

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.04.83

⑥① Int. Cl.³: **B 22 D 11/10, C 21 C 7/00**

②① Anmeldenummer: **80100749.3**

②② Anmeldetag: **14.02.80**

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

③⑩ Priorität: **23.02.79 US 14649**
04.04.79 US 26925

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.80 Patentblatt 80/19

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.04.83 Patentblatt 83/15

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A-1 958 537
DE-A-2 753 574
DE-B-2 522 455
DE-B-2 527 553
US-A-3 649 249
US-A-3 704 744
US-A-3 788 840
US-A-3 899 324
US-A-3 926 246
US-A-3 949 803
US-A-4 092 159

⑦③ Patentinhaber: **Mobay Chemical Corporation, Penn**
Lincoln Parkway West, Pittsburgh,
Pennsylvania 15205 (US)

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)

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

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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 Materialien schützen das geschmolzene Metall gegen Luftoxidation, während sie gewöhnlich gewisse verunreinigende Oxide, die in der Stahlschmelze vorhanden sind, flüssig oder löslich machen und hierdurch entfernen. Darüber hinaus kann häufig die Schmelzung der Kokille durch Verwendung 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.

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 Verschlackungsmittel« als Sammelbegriff für alle Arten von Materialien gebraucht, die zum Schutz und zur Schmelzung des Stahls während des Stranggießens verwendet werden. Als »verglast« wird für den vorliegenden Zweck ein vollkommen verglastes (gefrittetes) Material oder Gemisch von gefritteten 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 »Kokillenpulver 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 US-PS 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 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 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 bereits in der Fachliteratur angesprochen worden. Speziell die US-PS 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.

In der Fachliteratur ist auch ein Problem, das die Absorption von Aluminiumoxid in das geschmolzene Verschlackungsmittel 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 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 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 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 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 Aluminiumoxidsmenge. 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. 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. 5 10 15

Die bisherigen Versuche zur Lösung dieses Problems konzentrierten sich auf das sog. »V«-Verhältnis. Das »V«-Verhältnis 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 Aluminiumoxids Mengen 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 Aluminiumoxids Mengen, so daß eine Verlängerung der Dauer der optimalen Stranggießperiode möglich ist. 20 25

Gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1 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 (z. B. US-A-3 788 840) neigt. Nach dem Kennzeichen des Anspruchs 1 ist dieses Verschlackungsmittel durch eine Fluidität von etwa 10,2 bis 40,6 cm, einen Schmelzbereich, der höchstens nicht wesentlich über 1260° C (2300° F) liegt, 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. 30 35

Bestandteile des Flußmittels	Gew.-%	
CaO*	0-42	40
MgO*	0-20	
BaO*	0-20	
SrO*	0-20	
MnO*	0-20	45
FeO*	0-18	
F*	4-16	
B ₂ O ₃ *	0-15	
Na ₂ O*	1-25	50
K ₂ O	0-5	
Li ₂ O	0-5	
V ₂ O ₅	0-1	
NiO	0-2	55
CuO	0-2	
ZnO	0-1	
TiO ₂	0-5	
ZrO ₂	0-3	60
CoO	0-2	
Cr ₂ O ₃	0-2	
MoO ₃	0-1	
Glasnetzwerkbildner		65
SiO ₂	20-40	
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-Analysenwerte nach Oxiden für die mit Stern gekennzeichneten Bestandteile des Flußmittels zum theoretischen Netto-Oxidanalysenwert von SiO_2 (dieses Verhältnis wird als R'-Verhältnis bezeichnet) wird vorher auf 1,5 : 1 bis 3 : 1 festgelegt, um einen Betriebs-ADK-Wert zu erreichen, der höchstens nicht wesentlich über 750 Sekunden liegt.

5 Nach einem weiteren Merkmal umfaßt die Erfindung eine Verbesserung 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 des geschmolzenen Stahls eine Schutzschicht aus dem feinteiligen Verschlackungsmittel mit der vorstehend genannten theoretischen Oxid-Nettoanalyse und dem
10 vorstehend genannten R'-Verhältnis, gegebenenfalls mit einem geringen Anteil an elementarem Kohlenstoff, bildet und aufrecht erhält.

