



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 260 A1**

4(51) B 22 D 11/07
B 22 D 7/12
B 22 D 27/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 22 D / 286 155 8

(22) 14.01.86

(44) 03.06.87

(71) VEB Stahl- und Walzwerk Brandenburg, 1800 Brandenburg (H.), Straße der Aktivisten, DD

(72) Netter, Paul, Dipl.-Ing.; Hannig, Horst, Dipl.-Ing.; Noack, Bernd, Dipl.-Ing.; Leppa, H.-Ulrich, DD

(54) **Wärmedämmendes Abdeckgranulat**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein vorwiegend wärmedämmendes Granulat zur Abdeckung flüssiger Metallspiegel in metallurgischen Gefäßen, insbesondere zum Abdecken von Blockköpfen steigend vergossenen Metalls beim Kokillenguß, sowie Speisern beim Formguß. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, in dem Grenzbereich der Anwendung bekannter isolierend- und exothermer Abdeckmittel durch ein vorrangig wärmedämmendes staubarmes Abdeckgranulat den Erfordernissen der betrieblichen Praxis mit der erforderlichen Sicherheit gerecht zu werden. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß das Material in Kugelform vorliegt, und aus einem blähfähigen aber noch ungeblähten Kern mit 50–90 Gew.-% und einem wärmeerzeugenden Mantel von 10–50 Gew.-% besteht. Das Material ist besonders zum Abdecken der Blockköpfe von 4–10 t Blöcken geeignet.

Erfindungsanspruch:

1. Wärmedämmendes Abdeckgranulat zur staubarmen und gleichmäßig flächenbedeckenden Abdeckung flüssiger Metallflächen in metallurgischen Gefäßen, in Blockköpfen bei Kokillenguß und in Speisern bei Formguß, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Material in Kugelform mit einem Durchmesser von 0,5–25,0 mm, vorzugsweise 1,0–10,0 mm vorliegt und die Einzelkugel aus einem Kern, bestehend aus 65–98 Gew.-%, vorzugsweise 75–95 Gew.-% blähfähigem, aber noch ungeblähtem Material, wie z. B. blähfähiger Schiefer bzw. Ton, Perlit, Vermiculit, mit oder ohne einem den Blähvorgang fördernden Zusatz von 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–8 Gew.-%, wie z. B. Kohle, Altöl, Karbonate oder anderer gasabgebender Stoffe und aus einem Binder in der Größenordnung 0,2–15,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–12,0 Gew.-% bestehend aus Kaolin, Bentonit bzw. bekannten organischen oder anorganischen Bindern, sowie einem Mantel, bestehend aus einem Gemisch von 20–60 Gew.-%, vorzugsweise 30–50 Gew.-% bekannten oxidierbaren Metalls, von 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 20–40 Gew.-% bekannter Sauerstoffträger, 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–12 Gew.-% eines die Reaktion beschleunigenden Stoffes oder Stoffgemisches, z. B. Natrium- bzw. Kaliumnitrat bzw. -chlorat und Flußspat bzw. Kryolith und 0,5–15 Gew.-%, vorzugsweise 1–12% eines organischen Binders bzw. eines Gemisches aus organischem Binder mit plastischem Ton oder Kaolin, wobei die Anteile der die Reaktion beschleunigenden Stoffe zu Ton oder Kaolin im Binder ein Verhältnis von 1,2 bis 2,0 zu 1 haben und daß die Masse des Kernes 50–90 Gew.-%, vorzugsweise 65–85% und der Mantel 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 15–35% beträgt.
2. Wärmedämmendes Abdeckgranulat nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zusatz von den Blähvorgang im Kernmaterial durch Gasabgabe fördernden Stoffen, wie z. B. Kohle, Altöl, Karbonate usw., 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–8% beträgt.
3. Wärmedämmendes Abdeckgranulat nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Binder des Kernmaterials hochschmelzend ist und aus Kaolin oder Bentonit besteht.
4. Wärmedämmendes Abdeckgranulat nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß es einen wärmeabgebenden Mantel besitzt, der schnell eine pyroplastische Hülle um den Kern legt.
5. Wärmedämmendes Abdeckgranulat nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Binder im Mantel aus 4–6 Gew.-% Ton oder Kaolin besteht und daß das Verhältnis der Summe an Nitrat- bzw. Chlorat- und Fluoridverbindungen zu Ton oder Kaolin 1,2 bis 2,0 zu 1 ist.
6. Wärmedämmendes Abdeckgranulat nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Masse des Kernmaterials 50–90 Gew.-%, vorzugsweise 65–85% und die des Mantels 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 15–35% beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein vorwiegend wärmedämmendes Granulat zur Abdeckung flüssiger Metallspiegel in Pfannen und Behältern und insbesondere zum Abdecken von Blockköpfen steigend vergossenen Metalls beim Kokillenguß sowie Speisern beim Formguß.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist übliche Praxis, daß in Pfannen bzw. Behältern für den Transport oder das Vergießen bereitgestelltes flüssiges Metall durch Abdecken mit wärmeisolierenden, wärmedämmenden oder exothermen Massen vor größeren Wärmeverlusten geschützt werden. Nach Gießende werden die Speiser bei Formguß bzw. die Blockköpfe bei steigendem Kokillenguß in der Regel mit gut isolierenden oder wärmeabgebenden Massen, vorrangig Pulver, abgedeckt. Zur Absicherung einer gleichmäßigen Verteilung des Abdeckmittels über die zu bedeckende Fläche enthalten die meisten der beschriebenen Abdeckmittel 40% und darüber staubförmige Komponenten mit einer Körnung $\leq 0,1$ mm (DE 2057788, DE 2233887, DD 205628). Das führt dazu, daß, durch den thermischen Auftrieb verursacht, die Zugabe derartiger Massen stets mit einem erheblichen Staubaustrag verbunden ist. Die Verwendung größerer Körnungen, sofern sie nicht in kugelförmiger Form vorliegen, führt immer zu einer ungleichmäßigen Abdeckung, die, wenn überhaupt möglich, nur mit manuellem Aufwand beseitigt werden kann. Verschiedene Patente, wie DE 3413216, DE 2219492, DE 2057787 beinhalten den Einsatz bereits expandierter oder expandierbarer Stoffe wie Vermiculit, Perlit, Blähton bzw. säurebehandelten Graphit allein oder in Verbindung mit anderen Komponenten zum Abdecken flüssiger Metallflächen.

