich an sich kostspielig ist. Das Problem der Absorption von Aluminiumoxid führt praktisch zu kürzeren, unwirksamen, kostspieligen Gießgängen oder -perioden des Stranggießstandes.

Die bisherigen Versuche zur Lösung dieses Problems konzentrierten sich auf das sog. "V"-Verhältnis. Das "V"-Verhältnis

nis wird allgemein als Verhältnis von Kalk zu Siliciumdioxid definiert. In der US-PS 3 788 840 wird ein Kalk/Siliciumdioxid-Verhältnis im Flußmittelpulver im Bereich von 0,7 bis 1,0 vorgeschrieben. Dieses Verhältnis wird durch Zusatz von Quarzpulver erreicht. In der genannten Patentschrift wird ferner ein Aluminiumoxidgehalt des Pulvers im Bereich von 2 bis 12 Gew.-% vorgeschrieben. Dies trägt zwar dazu bei, die Eigenschaften und den Wirkungsgrad des pulverförmigen Flußmittels beim Stranggießen zu verbessern, jedoch verträgt das Flußmittelpulver nicht den Zusatz großer Aluminiumoxidemengen während einer längeren Gießperiode und gestattet nicht die Fortsetzung des Gießganges bis zur optimalen Dauer. Das feinteilige Verschlackungsmittel gemäß der Erfindung hat den Vorteil der verstärkten Fähigkeit zur Aufnahme größerer Aluminiumoxidemengen, so daß eine Verlängerung der Dauer der optimalen Stranggießperiode möglich ist.

Gemäß einem Merkmal betrifft die Erfindung ein feinteiliges Verschlackungsmittel für das Stranggießen von Stahl, der zur Abgabe von Aluminiumoxid in das Verschlackungsmittel während seines Gebrauchs im geschmolzenen Zustand beim Stranggießen neigt. Dieses Verschlackungsmittel ist durch eine Fluidität von etwa 10,2 bis 40,6 cm, einen Schmelzbereich von nicht wesentlich über 1260°C (2300°F), einen Anfahr-ADK-Wert von nicht mehr als 500 Sekunden und ferner durch die folgende theoretische Netto-Analyse nach Oxiden gekennzeichnet, wobei die Prozentsätze als Gewichts-
Prozentsätze zu verstehen und so gewählt sind, daß die Summe 100% beträgt.

	<u>Bestandteile des Flußmittels</u>	<u>Gew.-%</u>
	CaO *	0 - 42
	MgO *	0 - 20
	BaO *	0 - 20
5	SrO *	0 - 20
	MnO *	0 - 20
	FeO *	0 - 18
	F *	4 - 16
10	B ₂ O ₃ *	0 - 15
	Na ₂ O	1 - 25
	K ₂ O	0 - 5
	Li ₂ O	0 - 5
	V ₂ O ₅	0 - 1
15	NiO	0 - 2
	CuO	0 - 2
	ZnO	0 - 1
	TiO ₂	0 - 5
	ZrO ₂	0 - 3
20	CoO	0 - 2
	Cr ₂ O ₃	0 - 2
	MoO ₃	0 - 1
	<u>Glasnetzwerkbildner</u>	
	SiO ₂	20 - 40
25	Al ₂ O ₃	0 - 12
	P ₂ O ₅	0 - 10
	B ₂ O ₃	oben einbezogen

Das Verhältnis der Summe der theoretischen Netto-Analysen-
 30 werte nach Oxiden für die mit Stern gekennzeichneten Be-
 standteile des Flußmittels zum theoretischen Netto-Analy-
 senwert von SiO₂ (dieses Verhältnis wird als R'-Verhältnis
 bezeichnet) wird vorher auf 1,5:1 bis 3:1 festgelegt, um
 einen für den Betrieb geeigneten ADK-Wert von nicht wesent-
 35 lich über 750 Sekunden zu erreichen.

Nach einem weiteren Merkmal umfaßt die Erfindung eine Ver-

besserung des Verfahrens zum Stranggießen von Stahl, wobei eine Masse von geschmolzenem Stahl im oberen Ende einer bodenlosen Stranggießkokille gehalten wird. Die Verbesserung ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberseite
5 des geschmolzenen Stahls eine Schutzschicht aus dem feinteiligen Verschlackungsmittel mit der vorstehend genannten theoretischen Oxid-Nettoanalyse und dem vorstehend genannten R'-Verhältnis mit einem geringen Anteil elementarem Kohlenstoff bildet und aufrecht erhält.

10

Das verglaste Material oder die verglaste Fraktion des Flußmittels gemäß der Erfindung wird in üblicher Weise in einem Schmelzofen o.dgl. hergestellt. Geschmolzenes Glas aus dem Schmelzofen wird in üblicher Weise gefrittet, indem
15 ein Strom des geschmolzenen Glases in Wasser gegossen oder anschließend nach seinem Durchgang zwischen Kühlwalzen zerkleinert wird. Häufig wird die erhaltene Fritte für die Verwendung beim Stranggießen so gemahlen, daß sie ein Sieb einer Maschenweite von 105 μm (150 mesh Tyler Standard)
20 oder weniger passiert.