Das Verschlackungsmittel kann als verglastes Material eingesetzt werden oder einen verglasten Anteil besitzen. Wenn das Verschlackungsmittel nur teilweise verglast ist, soll vorzugsweise nicht mehr als 5% Fluor im glasigen Teil vorhanden sein und der Rest in Form von unverglasten Teilen von
15 fluorhaltigem Material vorliegen.

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

Eine solche Fritte wird grundsätzlich aus Glasnetzwerkbildnern und Flußmitteln dafür hergestellt. Zu den Glasnetzwerkbildnern gehören beispielsweise Siliciumdioxid, Boroxid und Aluminiumoxid, wobei Siliciumdioxid der hauptsächliche ist. Phosphorpentoxid ist ebenfalls als Glasnetzwerkbildner
25 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 und 2A, typischerweise Kaliumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Eisenoxid (FeO), Manganoxid und Lithiumoxid. Kupferoxid, Nickeloxid, Phosphorpentoxid und Zinkoxid können ebenfalls als Flußmittel wirksam sein,
30 jedoch ist ihre Verwendung in feinteiligen Verschlackungsmitteln ungewöhnlich, weil diese vier Oxide zuweilen die Oberfläche der gleichen zu vergießenden Metalltypen verschlechtern und abbauen. In den Mengenanteilen, in denen sie in den Verschlackungsmitteln gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind die anderen Oxide von Metallen der Gruppe IV des Periodensystems mit Ordnungszahlen von 22 bis 30, die Oxide von Titan, Kobalt, Mangan, Chrom, Vanadium und Zirkonium
35 sowie Molybdänoxid als Flußmittel wirksam. In der Technik werden sie zum Teil vorzugsweise als glasmodifizierende Mittel angesehen, besonders wenn sie in einem 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 Flußmittel allgemein wirksam.

40 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 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 befriedigenden Reinheit vor.
45 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 natürlicher Flußspat ein bevorzugtes und besonders zweckmäßiges fluorlieferndes Rohmaterial.

Gemäß einem weiteren Merkmal ist die Erfindung auf ein Kokillenpulver oder -puder gerichtet, das
50 durch inniges mechanisches Mischen der vorstehend als Frittenbestandteile genannten feinteiligen Komponenten der rohen Charge hergestellt 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 verglastes Material zu bilden beginnen. Wenn jedoch das Kokillenpulver auf die Oberfläche der Stahlschmelze in der Kokille
55 gegeben wird, muß es ohne Rückstand schmelzen und hierdurch die Anwesenheit von durch Feuer gebildeten Nebenprodukten vermeiden, die Oberflächenfehler auf dem 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 erforderlich ist.

60 Dem Verschlackungsmittel kann ferner 1 bis 10% feinteiliger Kohlenstoff zugemischt werden.

Verschiedene Eigenschaften der feinteiligen Verschlackungsmittel gemäß der Erfindung wurden durch spezielle Tests ermittelt. Die Schmelztemperaturen wurden mit Hilfe eines 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, deren Methoden
65

später erläutert werden, gemessen.

Verschiedene Stahltypen, die mit den feinteiligen Verschlackungsmitteln gemäß der Erfindung zu vergießen waren, verhielten sich besser, wenn die Verschlackungsmittel 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. 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 Anfahr-ADK-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 Anfahr-ADK-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 vor dem Schmelzen mit zusätzlichem pulverförmigem Al_2O_3 zu mischen.

Das spezielle Testverfahren, das zur Bestimmung der Schmelzbereiche bei den vorstehenden Beispielen angewandt 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 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 $\times$ 50,8 mm (2 Zoll $\times$ 2 Zoll) hatte. Das Blech mit 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 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 die Ofentemperatur als untere Temperatur des Schmelzbereichs genommen. Wenn solche Anzeichen nicht vorlagen, wurde die Ofentemperatur um 27,8°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 wurde die Ofentemperatur weiterhin um jeweils 27,8°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.

