



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 21 C / 298 853 0

(22) 31.12.86

(44) 11.05.88

(71) VEB Kombinat Gießereianlagenbau und Gußerzeugnisse – GISAG – Stammbetrieb, Gerhard-Ellrodt-Straße 21, Leipzig, 7034, DD

(72) Bienia, Gerhard, Dipl.-Ing.; Weise, Dietmar, Dipl.-Ing.; Held, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Rack, Peter, Dr.-Ing.; Müller, Gunter; Jaeger, Armin, DD

(54) Verfahren zum Aufsticken und Entschwefeln legierter Metallschmelzen

(55) Behandeln von Stahl, Abscheiden von Schwefel, Behandlung mit Gasen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufsticken und Entschwefeln legierter Metallschmelzen. Neben der Beibehaltung der bisherigen Qualitätsmerkmale und einer guten Entschwefelung von insbesondere korrosions-, hitze- und zunderbeständigen Stahlgußwerkstoffen sollen Behandlungszeiten verkürzt und damit Temperaturverluste weitgehend eingeschränkt werden. Dazu ist vorgesehen, pulverförmigen Kalkstickstoff mittels eines Trägergases, welches aus Stickstoffgas besteht, unter Zusatz von 10 bis 30 Volumen-% Sauerstoff als Katalysator in die Metallschmelze außerhalb des Schmelzaggregates einzuführen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufsticken und Entschwefeln legierter Metallschmelzen, insbesondere nickelarmer Stahlschmelzen, außerhalb des Schmelzaggregates mittels metallurgischer Pfannenbehandlung unter Verwendung von Kalkstickstoff und inertem Gas, **gekennzeichnet dadurch**, daß das inerte Trägergas, welches von einem Stickstoffgas gebildet wird, neben pulverförmigem Kalkstickstoff einen den in den Schmelze eingebrachten Stickstoff in einen atomaren Zustand überführenden Katalysator zugesetzt erhält, der aus Sauerstoff besteht.
2. Verfahren zum Aufsticken und Entschwefeln legierter Metallschmelzen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anteile des dem Stickstoffgas zugeführten Sauerstoffs 10 bis 30 Vol.-% betragen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufsticken und Entschwefeln legierter Metallschmelzen, insbesondere Stahlschmelzen, mit dem Ziel, durch geeignete Behandlung eine teilweise Senkung kostenintensiver Legierungselemente herbeizuführen. Außer in den Stahlwerken ist das Verfahren auch zur Behandlung kleiner Schmelzemengen, wie sie in Stahlgießereien anfallen, geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hochwertige Legierungen, insbesondere Stahllegierungen, werden zumeist in Lichtbogenöfen erschmolzen und in verschiedenen Verfahrensschritten, wie Frischen, Feinen, Desoxydieren, entsprechend den einzelnen Bedingungen metallurgisch bis zu deren endgültigem Zustand behandelt.

Die zu behandelnden Legierungen sind zumeist austenitische Stahllegierungen mit hohen Anteilen an Chrom und Nickel, bei denen Nickel jedoch über einen Austausch mit Stickstoff als Legierungselement teilweise eingespart werden kann. Derartige Chrom-Nickel-Stickstoff-Stahllegierungen sind bereits seit langem im Einsatz. Bei diesen wird der Stickstoff über eine FeCrN-Vorlegierung in die Schmelze im Ofen eingebracht. Diese Vorlegierungen werden über Diffusionsglühung im Stickstoffstrom aufgestickt, weisen jedoch infolge Unterschiedlichkeit der vorliegenden Bedingungen unterschiedliche Gehalte an Stickstoff auf. Dies führt in der Folge bei der Behandlung der Stahlschmelzen zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Des weiteren beeinflusst eine Reihe nichtmetallischer Einschlüsse die Qualität der Stahlgußwerkstoffe negativ. Deshalb werden in den Stahlgießereien bekanntlich Spülgasbehandlungen mit Inertgasen durchgeführt, um Phosphor bzw. Schwefel zu binden und sonstige nichtmetallische Bestandteile auszutragen. Infolge der verfügbaren Einsatz- und Rücklaufmaterialien sowie der Umstellung auf an Schwefel reichere Energieträger steigen die Schwefelgehalte in den Stahllegierungen in einem solchen Maße an, daß aufwendige Zusatzbehandlungen erforderlich sind. Als Ausweg dazu bieten sich die Schlackenreaktionsverfahren und die Pulverinjektionen in Stahlschmelzen an. Die Behandlung mit flüssigen synthetischen Schlacken ist jedoch ebenfalls mit erheblichem Zusatzaufwand verbunden. Zusätzliche Schmelzaggregate zur Verflüssigung und Überhitzung der Schlacken in Gestalt von zumeist Elektrolichtbogenöfen mit Kohlenstoffzustellung besitzen einen hohen Energiebedarf.

Zur Schmelzebehandlung sind auch exotherme Schlackenbildungsgemische im Einsatz, die kurz vor oder während des Abstiches in der Pflanze gezündet werden. Neben den hohen Kosten dieser Gemische führt diese Verfahrensweise zu metallurgischen Nachteilen. Unerwünschte Silizium- und/oder Aluminium-Aufnahmen sind die Folge.

Günstigere Bedingungen ergeben sich bei den Verfahren zur Pulverinjektion. Feste Teilchen werden mit einem Trägergas als Pulver in das jeweilige Metallbad eingeblasen. So fand bisher pulverförmige Gemische von Seltenen Erden, Magnesiumoxid und Kalziumkarbid mit Stickstoff als Trägergas Verwendung. Während das Kalziumkarbid der Entschwefelung dient, beeinflussen die Cer-haltigen Oxide der Seltenen Erden das Fließvermögen und damit die Gießbarkeit der Stahlschmelze positiv.

