



(11) **EP 2 518 168 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
31.10.2012 Patentblatt 2012/44

(51) Int Cl.:
C21C 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11003416.2**

(22) Anmeldetag: **26.04.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **PLUS TRADE AG**
8575 Bürglen (CH)

(72) Erfinder:
• **Rogatkin, Vladislav**
8500 Frauenfeld (CH)

• **Kysilenko, Volodymyr**
83080 Donetsk (UA)
• **Dyudkin, Dmytro**
83001 Donetsk (UA)

(74) Vertreter: **Jeck, Anton**
Jeck Fleck Herrmann
Patentanwälte
Postfach 14 69
71657 Vaihingen/Enz (DE)

(54) **Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen mittels Kalziums**

(57) Die Erfindung betrifft einen Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen mittels Kalziums, der aus einer Stahlhülle und einer Pulverfüllung besteht. Der Draht ist dabei dadurch mittels Kalziums verbessert, dass dem Kalzium Silizium, Aluminium, Kohlenstoff, Phosphor und Eisen beigegeben sind, dass die Pulverfüllung zusätzlich Mangan, Chrom, Schwefel und Beglei-

telemente wie Stickstoff, Magnesium, Strontium, Titan usw. aufweist, dass Silizium in der Füllungszusammensetzung in Form einer Legierung mit Eisen vorliegt und dass das Verhältnis zwischen den Bestandteilen der Drahtpulverfüllung durch ganz bestimmte Mengen in % (Gew.) vorgegeben ist.

EP 2 518 168 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen mittels Kalziums nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

[0002] Die Erfindung ist in der Eisenhüttenkunde und zwar bei der Behandlung von Metallschmelzen in einer Stahlpfanne (nicht in einem Ofen) unter Einsatz von pulverartigen Reaktionsmitteln einsetzbar.

[0003] Zur Zeit ist bei der Stahlpfanne-Behandlung eines flüssigen Stahls ein Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen eingesetzt. Der Draht besteht aus einer Stahlhülle und einer Pulverfüllung. Die Pulverfüllung weist Kalzium, Silizium, Aluminium, Kohlenstoff, Phosphor und Eisen auf. Dabei ist Kalzium in der Pulverfüllung sowohl als Kalzium-Silizium-Legierung als auch pur vertreten (s. RU 2289631 C1, 15.03.2006). Dieser Draht ist zur Umwandlung von nichtmetallischen Einschlüssen und zur Sicherstellung von einer Stahlgießbarkeit eingesetzt. Die Anwendung dieses Drahts zur Stahlpfanne-Behandlung ermöglicht, die Einsatzwirksamkeit von Kalzium im Vergleich zum üblichen SiCa-Draht etwas zu erhöhen. Zugleich erlaubt der in der Füllungszusammensetzung angegebene Anteil von Kalzium und Silizium es nicht, stabile, chemisch feste Kalzium-Silizium-Verbindungen zu bilden. Die Schmelztemperatur solcher Verbindungen ist normalerweise niedrig (liegt unter 1000° C). Dies führt zu einem erhöhten Kalziumbrand, einem niedrigen Kalziumaufnahmegrad und einem erhöhten Drahtverbrauch. Das Fehlen von Mangan und Chrom in der Füllungszusammensetzung verlangsamt in einem bestimmten Maße die Bildung von einer Eisen-Kalzium-Silizium-Vorlegierung in dem Draht und verhindert so eine Synchronisation von solchen Vorgängen wie die Bildung einer Vorlegierung und ihre Freisetzung in das flüssige Metall. Das ist durch die Kalziumdampferzeugung im Draht und das Hüllenplatzen in einer unzureichenden Tiefe verursacht. Dadurch können instabile Ergebnisse bei der Drahtverwendung entstehen.

[0004] Es ist Aufgabe der Erfindung, den Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen mittels Kalziums zu verbessern.

