



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 992 299 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(51) Int. Cl.⁷: **B21D 11/10**

(21) Anmeldenummer: **99250167.6**

(22) Anmeldetag: **27.05.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **07.10.1998 DE 19847271**

(71) Anmelder:
**MANNESMANN Aktiengesellschaft
40213 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Pfeiffer, Arnold
47809 Krefeld (DE)**
• **Kaiser, Heinz-Peter
47506 Neukirchen-Vluyn (DE)**

(74) Vertreter:
**Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
14199 Berlin (DE)**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Stahl**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem

Kohlenstoffgehalt gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15 - 1,0 Gewichtsprozent mit den Arbeitsschritten

- Verblasen von Roheisen zu Stahl im basischen Konverter im einstufigen LD-Prozeß
- schlackefreies Abstechen in die Gießpfanne
- Legieren und Desoxidation nur mit Si, C und Mn ohne Zugabe von Al
- Feinlegieren
- Silizium-Desoxidation
- Abgießen des Stahles als Strangguß. Dabei wird beim Abstich in die Gießpfanne und / oder bei der Pfannenbehandlung bei intensiver Badspülung ein Kieselsäure-abbindendes Mittel als Schlackenbildner zugegeben.

EP 0 992 299 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15 - 1,0 Gewichtsprozent gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

[0002] Ein wesentliches Qualitätsmerkmal eines Stahles ist der Reinheitsgrad. Er wird maßgeblich beeinflusst durch den im Stahl gelösten Sauerstoff, der gleich/kleiner 20 ppm betragen soll, um eine Oxidation mit Mangan und Silizium zu unterbinden. Um diesbezüglich auf der sicheren Seite zu liegen, hat sich das Verfahren einer sogenannten Vollberuhigung durch Zugabe von Aluminium durchgesetzt. Da Aluminium eine hohe Affinität zum Sauerstoff hat, wird durch eine solche Zugabe der noch gelöste Sauerstoff abgebunden und es bildet sich Al_2O_3 teilweise vermischt mit MgO. Die Tonerdeteilchen sind von Natur aus klein, haben aber einen hohen Schmelzpunkt, so daß sie beim Stranggießen, insbesondere in den Turbulenzgebieten, zusammenbacken können. Dies wird im englischen Sprachgebrauch als „clogging“ bezeichnet. Durch diesen „clogging“-Effekt wächst der Tauchausguß zu, so daß die Durchflußrate sich ständig ändert und die Gefahr besteht, daß größere Teilchen mitgerissen werden, was zu einer entsprechenden Verunreinigung des Stahles führt.

[0003] Eine der bekannten Abhilfemaßnahmen ist die Kalziumbehandlung des Stahles, die durch Bildung flüssiger Aluminate das nachteilige „clogging“ vermeidet. Eine weitere Abhilfemaßnahme ist die Zuführung von Argon am Stopfen bzw. Schieber der Verteilerrinne. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Tauchausguß mit einem im Einlaufbereich mündenden Kanal zu versehen, oder im Lochstein einen Spülstein anzuordnen, um auf diese Weise Argon an die kritische Stelle zu leiten. Alle genannten Maßnahmen erschweren das Zusammenbacken der Tonerdeteilchen. Nachteilig bei dieser Behandlung ist der mögliche Einschluß von Argonblasen, die beim Walzen nicht verschweißen. Meistens sind die Argonblasen mit Tonerdeteilchen vermischt, so daß dies häufig zu Oberflächenfehlern an den Endprodukten führt.

[0004] Aus der DE 195 20 833 C2 ist es bekannt, für übereutektoide Stähle auf eine Desoxidation durch Zugabe von Aluminium zu verzichten und eine kombinierte Desoxidation ausschließlich mit Kohlenstoff, Silizium und Mangan während einer Vakuumbehandlung durchzuführen. Der hohe Kohlenstoffgehalt in Verbindung mit der Druckabsenkung führt in diesem Fall problemlos zu Sauerstoffgehalten kleiner/gleich 10 ppm.

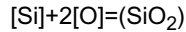
[0005] Die Desoxidation über Silizium allein führt nicht zum Ziel, da die Einstellung eines Sauerstoffgehaltes im Stahl unter einen Wert von 40 ppm nicht möglich ist. Bei so hohen Gehalten reagiert aber der Sauerstoff mit Mangan und Silizium, was zu einem schlechten oxidischen Reinheitsgrad führt.