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 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 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 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 (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. Das Aluminiumoxid befand sich jedoch genügend weit über dem schmelzenden Mittel, um vorzeitige Auflösung des Aluminiumoxids zu verhindern.

5 Wenn der Tiegel eine von einem optischen Pyrometer angezeigte Temperatur von 1427°C (2600°F) erreicht hatte, wurde die 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 Probenspitze würden einen Bruch und die Notwendigkeit angezeigt haben, den Test von Anfang an erneut zu beginnen. Wenn keine Rißbildung
10 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 Aluminiumoxid 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 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 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
20 Verschlackungsmittel. Die wichtigste Veränderung wird in erster Linie 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 bisher, 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 erweitert wird, daß neben CaO auch andere zweiwertige flüssigmachende Ionen einbezogen werden, eine Erhöhung dieses Verhältnisses in Wechselbeziehung zu einer erhöhten Fähigkeit der Schlacke steht, Aluminiumoxid während einer langen optimalen Stranggießperiode aufzunehmen und zu absorbieren.
30 Dieses neue Verhältnis mit einem erweiterten Zähler wird hier als »R«-Verhältnis bezeichnet. Genauer gesagt, der Zähler des »R«-Verhältnisses im Rahmen der Erfindung ist die Summe der theoretischen 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 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 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 zweiwertigen Ionen im Verschlackungsmittel. Der Nenner des
40 »R«-Verhältnisses bleibt der theoretische Netto-Oxid-Analysenwert von Siliciumdioxid. Dieses Verhältnis liegt zwischen 0,8 : 1 und 2,5 : 1.

Ein verfeinertes Verhältnis zur Voraussage der Wirkung einer Veränderung der Prozentwerte der Netto-Oxyd-Analyse ist das R' -Verhältnis. Das R' -Verhältnis wird definiert durch den Zähler, der aus der Summe der theoretischen Nettooxid-Analysenwerte der folgenden Komponenten des feinteiligen Verschlackungsmittels besteht: CaO , MgO , BaO , SrO , MnO , FeO , B_2O_3 und F , und den Nenner, der aus dem theoretischen Netto-Oxid-Analysenwert von Siliciumdioxid besteht.
45

Schließlich wurde die nachstehende Formel empirisch aufgestellt, um die Wirkung einiger Komponenten, die zur Bildung 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 niedrigere 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:
55

$$\begin{aligned} \text{ADK} = & 1,894 + (-76,16) (F) + (-15,58) (\text{B}_2\text{O}_3) + (-12,77) (\text{CaO}) + (12,34) (\text{SiO}_2) \\ & + (-2,562) (\text{B}_2\text{O}_3) (\text{X}_2\text{O}) + (2,3335) (\text{B}_2\text{O}_3)^2 + (-6,033) (F) (\text{X}_2\text{O}) \\ & + (4,073) (F) (\text{B}_2\text{O}_3) + (7,872) (F)^2, \end{aligned}$$

60 wobei X_2O die Summe der prozentualen theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte von Na_2O und K_2O ist und wobei das Verhältnis von K_2O zu Na_2O bei 1 : 8 gehalten wird.

Bevorzugt sind solche Verschlackungsmittel, deren so berechneter ADK-Wert möglichst niedrig ist.

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.
65

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 Versuchsreihe 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 kaltes Rohmaterial dem kalten 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.