Eine solche Fritte wird grundsätzlich aus Glasnetzwerkbildnern und Flußmitteln dafür hergestellt. Zu den Glasnetzwerkbildnern gehören beispielsweise Siliciumdioxid, Boroxid und
25 Aluminiumoxid, wobei Siliciumdioxid der hauptsächliche ist. Phosphorpentoxid ist ebenfalls als Glasnetzwerkbildner geeignet, jedoch für das Flüssigmachen von Stahl, insbesondere mit den feinteiligen Verschlackungsmitteln gemäß der Erfindung, weniger erwünscht. Die hauptsächlichen flüssigmachenden Oxide sind die Oxide von Metallen der Gruppe 1A
30 und 2A, typischerweise Kaliumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Eisenoxid (FeO), Manganoxid und Lithiumoxid. Kupferoxid, Nickeloxid, Phosphorpentoxid und Zinkoxid können ebenfalls als Flußmittel
35 wirksam sein, jedoch ist ihre Verwendung in feinteiligen Verschlackungsmitteln ungewöhnlich, weil diese vier Oxide

zuweilen die Oberfläche der gleichen zu vergießenden Metall-
typen verschlechtern und abbauen. In den Mengenanteilen in
denen sie in den Verschlackungsmitteln gemäß der Erfindung
verwendet werden können, sind die anderen Oxide von Metallen
5 der Gruppe IV des Periodensystems mit Ordnungszahlen von 22
bis 30, die Oxide von Titan, Kobalt, Mangan, Chrom, Vanadium
und Zirkonium sowie Molybdänoxid als Flußmittel wirksam. In
der Technik werden sie zum Teil vorzugsweise als glasmodi-
fizierende Mittel angesehen, besonders wenn sie in einem
10 größeren Anteil verwendet werden. Vanadium-, Phosphor- und
Molybdänoxide sind nicht für diese Verwendung zu empfehlen,
da sie mit dem zur Beendigung der Gießperiode zugesetzten
Wasser ernste Probleme aufwerfen können. Fluor bewirkt
ferner Auflösung von Aluminiumoxid und ist auch als Fluß-
15 mittel allgemein wirksam.

Der verglaste Teil des Flußmittels gemäß der Erfindung kann
aus einer oder mehreren Fritten bestehen. Im letzteren Fall
können die Fritten beispielsweise durch Sintern agglomeriert
20 werden. Bloßes mechanisches Mischen der Fritten ist jedoch
ausreichend und wird bevorzugt. Das rohe Glasgemenge für
den verglasten Teil des Flußmittels, d.h. das verglaste
Material, liegt gewöhnlich in Form von Mineralien und
Chemikalien mit einer für die Glasherstellung befriedigen-
25 den Reinheit vor. Dies ist ein zweckmäßiges Kriterium. Das
fluorliefernde Material kann aus einfachen oder komplexen
Fluoridsalzen, im allgemeinen Flußspat, Kryolith, Alkali-
und Erdalkalifluoriden und Alkalifluosilicaten bestehen.
Für die Verwendung mit Stahl ist synthetischer oder natür-
30 licher Flußspat ein bevorzugtes und besonders zweckmäßiges
fluorlieferndes Rohmaterial.

Gemäß einem weiteren Merkmal ist die Erfindung auf ein
Kokillpulver oder -puder gerichtet, das durch inniges
35 mechanisches Mischen der vorstehend als Frittenbestandteile
genannten feinteiligen Komponenten der rohen Charge herge-

stellt wird. Die Teilchen der Komponenten sind nicht größer als etwa 149 μm (100 mesh Tyler-Siebreihe). Das Gemisch kann in einem gewissen Maße erhitzt werden, aber nicht so stark, daß die Komponenten zusammenzuschmelzen und ein
5 verglastes Material zu bilden beginnen. Wenn jedoch das Kokillenpulver auf die Oberfläche der Stahlschmelze in der Kokille gegeben wird, muß es ohne Rückstand schmelzen und hierdurch die Anwesenheit von durch Feuer gebildeten Nebenprodukten vermeiden, die Oberflächenfehler auf dem
10 Stahlgußkörper verursachen. Der sehr große Vorteil eines Kokillenpulvers gegenüber einem verglasten Material oder Flußmittel sind die niedrigeren Kosten, die darauf zurückzuführen sind, daß das Schmelzen der Komponenten der rohen Charge vor dem Gebrauch beim Stranggießen nicht mehr
15 erforderlich ist.

Verschiedene Eigenschaften der feinteiligen Verschlackungsmittel gemäß der Erfindung wurden durch spezielle Tests ermittelt. Die Schmelztemperaturen wurden mit Hilfe eines
20 optischen Pyrometers ermittelt, und zwar am Ende von 14 Minuten. Die Fluidität (flowidity) wurde nach der in der US-PS 3 649 249 beschriebenen Methode gemessen. Die Aluminiumoxid-Auflösungskinetik (nachstehend als ADK bezeichnet) und die Schmelzbereiche wurden durch Spezialtests,
25 deren Methoden später erläutert werden, gemessen.

Verschiedene Stahltypen, die mit den feinteiligen Verschlackungsmitteln gemäß der Erfindung zu vergießen waren, verhielten sich besser, wenn die Verschlackungsmittel
30 bestimmte gemessene Eigenschaften aufwiesen. Die Schmelzbereichstemperaturen beeinträchtigten den Gießprozeß nicht, so lange die oberen Grenzen unter den untersten Temperaturen des mit den jeweiligen Verschlackungsmitteln zu vergießenden Stahls lagen. Bevorzugt wird ein Sicherheitsabstand von wenigstens einigen Hundert Grad Fahrenheit.
35 Wichtig bei der Wahl des Verschlackungsmittels mit den