[0006] Aus der DE 25 27 156 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Stahlschmelze für das Stranggießverfahren bekannt, bei dem eine aus einem Schmelzaggregat unter Zurückhalten der FeO-haltigen Frischschlacke in eine Gießpfanne abgestochene schwefelhaltige Ausgangsschmelze durch Zusatz von Silizium und / oder Aluminium desoxidiert, mit Legierungselementen versetzt und ggf. einer Vakuumbehandlung unterzogen wird. Bei dem im Stranggießverfahren hergestellten Material treten typische Fehler wie Seigerungsrisse, Kernseigerungen und Anhäufungen von nicht-metallischen Einschlüssen auf. Zu den seigernden Elementen gehören im flüssigen Stahl gelöst verbliebener Sauerstoff und Schwefel. Eine Vermeidung der zuvor genannten Fehler läßt sich erreichen, wenn der im Strang zu vergießende Stahl praktisch keinen gelösten Sauerstoff und keinen Schwefel enthält. Die Schwefelabsenkung läßt sich über Zugabe von Calcium und die Sauerstoffabsenkung über Silizium und insbesondere Aluminium erreichen. Dabei ergeben sich Nachteile, wie höhere erforderliche Gießtemperatur, schlechter oxidischer Reinheitsgrad und Zusetzen der Tauchausgüsse. Zur Lösung des geschilderten Problems wird vorgeschlagen, die desoxidierte Schmelze mit Calcium-Behandlungsmitteln nachzubehandeln, wobei die Menge an Calcium-Trägern größer ist als für die Entschwefelung und / oder die Einstellung der Zähigkeit erforderlich ist. Die Zugabe erfolgt in einer mit einem Deckel versehenen Gießpfanne mit kieselensäurefreier, vorzugsweise aus Dolomit bestehender Zustellung mit pulverförmigem Kalk, dem 10-30 % kieselensäurefreie und nicht sauerstoffabgebende Flußmittel, z. B. Flußspat und / oder Tonerde beigemischt sind, und der in die Stahlschmelze feinkörnig bei einer Tiefe von mindestens 2000 mm und ca. 300 mm oberhalb des Pfannenbodens mit einem neutralen Trärgas eingeblasen wird.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15 - 1,0 Gewichtsprozent anzugeben, bei dem trotz einer Desoxidation nur mit Silizium, Kohlenstoff und Mangan unter Verzicht auf eine Al-Zugabe der Reinheitsgrad den Anforderungen entspricht und das Stranggießen auch ohne Sondermaßnahmen frei von „clogging“ durchgeführt werden kann.

[0008] Diese Aufgabe wird ausgehend vom Oberbegriff in Verbindung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Bestandteil von Unteransprüchen.

[0009] Nach der Lehre des Patentes wird beim Abstich und / oder während der pfannenmetallurgischen Behandlung ein Kieselensäure-abbindendes Mittel als Schlackenbildner zugegeben. Dieser Verfahrensweise liegt die Überlegung zugrunde, daß die Aktivität der während der Desoxidation gebildeten Kieselensäure erniedrigt werden muß, um gemäß der Reaktion



5

$$K = \frac{a(\text{SiO}_2)}{a(\text{Si}) \times a^2[\text{O}]}$$

10

mit Hilfe üblicher Si-Gehalte den Sauerstoffgehalt auf gleich/kleiner 20 ppm absenken zu können. Die Untersuchungen haben aber ergeben, daß diese Bedingung allein nicht ausreicht. Damit die angegebene Desoxidationsreaktion zügig abläuft, muß eine intensive Spülbehandlung durchgeführt werden. Hierbei kommt es zur Emulsionsbildung der dünnflüssigen Gießpfannenschlacke mit dem Stahlbad, und die Desoxidationsreaktion kann innerhalb weniger Minuten in der gewünschten Weise ablaufen. Eine Möglichkeit dazu ergibt sich durch intensives Bodenspülen im Rahmen einer Vakuumbehandlung, üblicherweise in einer Standentgasungsanlage (VD-Verfahren). Vorzugsweise soll ein Vakuum

15

kleiner 100 Millibar eingestellt werden und die Bodenspülung mit einem Gasdurchfluß von mindestens 4 Liter pro Minute und Tonne Stahl erfolgen.

[0010] Für die Mehrzahl der Stahlgüten ist eine Entgasung nicht erforderlich und die sekundärmetallurgische Behandlung erfolgt unter Normaldruck. In diesen Fällen ist eine intensive Lanzenspülung mit mindestens 8 Liter pro Minute und Tonne Stahl notwendig, um die für eine Emulsionsbildung erforderliche Badbewegung zu erreichen. Vorteilhafterweise wird die Lanzenspülung mit einer Bodenspülung von mindestens 2 Liter Gasdurchfluß pro Minute und Tonne Stahl kombiniert. Wie bereits weiter oben dargelegt, beruht das erfindungsgemäße Verfahren auf einer möglichst weitgehenden Verminderung der Kieselsäurenaktivität in der Gießpfannenschlacke. Für die dolomitisch oder magnesitisch zugestellte Stahlgießpfanne ergeben sich daher folgende Konzentrationsverhältnisse der drei Hauptbestandteile Calciumoxid, Kieselsäure und Magnesiumoxid:

25

CaO/MgO = 9,0 bis 2,5 vorzugsweise 4,5
(CaO+MgO)/SiO₂ = 3,5 bis 1,5 vorzugsweise 2,4

30

[0011] Die Zugabe eines neutralen Flußmittels wie z. B. Flußspat bis zu 10 Gewichtsprozent wirkt sich vorteilhaft aus.