Das Blähen bzw. Expandieren von Material erfolgt in artspezifischen Temperaturbereichen. Beim Expandieren liegt eine Gittererweiterung der Schichtgitter (Laminarstruktur) meist durch Freisetzen von Gasen bzw. Hydratwasser vor. Beim Blähen ist neben der Gasabgabe das Vorhandensein einer bei entsprechender Temperatur gebildeten pyroplastischen Hülle erforderlich. Diese verhindert das Entweichen der Gase, wodurch das Aufblähen hervorgerufen wird. Aufgrund dieser Fakten ist die Volumenvergrößerung derartiger Stoffe abhängig von einer schnellen Bildung der pyroplastischen Hülle, d. h. wie rasch die hierfür erforderliche artspezifische Temperatur erreicht wird.

Überträgt man diese Lehre auf die Abdeckungsschicht über einer Metallfläche, wobei in dieser Schicht volumenverändernde Stoffe enthalten sind, so ergibt sich, daß oberhalb der flüssigen Metallfläche — wobei hier vorrangig Eisen oder Stahl verstanden werden — zuerst die dem Stoff eigene optimale Volumenvergrößerung eintritt. Sie führt gleichzeitig zu einer Dämpfung des Wärmedurchganges, wodurch die darüberliegende Schicht langsamer die „Blähtemperatur“ erreicht und geringer bläht. Dadurch aber ergibt sich, daß über die Schichtdicke die Volumenvergrößerung kontinuierlich abnimmt, denn durch den immer langsameren Temperaturanstieg entweichen die Gase vor der Bildung der pyroplastischen Hülle ohne für das Blähen wirksam zu werden. Das hat die Auswirkung, daß die Isolierfähigkeit des Materials nicht voll ausgenutzt wird und die Wärmeverluste über die Zeit größer werden, als sie den artspezifischen Merkmalen der Stoffe bei voller Volumenvergrößerung entsprechen würden.