richtigen Werten für die Aluminiumoxid-Auflösungskinetik und Fluidität ist jedoch der Typ des beruhigten Stahls. Im Fall von mit Aluminium beruhigtem Stahl muß der Fluiditätswert über 4, darf jedoch nicht über 16 liegen. Die Aluminiumoxid-Auflösungskinetik (ADK) sollte zu Beginn am unteren Ende der Werte für das feinteilige Verschlackungsmittel liegen. Der Anfangs-ADK-Wert wird nachstehend als Anfahrad-K-Wert bezeichnet, der die Eigenschaften eines geschmolzenen Verschlackungsmittels zu Beginn einer Gießperiode kennzeichnet, bevor eine wesentliche Menge Aluminiumoxid in die Schutzschicht aus Schlacke übergegangen ist. Bei austenitischen nichtrostenden Stählen und mit Silicium beruhigten Stählen können die Fluiditätswerte des Verschlackungsmittels unter 3 liegen, und sein Anfahrad-K-Wert braucht gewöhnlich nicht so günstig zu sein. Beispielsweise kann der Wert seiner "Aluminiumoxid-Auflösungskinetik" in Sekunden in einem solchen Fall eine höhere Zahl sein, die jedoch 500 Sekunden nicht überschreitet. Nachdem genügend Aluminiumoxid aus dem zu vergießenden Stahl aufgenommen worden ist, um die aufgenommene Aluminiumoxidmenge auf 10% des geschmolzenen Mittels zu bringen, sollte der ADK-Wert 750 Sekunden nicht überschreiten. Dieser zweite ADK-Wert wird nachstehend als Betriebs-ADK-Wert bezeichnet. Der Betriebs-ADK-Wert wird als der ADK-Wert definiert, der nach der später beschriebenen ADK-Testmethode für eine Probe von 225 Gew.-Teilen eines vollständig geschmolzenen und verglasten Verschlackungsmittels (ausschließlich von etwaigem zugesetztem Kohlenstoff), in der 25 Gew.-Teile zusätzliches Aluminiumoxid (Al_2O_3) gelöst worden sind, ermittelt worden ist. In dem Fall, in dem das in dieser Weise getestete Verschlackungsmittel flüchtige Stoffe, z.B. Kohlendioxid, abgibt, während es geschmolzen wird, stellen diese 225 Gew.-Teile den nicht-flüchtigen Rückstand dar.

Falls eine gewisse Menge solcher flüchtigen Komponenten

bei diesem Test zu erwarten ist, sollte dies durch Erhöhen des Anfangsgewichts des ungeschmolzenen Verschlackungsmittels berücksichtigt werden. Bei diesem Test ist es üblich, das feinteilige Verschlackungsmittel für den Test
5 vor dem Schmelzen mit zusätzlichem pulverförmigem Al_2O_3 zu mischen.

Das spezielle Testverfahren, das zur Bestimmung der Schmelzbereiche bei den vorstehenden Beispielen angewandt
10 wird, erforderte das Auswiegen einer Probe von 3,00 g des feinteiligen Verschlackungsmittels. Die ausgewogene Probe wurde in eine Pelletform gegeben, die ein Pellet von 1/2 Zoll (12,7 mm) Durchmesser in Zylinderform bildet. Die Form wurde dann in eine hydraulische Presse gestellt und einem
15 Druck von 5000 psi ($350 \text{ kg/cm}^2 = 34,3 \text{ N/mm}^2$) unterworfen. Das aus dem Probenmaterial gebildete Pellet wurde in die Mitte eines Blechs aus nichtrostendem Stahl gelegt, das eine Dicke von 12,7 mm (1/2 Zoll) und eine Größe von 50,8 mm x 50,8 mm (2 Zoll x 2 Zoll) hatte. Das Blech mit
20 dem darauf gelegten Pellet wurde dann in einen Ofen gelegt, in dem das Blech in genau waagerechter Lage gehalten werden konnte (um zu vermeiden, daß das geschmolzene Material vom Blech abläuft). Der Ofen konnte ferner vorbestimmte Temperaturen zwischen 816°C (1500°F) und 1260°C (2300°F) aufrecht
25 erhalten. Die Probe wurde genau 3,5 Minuten im Ofen gehalten.

Nach Herausnahme aus dem Ofen wurde das Pellet auf Anzeichen von Erweichung, hauptsächlich Abrundung der Kanten, untersucht. Wenn solche Anzeichen vorhanden waren, wurde
30 die Ofentemperatur als untere Temperatur des Schmelzbereichs genommen. Wenn solche Anzeichen nicht vorlagen, wurde die Ofentemperatur um $27,8^\circ\text{C}$ (50°F) erhöht und ein neues Pellet genau 3,5 Minuten bei der neuen Temperatur erhitzt. Nach der Festlegung der unteren Temperatur des Schmelzbereichs
35 wurde die Ofentemperatur weiterhin um jeweils $27,8^\circ\text{C}$ (50°F) erhöht, bis die obere Temperatur des Schmelzbereichs

bestimmt war. Die obere Temperatur war daran erkennbar, daß die Probe zu einer dünnen Schmelze, d.h. einer Pfütze oder Lache, die die zylindrische Form vollständig verloren hatte, zerfloß.

- 5 Für den zur Bestimmung der Aluminiumoxid-Auflösungskinetik angewandten speziellen Test war die Herstellung eines Graphittiegels ohne jegliche Abflußlöcher erforderlich. Der Tiegel wurde hergestellt, indem ein Loch von 3,76 cm (1,5 Zoll) Durchmesser und 12,7 cm (5 Zoll) Tiefe in eine
10 Elektrode aus reinem Graphit von 7,62 cm (3 Zoll) Durchmesser und 15,24 cm (6 Zoll) Länge gebohrt wurde. Ein Aluminiumoxidrohr mit einem Außendurchmesser von 2,4 mm (3/32 Zoll) und einem Innendurchmesser von 0,92 mm (1/32 Zoll) wurde mit einer mit einem Schleifmittel beschichteten
15 Schneidscheibe auf eine Länge von 1,89 cm (3/4 Zoll) zugeschnitten. Um das Rohrstück aus Aluminiumoxid zu halten, wurde ein waagerechtes Loch von 2,4 mm (3/32 Zoll) Durchmesser 6,4 mm (1/4 Zoll) vom Boden eines Stabes aus Graphit von Elektrodenqualität von 8 mm (0,31 Zoll) Durchmesser
20 und 205 mm (8,07 Zoll) Länge gebohrt.