[0005] Die gestellte Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

[0006] Der Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen mittels Kalziums besteht aus einer Stahlhülle und einer Pulverfüllung. Die Pulverfüllung weist Kalzium, Silizium, Aluminium, Kohlenstoff, Phosphor und Eisen sowie zusätzlich Mangan, Chrom, Schwefel und Begleitelemente (Stickstoff, Magnesium, Strontium, Titan u. a. m.) auf. Dabei ist Silizium in der Füllungszusammensetzung als Silizium-Eisen-Legierung präsent. Das Verhältnis zwischen den Bestandteilen der Drahtpulverfüllung ist in % (Gew.) wie folgt festgelegt:

Kalzium	25 - 52;
Silizium	29 - 66;
Aluminium	max. 2,9;
Mangan	max. 1,1;
Kohlenstoff	max. 0,6;
Chrom	max. 0,6;
Phosphor	max. 0,055;
Schwefel	max. 0,055;
Begleitelemente (Stickstoff, Magnesium, Strontium, Titan u. a. m.)	max. 0,65;
Eisen	Rest.

[0007] Dafür ist die Zusammensetzung der Drahtfüllung durch zusätzliche Bestandteile wie Mangan, Chrom, Schwefel usw. ergänzt. Das Silizium ist als eine Legierung mit Eisen verwendet. Dabei sind bestimmte optimale Verhältnisse zwischen allen Bestandteilen der Füllung festgelegt.

[0008] Durch die Lösung dieser Aufgabe ist Folgendes erreicht:

- Je nach Eintauchen des Drahts in das Metallbad bildet sich schnell innerhalb des Drahts eine homogene Eisen-Kalzium-Silizium-Legierung (mit den Begleitelementen Aluminium, Kohlenstoff, Mangan, Chrom, Phosphor u. a. m.)
- Eine Mischschmelze mit relativ hoher Schmelztemperatur (über 1200° C) ist gebildet.
- Die Temperatur des zu behandelnden Metalls im lokalen Zusammenwirkungsbereich ist gesenkt.
- Die Vorgänge der Bildung, der Freisetzung in das Metallbad und die Abschmelzung der im Draht entstandenen Legierung ist synchronisiert.
- Ein tiefgreifendes Kalziumpassivieren ist erzielt.
- Die größte Metallmenge in der Pfanne ist in die Reaktion der Kalzium-Schmelze-Wechselwirkung einbezogen. Damit ist die Kalzium-Einsatzwirksamkeit wesentlich erhöht. Als Ergebnis ist eine vollständige Abrundung der nichtmetallischen Einschlüsse beachtlich erhöht, und der Aufwand im Zusammenhang mit der Drahtbehandlung und dem Drahtverbrauch ist verringert.

[0009] Als Silizium-Eisen-Legierung ist Ferrosilizium mit einem Si-Gehalt von 60 - 95 % (Gew.) verwendet. Das Kalzium ist in der Füllungszusammensetzung in Form von Metallkörnern mit einem Reinkalziumgehalt Ca von min. 95,0 % (Gew.) enthalten.

