

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87111094.6**

51 Int. Cl.4: **C21C 7/00 , C21C 7/06**

22 Anmeldetag: **31.07.87**

30 Priorität: **11.08.86 LU 86552**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.04.88 Patentblatt 88/15**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **ARBED S.A.**  
**Avenue de la Liberté 19**  
**L-2930 Luxembourg(LU)**

72 Erfinder: **Weiner, Antoine**  
**'13 rue Emile Mayrisch**  
**L-2141 Luxembourg(LU)**

74 Vertreter: **Leitz, Paul et al**  
**S.D.T.B. Administration Centrale de l'ARBED**  
**Case Postale 1802**  
**L-2930 Luxembourg(LU)**

54 **Verfahren und Mittel zum gleichzeitigen Aufheizen und Reinigen von Metallbädern.**

57 In das Metallbad wird ein Fülldraht eingeführt, der aus einer Metallhülle aus Stahl oder Aluminium und einer Füllung besteht, wobei die Füllung ein Gemisch aus einem metallischen Sauerstoffakzeptor und einem Sauerstofflieferanten ist. Der metallische Sauerstoffakzeptor besteht bspw. aus pulverförmigem bzw. granuliertem Aluminium, Silizium, Ferro-Silizium oder Calcium, der Sauerstofflieferant bspw. aus einem Oxyd des Eisens, einem Oxyd oder Peroxyd des Calciums, des Magnesiums oder des Kaliums.

**EP 0 263 255 A1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Mittel zum gleichzeitigen Aufheizen und Reinigen von Metallbädern.

Beim Reinigen von Metallbädern durch Zuführen spezifischer Stoffe (Calcium bzw. Calciumverbindungen, Ferrosilizium, Perrin-Schlacken, Soda u.dgl.) müssen diese Stoffe mit dem Bad vermischt werden, was  
5 zumeist durch Einsdüsen von inertem Spülgas bewerkstelligt wird. Dies sowie die generelle Reaktionsdauer führt zu Temperaturverlusten, die man entweder hinnehmen oder durch Nachheizen ausgleichen muss.

Ein weiteres Problem das sich beim Reinigen von Metallbädern stellt, ist auf das Vorhandensein von Ofenschlacken zurückzuführen, die bei der Behandlung stören. Das Entfernen der Ofenschlacken ist ebenfalls zeitraubend und erfordert apparativen Aufwand. Leider ist eine restlose Entfernung von Ofenschlacken noch nicht durchführbar.  
10

Das Problem der Gegenwart von Ofenschlacken wurde weitgehend gelöst durch ein Verfahren, das in der DE-PS 22 53 630 beschrieben ist. Es wird dort gelehrt, einen Teil des Bades so abzugrenzen, dass eine schlackenfreie Oberflächenzone entsteht, die mit den jeweiligen Stoffen beschickt wird. Diese Abgrenzung wird bewerkstelligt durch ein Rohr, das man vertikal in die Schmelze absenkt, wobei das untere Ende  
15 des Rohres mit eine Kappe verschlossen ist, die nach Durchdringen der Schlackenschicht abschmilzt. Das innerhalb des Rohres liegende schlackenfreie Badvolumen wird mit metallurgisch wirksamen Stoffen behandelt. Gleichzeitig sorgt ein von unten in das Rohr geleiteter Inertgasstrom für eine Homogenisierung innerhalb der Behandlungszone.

Die US-PS 3.971.655 beschreibt ein ähnliches Verfahren sowie mehrere Einrichtungsvarianten, wobei  
20 das abgrenzende Rohrelement so konstruiert ist, dass über der schlackenfreien Zone eine nicht-oxydierende Atmosphäre aufrechterhalten werden kann.

Die US-PS 4.518.422 schliesslich lehrt, ein entsprechend abgegrenztes Badvolumen mit Stoffen zu beschicken, die innerhalb dieses Volumens mit gasförmigem Sauerstoff verblasen werden, wobei einerseits Wärme und andererseits reaktive Schlacken von einer bestimmten Zusammensetzung entstehen, bspw. die  
25 bekannte Perrin-Schlacke auf Aluminiumbasis.

Soll die Wärme dem gesamten Bad zugute kommen; so muss dieses durchmischt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Inertgasstroms, der allerdings selbst kühlend wirkt. Ferner wird eine gewisse Wärmemenge in die Rohrwände aufgenommen und hiermit dem Bad entzogen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zu schaffen das es erlabut, ein Metallbad mit  
30 reinigenden Stoffen zu behandeln und gleichzeitig aufzuheizen, wobei die Heizwirkung durch eine metallothermische Reaktion zustande kommen und eine maximale Wärmemenge an das Bad übertragen werden soll.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach der Erfindung gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man metallothermische Reaktionen, deren Produkte in ihrer Zusammensetzung der bekannten reinigenden Schlacken nahekommen, unter der Badoberfläche hervorruft indem man in das Bad einen Fülldraht  
35 einführt, der aus einer Metallhülle und einer Füllung besteht, wobei die Füllung ein Gemisch aus einem metallischen Sauerstoffakzeptor und einem Sauerstofflieferanten ist, die bei hohen Temperaturen miteinander reagieren. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens bzw. des erforderlichen Mittels werden in den Unteransprüchen wiedergegeben.