- Eine Probe von 250 g des feinteiligen Verschlackungsmittels wurde in den Tiegel gegeben. Der Tiegel wurde mit einem 7,5 kW-Lepel-Induktionsofen auf eine Temperatur von 1427°C
25 (2600°F) erhitzt. Während der Tiegel erhitzt wurde, wurde der die Aluminiumoxidprobe enthaltende Graphitstab über den Tiegel gehängt. Hierdurch wurde eine angemessene Aufwärmperiode sichergestellt, die die Möglichkeit, daß das Aluminiumoxidrohr beim Eintauchen in die Masse riß, verringerte.
30 Das Aluminiumoxid befand sich jedoch genügend weit über dem schmelzenden Mittel, um vorzeitige Auflösung des Aluminiumoxids zu verhindern.

- Wenn der Tiegel eine von einem optischen Pyrometer angezeigte Temperatur von 1427°C (2600°F) erreicht hatte, wurde die
35 Aluminiumoxidprobe eingetaucht. Innerhalb von 30 Sekunden

oder weniger wurde der Graphitstab herausgezogen, um festzustellen, ob die Aluminiumoxidprobe gerissen war. Scharfe unregelmäßige Brüche gewöhnlich in der Nähe der Proben-
spitze würden einen Bruch und die Notwendigkeit angezeigt
5 haben, den Test von Anfang an erneut zu beginnen. Wenn keine Rißbildung erkennbar war, wurde die Probe erneut eingetaucht. In Abständen von 15 Sekunden wurde der Stab herausgezogen, um festzustellen, ob Auflösung stattgefunden hatte. Auflösung hatte stattgefunden, wenn kein Aluminium-
10 oxid mehr im Stab blieb. Der Test wurde mit jeder Probe dreimal durchgeführt, so daß ein als Prüfergebnis angegebener Durchschnittswert berechnet werden konnte.

Von den beiden vorstehend beschriebenen Testmethoden ist
15 der ADK-Test für die Zwecke der Erfindung der wichtigste. Die Erfindung ist darauf gerichtet, die Eigenschaften bezüglich der Aufnahme von Aluminiumoxid zu steuern und zu regeln, nachdem das feinteilige Verschlackungsmittel während eines sehr langen Zeitraums in einer Stranggießanlage
20 gebraucht worden ist. Da die Schmelze des feinteiligen Verschlackungsmittels ständig mehr und mehr Aluminiumoxid aufnimmt, das von dem zu vergießenden Stahl abgegeben wird, ändern sich die Eigenschaften üblicher Verschlackungsmittel. Die wichtigste Veränderung wird in erster Linie
25 als Änderung des Anfahr-ADK-Werts zum Betriebs-ADK-Wert wahrgenommen. Diese Änderung stellt gewöhnlich einen Anstieg dar, der bedeutet, daß die gebrauchte Schlacke nicht mehr soviel Aluminiumoxid so schnell wie beim Beginn der Gießperiode aufnimmt. In der technischen Praxis galt
30 gisher, daß, wenn das "V"-Verhältnis (CaO/SiO_2) des feinteiligen Verschlackungsmittels ungefähr 1,2 überschritt, die Löslichkeit von Al_2O_3 im geschmolzenen Verschlackungsmittel abzunehmen pflegte. Von der Anmelderin wurde jedoch gefunden, daß, wenn der Zähler des "V"-Verhältnisses so vergrößert wird, daß andere zweiwertige flüssigmachende Ionen
35 einbezogen werden, eine Erhöhung dieses Verhältnisses in Wechselbeziehung zu einer

erhöhten Fähigkeit der Schlacke steht,
Aluminiumoxid während einer langen optimalen Stranggieß-
periode aufzunehmen und zu absorbieren. Dieses neue Ver-
hältnis mit einem erhöhten Zähler wird hier als "R"-Verhält-
5 nis bezeichnet. Genauer gesagt, der Zähler des "R"-Verhält-
nisses im Rahmen der Erfindung ist die Summe der theoreti-
schen bewertbaren Netto-Oxide CaO , MgO , BaO , SrO , MnO und
 FeO . Andere zweiwertige flüssigmachende und schmelzende
Ionen wie Ni , Cu , Zn werden nicht in das "R"-Verhältnis
10 gemäß der Erfindung einbezogen, weil diese zweiwertigen
flüssigmachenden Ionen nachteilige Auswirkungen auf die
Oberfläche des zu vergießenden Stahls haben sowie die
Verhältnisse der Stahllegierungen beeinträchtigen, wenn die
Ionen zu elementarem Metall reduziert werden. Darüber hinaus
15 würde Zn abgedampft werden und Gesundheitsprobleme für die
Arbeiter in der Nähe des Gießstandes aufwerfen. Die Summe
des Zählers ergibt sich durch Addition der Prozentsätze
der theoretischen Nettooxid-Analysenwerte für die zweiwer-
tigen Ionen im Verschlackungsmittel. Der Nenner des "R"-
20 Verhältnisses bleibt der theoretische Netto-Oxid-Analysen-
wert von Siliciumdioxid.