[0010] Eisen gilt bekanntlich als Basis für die Bildung einer Eisen-Kalzium-Silizium-Legierung. Die Legierung mit einem solchen Füllungskomponentenverhältnis ist homogen und weist eine gleichmäßige Verteilung von Kalzium sowohl im Querschnitt als auch im Drahtumfang auf. Darum bilden sich in der Tiefe der Schmelze keine mit Kalzium übersättigten Lokalzonen oder umgekehrt. Zur Drahtherstellung ist meistens ein solches Material verwendet, welches die Silizium-Eisen-Legierung (Ferrosilizium) und metallenes Kalzium aufweist. Insgesamt enthalten sie alle genannten Bestandteile. Die Kalzium- und Siliziumanteilgrenzwerte in der Pulverfüllung sind durch die Bildung einer beständigen Kalzium-Siliziumverbindung mit einer relativ hohen Schmelztemperatur bedingt, damit die wirksamste Kalziumnutzung erreicht ist. Die Füllungszusammensetzung weist auch Mangan und Chrom in den angegebenen Mengen auf. Dank diesen Begleitelementen ist die Bildung einer Eisen-Kalzium-Silizium-Vorlegierung im Draht beschleunigt. Der Gehalt an Phosphor und Schwefel ist dadurch begrenzt, dass ihr Gehalt im Stahl während der Behandlung bei einer solchen Menge (über 0,055%) zunimmt. Das verursacht seinerseits negative Auswirkungen und eine begrenzte Drahtanwendung, besonders bei der Behandlung von wichtigen Stahlsorten. Das Vorhandensein von Aluminium und Kohlenstoff in der Pulverfüllung ist einerseits durch die Besonderheiten des Produktionsverfahrens des Materials bedingt, welches die Silizium-Eisen-Legierung (Ferrosilizium) enthält. Es handelt sich dabei um eine aluminothermische oder kohlenstoffthermische Legierung. Andererseits erhöht die Präsenz dieser Elemente in der Pulverfüllung in der angegebenen Menge die Kalzium-Einsatzwirksamkeit. Das ist dank einer vorzeitigen Metallberuhigung im lokalen Zusammenwirkungsbereich möglich. Diese erhöhte Kalzium-Einsatzwirksamkeit ist durch gezielt durchgeführte Forschungen nachgewiesen. Je nach dem Eintauchen des Drahts in das Stahlbad schmilzt metallenes Kalzium im Draht ab (die Schmelztemperatur von Kalzium beträgt 851° C, die Verdampfungstemperatur ist dagegen 1492° C). Danach wird auch das in der Silizium-Eisen-Legierung enthaltene Material abgeschmolzen (die Schmelztemperatur der Silizium-Eisen-Legierung (Ferrosilizium) bei einem Si-Gehalt von 60 - 95% ist 1200 - 1400° C). Danach ist das Kalzium in der geschmolzenen Silizium-Eisen-Legierung-haltigen Material aufgelöst (Kalzium löst sich in Silizium unbegrenzt auf). Im Draht entsteht die Eisen-Kalzium-Silizium-Legierung mit einer relativ hohen Schmelztemperatur (über 1200° C). Je nach der Bildung der Eisen-Kalzium-Silizium-Legierung und dem Abschmelzen der Drahthülle läuft eine Gesamtheit von Zusammenwirkungsprozessen von Ca, Si und deren Verbindungen FeSi, FeSi₂ u. a. m. ab (Erhitzung, Auflösung, Verdampfung, Zersetzung, Phasenübergang usw.). Die Abschmelzung findet im Draht als auch an einer lokalen Stelle der Freisetzung der Füllung in die Schmelze (Eintritt der Füllung in die Schmelze) statt. Das senkt die Temperatur innerhalb der Mikroräume in den Bereichen der Zusammenwirkung von der gebildeten Vorlegierung und der Schmelze. Als Ergebnis nehmen die Aktivität und die Kalziumdampftension ab. Die Temperatur seiner Verdampfung aus der Metallschmelze steigt an. Im lokalen Bereich der Zusammenwirkung mit der Schmelze löst sich das Kalzium auf und rundet dabei alle nichtmetallischen Einschlüsse ab. Sind die genannten Grenzwerte für das Verhältnis zwischen den Füllungsbestandteilen nicht eingehalten, so ist die gebildete Legierung inhomogen. Ihre einzelnen Teile sind mit Kalzium übersättigt. Andere Teile weisen unzureichende Mengen von Kalzium auf. Das ruft einen pyroelektrischen Effekt, Überschwingungen und unstabile Ergebnisse bei der Drahtanwendung hervor. Der Behandlungsvorgang des flüssigen Stahls mit dem Draht mit allen angegebenen Kennwerten verläuft glatt, ohne Überschwingungen und Barbotage. Das alles ermöglicht es, den Kalziumausnutzungsgrad beachtlich zu senken. Dabei sind auch die Staub- und Gasbildung verringert.

