

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer : **0 018 633**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
11.05.83

(51)

Int. Cl.³ : **B 22 D 11/10, C 21 C 7/00**

(21)

Anmeldenummer : **80102344.1**

(22)

Anmeldetag : **30.04.80**

(54)

Glesspulver zum Strangglessen von Stahl.

(30)

Priorität : **02.05.79 DE 2917763**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
12.11.80 Patentblatt 80/23

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 11.05.83 Patentblatt 83/19

(84)

Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE FR GB IT NL SE

(56)

Entgegenhaltungen :
BE A 873 058
DE A 2 753 574
DE B 1 296 315
DE B 2 614 957
GB A 2 024 046
US A 3 964 916

(73)

Patentinhaber : **WACKER-CHEMIE GMBH**
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22 (DE)

(72)

Erfinder : **More, Anton, Dr. Dipl.-Chem.**
Marienberger Strasse 48 C
D-8263 Burghausen (DE)
Erfinder : **Tosin, Albert, Dipl.-Ing.**
Koschatstrasse 52
A-9020 Klagenfurt (AT)

EP 0 018 633 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

Gießpulver zum Stranggießen von Stahl

Gegenstand der Erfindung ist ein Gießpulver zum Stranggießen von Stahl auf der Basis von Silikatschlacken nachstehender Analysenwerte

	25-45	Gew.% SiO_2
5	1-16	Gew.% Al_2O_3
	0,1-1,5	Gew.% FeO
	0,05-10	Gew.% TiO_2
	0,05-10	Gew.% MnO
	20-45	Gew.% CaO
10	0,1-15	Gew.% MgO
	(20-45,1	Gew.% $\text{CaO} + \text{MgO}$)
	3-15	Gew.% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
	0-7	Gew.% B_2O_3
	3-10	Gew.% gebundenes Fluor,

15 sowie rohstoffbedingten Verunreinigungen.

Für das Stranggießen von Stahl werden allgemein Gießpulver in die Stranggießkokille eingebracht, um den mittels eines Tauchrohres in die Kokille einströmenden flüssigen Stahl vor Reoxidation zu schützen, die aufsteigenden oxidischen Einschlüsse aufzulösen und einen gut gleitfähigen Schmierfilm zwischen erstarrendem Stahlstrang und der Kokille zu erzeugen. Für diesen Verwendungszweck werden
20 meist Gemische aus fein gemahlenen, oxidischen und carbonatischen Rohstoffen eingesetzt. Diese Gemische können überdies einige Prozente an Graphit enthalten, um zu verhindern, daß die Pulverteilchen beim Erhitzen frühzeitig zusammensintern oder zu Klumpen zusammenschmelzen (vgl. US-PS 3 964 916).

25 Die gemischten Stranggießpulver sind in der Handhabung sehr unangenehm, da sie wegen der feinen Aufmahlung beim Einschütten in die Kokille stark stauben.

Wird versucht, diesem Übel dadurch abzuweichen, die Rohstoffe in Wasser aufzuschlämmen und durch eine geeignete Vorrichtung zu versprühen, wobei kleine Kügelchen aus Gießpulver entstehen, so enthalten die so hergestellten Produkte zwangsläufig mehr oder minder große Mengen an Feuchtigkeit.
30 Dies wirkt sich jedoch recht nachteilig aus wenn die Gießpulver mit der flüssigen Stahlschmelze in Berührung kommen und der flüssige Stahl aus der Feuchtigkeit des Pulvers durch thermische Zersetzung Wasserstoff aufnimmt.