Perlit, Vermiculit und Blähton haben gegenüber Stahl einen niedrigeren Schmelzpunkt, der durch weitere Verunreinigungen noch stärker herabgesetzt werden kann. Das führt dazu, daß in den Zonen, in denen die Blähtemperatur überschritten wird, das zunächst geblähte Material wieder in sich zusammenfällt und aufschmilzt. Dieser zuerst spontane und später allmähliche Schmelzvorgang führt ebenfalls über die Zeit zu einer Verringerung der Isolierwirkung. Diese Erscheinung wird in DE 2219492 nicht berücksichtigt. Die Verhinderung dieses Aufschmelzens ist in dem Wirtschaftspatent DD 223378 A 1 beschrieben. In DE 3413216 wird eine Abdeckmasse beschrieben, die aus einem Gemisch eines expandierbaren, mineralischen Stoffes und aus einem nichtexpandierbaren, mineralischen oder anorganischen Stoff besteht, wobei 15–40 Gew.-% des Gemisches expandierbares Material sind. Nach den vorangegangenen Darstellungen ist die als technischer Effekt dargestellte durchgehende optimale Expandierung sowohl als Folge des Mischungsverhältnisses, wie auch der Auswahl der Komponenten nach den Korngrenzen und der Verteilung der Fraktion innerhalb der Korngrenzen, in der Aussage anzuzweifeln. Als wirkungsvollstes wärmeisolierendes Material ist der säurebehandelte Graphit anzusehen, der bei niedrigen Temperaturen (503–673 K) bis zum 300fachen seines Ausgangsvolumens in Abhängigkeit von der Vorbehandlung zu expandieren vermag. Er ist jedoch nur im Gemisch anwendbar, da er ohne Beimengungen bereits durch die geringste Zugluft weggeweht werden würde. Nachteilig für seine Anwendung sind die auftretenden Aufkohlungen des behandelten Materials, die Belästigung der Umgebung durch die bei Anwendungstemperatur freigesetzten Säuredämpfe, sowie der Import dieses Materials bei einem hohen Importpreis. Ungeachtet dessen ist er in Gegenden des Vorkommens in breiter Anwendung und Gegenstand vieler Patente, z. B. DE 2057787; DE 2914719.

Zur Vermeidung des Staubes bei der Zugabe wird verschiedentlich auf das Granulieren, Tablettieren, Brikettieren vorgeschlagener Rezepturen verwiesen. Auch ist die Anwendung von Platten, z. B. zur Blockkopfabdeckung empfohlen worden (DE 2 103028; DE 2 135682). Es hat sich jedoch gezeigt, daß alle, ganz gleich nach welcher Art des Preßvorganges hergestellten Mittel, trotz Beimischung von Vermiculit oder Perlit so verfestigt sind, daß ein Auseinanderfallen trotz höherer Temperatur nicht gegeben ist. Dieses wird nur bei Zugabe von >8% säurebehandeltem Graphit erreicht. Demgegenüber haben sich Granulate unter Beachtung ihres Kornbandes als Mittel zur Staubverhinderung deutlich bewährt. Sie unterliegen aber auch uneingeschränkt den vorangestellten Betrachtungen zur Blähung über die Schichtdicke.

Für die Wirkung isolierender Abdeckmittel ist noch ein weiterer Gesichtspunkt von Bedeutung. Unmittelbar nach ihrer Aufgabe entziehen sie dem abzudeckenden Flüssigmetall fühlbare Wärme, sowohl zur eigenen Aufwärmung bis zum Einstellen des Wärmegleichgewichts in der Abdeckschicht, als auch zu der in dieser Zeit ablaufenden Blähung. Erst von da ab stellt sich ein von dem Wärmeleitvermögen des Abdeckmaterials abhängiger Wärmeverlust für das zu schützende Metall ein. Daraus ist abzuleiten, daß mit rein wärmeisolierendem Material sinnvoll nur dort gearbeitet werden kann, wo genügend Überhitzungs- bzw. Überschußwärme vorhanden ist, z. B. bei großen Pfannen, Behältern oder Blöcken bzw. bei höher gehaltenen Abstichtemperaturen. Es zeigt sich aber, daß insbesondere bei kleineren Einheiten, bei denen das Verhältnis Oberfläche zu Volumen ungünstiger liegt, die Wirkung geschichteter rein isolierender Abdeckungen nicht ausreicht. In diesen Fällen werden Abdeckmische eingesetzt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie oxidierbare Metalle und Sauerstoffträger zur Freisetzung von Wärmereaktionen enthalten, wobei diese Reaktionen im Ablauf durch die wärmeisolierenden Stoffe gesteuert werden. Allerdings haben derartige Gemische nach Ablauf der Wärmereaktionen keine optimalen Isolationseigenschaften. Da sie deutlich kostenaufwendiger als isolierende Gemische sind, werden sie nur eingesetzt, wenn keine anderen Lösungen vorliegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, in dem gegenwärtigen Grenzbereich zwischen der Anwendung bekannter isolierender und exothermer Abdeckmassen die dargestellten Nachteile weitgehend auszuschließen bzw. einzuschränken und eine kostengünstigere Lösung vorzulegen. Mit dem neuen wärmedämmenden Abdeckgranulat ist ein Material zu schaffen, das den praktischen Erfordernissen bei der Anwendung besser gerecht wird und durch staubarme Zugabe die Umweltbelastungen vermindert und damit die Arbeits- und Lebensbedingungen weiter verbessert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmedämmendes Abdeckgranulat mit einem über die Schichtdicke einheitlichen Wärmeisoliationsvermögen zu entwickeln, das eine Vermeidung des Wärmeentzuges unmittelbar nach der Zugabe bis zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts gewährleistet und eine gleichmäßige Flächenbedeckung (gute Rieselfähigkeit) besitzt.

