



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 065 230
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 82103935.1

⑤① Int. Cl.³: B 22 D 11/10, C 21 C 7/076

⑫ Anmeldetag: 06.05.82

③① Priorität: 14.05.81 US 263645

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.11.82
Patentblatt 82/47

⑦② Erfinder: Loane, Charles M. Jr., 405 Harrington Road, Bel Air Maryland 21014 (US)

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

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

⑤④ Flussmittel-Gemisch zum Stranggießen von Stahl.

⑤⑦ Durch inniges Vermischen einer teilchenförmigen Glasfritte mit Russ wird ein körniges Flussmittel hergestellt. Die typischerweise verwendete Glasfritte hat eine solche Korngrößenverteilung, dass im wesentlichen das gesamte Frittenmaterial eine Korngröße innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 4 mm besitzt. Der Russ wird in das Flussmittel in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die verwendete Menge der Fritte, eingearbeitet. Das offenbarte Flussmittel ist durch gute Fließfähigkeit und seine Fähigkeit, während des Transports in Mischung zu verbleiben, gekennzeichnet.

EP 0 065 230 A1

MOBAY CHEMICAL CORPORATION

Flußmittel-Gemisch zum Stranggießen
von Stahl

Die vorliegende Erfindung betrifft ein glasiges Fluß-
mittel, in dem Kohlenstoff vorliegt und ein Verfahren
zur Herstellung eines solchen Flußmittels.

Es ist wohlbekannt, auf die Oberfläche eines geschmol-
zenen Metalls während des Gießens ein Flußmittel auf-
zubringen. Das Flußmittel wird zugesetzt, um eine Oxi-
dation der Schmelze zu vermeiden, die Schmelze zu iso-
lieren, die Kokille zu schmieren und schädliche Stoffe
(z.B. Aluminiumoxid) aus der Schmelze zu entfernen.

Es ist auch bekannt, 1 bis 10 Gew.-% pulvrigen Graphits
in Flußmittel-Produkte für das Stranggießen einzuarbei-
ten (vgl. z.B. die US-PSen 3 649 249 und 4 248 631), die
aus glasigen Materialien hergestellt wurden, die zu einer
solchen Teilchengröße vermahlen wurden, daß mindestens
50% der Teilchen eine Korngröße unterhalb von 0,044 mm
besitzen. Der Graphit wird zugesetzt, um den Wärmever-
lust über die Oberfläche des geschmolzenen Metalls auf
ein Mindestmaß zu senken. Graphit läßt sich leicht mit
pulvrigen Stoffen (z.B. fein gemahlenen, glasigen Stof-
fen) mischen; der Zusatz solchen kohlenstoffhaltigen
Materials zu körnigen glasigen Stoffen bedingt jedoch
verschiedene praktische Probleme. Das Vormischen des

körnigen glasigen Materials und des kohlenstoffhaltigen Materials zur Bildung eines Flußmittels an einem von den Kokillen entfernten Ort wird für unzweckmäßig gehalten, da das kohlenstoffhaltige Material sich während des Transports absetzt und von dem glasigen Material trennt. Das Mischen des kohlenstoffhaltigen Pulvers mit einem Material in der Nachbarschaft der Kokillen erzeugt Kohlenstoffstaub, der eine nachteilige Wirkung auf das Metall während des Gießvorgangs (insbesondere im Falle von Stahl) ausüben kann.

Es ist allgemein üblich, kurz bevor das Flußmittel auf die geschmolzene Masse aufgebracht wird, Kohlenstoff dem glasigen Gießmaterial zuzusetzen. Diese Verfahrensweise ist im Hinblick auf ein körniges glasiges Material ungeeignet, das in einem automatisierten Stranggieß-Verfahren verwendet werden soll, da in einem solchen kontinuierlichen Verfahren das Flußmittel von dem Lagerbehälter zu der Gießanlage transportiert werden muß. Ein derartiger Transport einer Mischung aus körnigen glasigen Teilchen und kohlenstoffhaltigem Material verursacht wegen der Trennung der Stoffe ein schwerwiegendes Problem. Wenngleich ein genügender Mischungsgrad aufrecht erhalten werden könnte, wenn die Entfernung über die das Flußmittel transportiert wird, hinreichend kurz wäre, könnte der beim Mischen in der Nachbarschaft entstehende Kohlenstoff-Staub in dem Metall während des Gießens Probleme schaffen. Auch wenn der Mischungsgrad dadurch erhalten werden könnte, daß überschüssige Mengen kohlenstoffhaltigen Materials zugesetzt werden, so besteht jedoch immer die Möglichkeit, daß mehr als eine unbedenkliche Menge des ungemischten Überschusses zu dem geschmolzenen Metall zugesetzt werden könnte. Darüber hinaus könnte der Einsatz großer Mengen Kohlenstoff eine Verschwendung

eines teuren Ausgangsstoffes zur Folge haben.