Beim Einsatz der genannten Pulver in der Praxis zeigt sich ein gemeinsamer Mangel : die Pulver bilden mehr oder weniger große Klumpen auf der Badoberfläche, bevor eine durchgeschmolzene
35 Schlackenschicht entsteht. Diese Klumpen setzen sich am Rand der Kokille an und bilden die gefürchteten Schlackenschnüre, wodurch Eindrücke in der Oberfläche des Stahlstranges hervorgerufen werden. Die Fehler auf der Strangoberfläche müssen mit großen Kosten entweder durch Flämmen oder Ausschleifen entfernt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Gießpulver zu schaffen, bei dessen Anwendung
40 die gefürchteten Schlackenschnüre nicht auftreten und daher die Strangoberfläche ein Höchstmaß an Fehlerfreiheit aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Gießpulver auf der Basis einleitend beschriebener Silikatschlacken, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es vorgeschmolzen und geschäumt ist und seine auf
45 eine Korngröße bis maximal 5 mm vermahlenen und gesiebten Einzelteilchen mittels eines Klebstoffes mit einer Schicht aus 1,5 bis 15 Gew.% Ruß und/oder Graphit überzogen sind.

Die Wahl der Schlackenzusammensetzung innerhalb der angegebenen Grenzen hängt im Einzelfall von den speziellen Gießbedingungen, dem jeweiligen Typ der verwendeten Stranggießanlage und den eingesetzten Stahlschmelzen ab, die auf der Stranggießanlage vergossen werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver kann so vorgenommen werden :

50 Eine Schlacke der gewünschten Zusammensetzung wird beispielsweise in einem Elektroofen erschmolzen. Die überhitzte Schmelze wird anschließend durch Eingießen in Wasser auf ein Schüttgewicht von 0,5 bis 1,4 kg/l, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 kg/l, geschäumt. Das dabei entstehende Granulat wird getrocknet und auf die gewünschte Körnung vermahlen und gesiebt, bis eine Teilchengröße mindestens 95 Gew.% der Teilchen innerhalb 0,05 bis 5 mm, vorzugsweise mindestens 98 Gew.% der Teilchen
55 innerhalb 0,1 bis 2 mm resultiert, bei einem Rest von höchstens 5 Gew.% bzw. höchstens 2 Gew.% Feinstaub. Anschließend wird die vorgeschmolzene, gemahlene und gesiebte Schlacke beispielsweise in einem Mischer mit 1,5 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.%, Ruß und/oder Graphit unter Zuhilfenahme eines Klebstoffes beschichtet. Es lassen sich dabei organische wie anorganische Kleber einsetzen, wobei sich Kleber auf Basis Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol in wäßriger oder alkoholischer Lösung bzw. als Suspension besonders bewährt haben. Je nach eingesetztem Klebstoff sind hierzu
60 in der Regel etwa 0,3 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Schlackengewicht, in Abhängigkeit der eingesetzten Kohlenstoffmengen erforderlich. Bei der bevorzugten Menge von 2 bis 6 Gew.% Ruß und/oder Graphit als

Kohlenstoffkomponente für die Beschichtung kommt man beispielsweise mit geringeren Mengen von etwa 0,4 bis 1 Gew.% Klebstoff aus.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Gießpulver wird die sonst sehr unangenehme Rauchentwicklung beim Einbringen herkömmlicher Stranggießpulver vermieden. Beim Einschmelzen der Pulver in der Kokille entstehen keine übelriechenden Gase, wie sie bei anderen üblichen Gießpulvern häufig auftreten und die Bedienungsmannschaften arg belästigen. Ein großer weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Gießpulver liegt darin, daß sie beim Ausschütten in die Kokille nicht stauben.