[0011] Die Verwendung von Draht mit den angeführten Kenndaten vermindert den Aufwand für die Drahtherstellung und die -behandlung sowie den Drahtverbrauch. Um den Drahtverbrauch zu optimieren, ist als Silizium-Eisen-Legierung Ferrosilizium mit einem Si-Gehalt von 60 - 95 % (Gew.) eingesetzt. Das Kalzium ist in der Füllungszusammensetzung in Form von Metallkörnern mit einem Reinkalziumgehalt Ca von min. 95,0 % (Gew.) präsent.

[0012] Der Fülldraht ist auf folgende Weise gefertigt. Ein Metallband ist zu einer rinnenähnlichen Hülle geformt. Die Hülle ist mit pulverartigem Ferrosilizium und metallenen Kalzium aus zwei Behältern dosiert gefüllt. Diese zwei Pulver werden gleichmäßig über die Rinne der Hülle verteilt. Danach ist die Hülle mittels Rollengerüsten gestaucht, und ein Verschluss ist ausgebildet. Der fertige Draht ist auf eine Spule aufgebracht und den jeweiligen Produktionsbereichen der Stahlbehandlung zugeführt.

[0013] Die Probeproduktion und -anwendung des erfindungsgemäßen Drahts ist in einem Eisenhüttenwerk durchgeführt worden. Der Draht mit Ø 13 mm ist mit einer Füllung in einer Menge von 220 g/m gefüllt. Die Zusammensetzung der Füllung, % (Gew.): Kalzium - 40; Silizium - 40; Aluminium - 2,0; Mangan - 0,8; Kohlenstoff - 0,4; Chrom - 0,4; Phosphor - 0,04; Schwefel - 0,04; Begleitelemente (Stickstoff, Magnesium, Strontium, Titan u. a. m.) - 0,04; Eisen - Rest). Der Draht ist mittels eines Drahteinspulsystems in die Stahlpfanne im Pfannenofen nach dem Ausgleichsblasen während einer 1008-Stahlproduktion eingespult. Der Drahtverbrauch betrug 225 Meter pro eine 150-t-Pfanne (0,57 kg/t von Stahl). Es sind 10 Stahlbehandlungen vorgenommen worden. Der Kalziumgehalt im Fertigmetall (Probe in der Stranggussanlage) beträgt durchschnittlich 0,0020%. Die Aufnahme ist 27,8%. Alle nichtmetallischen Einschlüsse sind abgerundet. Das Metall ist in der Stranggussanlage vollständig abgegossen und weist erhöhte Gießfähigkeiten und mechanische Eigenschaften auf.

[0014] In demselben Eisenhüttenwerk sind auch Vergleichsbehandlungen durchgeführt worden. Dabei ist ein Draht mit folgender Zusammensetzung der Füllung, % (Gew.), eingesetzt worden: Kalzium - 40; Silizium - 46; Aluminium - 1,0; Kohlenstoff - 1,0, Phosphor - 0,04, Eisen - Rest). Dabei ist dieser Draht aus einer Mischung von Silikokalzium SK30 und Metallkalzium gefertigt. Der Draht mit einem Durchmesser Ø 13 mm ist mit 220 g/m Pulver gefüllt. Der Draht ist mittels eines Drahteinspulsystems in die Stahlpfanne im Pfannenofen nach dem Ausgleichsblasen während einer 1008-Stahlproduktion eingeführt. Der Kalziumgehalt im Fertigmetall betrug durchschnittlich (Probe in der Stranggussanlage) 0,0013%. Die Aufnahme betrug 18,1%. Um die gleichen Werte von Kalziumanteil im Fertigmetall zu erhalten, wie es beim erfindungsgemäßen Draht der Fall ist, muss um 54% (rel.) mehr Vergleichsdraht eingespult werden (0,88 kg/t Stahl). Dabei sind die Gesamtkosten für die Pfannenbehandlung von Stahl mit Kalzium beim Einsatz dieses Drahts um 95% höher. Beim Gießen der mit diesem Draht behandelten Stähle sind in der Stranggussanlage manchmal Gießhörner mit einbezogen. Dies zeugt von einer unvollständigen Abrundung der nichtmetallischen Einschlüsse. Es ist auch wegen des Phosphorgehalts mehr Ausschuss festzustellen.