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

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

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

		Beispiel				
		1	2	3	4	5
40	Na ₂ O	5,6	5,9	16,2	1,7	6,0
45	CaO	37,9	33,8	16,2	41,6	35,1
	F	7,2	13,5	14,8	4,8	14,0
50	SiO ₂	26,8	20,6	32,2	37,7	21,4
	Al ₂ O ₃	7,8	11,3	7,2	0	8,2
	MgO	0	0	0	0	5,0
55	K ₂ O	0	1,6	0	0	1,6
	FeO	0,9	3,8	5,5	9,9	3,8
60	MnO	13,1	0	0	0	0
	B ₂ O ₃	0	4,5	3,9	3,8	4,7
	BaO	0	4,7	0	0	0
65	Li ₂ O	0	0	3,9	0	0

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:

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

Sie hatten die folgenden Herty-Fluiditätswerte vor der 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-Aluminiumoxid-Auflösungskinetik in Sekunden vor der Zugabe von Aluminiumoxid:

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

Nach Zugabe von zusätzlichem Aluminiumoxid in einer Menge, 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

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:

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
--	------	------	-------	------	------

Diese fünf Beispiele veranschaulichen, daß ein hohes 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.

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):

		Beispiel					
		6	7	8	9	10	11
5	SiO ₂	455	194	194	194	194	194
	Dehydratisierter Borax	165	165	165	165	165	165
10	Na ₂ CO ₃	311	311	311	311	311	311
	CaF ₂	142	142	142	142	142	142
15	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
25	BaCO ₃	0	0	0	0	0	313
	MgO	0	0	241	0	0	0

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

		Beispiel					
		6	7	8	9	10	11
35	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
40	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
45	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
50	BaO	0	0	0	0	0	16,0
	MgO	0	0	16,0	0	0	0

55

60

65

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

Beispiel							5
	6	7	8	9	10	11	
°C	1024-1093	1024-1093	927-1010	899-954	927-982	927-982	10
°F	1875-2000	1875-2000	1700-1850	1650-1750	1700-1800	1700-1800	

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

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

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

192	305	405	240*)	250	390	20
-----	-----	-----	-------	-----	-----	----

*) Das Flußmittel war im Kohlenstoffiegel so reaktionsfreudig, 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-Fluiditätswerte wie folgt:

cm	10,16	12,07	11,43	7,62	9,53	9,53	30
Zoll	4,0	4,75	4,50	3,0	3,75	3,75	

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

255	425	593	345	330	540	35
-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

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

cm	7,62	6,35	8,26	5,72	7,62	9,26	40
Zoll	3,0	2,50	3,25	2,25	3,00	3,75	

Die Unterschiede in den ADK-Werten in Sekunden waren:

Sekunden	+63	120	+188	105	80	150	45
----------	-----	-----	------	-----	----	-----	----

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

Beispiele 12 bis 16

Die folgenden fünf Proben waren sämtlich verglaste Materialien, die so formuliert wurden, daß die gleiche theoretische Netto-Oxidanalyse wie bei den vorhergehenden Beispielen mit Ausnahme von Beispiel 7 erhalten wurde. Entsprechend der zahlenmäßigen Reihenfolge hat Beispiel 12 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 Trockenmischen, Schmelzen und Abschrecken (mit Wasser) von rohen Chargen der folgenden Zusammensetzung (in Gew.-Teilen) hergestellt:

		Beispiel				
		12	13	14	15	16
5	SiO ₂	796	870	870	870	836
	Dehydratisierter Borax	289	323	323	323	310
10	Na ₂ CO ₃	544	608	608	608	585
	CaF ₂	248	278	278	278	267
	CaCO ₃	1548	866	866	866	833
15	K ₂ CO ₃	72	84	84	84	81
	Fe ₃ O ₄	0	0	471	0	0
20	MnO ₂	0	0	0	471	0
	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 entsprechen den vorherigen Beispielen in der gleichen Weise wie die theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte.