Erfindungsgemäß wird die staubarme, gleichmäßige selbständig flächenbedeckende Abdeckung dadurch erreicht, daß das Material in Kugelform mit einem Durchmesser von 0,5–25 mm, vorzugsweise 1–10 mm vorliegt und die Einzelkugel aus einem Kern mit 65–98 Gew.-%, vorzugsweise 78–95 Gew.-% blähfähigem, aber noch ungeblähtem Material — wie z. B. blähfähiger Schiefer, Ton, Perlit, Vermiculit — mit oder ohne einem den Blähvorgang fördernden geringen Zusatz von 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–8 Gew.-%, — wie z. B. Kohle oder anderen gasabgebenden Stoffen — und mit einem Binder in der Größenordnung von 0,2–15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5–12 Gew.-%, bestehend aus plastischem Ton, Bentonit bzw. bekannten organischen oder anorganischen Bindern, sowie einer Hülle aus 20–60 Gew.-%, vorzugsweise 30–50 Gew.-% oxidierbarem Metall, 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 20–40 Gew.-% Sauerstoffträgern, 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–12 Gew.-% eines die Reaktion beschleunigenden Stoffes oder Stoffgemisches, wie Natrium- oder Kaliumnitrat oder -chlorate und Flußspat bzw. Kryolith und 0,5–15 Gew.-%, vorzugsweise 1–10 Gew.-% eines organischen Binders bzw. eines Gemisches aus organischen Bindern mit Kaolin oder Bentonit besteht, wobei das Verhältnis Kern/Hülle in breitem Umfang schwanken kann, indem der Kern 50–90%, vorzugsweise 65–85% und die Hülle 10–50%, vorzugsweise 15–35% bezogen auf die Masse betragen und damit dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden kann.

Durch die Kombination zweier bekannter Wirkprinzipien — die Wärmefreisetzung und die Blähung — die dieser Erfindung zugrundeliegen, hat sich überraschend ergeben, daß die dargestellten Nachteile, die beiden Prinzipien an sich anhaften dadurch überwunden werden, daß nach Aufgabe des erfindungsgemäß hergestellten Materials in der Hülle der erwartete exotherme Vorgang eintritt, wobei sich aber schon bei der Reaktion ein vom Kern unabhängiger pyroplastischer Mantel bildet, der den Kern völlig umschließt. Die im Mantel freigesetzte Wärme heizt den Kern in zeitlicher Folge auf Blähtemperatur auf. Die aus dem Kern von Bildung des eigenen pyroplastischen Mantels normalerweise entweichenden Gase werden an dem Entweichen gehindert und führen auf diese Weise zu einer zusätzlichen Blähung, d. h., es wird ein deutlich größerer Bläheffekt erreicht.

Bei der Aufgabe eines gemäß der erfinderischen Lösung hergestellten Materials tritt im Vergleich zu rein isolierendem Material der Wärmeentzug aus dem abzudeckenden Flüssigmaterial nur ganz kurz bis zur Zündung der Randzone der untersten Abdeckschicht ein. Von da ab erfolgt die Erwärmung und Blähung aus der in der Hülle enthaltenen Wärme, so daß der Wärmeverlust des flüssigen Metalls auf einen Bruchteil des sonst üblichen beschränkt bleibt. Die Anordnung der exothermen Schicht in der Kornhülle führt dazu, daß sich der Zündvorgang an den Berührungsstellen über die Schichtdicke selbst fortsetzt, so daß der Wärmeabfluß aus dem Flüssigmaterial entscheidend abgedämmt wird. Nach der abgelaufenen Reaktion über die Schichtdicke zeichnet sich eine gemäß der erfinderischen Lösung vorliegende Abdeckung dadurch aus, daß jede Kugel unabhängig von ihrer Lage in der Schicht in gleich starker Form gebläht ist.