Beim Einsatz der üblichen gemischten Stranggießpulver bildet sich zwischen der durchgeschmolzenen Schlackeschicht oberhalb des Metallspiegels und den nicht geschmolzenen Stranggießpulvern eine sehr breite Zone aus einer brodelnden Masse von sich entgasenden Teilchen aus, die teils schmelzflüssig, teils zusammengesintert sind. Dieses Kochen oberhalb des Badspiegels durch die üblicherweise eingesetzten gemischten Stranggießpulver erschwert es der Bedienungsmannschaft auch ein bestimmtes gleichmäßiges Stahlniveau in der Kokille einzuhalten. Der entscheidende Vorteil der erfindungsgemäßen Pulver gegenüber den bisher verwendeten Produkten ist deshalb darin zu sehen, daß sie sich beim Aufgeben in die Kokille völlig gleichmäßig über den Metallspiegel verteilen und es nicht zu den geschilderten Nachteilen, insbesondere zur Entstehung der gefürchteten Schlackenschnüre kommt. Selbst für den Fachmann überraschend, bildet sich nur eine sehr dünne Schicht von geschmolzener Gießpulverschlacke oberhalb des Metallspiegels aus und die darüberliegenden Gießpulverteilchen bleiben scheinbar unverändert. Ein bestimmtes Niveau des flüssigen Stahles in der Kokille läßt sich hierdurch exakt einhalten, wodurch sich die Oberflächenqualität des Stranges eindeutig verbessern läßt.

Anwendungsbeispiele

1. Es wurde ein Stahl mit der Analyse 0,06 % C, 0,02 % Si und 0,35 % Mn auf ein Brammenformat 1 000 × 210 mm mit einer Gießgeschwindigkeit von 1,6 m/Minute vergossen. Bei diesem Stahl handelt es sich um eine Tiefziehqualität zur Herstellung von Dünnblechen für Autokarosserien.

Zu diesem Zweck wurde eine Schlacke mit folgenden Analysenwerten erschmolzen :

37,9 Gew.% SiO₂
2,0 Gew.% Al₂O₃
0,3 Gew.% FeO
0,6 Gew.% TiO₂
1,9 Gew.% MnO
35,3 Gew.% CaO
4,8 Gew.% MgO
4,7 Gew.% B₂O₃
9,2 Gew.% Na₂O
0,1 Gew.% K₂O und
4,4 Gew.% gebundenes Fluor.

Die Einzelprozentangaben addieren sich auf einen Wert über 100 %, da die Kationen, analytischer Praxis folgend, immer auf Sauerstoff bezogen wurden, wenngleich sie nicht notwendig in der Schlacke als oxidische Verbindung vorliegen, sondern insbesondere hinsichtlich Kalzium, Natrium oder Magnesium zumindest teilweise auch als Fluorid vorliegen bzw. vorliegen können, worauf die 4,4 Gew.% gebundenes Fluor hinweisen.

Das auf ein Schüttgewicht von ca. 1 kg/l geschäumte silikatische Granulat wurde auf eine Körnung von 0,1 bis 1,5 mm abgesiebt und unter Zuhilfenahme von 0,6 Gew.% 10 %-igem wäßrigem Polyvinylalkohol mit 4 % Ruß beschichtet.

Dieses so hergestellte Stranggießpulver wurde beim Gießen des oben angeführten Stahles eingesetzt. Vergossen wurden 493 t Stahl. Der Gießpulververbrauch betrug 200 kg, entsprechend einem Verbrauch von 0,4 kg/t abgegossenem Stahl. Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Stranggießpulvers hergestellten Brammen wiesen eine hervorragende Oberflächenqualität auf, die nach üblichen Kriterien ausschließlich mit den Noten gut und sehr gut beurteilt wurden. Die Oberflächen der Brammen waren insbesondere frei von Kantenrissen und Flächenrissen. In der Brammenoberfläche wurden, außer beim Angußstück keinerlei Poren und Einschlüsse festgestellt, wie sie sonst beim Vergießen dieses hoch aluminiumhaltigen Stahles sehr häufig sind. Das Ausbringen wurde durch die hervorragende Blockoberfläche gegenüber dem üblichen Qualitätsstand bedeutend erhöht.

2. Vergossen wurde ein Stahl mit folgender Analyse : 0,08 % C, 0,5 % Si, 1,5 % Mn und 1 % Cr.

Es handelt sich um eine Stahlqualität für Grobbleche, aus welchen geschweißte Großrohre hergestellt werden. Es wurden Brammen mit dem Format 1 600 × 210 mm abgegossen. Die Gießgeschwindigkeit betrug 1,2 m/Minute.