Die Verwendung von Fülldrähten, bestehend aus einer Stahlhülle und einer Füllung wie Calcium/Silizium/Kalk, Magnesium/Calciumfluorid, Ferrosilizium u.dgl. ist in der Pfannenmetallurgie seit  
40 langem geläufig. Der Vorteil des Fülldrahtes liegt in der leichten Dosierbarkeit, durch einfaches Festlegen einer gewissen Drahtlänge.

Der Grundgedanke der Erfindung besteht darin, dass es von Vorteil sein muss, eine exotherme  
45 Reaktion tief im Bad ablaufen zu lassen, anstatt sie dem Stand der Technik entsprechend, auf einer durch umständliche Vorkehrungen von Schlacken befreiten Oberflächenzone einzuleiten, wobei die entstandene Wärme zum Teil verloren geht und die Reaktionsprodukte durch Inertgasspülung im Bad verteilt werden müssen.

Als Sauerstofflieferant kann im Prinzip jedes geeignete Oxyd wie bspw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dienen. Hierbei ist zu  
50 bedenken, dass der metallische Sauerstoffakzeptor, vorzugsweise Aluminium, in diesem Fall Reduktionsarbeit zu leisten hat, die Wärme beansprucht. Vorteilhafter ist es demnach, als Sauerstofflieferanten Peroxyde zu verwenden wie bspw. Calciumperoxyd, das den Sauerstoff relativ leicht, bei etwa  $290^\circ \text{C}$  abgibt.

Bei der Reaktion  $2\text{Al} + 3\text{CaO}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO}$  entsteht im Bad ein Oxydgemisch das reinigende Eigenschaften besitzt, sowie eine hohe Wärmemenge, die sich im Bad verteilt.

Selbstverständlich könnte man zum Einführen eines Gemisches aus Metallpulvern und Sauerstofflieferanten Tauchlanzen oder Bodendüsen ins Auge fassen, doch wären hierbei neben einem sehr schnellen Verschleiss des Düsen-bzw. des Lanzenausgangs vorzeitige Reaktionen im Kanal zu befürchten, die sich in Richtung zum Düsen-bzw. Lanzeneingang fortpflanzen und zu Unfällen führen könnten. Die Verwendung eines Fülldrahtes mit einer Stahlhülle hat demgegenüber den Vorteil, dass die Reaktion erst einsetzt wenn das Gemisch sich bereits unter der Badoberfläche befindet.

Man kann auch einen Fülldraht vorsehen, dessen Hülle ein Aluminiumband ist; in diesem Fall ist jedoch ebenfalls das Risiko einer vorzeitigen Reaktion gegeben.

Um solchen Risiken vorzubeugen wird die Füllung verdünnt, am besten mit Kalk oder mit einem Gemisch aus Kalk/Flussspat. Dieses Verdünnen hat auch zum Zweck, die Bildung von Einschlüssen zu verhindern oder zumindest abzuschwächen, indem das Verdünnungsmittel jene nach oben wegschwämmt. Um diesen Effekt zu verstärken, kann man eine Inertgas-Bodenspülung vornehmen, wobei die Gasdurchsätze, dem weiter oben Ausgeführten entsprechend, nur schwach sein dürfen (etwa 0,05 - 0,1 Nm<sup>3</sup>/t.Minute).

Prinzipiell sind sämtliche gängigen Fülldrahtkonstruktionen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet, wobei allerdings diejenigen Fülldrahtkonstruktionen, bei denen die Hüllenränder ver-schweisst werden müssen, aus naheliegenden Gründen nicht anwendbar sind.

#### Durchführungsbeispiel:

In eine Stahlwerkspfanne, enthaltend 138 Tonnen Rohstahl der Aluminium-beruhigten Güte St 52, wurden gleichzeitig und mit identischer Geschwindigkeit, zwei Fülldrähte eingespult. Die Pfanne war abgedeckt und der Deckel war mit zwei Öffnungen zum Einspulen vorgesehen. Der Fülldraht bestand aus einer Mischung von 25,07 Gew.-% Aluminium und 74,93 Gew.-% von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Restanteil an Gangart in der Grössenordnung von 2 %. Der Fülldraht war eisenummantelt und hatte einen Durchmesser von 13 mm.

5.000 m dieses Fülldrahtes wurden in 15 Minuten eingespult. Vor Auflegen des Deckels auf die Pfanne und Einspulen des Fülldrahtes wurden noch 34 kg Fluss-Spat und 500 kg Calciumoxyd auf die Pfanne aufgegeben. Die Zugabe von Calciumoxyd verfolgte in diesem Fall den Zweck, nach der Verbrennung des Aluminiums eine Perrin-ähnliche Entschwefelungs-Schlacke herzustellen.