Ein verfeinertes Verhältnis zur Voraussage der Wirkung
einer Veränderung der Prozentwerte der Netto-Oxyd-Analyse
25 ist das R' -Verhältnis. Das R' -Verhältnis wird definiert
als der Zähler, der aus der Summe der theoretischen Netto-
oxid-Analysenwerte der folgenden Komponenten des feinteil-
ligen Verschlackungsmittels besteht: CaO , MgO , BaO , SrO ,
 MnO , FeO , B_2O_3 und F . Der Nenner des R' -Verhältnisses
30 bleibt jedoch der theoretische Netto-Oxid-Analysenwert
von Siliciumdioxid.

Schließlich wurde die nachstehende Formel empirisch aufge-
stellt, um die Wirkung einiger Komponenten, die zur Bildung
35 des feinteiligen Verschlackungsmittels verwendet werden,
auf den Wert der Anfahr-Aluminiumoxid-Auflösungskinetik

vorauszusagen. Ein negativer Koeffizient neben dem Wert für den theoretischen Netto-Oxid-Analysenwert der Komponente in den rohen Bestandteilen würde einem niedrigeren Wert der Aluminiumoxid-Auflösungskinetik entsprechen. Dieser niedrige Wert würde einer kürzeren Zeit der Aluminium-Auflösungskinetik entsprechen, der ein Zeichen für ein geschmolzenes feinteiliges Verschlackungsmittel ist, das leichter Aluminiumoxid aus dem zu vergießenden Stahl aufnehmen und absorbieren könnte. Die Formel lautet:

$$\begin{aligned}
 \text{ADK} = & 1,894 + (-76,16)(F) + (-15,58)(B_2O_3) + (-12,77)(CaO) \\
 & + (12,34)(SiO_2) + (-2,562)(B_2O_3)(X_2O^*) \\
 & + (2,3335)(B_2O_3)^2 + (-6,033)(F)(X_2O) + \\
 & (4,073)(F)(B_2O_3) + (7,872)(F)^2
 \end{aligned}$$

* X_2O ist die Summe der prozentualen theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte, wenn das Verhältnis von K_2O zu Na_2O bei 1:8 gehalten wird.

Man sollte nicht erwarten, daß diese Formel genaue Werte der Aluminiumoxid-Auflösungskinetik angibt, sondern lediglich eine Schätzung des quantitativen Einflusses auf die Aluminiumoxid-Auflösungskinetik für eine gegebene quantitative Änderung einer der Bestandteile in der Formel gibt.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen Ausführungsformen der Erfindung, die nicht als Begrenzung der Erfindung anzusehen sind. In diesen Beispielen beziehen sich alle Mengenangaben in Teilen und Prozentsätzen auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Alle Teilchengrößen entsprechen der Tyler-Standardsiebreihe.

Bei allen Beispielen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die erste Reihe wurde mit verglasten Materialien oder Kokillenpulvern nach der Formulierung durchgeführt. Die erhaltenen Werte würden die Eigenschaften der geschmolzenen feinteiligen Verschlackungsmittel beim Anfahren des Stranggießens von Stahl darstellen. Die zweite Versuchs-

reihe wurde durchgeführt, um einen Betriebs-ADK-Wert für eine Probe zu bestimmen, die durch Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid zum feinteiligen Verschlackungsmittel in einer solchen Menge hergestellt wurde, daß 10% des erhöhten Gewichts des Entschlackungsmittels, das den Zusatz erhalten hatte, im geschmolzenen Zustand auf die Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid zurückzuführen waren. Da es sich bei dem erhöhten Gewicht um das im geschmolzenen Zustand vorliegende Verschlackungsmittel plus Zusatz handelt, muß der den Test Durchführende einen etwaigen Gewichtsverlust als Folge der Verflüchtigung von Komponenten des feinteiligen Verschlackungsmittels durch Zusatz von weiterem Verschlackungsmittel ausgleichen. Wenn beispielsweise bei der Herstellung einer Probe für den Betriebs-ADK-Test mit einem erhöhten Gewicht von 250 g 10% des feinteiligen Verschlackungsmittels durch Verflüchtigung beim Schmelzen verloren gehen, würden nicht 225 g, sondern 250 g verwendet. Dieser Menge des feinteiligen Verschlackungsmittels von 250 g würden 25 g Aluminiumoxid zugesetzt, um das Endgewicht von 250 g der geschmolzenen Schlacke mit Zusatz im Tiegel zu erhalten. Das Aluminiumoxid müßte natürlich als kühles Rohmaterial dem kühlen verglasten Material oder Pulver zugesetzt werden, um es dem Fluiditätstest zu unterwerfen. Die nach der Zugabe von Aluminiumoxid erhaltenen, als Betriebs-ADK-Werte bezeichneten Werte würden die Eigenschaften des geschmolzenen feinteiligen Verschlackungsmittels nach längerem optimalem Stranggießen von Aluminiumoxid abgebendem Stahl darstellen.

30 Beispiele 1 bis 5

Die fünf feinteiligen Verschlackungsmittel dieser ersten Gruppe waren sämtlich Kokillenpulver. Diese Proben wurden durch inniges mechanisches Mischen der feinteiligen Komponenten der rohen Charge, die sämtlich eine Größe von nicht mehr als 149 µm (100 mesh Tyler) hatten, hergestellt. Die Gemische wurden nicht erhitzt. Die Kokillenpulver enthiel-

ten die folgenden Bestandteile des rohen Verschlackungsmittels (in Gew.-Teilen):