Für diese Aufgabe wurde eine Schlacke mit folgenden Analysenwerten erschmolzen :

33,4 Gew.% SiO₂
9,4 Gew.% Al₂O₃

	0,3 Gew.% FeO
	2,4 Gew.% TiO ₂
	2,9 Gew.% MnO
	37,3 Gew.% CaO
5	5,4 Gew.% MgO
	5,1 Gew.% Na ₂ O
	6,0 Gew.% gebundenes Fluor.

Die Schlacke wurde auf ein Schüttgewicht von 0,9 kg/l geschäumt, auf eine Körnung von 0,1-2 mm vermahlen und unter Zuhilfenahme von 0,8 Gew.% 10 %-igem wäßrigem Polyvinylalkohol mit 6 Gew.% Ruß und Graphit zu gleichen Teilen, bezogen auf das Gewicht der Silikatschlacke, beschichtet.

Mit diesem so hergestellten Stranggießpulver wurden 250 t des obengenannten Stahles vergossen. Der Gießpulververbrauch betrug 0,45 kg/t abgegossenem Stahl. Die auf diese Weise hergestellten Brammen hatten eine Oberfläche, die besser war als sie mit den üblicherweise eingesetzten gemischten Stranggießpulvern erzielt wird.

Ein Parallelversuch unter Verwendung einer vorgeschmolzenen Schlacke gleicher Zusammensetzung, die auf eine Körnung kleiner 0,3 mm aufgemahlen und mit 3 % Ruß und 3 % Graphit vermischt worden war, ergab schlechte Brammenoberflächen. Insbesondere traten dicke Schlackenzeilen in den Oszillationsmarken auf.

3. Vergossen wurde ein Stahl mit folgender Analyse : 0,6 % C, 0,3 % Si und 0,6 % Mn.

Es handelt sich um eine Stahlqualität, aus der harte, sehr dünne Drähte hergestellt werden. Es wurden Knüppel mit dem Format 120 × 120 mm abgegossen. Die Gießgeschwindigkeit betrug 2 m/Minute.

Für diese Aufgabe wurde eine Schlacke mit folgender Analyse erschmolzen :

25	37,0 Gew.% SiO ₂
	15,1 Gew.% Al ₂ O ₃
	0,6 Gew.% FeO
	0,4 Gew.% TiO ₂
30	5,0 Gew.% MnO
	25,4 Gew.% CaO
	5,1 Gew.% MgO
	5,8 Gew.% Na ₂ O
	1,6 Gew.% K ₂ O
35	5,6 Gew.% gebundenes Fluor.

Die Schlacke wurde auf ein Schüttgewicht von 1,3 kg/l geschäumt, auf eine Körnung von 0,1-1,5 mm vermahlen und unter Zuhilfenahme von 2,5 Gew.% 10 %-igem wäßrigem Polyvinylalkohol mit 12 Gew.% einer Mischung aus Ruß und Graphit zu gleichen Teilen beschichtet.

Die auf diese Weise hergestellten Knüppel hatten eine wesentlich bessere Oberfläche als sie mit den gemischten Stranggießpulvern erzielt werden, was sich dadurch ausdrückte, daß der Schleifverlust bei den mit dem erfindungsgemäßen Pulver hergestellten Knüppeln nur etwa 4 % betrug, während bei Einsatz der üblicherweise verwendeten gemischten Pulver mit einem Schleifverlust von etwa 7-8 % gerechnet wird.