Nach dieser Zugabe und Auflegung des Deckels betrug die Stahltemperatur im Bad 1.577 °C und der Sauerstoffgehalt 30,3 ppm. Während der ganzen Einspulzeit wurde der flüssige Stahl durch eine Bodeneindüsung, über Bodenspülsteine, mit 2 Nm<sup>3</sup>/h Argon homogenisiert.

Im Verlauf der 15 Minuten dauernden Fülldrahteinspulation konnte die Badtemperatur auf 1.576 °C gehalten werden. In Anbetracht einer natürlichen Abkühlung von rund 1 °C pro Minute in einem unbehandelten und ruhenden Bad wird ersichtlich, dass die Einspulation des Fülldrahtes einen tatsächlichen Temperaturgewinn erbrachte. Der thermische Wirkungsgrad, bezogen auf das Aluminium in der Drahteinspulation allein, belief sich auf 82,9 %.

Am Ende der Einspulation betrug der Sauerstoffgehalt der Schmelze 1,6 ppm. Ausser der Absenkung des freien Sauerstoffgehalt konnte durch die Einspulation des Drahtes in das Stahlbad und durch die durch bodeneingeblasenes Argon hervorgerufene Verwirbelung der Perrin-ähnlichen Schlacke, eine positive Wirkung auf den Gehalt an Einschlüssen erwirkt werden.

Zur Einstellung der gewünschten Endanalyse wurden bei Versuchsende noch Ferro-Nb, Ferro-Si sowie Ferro-Mn-Legierungen zugegeben; der Stahl wurde dann bei einer Temperatur von 1.560 °C vergossen.

Die angestrebten, sowie die Stahlanalysen nach Einspulation und Endzulegierung sind aus der folgenden Tafel ersichtlich:

50

55

	%	C	Mn	P	S	Si	Al	Nb
5	Angestrebte	0,140	1,37	0,020	0,015	0,250	0,040	0,030
	Analyse							
	Analyse vor	0,141	1,32	0,016	0,010	0,233	0,009	0,028
	Versuchsbeginn							
10	Analyse nach	0,164	1,37	0,017	0,010	0,236	0,055	0,041
	Einspulung und							
	Korrektur							

15

### Ansprüche

1. Verfahren zum gleichzeitigen Aufheizen und Reinigen von Metallbädern, bei dem man im Gefäss, im welchem sich das Bad befindet, mittels metallothermischen Reaktionen Stoffe bildet, die eine reinigende  
20 Wirkung auf das Bad ausüben und wobei Wärme entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass man besagte Reaktionen unter der Badoberfläche hervorruft, indem man in das Bad einen Fülldraht einführt, der aus einer Metallhülle und einer Füllung besteht, wobei die Füllung ein Gemisch aus einem metallischen Sauerstoffakzeptor und einem Sauerstofflieferanten ist.

2. Mittel zum Durchführen des Verfahrens nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
25 Fülldraht eine Hülle aus Stahl aufweist.

3. Mittel zum Durchführen des Verfahrens nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Fülldraht eine Hülle aus Aluminium aufweist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Sauerstoffakzeptor aus pulverförmigem bzw. granuliertem Aluminium, Silizium, Ferro-Silizium, Calcium, Calcium-Silizium oder Magnesium besteht.  
30

5. Mittel nach einem der Ansprüche 2-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstofflieferant ein Oxyd des Eisens, des Calciums, des Magnesiums, des Natriums oder des Kaliums ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 2-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstofflieferant ein Oxyd des Mangans, des Chroms, des Nickels oder des Bors ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 2-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstofflieferant ein Peroxyd des Calciums oder des Magnesiums, des Natriums oder des Kaliums ist.  
35

8. Mittel nach einem der Ansprüche 2-7, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllung mit Kalk bzw. Kalk/Flussspat verdünnt ist.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	US-A-4 342 590 (LUXCKX) * Spalte 4, Zeilen 3-6, Anspruch 1 *	1	C 21 C 7/00 C 21 C 7/06
Y	DE-B-2 421 743 (OTOTANI) * Anspruch 2 *	1	
A	CH-A- 486 935 (FEICHTINGER) * Anspruch 1, Figur 1 *	1	
A	DE-C- 898 595 (TIMMINS) * Ansprüche 1,8 *	1	
A	DE-A-2 655 865 (SLATER STEEL) * Anspruch 7 *	1	
A	EP-A-0 064 019 (ARBED) * Ansprüche 5,8 *	1	
A,D	DE-C-2 253 630 (ARBED)		
A,D	US-A-4 518 422 (METZ)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 21 C 7/00 C 21 C 7/06
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 19-11-1987	Präfer SUTOR W
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			