	<u>Beispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
5	Na ₂ CO ₃	134	12	234	0	16
	CaCO ₃	712	420	0	0	309
	CaF ₂	215	482	399	200	666
	SiO ₂	263	0	255	0	0
	Kaolin	229	0	0	0	0
10	Dolomit	0	0	0	0	493
	Spodumen	0	0	482	0	0
	Nephelin-Syenit	6	563	0	0	779
	Fe ₃ O ₄	0	60	91	188	83
	MnO ₄	243	0	0	0	0
15	BaCO ₃	0	100	0	0	0
	MgO	0	58	0	0	0
	Dehydratisierter Borax	0	111	100	112	154
	Li ₂ CO ₃	0	0	86	0	0
	NaF	0	0	157	0	0
20	Wollastonit	0	0	0	1500	0

Die Kokillenpulver hatten die folgende theoretische Netto-Oxidanalyse (in Gew.-%):

	<u>Beispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
25	Na ₂ O	5,6	5,9	16,2	1,7	6,0
	CaO	37,9	33,8	16,2	41,6	35,1
	F	7,2	13,5	14,8	4,8	14,0
	SiO ₂	26,8	20,6	32,2	37,7	21,4
30	Al ₂ O ₃	7,8	11,3	7,2	0	8,2
	MgO	0	0	0	0	5,0
	K ₂ O	0	1,6	0	0	1,6
	FeO	0,9	3,8	5,5	9,9	3,8
	MnO	13,1	0	0	0	0
35	B ₂ O ₃	0	4,5	3,9	3,8	4,7
	BaO	0	4,7	0	0	0
	Li ₂ O	0	0	3,9	0	0

Die Kokillenpulver hatten das folgende R-Verhältnis:

Beispiel	1	2	3	4	5
	2,0	2,1	0,7	1,4	2,1

Die Kokillenpulver hatten die folgenden Schmelzbereiche:

5	2150- 2250°F	1900- 2000	1700- 2000	2100- 2200	1825- 1900
	1177- 1232°C	1038- 1093	927- 1093	1149- 1204	996- 1038

Sie hatten die folgenden Herty-Fluiditätswerte vor der

10 Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid:

Zoll	5,0	6,0	6,0	4,0	8,0
cm	12,7	15,24	15,24	10,16	20,32

Die Kokillenpulver hatten die folgenden Werte der Anfahr-

15 Aluminiumoxid-Auflösungskinetik in Sekunden vor der Zugabe von Aluminiumoxid:

205	200	310	390	195
-----	-----	-----	-----	-----

Nach Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid in einer Menge,

20 die 10% des Endgewichts entsprach, lagen die Herty-Fluiditätswerte wie folgt:

Zoll	5,25	4,75	1,75	2,25	5,25
cm	13,02	12,07	4,45	5,72	13,02

25 Die Betriebs-ADK-Werte in Sekunden lagen nach dem Zusatz wie folgt:

195	335	2145	495	465
-----	-----	------	-----	-----

Die Unterschiede in den Herty-Fluiditätswerten vor und nach der Zugabe von Aluminiumoxid waren wie folgt:

30	Zoll	+0,25	-1,25	-4,25	-1,75	-2,75
	cm	+0,64	-2,86	-10,48	-4,45	-6,99

Die Unterschiede in den ADK-Werten in Sekunden waren

-10	+125	+1835	+105	+270
-----	------	-------	------	------

35 Diese fünf Beispiele veranschaulichen, daß ein nohes R-Verhältnis zu kleinen Änderungen der Herty-Fluidität und ADK-

Zeiten auch nach Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid führt, während ein niedriges R-Verhältnis wie in Beispiel 3 zu großen Veränderungen führt.

5

Beispiele 6 bis 11

Die folgenden sechs feinteiligen Verschlackungsmittel waren sämtlich Kokillenpulver, die auf die für die Beispiele 1 bis 5 beschriebene Weise hergestellt und getestet wurden. Die Verschlackungsmittel hatten die folgende rohe Zusammensetzung (in Gewichtsteilen):

	<u>Beispiel</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
	SiO ₂	455	194	194	194	194	194
	Dehydratisierter Borax	165	165	165	165	165	165
15	Na ₂ CO ₃	311	311	311	311	311	311
	CaF ₂	142	142	142	142	142	142
	CaCO ₃	885	443	0	0	0	0
	K ₂ CO ₃	43	43	43	43	43	43
	Wollastonit	0	514	514	514	514	514
20	Fe ₃ O ₄	0	0	0	241	0	0
	MnO ₂	0	0	0	0	241	0
	BaCO ₃	0	0	0	0	0	313
	MgO	0	0	241	0	0	0

25 Die Proben hatten die folgende theoretische Netto-Oxidanalyse (in Gew.-%):

	Na ₂ O	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
	CaO	38,8	38,8	22,8	22,8	22,8	22,8
	B ₂ O ₃	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
30	SiO ₂	30,8	30,8	30,8	30,8	30,8	30,8
	K ₂ O	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
	F	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
	FeO	0	0	0	16,0	0	0
	MnO	0	0	0	0	16,0	0
35	BaO	0	0	0	0	0	16,0
	MgO	0	0	16,0	0	0	0

Alle Kokillenpulver hatten ein R-Verhältnis von 1,25
Sie hatten die folgenden Schmelzbereiche:

	<u>Beispiel</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
5	$^{\circ}\text{C}$	1024- 1093	1024- 1093	927- 1010	899- 954	927- 982	927- 982
	$^{\circ}\text{F}$	1875- 2000	1875- 2000	1700- 1850	1650- 1750	1700- 1800	1700- 1800

Sie hatten die folgenden Herty-Fluiditätswerte vor der
10 Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid:

cm	17,78	18,42	19,69	13,34 [*]	17,15	19,05
Zoll	7,0	7,25	7,75	5,25	6,75	7,5

Die Kokillenpulver hatten die folgenden Werte der Anfahr-
15 Aluminiumoxid-Auflösungskinetik in Sekunden vor der Zugabe
von zusätzlichem Aluminiumoxid:

192	305	405	240 [*]	250	390
-----	-----	-----	------------------	-----	-----

^{*}Das Flußmittel war im Kohlenstofftiegel so reaktions-
20 freudig, daß die Testtemperatur 1316°C (2400°F) betrug,
da 1427°C (2600°F) nicht erreicht werden konnten.