30

35

40

45

50

55

60

65

Die verglasten Materialien hatten die folgenden Schmelzbereiche:

	Beispiel					
	12	13	14	15	16	
°C	1052-1121	941-1066	912-982	941-982	927-1024	5
°F	1925-2050	1725-1950	1675-1800	1725-1800	1700-1875	10
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	15

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

	450	570	*)	303	307	20
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	25
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	30
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	35
Zoll	-3,625	-1,75	+0,5	-2,25	-2,25	

Die Unterschiede in den ADK-Werten in Sekunden waren:

	+90	+100	*)	+132	+83	40
--	-----	------	----	------	-----	----

*) 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. 45

Diese fünf Beispiele veranschaulichen, daß ein hohes R-Verhältnis selbst nach Zugabe von 10% Aluminiumoxid zu kleinen Veränderungen der Herty-Fluidität und der ADK-Zeiten führt. 50

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, der höchstens nicht wesentlich über 1260°C (2300°F) liegt, einen Anfahr-ADK(Aluminiumoxid-Auflösungskinetik)-Wert von nicht mehr als 500 Sekunden und ferner durch die folgenden theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte in den nachstehend genannten Bereichen, wobei die Prozentsätze als Gewichts-Prozentsätze zu verstehen und so gewählt sind, daß die Summe 100% beträgt: 55

	Bestandteile des Flußmittels	Gew.-%
	CaO*	0-42
	MgO*	0-20
5	BaO*	0-20
	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
	Glasnetzwerkbildner	
25	SiO ₂	20-40
	Al ₂ O ₃	0-12
	P ₂ O ₅	0-10
	B ₂ O ₃	oben einbezogen

30

wobei das Verhältnis der Summe der theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte der mit einem Stern gekennzeichneten Bestandteile des Flußmittels zum theoretischen Netto-Oxidanalysenwert von SiO₂ (dieses Verhältnis wird als R'-Verhältnis bezeichnet) vorher auf 1,5 : 1 bis 3 : 1 festgelegt wird, um einen Betriebs-ADK-Wert zu erreichen, der höchstens nicht wesentlich über 750 Sekunden liegt.

35

2. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 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) zwischen 0,8 : 1 und 2,5 : 1 liegt.

40

3. Verschlackungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die theoretischen Netto-Oxidanalysenwerte durch Lösen der nachstehenden Gleichung ermittelt werden, wobei die Summe der Na₂O- und K₂O-Oxidanalysenwerte in der Gleichung durch X₂O dargestellt ist und das Verhältnis der Oxidanalysenwerte von K₂O zu Na₂O 1 : 8 gesetzt wird, und die Oxidanalysenwerte für F, B₂O₃, CaO, X₂O und SiO₂ so bestimmt werden, daß der Anfahr-ADK-Wert gemäß der Gleichung so niedrig wie möglich ist:

45

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

50

4. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form eines verglasten Materials.

5. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es teilweise glasig ist.

55

6. Verschlackungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Fluor enthält, wobei nicht mehr als etwa 5% Fluor im glasigen Teil des Verschlackungsmittels vorhanden sind und der Rest in Form von unverglasten Teilchen von fluorlieferndem Material vorliegen.

7. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Bildung eines Kokillenpulvers innig gemischt, aber nicht verglast worden ist.

60

8. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihm etwa 1 bis 10% feinteiliger Kohlenstoff zugemischt worden sind.

9. Feinteiliges Verschlackungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß durch Auflösung von zusätzlichem Aluminiumoxid im Verschlackungsmittel der Fluiditätswert steigt und der Betriebs-ADK-Wert niedriger ist als der Anfahr-ADK-Wert.

65

10. Verfahren zum Stranggießen von Stahl, wobei man eine Stahlschmelze im oberen Ende einer bodenlosen Stranggießkokille hält, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberseite der

Stahlschmelze eine Schutzschicht aus dem feinteiligen Verschlackungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bildet und aufrecht erhält.