Ein Weg zur Lösung dieser Probleme wird in der US-PS
4 248 631 aufgezeigt. Die Autoren schmelzen eine Sili-
5 cat-Schlacke und gießen sie dann in Wasser, wodurch
ein glasiges Material gebildet wird. Dieses glasige Ma-
terial wird dann vermahlen und klassiert, wodurch rela-
tiv kleine Teilchen gewonnen werden. Diese Teilchen wer-
den dann oberflächlich mit Hilfe eines Klebstoffs mit
10 Ruß und/oder Graphit beschichtet. Dieser Klebstoff ist
nach Angabe der Autoren wesentlich, um einen geeigneten
Grad der Beschichtung zu erzielen. Neben einer Erhöhung
der Kosten des Produkts Flußmittel macht die Einbezie-
hung eines solchen Klebstoffs es auch erforderlich, den
15 Mischvorgang zu überwachen, um sicher zu stellen, daß
das Schlackenmaterial mit einer genügenden Menge Kleb-
stoff in Berührung kommt, um dadurch das Beschichten der
Schlacke mit einer angemessenen Menge des kohlenstoff-
haltigen Materials herbeizuführen. Darüber hinaus muß
20 darauf geachtet werden, daß während des Mischvorgangs
eine Klumpenbildung des kohlenstoffhaltigen Materials
verhindert wird.

Es wäre aus diesem Grund vorteilhaft, ein kohlenstoff-
25 haltiges Flußmittel zu besitzen, das leicht an einem
Ort, der von der Gießanlage entfernt ist, hergestellt,
(erforderlichenfalls) gelagert und dann, entweder ma-
nuell oder automatisch, zu der Gießanlage transportiert
werden könnte, ohne daß eine nennenswerte Abtrennung des
30 kohlenstoffhaltigen Materials von dem Frittenmaterial
stattfindet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein kohlenstoff-
haltiges Flußmittel, das ohne Abscheidung des kohlenstoff-
35 haltigen Materials transportiert werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Flußmittel, das in einem automatisierten Verfahren zum Stranggießen eines Metalls verwendet werden kann, ohne daß eine nennenswerte Abtrennung des Kohlenstoffs von dem körnigen glasigen Frittenmaterial auftritt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Flußmittels.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Flußmittels, bei dem wenig oder kein Kohlenstoffstaub erzeugt wird und kein Klebstoffmaterial benötigt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Flußmittels, das ohne Abscheidung des kohlenstoffhaltigen Materials transportiert werden kann.

Diese und andere Ziele, die Fachleuten erkennbar werden, werden dadurch erreicht, daß ein körniges glasiges Frittenmaterial mit Ruß vermischt wird, bis die körnige Fritte mit dem kohlenstoffhaltigen Material beschichtet ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kohlenstoffhaltiges körniges glasiges Flußmittel und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Flußmittels. Hierbei wird ein teilchenförmiges glasiges Material mit Ruß vermischt, bis das glasige Material mit im wesentlichen der gesamten Menge des kohlenstoffhaltigen Materials überzogen ist.

Teilchenförmige glasige Materialien, die für die praktische Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Fachleuten bekannt. Zu geeigneten glasigen Ma-

terialien zählen Glasfritten, wie diejenigen, die in den US-PSen 3 649 249, 3 899 324, 3 926 246 und 3 704 744 beschrieben wurden.

- 5 Während der Umfang der vorliegenden Erfindung nicht auf irgendein besonderes glasiges Material beschränkt ist, ist die Teilchengröße des glasigen Materials ein wesentliches Merkmal. Das glasige körnige Material sollte eine derartige Korngrößenverteilung aufweisen, daß im wesentlichen sämtliche Teilchen eine Teilchengröße innerhalb
10 des Bereichs von 0,5 bis 4 mm haben. Vorzugsweise liegen im wesentlichen alle glasigen Teilchen innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 2,38 mm.
- 15 Geeignete Ruß-Arten für die vorliegende Erfindung sind sämtliche feinteiligen Formen des Kohlenstoffs, die durch unvollständige Verbrennung oder thermische Zersetzung von Erdgas oder Erdöl hergestellt wurden. Die zur Zeit verfügbaren Haupttypen sind Kanalruß (im Channel-Verfahren her-
20 gestellter Gasruß), Ofenruß (Furnace-Ruß), Lampenruß und Thermalruß. Hiervon wird Ofenruß besonders bevorzugt, weil er nicht die schädlichen (d.h. carzinogene) Stoffe enthält, die in vielen anderen Formen des Rußes vorhanden sind.
- 25 Im Handel erhältliche Ruß-Sorten werden im allgemeinen in Form von Pellets vertrieben, die einen mittleren Durchmesser von 1 bis 5 mm aufweisen. Dieses Material kann den glasigen Teilchen entweder in Form der Pellets oder nach Zerkleinerung derselben zugesetzt werden. Der Ruß wird im
30 allgemeinen in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% des glasigen Frittenmaterials, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, eingearbeitet.