Nach Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid in einer Menge,
die 10% des Endgewichts entsprach, lagen die Herty-Fluidi-
25 tätswerte wie folgt:

cm	10,16	12,07	11,43	7,62	9,53	9,53
Zoll	4,0	4,75	4,50	3,0	3,75	3,75

Die Betriebs-ADK-Werte in Sekunden lagen nach dem Zusatz
30 wie folgt:

255	425	593	345	330	540
-----	-----	-----	-----	-----	-----

Die Unterschiede in den Herty-Fluiditätswerten vor und
nach der Zugabe von Aluminiumoxid waren wie folgt:

35	cm	7,62	6,35	8,26	5,72	7,62	9,26
	Zoll	3,0	2,50	3,25	2,25	3,00	3,75

Die Unterschiede in den ADK-Werten in Sekunden waren:

Beispiel	6	7	8	9	10	11
Sekunden	+63	-55	+188	-15	+50	-15

Alle diese sechs Proben stellen Verschlackungsmittel bzw.
 5 Kokillenpulver dar, die für die Verwendung in einer langen
 Gießperiode beim Stranggießen von Stahl geeignet sein
 würden.

Beispiele 12 bis 16

10 Die folgenden fünf Proben waren sämtlich verglaste Mate-
 rialien, die so formuliert wurden, daß die gleiche theore-
 tische Netto-Oxidanalyse wie bei den vorhergehenden Bei-
 spielen mit Ausnahme von Beispiel 7 erhalten wurde. Ent-
 sprechend der zahlenmäßigen Reihenfolge hat Beispiel 12
 15 die gleiche Analyse wie Beispiel 6 usw. (d.h. 13 entspricht
 8; 14 entspricht 9; 15 entspricht 10 und 16 entspricht 11).
 Die verglasten Materialien wurden durch übliches Trocken-
 mischen, Schmelzen und Abschrecken (mit Wasser) von rohen
 Chargen der folgenden Zusammensetzung (in Gew.-Teilen)
 20 hergestellt:

<u>Beispiel</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
SiO ₂	796	870	870	870	836
Dehydratisierter Borax	289	323	323	323	310
Na ₂ CO ₃	544	608	608	608	585
25 CaF ₂	248	278	278	278	267
CaCO ₃	1548	866	866	866	833
K ₂ CO ₃	72	84	84	84	81
Fe ₃ O ₄	0	0	471	0	0
MnO ₂	0	0	0	471	0
30 BaCO ₃	0	0	0	0	588
MgO	0	471	0	0	0

Die tatsächlich in der Fritte verbleibende Fluormenge
 betrug 3,4 Gew.-%. Die R-Verhältnisse bei allen Beispielen
 35 entsprechen den vorherigen Beispielen in der gleichen
 Weise wie die theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte.

Die verglasten Materialien hatten die folgenden Schmelzbereiche:

5	Beispiel		12	13	14	15	16
	°C		1052- 1121	941- 1066	912- 982	941- 982	927- 1024
	°F		1925- 2050	1725- 1950	1675- 1800	1725- 1800	1700- 1875

Sie hatten die folgenden Herty-Fluiditätswerte vor der Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid:

cm	17,15	13,97	5,72*	14,61	13,97
Zoll	6,75	5,5	2,25	5,75	5,50

Die verglasten Materialien hatten die folgenden Werte der Anfahr-Aluminiumoxid-Auflösungskinetik in Sekunden vor der Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid:

450	570	*	303	307
-----	-----	---	-----	-----

Nach Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid in einer Menge, die 10% des Endgewichts entsprach, lagen die Herty-Fluiditätswerte wie folgt:

cm	7,94	9,26	6,99*	8,89	8,26
Zoll	3,125	3,75	2,75*	3,50	3,25

Die Betriebs-ADK-Werte in Sekunden lagen nach dem Zusatz wie folgt:

540	670	*	435	390
-----	-----	---	-----	-----

Die Unterschiede in den Herty-Fluiditätswerten vor und nach der Zugabe von Aluminiumoxid waren wie folgt:

cm	-9,21	-4,45	+1,27	-5,72	-5,72
Zoll	-3,625	-1,75	+0,5	-2,25	-2,25

Die Unterschiede in den ADK-Werten in Sekunden waren:

+90	+100	*	+132	+83
-----	------	---	------	-----

*Das verglaste Material war im Kohlenstofftiegel so reaktionsfreudig, daß die Testtemperatur, falls ein Test durchgeführt werden konnte, 1316°C (2400°F) betrug, da 1427°C (2600°F) nicht erreicht werden konnten.

Diese auf Beispiele veranschaulichen, daß ein hohes R-Verhältnis selbst nach Zugabe von 10% Aluminiumoxid zu kleinen Veränderungen der Herty-Fluidität und der ADK-Zeiten führt.