45

Ansprüche

1. Gießpulver zum Stranggießen von Stahl auf der Basis von Silikatschlacken nachstehender Analysenwerte

	25-45 Gew.% SiO ₂
	1-16 Gew.% Al ₂ O ₃
	0,1-1,5 Gew.% FeO
55	0,05-10 Gew.% TiO ₂
	0,05-10 Gew.% MnO
	20-45 Gew.% CaO
	0,1-15 Gew.% MgO
	20-45,1 Gew.% CaO + MgO
60	3-15 Gew.% Na ₂ O + K ₂ O
	0-7 Gew.% B ₂ O ₃
	3-10 Gew.% gebundenes Fluor

dadurch gekennzeichnet, daß es vorgeschmolzen und geschäumt ist und seine auf eine Korngröße bis maximal 5 mm vermahlenen und gesiebten Einzelteilen mittels eines Klebstoffes mit einer Schicht

aus 1,5 bis 15 Gew.% Ruß und/oder Graphit überzogen sind.

2. Gießpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sein durch Schäumung eingestelltes Schüttgewicht zwischen 0,8 und 1,2 kg/l liegt.

3. Gießpulver nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß seine Korngröße maximal 2 mm beträgt und bezüglich 98 Gew.% seiner Einzelteilchen nicht unter 0,1 mm liegt.

4. Gießpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß seine Einzelteilchen mit 2 bis 6 Gew.% Ruß und/oder Graphit beschichtet sind.

10 Claims

1. A casting powder for the continuous casting of steel based on silicate slags of the following composition

15	25-45 %	b.w. of SiO_2
	1-16 %	b.w. of Al_2O_3
	0.1-1.5 %	b.w. of FeO
	0.05-10 %	b.w. of TiO_2
	0.05-10 %	b.w. of MnO
20	20-45 %	b.w. of CaO
	0.1-15 %	b.w. of MgO
	(20-45.1 %	b.w. of $\text{CaO} + \text{MgO}$)
	3-15 %	b.w. of $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
	0-7 %	b.w. of B_2O_3
25	3-10 %	b.w. of bound F

characterized in that the powder is pre-melted and foamed, then ground to a maximum grain size of 5 mm and passed through a sieve, whereupon the grains are coated with a layer of 1.5 to 15 % by weight of soot and/or graphite by means of an adhesive.

2. The casting powder according to claim 1, characterized in that the bulk weight obtained by foaming is between 0.8 and 1.2 kg/l.

3. The casting powder according to claim 1 and/or claim 2, characterized in that the grain size is at most 2 mm and for 98 % by weight of the individual grains, the minimum grain size is 0.1 mm.

4. The casting powder according to anyone or several of claims 1 to 3, characterized in that the individual grains are coated with 2-6 % by weight of soot and/or graphite.

Revendications

1. Poudre de coulée à base de laitiers de silicates pour la coulée continue de l'acier, poudre qui a les valeurs analytiques suivantes :

	25-45 %	en poids de SiO_2
	1-16 %	en poids d' Al_2O_3
45	0,1-1,5 %	en poids de FeO
	0,05-10 %	en poids de TiO_2
	0,05-10 %	en poids de MnO
	20-45 %	en poids de CaO
	0,1-15 %	en poids de MgO
50	(20-45,1 %	en poids de $\text{CaO} + \text{MgO}$)
	3-15 %	en poids de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
	0-7 %	en poids de B_2O_3
	3-10 %	en poids de fluor lié,

et qui est caractérisée en ce qu'elle est préfondue et écumée et en ce que ses particules élémentaires broyées et tamisées à une taille de grains maximale de 5 mm sont revêtues d'une couche de 1,5 à 15 % en poids de noir de carbone et/ou de graphite au moyen d'un adhésif.

2. Poudre de coulée suivant la revendication 1, caractérisée en ce que sa masse volumique apparente, ajustée par écumage, est comprise entre 0,8 et 1,2 kg/litre.

3. Poudre de coulée suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que sa taille de grains est de 2 mm au maximum et n'est pas inférieure à 0,1 mm pour 98 % en poids de ses particules élémentaires.

4. Poudre de coulée suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ses particules élémentaires sont revêtues de 2 à 6 % en poids de noir de carbone et/ou de graphite.