Nachdem Ruß und die glasige Fritte zusammen gegeben wurden,
35 werden diese Stoffe gemischt, bis im wesentlichen die

gesamte Ruß-Menge die glasigen Teilchen überzogen hat. Jede beliebige Methode zur Vereinigung zweier Feststoffe kann in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sofern dabei die Scherwirkung auf
5 ein Mindestmaß beschränkt bleibt. Für dieses Vermischen geeignete Verfahren und Apparaturen sind Fachleuten wohl-
bekannt.

Die physikalischen Eigenschaften (z.B. Schmp.) des Fluß-
10 mittels der vorliegenden Erfindung hängen naturgemäß davon ab, welche spezielle Fritte verwendet wurde. Diese physikalischen Eigenschaften werden jedoch nicht nachteilig durch das Vermischen mit Ruß gemäß der vorliegenden Erfindung beeinflusst. Flußmittel, die gemäß der vorliegenden
15 Erfindung hergestellt wurden, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine gute Fließfähigkeit aufweisen und während der Bewegung nur eine geringe oder überhaupt keine Trennung des Kohlenstoffs von der Fritte stattfindet. Außerdem wird während des Mischvorgangs nur wenig oder gar kein
20 Kohlenstoff-Staub gebildet.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

25 BEISPIELE

Das körnige, glasige Gieß-Flußmittel, das in den Beispielen 1 bis 10 verwendet wurde, besaß die folgende Korngrößenverteilung:

TABELLE A

Korngrößen-					
Verteilungsbereich		kumulativ		kumulativ	
(mm)	%	%	%	%	%
2,38 - 1,68	26	26	15	15	
1,68 - 1,19	36	62	29	44	
1,19 - 0,84	23	85	29	73	
0,84 - 0,5	14	99	27	100	
0,5 - 0,354	1	100	-	-	

Beispiel 1

0,45 g Ruß mit einer Teilchengröße ~~oberhalb~~ von <0,044 mm (-325 mesh US-Sieb) wurden mit 15 g einer körnigen Fritte mit der in Tabelle A angegebenen Korngrößenverteilung vermischt. Diese Mischung wurde dann 5 min auf einer Lack-schüttelapparatur in Bewegung gehalten. Das Mischprodukt war gut beschichtet, und kein Absetzen oder Stäuben wurde beobachtet. Der Umfang der Beschichtung war leicht visuell festzustellen, da die unbeschichtete Fritte klar aussah, während die überzogene Fritte schwarz war.

Beispiel 2

Der Arbeitsgang von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß 0,75 g Ruß verwendet wurde. Das Mischprodukt war gut beschichtet, und kein Absetzen oder Stäuben wurde beobachtet.

Beispiele 3 und 4 (Vergleichsbeispiele)

Die Arbeitsgänge der Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, wobei Schuppengraphit statt des Rußes verwendet wurde.

Der Schuppengraphit hatte die folgende Korngrößenverteilung:

5	Korngröße (mm)	%	kumulativ %
	0,25	3	3
	0,149	11	14
	0,074	59	73
	0,044	17	90
10	< 0,044	10	100

In beiden Proben haftete der Schuppengraphit nicht an den Frittenkörnern, und es fand eine weitgehende Entmischung statt, bei der nahezu der gesamte Graphit sich am Boden absetzte.

15

Beispiele 5 und 6 (Vergleichsbeispiele)

Die Arbeitsgänge der Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, wobei gemahlene Anthrazit-Kohle anstelle des Rußes verwendet wurde. Die vermahlene Kohle hatte die folgende Korngrößenverteilung:

25	Korngröße (mm)	%	kumulativ %
	0,25	0	0
	0,149	1	1
	0,074	2	3
	0,044	60	64
	< 0,044	36	100

30 In jeder dieser Proben beschichtete die vermahlene Anthrazit-Kohle die Frittenteilchen bis zu einem gewissen Grade, aber die Kohle haftete nicht an den Frittenteilchen und Staubbildung fand in schädlichem Ausmaß statt.