Patentansprüche:

1. Feinteiliges Verschlackungsmittel für das Stranggießen von Stahl der zur Abgabe von Aluminiumoxid in das Verschlackungsmittel während seines Gebrauchs im geschmolzenen Zustand beim Stranggießen neigt, gekennzeichnet durch eine Fluidität von etwa 10,2 bis 40,6 cm (4 bis 16 Zoll), einen Schmelzbereich von nicht wesentlich über 1260°C (2300°F), einen Anfahr-ADK-Wert von nicht mehr als 500 Sekunden und ferner durch die folgende theoretische Netto-Oxidanalysenwerte in den nachstehend genannten Bereichen, wobei die Prozentsätze als Gewichts-Prozentsätze zu verstehen und so gewählt sind, daß die Summe 100% beträgt:

	<u>Bestandteile des Flußmittels</u>	<u>Gew.-%</u>
	CaO *	0 - 42
	MgO *	0 - 20
	BaO *	0 - 20
	SrO *	0 - 20
20	MnO *	0 - 20
	FeO *	0 - 18
	F *	4 - 16
	B ₂ O ₃ *	0 - 15
	Na ₂ O	1 - 25
25	K ₂ O	0 - 5
	Li ₂ O	0 - 5
	V ₂ O ₅	0 - 1
	NiO	0 - 2
	CuO	0 - 2
30	ZnO	0 - 1
	TiO ₂	0 - 5
	ZrO ₂	0 - 3
	CoO	0 - 2
	Cr ₂ O ₃	0 - 2
35	MoO ₃	0 - 1

Glasnetzwerkbildner

	SiO_2	20 - 40
	Al_2O_3	0 - 12
	P_2O_5	0 - 10
5	B_2O_3	oben einbezogen

wobei das Verhältnis der Summe der theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte der mit einem Stern gekennzeichneten Bestandteile des Flußmittels zum theoretischen Netto-Oxidanalysenwert von SiO_2 (dieses Verhältnis wird als R'-Verhältnis bezeichnet) vorher auf 1,5:1 bis 3:1 festgelegt wird, um einen Betriebs-ADK-Wert von nicht wesentlich über 750 Sekunden zu erreichen.

2. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sich diesem Verhältnis (R') nähert, indem man an seine Stelle das Verhältnis der Summe der theoretischen Werte der Netto-Oxidanalyse der Erdalkalioxide plus FeO und MnO zum theoretischen Wert der Netto-Oxidanalyse von Siliciumdioxid (wobei dieses Verhältnis als "R"-Verhältnis bezeichnet wird) setzt, wobei dieses R-Verhältnis zwischen 0,8:1 und 2,5:1 liegt.

3. Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte verwendet werden, um die nachstehende Gleichung zu lösen, das Verhältnis der Oxidanalysenwerte von K_2O zu Na_2O 1:8 beträgt, die Summe der Na_2O - und K_2O -Oxidanalysenwerte in der Gleichung durch X_2O dargestellt ist, die Lösung der Gleichung im wesentlichen den Anfahr-ADK-Wert des Verschlackungsmittels voraussagt und die Oxidanalysenwerte für F, B_2O_3 , CaO, X_2O und SiO_2 so gewählt sind, daß der Anfahr-ADK-Wert gemäß der Gleichung so niedrig wie möglich ist, und die Gleichung wie folgt lautet:

$$\begin{aligned} \text{ADK} = & 1,894 + (-76,16)(F) + (-15,58)(B_2O_3) + (-12,77)(CaO) \\ & + (12,34)(SiO_2) + (-2,562)(B_2O_3)(X_2O) \\ & + (2,3335)(B_2O_3)^2 + (-6,033)(F)(X_2O) + \\ & (4,073)(F)(B_2O_3) + (7,872)(F)^2 \end{aligned}$$

- 5
4. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1 in Form eines verglasten Materials.
5. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, da-
10 durch gekennzeichnet, daß es teilweise glasig ist.
6. Verschlackungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es Fluor enthält, wobei nicht mehr als
etwa 5% Fluor im glasigen Teil des Verschlackungsmittels
15 vorhanden sind und der Rest in Form von unverglasten
Teilchen von fluorlieferndem Material vorliegen.
7. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, daß es zur Bildung eines Kokillen-
20 pulvern innig gemischt, aber nicht verglast worden ist.
8. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, daß ihm etwa 1 bis 10% feinteiliger
Kohlenstoff zugemischt worden sind.
- 25
9. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, daß nach Auflösung des zusätzlich
zugegebenen Aluminiumoxids im Verschlackungsmittel der
Fluiditätswert steigt und der Betriebs-ADK-Wert niedri-
30 ger ist als der Anfahr-ADK-Wert.

10. erfahren zum Stranggießen von Stahl, wobei man eine
Stahlschmelze im oberen Ende einer bodenlosen Strang-
gießkokille hält, dadurch gekennzeichnet, daß man auf
der Oberseite der Stahlschmelze eine Schutzschicht aus
5 dem feinteiligen Verschlackungsmittel nach Anspruch 1
bis 9 bildet und aufrecht erhält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0015417
Nummer der Anmeldung

EP 80 10 0749

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 899 324</u> (SCM) * Spalte 2 *	1	B 22 D 11/10 C 21 C 7/00

D,A	<u>US - A - 3 649 249</u> (INLAND STEEL)		

D,A	<u>US - A - 3 704 744</u> (INLAND STEEL)		

D,A	<u>US - A - 3 788 840</u> (CONCAST)		

D,A	<u>US - A - 3 926 246</u> (SCM)		

D,A	<u>US - A - 4 092 159</u> (SCM)		B 22 D 11/10 C 21 C 7/00

A	<u>US - A - 3 949 803</u> (FOSECO INTERNATIONAL)		

A	<u>DE - B2 - 2 522 455</u> (MANNESMANN)		

A	<u>DE - B2 - 2 527 553</u> (MANNESMANN)		

A	<u>DE - A - 1 958 537</u> (H.-J. EITEL)		

A	<u>DE - A1 - 2 753 574</u> (CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES)		

☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	06-06-1980	SUTOR	