[0012] Der Tonerdegehalt der Schlacke muß kleiner / gleich 10%, vorzugsweise ≤ 5% betragen, da mit zunehmendem Al₂O₃-Gehalt ein reduktionsbedingter Anstieg des Al-Gehaltes im Stahl verbunden ist, der wiederum zu den eingangs erwähnten Gießproblemen führt.

35

[0013] Der Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens ist darin zu sehen, daß für alle Stahlgüten mit Kohlenstoffgehalten gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und Si-Gehalten zwischen 0,15 und 1,0 Gewichtsprozent, die nicht zwangsläufig mit Aluminium behandelt werden müssen, auf eine Zugabe von Aluminium zur Desoxidation verzichtet werden kann. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt wird, macht die vorgeschlagene pfannenmetallurgische Behandlung diesen Verfahrensweg möglich. Die starke Verringerung der Anzahl der im Stahl vorhandenen Tonerdeteilchen verbessert in starkem Maße das Gießverhalten beim Strangguß, so daß der „clogging“-Effekt vermieden wird. Außerdem wird Gießleistung vergleichmäßig und der Reinheitsgrad ist verbessert. Darüber hinaus werden die Desoxidationskosten durch die Einsparung des gegenüber Silizium wesentlich teureren Aluminium beträchtlich gesenkt.

40

Beispiel 1

45

[0014]

Stahlgüte: St35 (beispielsweise als Vormaterial für nahtlose Rohre) Al-frei
Abstichgewicht: 260 t (LD-Konverter)

50

Abstichanalyse (Gew.-%):

[0015]

55

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,03	-	0,15	0,018	0,030	-	0,0020	0,09

EP 0 992 299 A1

Zugaben in die Gießpfanne beim schlackenfreien Abstich:

[0016]

5 1250 kg FeSi 75%ig
1560 kg FeMn 75%ig
125 kg Kohle
750 kg Kalk
750 kg Dolomit

10

1. Pfannenanalyse (Gew.-%):

[0017]

15

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,11	0,29	0,57	0,019	0,028	0,0005	0,0035	0,0060

20

Pfannenbehandlung:

[0018]

25 12 Min. Lanzenspülung mit 2500 l/Min Argon
gleichzeitig Bodenspülung mit 600 l/Min Argon

2. Pfannenanalyse (Gew.-%):

[0019]

35

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,11	0,26	0,58	0,019	0,006	0,002	0,0065	0,0012

Pfannenschlackenanalyse (Gew.-%):

[0020]

45

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
54	23	7	14

[0021] Abguß der Schmelze in eine Stranggießanlage, beispielsweise Rundstrangguß

50 Beispiel 2

[0022]

55 Stahlgüte: Großrohrstahl, Al-frei
Abstichgewicht: 250 t (LD-Konverter)

EP 0 992 299 A1

Abstichanalyse (Gew.-%):

[0023]

5

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,025	-	0,13	0,010	0,004	-	0,0022	0,0950

10

Zugaben in die Gießpfanne beim schlackenfreien Abstich:

[0024]

15 1230 kg FeSi 75%ig
4600 kg FeMn affiné 80%ig
1000 kg Kalk
670 kg Dolomit
300 kg Flußspat

20

1. Pfannenanalyse (Gew.-%):

[0025]

25

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,042	0,28	1,58	0,012	0,004	0,0005	0,0040	0,0065

30

VD-Behandlung:

[0026]

35 Vakuumpumpen einschalten, Bodenspülen Gießpfanne mit 2800 l/Min Argon.
Gefäßdruck nach 5 Min. auf 3 Millibar absenken. Nach 15 Min. Ende der Behandlung, Fluten des Gefäßes, Abstellen der Bodenspülung

2. Pfannenanalyse (Gew.-%):

40

[0027]

45

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O
0,0044	0,25	1,59	0,012	0,001	0,002	0,0035	0,0007

Pfannenschlackenanalyse (Gew.-%):

50

[0028]