Patentansprüche

1. Draht zur Stahlpfanne-Behandlung von Metallschmelzen mittels Kalziums, bestehend aus einer Stahlhülle und einer Pulverfüllung,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Pulverfüllung aus Kalzium, Silizium, Aluminium, Kohlenstoff, Phosphor und Eisen besteht, wobei die Pulverfüllung zusätzlich Mangan, Chrom, Schwefel und Begleitelemente (Stickstoff, Magnesium, Strontium, Titan u. a. m.) aufweist und

dass Silizium in der Füllungszusammensetzung in Form einer Legierung mit Eisen vertreten ist, wobei das Verhältnis zwischen den Bestandteilen der Drahtpulver-füllung in % (Gew.) wie folgt festgelegt ist:

Kalzium	25 - 52;
Silizium	29 - 66;
Aluminium	max. 2,9;
Mangan	max. 1,1;
Kohlenstoff	max. 0,6;
Chrom	max. 0,6;
Phosphor	max. 0,055;
Schwefel	max. 0,055;
Begleitelemente (Stickstoff, Magnesium, Strontium, Titan u. a. m.)	max. 0,65;
Eisen	Rest.

2. Draht nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass Ferrosilizium mit einem Si-Gehalt von 60 - 95% (Gew.) als Silizium-Eisen-Legierung benutzt ist.

3. Draht nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass Kalzium in der Füllungszusammensetzung in Form von Metallkörnern mit einem Reinkalziumgehalt Ca von min. 95,0% (Gew.) verwendet ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 00 3416

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 01/57280 A1 (ELKEM MATERIALS [NO]; GRONG OEYSTEIN [NO]; KLEVAN OLE SVEIN [NO]) 9. August 2001 (2001-08-09) * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 4 * * Seite 5, Zeile 11 - Seite 5, Zeile 29 * * Seite 8, Zeile 28 - Seite 9, Zeile 24 * -----	1-3	INV. C21C7/00
X	JP 54 158318 A (HITACHI CABLE) 14. Dezember 1979 (1979-12-14) * Zusammenfassung * -----	1-3	
A	SPIEKERMANN P: "LEGIERUNGEN - EIN BESONDERES PATENTRECHTLICHES PROBLEM? - LEGIERUNGSPRUEFUNG IM EUROPÄISCHEN PATENTAMT -", MITTEILUNGEN DER DEUTSCHEN PATENTANWÄLTE, HEYMANN, KÖLN, DE, 1. Januar 1993 (1993-01-01), Seiten 178-190, XP000961882, ISSN: 0026-6884 * das ganze Dokument * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25. Oktober 2011	Prüfer Gimeno-Fabra, Lluís
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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 11 00 3416

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.

25-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0157280	A1	09-08-2001	AT 365232 T	15-07-2007
			AU 3249001 A	14-08-2001
			BR 0107813 A	29-10-2002
			CA 2398449 A1	09-08-2001
			CN 1396960 A	12-02-2003
			CZ 20022632 A3	12-02-2003
			DE 60129004 T2	27-09-2007
			EP 1257673 A1	20-11-2002
			ES 2284614 T3	16-11-2007
			JP 3803582 B2	02-08-2006
			JP 2003521582 A	15-07-2003
			MX PA02006786 A	05-04-2004
			NO 20000499 A	01-08-2001
			PL 356321 A1	28-06-2004
			RO 121137 B1	29-12-2006
			RU 2230797 C2	20-06-2004
			UA 72309 C2	16-12-2002
			US 7226493 B2	05-06-2007
			ZA 200205330 A	03-10-2003

JP 54158318	A	14-12-1979	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- RU 2289631 C1 [0003]