Ein weiteres Kennzeichen der erfinderischen Lösung besteht darin, daß durch die frühzeitige Bildung der pyroplastischen Zone in der Hülle, dem Kern, der gemäß der Erfindung aus 65–98 Gew.-%, vorzugsweise 78–95 Gew.-% blähfähigen Materials, wie blähfähiger Schiefer, blähfähiger Ton, Perlit, Vermiculit besteht, über die übliche Praxis deutlich hinausgehende Gehalte gasabgebender Stoffe z. B. Kohle, Altöl, Karbonate usw. einzeln oder im Gemisch von 0–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–8 Gew.-% zur Erhöhung des Bläheffekts zugesetzt werden können.

Es ist auch ein Kennzeichen der erfinderischen Lösung, daß als Bindemittel, die organischer oder anorganischer Art in der Größenordnung 0,2–15 Gew.-%, vorzugsweise 5–12 Gew.-% sein können, vorzugsweise als schmelzpunkterhöhende Bindemittel, wie Kaolin oder Bentonit in der Größenordnung von 10–12 Gew.-%, zugegeben werden können, ohne wie sonst unvermeidlich, den Bläheffekt zu verringern.

Gemäß der erfinderischen Lösung besteht der den Kern umgebende Mantel aus einem wärmeabgebenden Gemisch der bekannten Zusammensetzung von 20–60 Gew.-%, vorzugsweise 30–50 Gew.-% oxidierbarer Metalle, wie Al, Si, FeSi, FeMg u. a. 10–50 Gew.-%, vorzugsweise 20–40 Gew.-% eines Sauerstoff abgebenden Stoffes, wie Eisenerz, Manganerz u. ä., 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–12 Gew.-% eines den Reaktionsbeginn beschleunigenden Stoffes bzw. Stoffgemisches, wie Natrium- bzw. Kaliumnitrat oder -chlorat, Flußspat bzw. Kryolit, sowie 0,5–15 Gew.-%, vorzugsweise 1–12 Gew.-% eines Gemisches von organischen Bindern mit plastischem Ton oder Kaolin bzw. eines organischen Binders, wobei für die Anteile der die Reaktion beschleunigenden Stoffe zu Ton oder Kaolin im Binder ein Verhältnis von 1,2 bis 2,0 zu 1 angesetzt werden sollte, um hierdurch die schnelle Bildung einer pyroplastischen Hülle zu erreichen.

Es hat sich gezeigt, daß beim Einsatz von nach den erfinderischen Merkmalen hergestelltem Material, die ausreagierte Abdeckung eine Dichte unmittelbar über dem Flüssigmetall von 0,25–0,40 g/cm³ bzw. 0,35–0,50 g/cm³ in der oberen Schicht ausweist, während die Dichte einer rein isolierenden Abdeckung sich von der unmittelbar der über dem Metallspiegel liegenden Zone über die Schichthöhe bis zur Außenzone von 0,40–0,50 g/cm³ zu Werten von 0,85–1,00 g/cm³ ändert und gemäß der erfinderischen Lösung aufgegebenes Abdeckmaterial in vergleichbaren Fällen eine bis zu 23% verringerte Verbrauchskennziffer aufweist.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Abdeckmittel für eine 10-t-Pfanne für legierten Stahlformguß

— Kern	
Schiefer (ungebläht)	85 Gew.-%
Brikettabrieb	5 Gew.-%
Bentonit	10 Gew.-%
— Mantel	
Aluminium ≤ 0,8 mm	35 Gew.-%
Sauerstoff abgebender Stoff (Erz)	45 Gew.-%
Kaliumnitrat	8 Gew.-%
Flußspat	2 Gew.-%
Dextrin	5 Gew.-%
Kaolin	5 Gew.-%
Verhältnis Kern/Mantel =	85/15 %
Korngröße: 2–8 mm in dichter Kugelpackung	

Beispiel 2

Abdeckmittel für 6-t-Block

— Kern	
Schiefer (ungebläht)	83 Gew.-%
Brikettabrieb	7 Gew.-%
Kaolin	10 Gew.-%
— Mantel	
Aluminium $\leq 0,8$ mm	45 Gew.-%
Sauerstoff abgebender Stoff (Erz)	35 Gew.-%
Kaliumchlorat	10,5 Gew.-%
Flußspat	1,5 Gew.-%
Dextrin	2 Gew.-%
Ton	6 Gew.-%
Verhältnis Kern/Mantel =	75/25 %
Korngröße 1–6 mm bei dichter Kugelpackung	