55

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
63	22	9	4

[0029] Abguß der Schmelze auf einer Brammenstranggießanlage

[0030] Der in beiden Beispielen in der 2. Pfannenanalyse vor dem Abstich angegebene Al-Gehalt ist keine Legierungszugabe, sondern ergibt sich durch Verunreinigung der Zugaben. Dieser niedrige Al-Gehalt ist aber unschädlich in bezug auf den nicht erwünschten „clogging“-Effekt.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt gleich / kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15- 1,0 Gewichtsprozent mit den Arbeitsschritten

10

- Verblasen von Roheisen zu Stahl im basischen Konverter im einstufigen LD-Prozeß
- schlackenfreies Abstechen in die Gießpfanne
- Legieren und Desoxidation nur mit Si, C und Mn ohne Zugabe von Al
- Feinlegieren
- Silizium-Desoxidation
- Abgießen des Stahles als Strangguß

15

dadurch gekennzeichnet,

daß beim Abstich in die Gießpfanne und / oder bei der Pfannenbehandlung bei intensiver Badspülung Kalk und / oder MgO und / oder Dolomit und / oder Flußspat als Schlackenbildner zugegeben wird, wobei die drei Hauptbestandteile Kalziumoxid, Magnesiumoxid und Kieselsäure in der Gießpfannenschlacke folgende Gewichtsverhältnisse aufweisen:

20

$$\begin{aligned} \text{CaO} / \text{MgO} &= 9,0 \text{ bis } 2,4 \\ (\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 &= 3,5 \text{ bis } 1,5 \end{aligned}$$

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Tonerdegehalt der Gießpfannenschlacke $\leq 10\%$ ist.

30

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Tonerdegehalt der Gießpfannenschlacke $\leq 5\%$ ist.

35

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl vor dem Abgießen in die Stranggußkokille in einer Entgasungsanlage entgast wird mit gleichzeitiger Bodenspülung.

40

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vakuum kleiner 100 Millibar eingestellt wird und die Bodenspülung mit einer Spülleistung von mindestens 4 Liter pro Minute und Tonne Stahl erfolgt.

45

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfannenbehandlung unter Normaldruck erfolgt mit einer Lanzaspülleistung von mindestens 8 Liter pro Minute und Tonne Stahl.

50

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lanzaspülung kombiniert wird mit einer Bodenspülung mit einer Leistung von mindestens 2 Liter pro Minute und Tonne Stahl.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 25 0167

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	DE 195 20 833 A (MANNESMANN AG) 21. Dezember 1995 (1995-12-21) * Ansprüche 1-12 *	1-7	B21D11/10
D,A	DE 25 27 156 A (THYSSEN NIEDERRHEIN AG) 30. Dezember 1976 (1976-12-30) * Ansprüche 1-3 *	1-7	
A	US 3 822 735 A (WILCHER D ET AL) 9. Juli 1974 (1974-07-09) * Ansprüche 1-20 * * Beispiele 1-4 *	1-7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 358 (C-0970), 4. August 1992 (1992-08-04) & JP 04 110413 A (NKK CORP), 10. April 1992 (1992-04-10) * Zusammenfassung *	1-7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 119 (C-282), 23. Mai 1985 (1985-05-23) & JP 60 009829 A (NIHON STAINLESS KK;OTHERS: 01), 18. Januar 1985 (1985-01-18) * Zusammenfassung *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B21D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. Januar 2000	Prüfer Vlassi, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 25 0167

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-01-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19520833 A	21-12-1995	AT 176411 T	15-02-1999
		BR 9508017 A	02-09-1997
		CA 2192970 A	21-12-1995
		CN 1150767 A	28-05-1997
		CZ 9603644 A	18-03-1998
		WO 9534387 A	21-12-1995
		DE 59505041 D	18-03-1999
		EP 0764063 A	26-03-1997
		ES 2128736 T	16-05-1999
		JP 10505789 T	09-06-1998
		PL 317837 A	28-04-1997
		SK 159796 A	04-06-1997
DE 2527156 A	30-12-1976	AR 207191 A	15-09-1976
		AT 360676 A	15-01-1981
		BE 843083 A	18-10-1976
		BR 7603910 A	05-04-1977
		CA 1078624 A	03-06-1980
		ES 448700 A	01-07-1977
		FR 2314787 A	14-01-1977
		GB 1556703 A	28-11-1979
		IT 1081098 B	16-05-1985
		JP 1094516 C	27-04-1982
		JP 52035126 A	17-03-1977
		JP 56035725 B	19-08-1981
		NL 7606473 A	21-12-1976
		SE 7606535 A	19-12-1976
		US 4036635 A	19-07-1977
US 3822735 A	09-07-1974	CA 995435 A	24-08-1976
		CA 934127 A	25-09-1973
JP 04110413 A	10-04-1992	JP 2066995 C	10-07-1996
		JP 7103416 B	08-11-1995
JP 60009829 A	18-01-1985	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82