Obwohl die Elemente der Seltenen Erden in austenitischen Stählen das unerwünschte transkristalline Erstarrungsgefüge verhindern, indem sie als Keimbildner für das Primärkorn fungieren, sind sie aus Kostengründen ökonomisch vielfach uninteressant.

Alle der vorstehend genannten Verfahren besitzen somit die gemeinsamen Mängel, daß sie entweder zu aufwendig oder mit qualitativ nachteiligen Ergebnissen behaftet sind. Hochwertige Stahlgußwerkstoffe sind deshalb nach wie vor im wesentlichen nur zu gewinnen, wenn die bekannten eigenschaftsverbessernden Legierungselemente zugesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung wird bezweckt, durch ein geeignetes Verfahren zur Flüssigmetallbehandlung kostenintensive Legierungselemente, vorzugsweise Nickel, teilweise zu substituieren. Darüber hinaus ist beabsichtigt, die bisherigen Qualitätsmerkmale der auf diese Weise behandelten Gußwerkstoffe beizubehalten und gleichzeitig eine weitgehende Entschwefelung zu gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der erfinderischen Aufgabe besteht darin, Metallschmelzen, insbesondere korrosions-, hitze- und zunderbeständige Stahlgußwerkstoffe, mittels eines speziellen Verfahrens außerhalb des Schmelzaggregates gezielt so zu behandeln, daß bei einer kurzen Behandlungszeit die nachteiligen Temperaturverluste wesentlich eingeschränkt, eine verbesserte Homogenisierung des Schmelzebades sowie eine schnelle und gleichmäßige Aufstickung des Flüssigmetalls erreicht werden. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß ein inertes Trägergas, welches vorzugsweise von einem Stickstoffgas gebildet wird, neben pulverförmigem Kalkstickstoff einen Katalysator, insbesondere Sauerstoff, zugesetzt erhält und damit gewährleistet, daß der in die Schmelze eingebrachte Stickstoff in einen atomaren Zustand überführt wird. Es hat sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Anteile des dem Stickstoffgas zugeführten Sauerstoffs 10 bis 30 Vol.-% betragen.

Es wurden bereits darauf hingewiesen, daß die bisher angewendeten Verfahren zum Legieren von Metallschmelzen mit Stickstoff wesentliche Nachteile aufweisen. Der Einsatz stickstoffhaltiger Vorlegierungen ist deshalb als nachteilig zu betrachten, weil die Vorlegierungen nicht nur schwierig herstellbar sind, sondern vor allem hohe Ungleichmäßigkeiten im Stickstoffgehalt aufweisen. Die Verwendung gasförmiger Stickstoffträger hingegen erfordert lange Behandlungszeiten, die zwangsläufig zu deutlichen Temperaturverlusten führen. Das erfindungsgemäße Verfahren weist diese Nachteile nicht auf.

Der zum Einsatz gelangende Kalkstickstoff, der pulverförmig mittels eines Trägergases sehr feinkörnig über eine Blaslanze in die Metallschmelze geleitet wird, erweist sich als ein außerordentlich guter Stickstoffträger. Der hohe Kalziumgehalt in Gestalt verschiedener chemischer Verbindungen, insbesondere der Anteil an Kalk, sichert gleichzeitig eine gute Entschwefelung. Der bei der in der Schmelze ablaufenden Reaktion eingesetzte technisch hergestellte Kalkstickstoff spaltet bereits merklich unter 600°C ausreichend Stickstoff ab. Gleichzeitig gewährleistet der katalytisch wirkende Sauerstoff eine kurzfristige Überführung des eingebrachten Stickstoffs in einen atomaren Zustand.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Eine Schmelze der Legierung mit 24% Cr, 2% Mn und 2% Ni wird in einem entsprechenden Schmelzaggregat erschmolzen und behandelt. Sie wird anschließend in eine gut wärmeisolierte und möglichst hoch vorgewärmte, basisch ausgekleidete Behandlungs-Stopfpfanne so abgestochen, daß die Schmelze einer Masse in dieser Pfanne von etwa 4t mit einer Ausgangstemperatur von ca. 1650°C entspricht. Das nachfolgende Abdecken der Pfanne mit einer Haube, die einen Durchlaß für das Einführen einer Blaslanze aufweist, sichert eine Abkühlung von 5K/min.

Entsprechend den technologischen und metallurgischen Bedingungen wird zur Förderung des pulverförmigen Kalkstickstoffs Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Dabei wird der Deckel der Stopfpfanne geschlossen und pneumatisch verriegelt. Beim Eintauchen der Blaslanze in das Metallbad wird außerdem Sauerstoff als Katalysator zu einem Anteil von 25% zugesetzt. Die Zugabe des Kalkstickstoffs in die Förderleitung erfolgt dosiert und erfährt gleichzeitig im Förderstrahl des Trägergases eine Beschleunigung. Schließlich wird der Sauerstoff- und Kalkstickstoffzusatz eingestellt, so daß nunmehr nur noch das Stickstoffgas als inertes Trägergas eine Spülwirkung in der Schmelze ausübt.

Auf diese Weise wurde eine homogene Schmelze mit hohem Reinheitsgrad erzielt, die bei einer Behandlungsdauer von etwa 10min einen Stickstoffgehalt von etwa 0,30% und einen Schwefelgehalt von 0,008% aufweist. Die Temperaturverluste während der Behandlung betrugen 50K.