Claims

1. Finely-divided slagging agent for the continuous casting of steel which tends to release aluminium oxide into the slagging agent during its use in the molten state, characterised in that it has a fluidity of about 10.2 to 40.6 cm (4 to 16 inches), a melting range which, at most, is not substantially above 1,260°C (2,300°F) and a start-up ADK value of not more than 500 seconds, and is further characterised by the following theoretical net oxide analysis values in the ranges mentioned below, the percentages being understood as percentages by weight and being chosen so that the sum is 100%:

Constituents of the fluxing agent	% by weight	
CaO*	0-42	
MgO*	0-20	
BaO*	0-20	
SrO*	0-20	
MnO*	0-20	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	
Glass network former		
SiO ₂	20-40	
Al ₂ O ₃	0-12	40
P ₂ O ₅	0-10	
B ₂ O ₃	included above	

and the ratio of the sum of the theoretical net oxide analysis values of the fluxing-agent constituents marked with an asterisk to the theoretical net oxide analysis value of SiO₂ (this ratio is designated as the R' ratio) is fixed beforehand at 1.5 : 1 to 3 : 1 in order to reach an operational ADK value which is not substantially above 750 seconds at most.

2. Finely-divided slagging agent according to Claim 1, characterised in that the ratio of the sum of the theoretical net oxide analysis values of the alkaline earth metal oxides plus FeO and MnO to the theoretical net oxide analysis value of silicon dioxide (this ratio being designated as the »R« ratio) is between 0.8 : 1 and 2.5 : 1.

3. Slagging agent according to Claim 1 or 2, characterised in that the theoretical net oxide analysis values are evaluated by solving the equation below, the sum of the Na₂O and K₂O oxide analysis values being represented, in the equation, by X₂O and the ratio of the oxide analysis values of K₂O to Na₂O being set at 1 : 8, and the oxide analysis values for F, B₂O₃, CaO, X₂O and SiO₂ being so determined that the start-up ADK value according to the equation is as low as possible:

$$\begin{aligned} \text{ADK} = & 1.894 + (-76.16) (F) + (-15.58) (B_2O_3) + (-12.77) (CaO) + (12.34) (SiO_2) \\ & + (-2.562) (B_2O_3) (X_2O) + (2.3335) (B_2O_3)^2 + (-6.033) (F) (X_2O) \\ & + (4.073) (F) (B_2O_3) + (7.872) (F)^2 \end{aligned}$$

4. Finely-divided slagging agent according to one of Claims 1 to 3, in the form of a vitrified material.

5. Finely-divided slagging agent according to one of Claims 1 to 3, characterised in that it is partially glassy.

6. Slagging agent according to Claim 5, characterised in that it contains fluorine, not more than

about 5% of fluorine being present in the glassy part of the slagging agent, and the rest being present in the form of non-vitrified particles of fluorine-donating material.

7. Finely-divided slagging agent according to one of Claims 1 to 3, characterised in that it has been mixed intimately, but not vitrified, in order to form an ingotmould powder.

8. Finely-divided slagging agent according to one of Claims 1 to 7, modified by having had about 1 to 10% of finely divided carbon admixed to it.

9. Finely-divided slagging agent according to one of Claims 1 to 8, characterised in that when additional aluminium oxide is dissolved in the slagging agent the fluidity value increases and the operational ADK value is lower than the start-up ADK value.

10. Process for the continuous casting of steel, a steel melt being kept in the upper end of a continuous casting mould which has no bottom, characterised in that a protective layer comprising the finely divided slagging agent according to one of Claims 1 to 9 is formed and maintained on the top side of the steel melt.

15

Revendications

1. Agent de scorification finement divisé pour la coulée continue de l'acier, ayant tendance à céder de l'oxyde d'aluminium dans l'agent de scorification au cours de son utilisation à l'état fondu lors de la coulée continue, caractérisé par une fluidité d'environ 10,2 à 40,6 cm (4 à 16 pouces), par un domaine de fusion qui, tout au plus, ne se situe pas sensiblement au-delà de 1.260°C (2.300°F), par une valeur CDA (= cinétique de dissolution de l'oxyde d'aluminium) de départ ne dépassant pas 500 secondes, ainsi que par l'analyse nette théorique des oxydes se situant dans les intervalles ci-après, les pourcentages étant des pour-cent en poids, tandis qu'ils sont choisis de telle sorte que leur somme atteigne 100%:

	Constituants du fondant	% en poids
30	CaO*	0-42
	MgO*	0-20
	BaO*	0-20
	SrO*	0-20
	MnO*	0-20
35	FeO*	0-18
	F*	4-16
	B ₂ O ₃ *	0-15
	Na ₂ O	1-25
	K ₂ O	0-5
40	Li ₂ O	0-5
	V ₂ O ₅	0-1
	NiO	0-2
	CuO	0-2
	ZnO	0-1
45	TiO ₂	0-5
	ZrO ₂	0-3
	CoO	0-2
	Cr ₂ O ₃	0-2
	MoO ₃	0-1
50	Agents formateurs du réseau vitré	
	SiO ₂	20-40
	Al ₂ O ₃	0-12
	P ₂ O ₅	0-10
55	B ₂ O ₃	inclus ci-dessus

le rapport entre la somme des valeurs de l'analyse nette théorique des oxydes pour les constituants du fondant qui sont désignés par un astérisque et la valeur d'analyse nette théorique des oxydes pour SiO₂ (ce rapport est appelé rapport R') est préalablement fixé entre 1,5 : 1 et 3 : 1 pour obtenir une valeur opératoire CDA qui, tout au plus, ne se situe pas largement au-delà de 750 secondes.

2. Agent de scorification finement divisé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport entre la somme des valeurs théoriques de l'analyse nette des oxydes de métaux alcalino-terreux plus FeO et MnO et la valeur théorique de l'analyse nette du dioxyde de silicium (ce rapport étant appelé rapport R) se situe entre 0,8 : 1 et 2,5 : 1.

3. Agent de scorification suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les valeurs d'analyse

nette théorique des oxydes sont déterminées en résolvant l'équation ci-après, la somme des valeurs d'analyse des oxydes Na_2O et K_2O de l'équation étant représentée par X_2O , tandis que le rapport des valeurs d'analyse des oxydes K_2O et Na_2O est posé à 1 : 8, les valeurs d'analyse des oxydes pour F, B_2O_3 , CaO , X_2O et SiO_2 étant déterminées de telle sorte que la valeur CDA de départ conformément à l'équation soit aussi faible que possible:

$$\begin{aligned} \text{CDA} = & 1,894 + (-76,16) (\text{F}) + (-15,58) (\text{B}_2\text{O}_3) + (-12,77) (\text{CaO}) + (12,34) (\text{SiO}_2) \\ & + (-2,562) (\text{B}_2\text{O}_3) (\text{X}_2\text{O}) + (2,3335) (\text{B}_2\text{O}_3)^2 + (-6,033) (\text{F}) (\text{X}_2\text{O}) \\ & + (4,073) (\text{F}) (\text{B}_2\text{O}_3) + (7,872) (\text{F})^2 \end{aligned}$$

4. Agent de scorification finement divisé suivant une des revendications 1 à 3 sous forme d'une matière vitrifiée.

5. Agent de scorification finement divisé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est partiellement vitreux.

6. Agent de scorification suivant la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient du fluor, la partie vitreuse de l'agent de scorification ne contenant pas plus d'environ 5% de fluor, tandis que le reste de ce dernier est présent sous forme de particules non vitrifiées d'une matière fournissant du fluor.

7. Agent de scorification finement divisé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, en vue de former une poudre pour lingotière, on le mélange intimement, mais on ne le vitrifie pas.

8. Agent de scorification finement divisé suivant une des revendications 1 à 7, cet agent étant modifié en y ajoutant environ 1 à 10% de carbone finement divisé.

9. Agent de scorification finement divisé suivant une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, par dissolution d'une quantité supplémentaire d'oxyde d'aluminium dans l'agent de scorification, la valeur de fluidité s'élève, tandis que la valeur CDA de fonctionnement est inférieure à la valeur CDA de départ.

10. Procédé de coulée continue de l'acier en maintenant un bain d'acier en fusion dans l'extrémité supérieure d'une lingotière de coulée continue sans fond, caractérisé en ce que, sur la face supérieure du bain d'acier en fusion, on forme et maintient une couche protectrice constituée de l'agent de scorification finement divisé suivant une des revendications 1 à 9.