Beispiele 7 und 8 (Vergleichsbeispiele)

Die Arbeitsgänge der Beispiele 1 und 2 wurden wiederholt, wobei vermahlener Hüttenkoks anstelle des Rußes verwendet wurde. Der gemahlene Koks hatte die folgende Korngrößenverteilung:

	Korngröße (mm)	%	kumulativ %
10	0,25	0	0
	0,149	1	1
	0,074	14	15
	0,044	55	69
	< 0,044	31	100

15 In jeder dieser Proben beschichtete der gemahlene Koks die Teilchen bis zu einem gewissen Grade, aber der Koks haftete nicht an den Frittenteilchen und Staubbildung fand in beträchtlichem Ausmaß statt.

20 Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

0,3 g Anthrazit-Kohle mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 0,044 mm wurde mit der in Tabelle A beschriebenen Fritte nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise vermischt. Das Produkt wurde unter dem Mikroskop bei 40-facher Vergrößerung untersucht. Es wurde gefunden, daß ein Teil des Kohlenstoffs an den Glasteilchen haftete, jedoch blieb eine beträchtliche Menge nicht-gebundenen Kohlenstoffs zurück.

30 Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Die Verfahrensweise von Beispiel 9 wurde wiederholt, wobei Schuppengraphit mit einer mittleren Teilchengröße unterhalb von 0,044 mm anstelle der Kohle verwendet wurde.

Nur sehr wenig Graphit haftete an den Glasteilchen.

Beispiel 11

- 5 Die bei dieser Verfahrensweise verwendete körnige Fritte hatte die folgende Korngrößenverteilung:

	2,38 - 1,68 mm	0,3%
	1,68 - 1,19 mm	15,3%
	1,19 - 0,84 mm	32,0%
10	0,84 - 0,5 mm	43,8%
	0,5 - 0,354 mm	5,0%

- 567 kg (1250 lbs) dieser Fritte wurden mit 11,34 kg (25 lbs; 2 Gew.-%) Ruß (<0,044 mm; - 325 mesh US-Sieb) mehrere Minuten in einem industrieüblichen Bandmischer gemischt. Das auf diese Weise hergestellte Flußmittel wurde anschließend für den Guß von 100 t mit Aluminium beruhigten Stahls verwendet. Der Stahl wurde zu einer Platte von 915 x 230 mm mit einer Gießgeschwindigkeit von 1,22 m/min (48 inches/min) vergossen.
- 15

Der Gußstahl hatte eine ausgezeichnete Oberflächenqualität. Das Flußmittel erwies sich als besonders vorteilhaft im Hinblick darauf, daß kein Kohlenstoff-Staub in der Umgebung des Gußes vorhanden war, das Flußmittel einheitlich schmolz und keine Anhäufung von Kokillenpulver in dem Gießrohr oder an der Kokillenwandung beobachtet wurde.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines körnigen Flußmittels, dadurch gekennzeichnet, daß eine teilchenförmige Glasfritte und Ruß miteinander vermischt werden, bis die Frittenteilchen mit im wesentlichen der Gesamtmenge des Rußes überzogen sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen die gesamte teilchenförmige Glasfritte eine Korngröße innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 4 mm hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen die gesamte teilchenförmige Glasfritte eine Korngröße innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 2,38 mm hat.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß Ofenruß ist.
5. Körniges, mit Kohlenstoff beschichtetes Flußmittel, bestehend aus einer stabilen Mischung einer teilchenförmigen Glasfritte mit Ruß.
6. Flußmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß Ofenruß ist.
7. Flußmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige Glasfritte eine solche Korngrößenverteilung besitzt, daß im wesentlichen alle Teilchen eine Korngröße innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 4 mm haben.
8. Flußmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen die gesamte teilchenförmige Glasfritte

eine Korngröße innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 2,38 mm hat.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0065230

EP 82 10 3935.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y	<u>DE - A - 2 255 398</u> (CONCAST) * Seite 6 *	1	B 22 D 11/10 C 21 C 7/076
Y	<u>DE - A1 - 2 503 004</u> (CONCAST) * Seite 3 *	1	
Y	<u>EP - A2 - 0 018 633</u> (WACKER-CHEMIE) * Seite 8 *	1	
D	& <u>US - A - 4 248 631</u>		
Y,D	<u>US - A - 3 649 249</u> (J.W. HALLEY et al.) * Spalte 8 *	1	
A	<u>GB - A - 2 024 046</u> (KEMPRO ITALIANA)		
A,D	<u>US - A - 3 704 744</u> (J.W. HALLEY et al.)		
A,D	<u>US - A - 3 899 324</u> (P.M. CORBETT)		
A,D	<u>US - A - 3 926 246</u> (P.M. CORBETT et al.) & <u>DE - A - 2 346 778</u>		
A	<u>US - A - 4 204 864</u> (CH. M. LOANE JR. et al.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort			Abschlußdatum der Recherche
Berlin			10-08-1982
Prüfer			SUTOR