

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 012 226**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
20.01.82

51

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

21

Anmeldenummer: **79104467.0**

22

Anmeldetag: **13.11.79**

54

Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl.

30

Priorität: **17.11.78 CH 11811/78**

73

Patentinhaber: **CONCAST AG, Tödistrasse 7,
CH-8027 Zürich (CH)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.80 Patentblatt 80/13

72

Erfinder: **Willim, Fritz, Riedstrasse 41,
CH-8903 Birmensdorf (CH)**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.01.82 Patentblatt 82/3

74

Vertreter: **Thalmann, Armin et al, CONCAST AG
Tödistrasse 7, CH-8027 Zürich (CH)**

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

56

Entgegenhaltungen:
**DE-A-1 483 619
DE-A-1 936 336
DE-A-2 056 405
DE-A-2 134 180
DE-A1-2 527 156
DE-A1-2 544 947
DE-B2-1 803 377
DE-B2-2 703 149
US-A-2 283 299
US-A-2 528 867
US-A-2 755 181
US-A-3 822 735**

EP 0 012 226 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).

Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl zum Stranggiessen, insbesondere zum Abgiessen in kleinen Formaten mit ungeregeltem Ausguss, wobei einem, mit Mangan, Silizium und gegebenenfalls Aluminium vordesoxydierten Stahl Elemente wie Calcium und Bor mittels eines Trägergases zugegeben werden.

Bekanntlich erhöht Bor die Härbarkeit des Stahles; es ist dafür etwa 10 bis 100 mal wirksamer als andere Elemente. Für manche Verwendungszwecke ist es von Vorteil, dass Borstähle in ungehärtetem Zustand besser verformbar sind als Stähle, bei denen gleiche Härte und Festigkeitseigenschaften durch andere Legierungselemente erreicht werden. Durch zu grosse Mengen von Bor wird der Stahl jedoch spröde, weshalb enge Grenzen, etwa 0,0008 bis 0,0030% eingehalten werden müssen. Für eine optimale Wirkung müssen aber innerhalb dieser Grenzen, je nach Analyse und insbesondere je nach Kohlenstoffgehalt noch engere Bereiche sicher und vorherbestimmbar eingehalten werden können. Damit die gewünschte Wirkung auch erzielt wird, ist wesentlich, dass dieses Bor metallisch im Stahl vorliegt und nicht als Oxyd oder Nitrid gebunden ist. Es ist daher notwendig, dass der überschüssige Sauerstoff und Stickstoff durch andere Elemente stabil abgebunden werden. Die im Stahl üblicherweise enthaltenen Mengen an Silizium und Mangan reichen dafür nicht aus.

Im Blockguss wird die benötigte Desoxydation des Stahles durch grosse Mengen an Aluminium erreicht, wobei sichergestellt werden muss, dass auch dann noch genügend Aluminium im Stahl verbleibt, wenn der Sauerstoffgehalt vor der Desoxydation besonders hoch war. Gleichzeitig wird dabei durch Zugabe von Titan, Zirkon oder dergleichen der im Stahl gelöste Stickstoff so stabil abgebunden, dass er nicht mehr mit zugeführtem Bor reagieren kann. Ausserdem werden für diese Stähle in Normen häufig Gehalte an metallischem Aluminium von 0,020 bis 0,040% vorgeschrieben, wodurch z.B. eine Unempfindlichkeit gegen unfreiwillige Überhitzung bei der Wärmebehandlung, insbesondere beim Härten, angestrebt wird.

Da beim Stranggiessen von Stählen mit einem Aluminiumgehalt von über 0,007% die Gefahr besteht, dass während des Giessvorganges Ausgüsse durch Anlagerungen von Aluminiumoxyden Zuschmieren, können solche Stähle nur mit Stopfenregulierten, überdimensionierten Ausgüssen vergossen werden. Zur Bündelung des bei der Drosselung durch den Zwischenbehälterstopfen zum Flattern neigenden Stragles müssen Tauchrohre verwendet werden; diese müssen ebenfalls überdimensioniert sein, um dadurch das Ansetzen von Tonerde zu kompensieren. Daher können solche Stähle beim Stranggiessen nur in grossen Formaten, z.B. zu Brammen oder Vorblöcken, gegossen werden.

Beim Stranggiessen von kleinen Formaten, wie z.B. von Knüppeln, treten jedoch Schwierigkeiten

wegen der Empfindlichkeit der Zufuhrregelung, der für diese Formate typischen, relativ hohen Giessgeschwindigkeiten und vor allem wegen der Grösse der in die Kokille einzuführenden Tauchrohre auf. Diese Schwierigkeiten können zu Störungen des Giessverlaufes führen. Daher werden kleine Formate üblicherweise mit sogenannten freilaufenden, unregelmässigen Ausgüssen gegossen, bei denen die Durchflussmenge und damit die Abzugsgeschwindigkeit durch den Innendurchmesser der Ausgüsse bestimmt wird. Dieser darf sich daher während des Gusses nicht ändern, insbesondere darf der Ausguss nicht zuschmieren. Mit dem herkömmlichen Verfahren muss deswegen der Aluminiumgehalt des Stahles je nach Analyse und Temperatur auf max. 0,004 bis 0,007% beschränkt werden. Mit diesen niedrigen Gehalten an Aluminium kann der niedrige Gehalt an löslichem Sauerstoff nicht erreicht werden, der nötig ist, wenn man Bor in der Pfanne zulegiert und dabei den erforderlichen engen Bereich an im Stahl gelösten, metallischen Bor gewährleisten muss.

Es ist aus der Praxis bekannt, beim Stranggiessen von borlegiertem Stahl zu Knüppeln, das Bor in Form von Draht in die Kokille, z.B. über den Giessstrahl des Zwischenbehälters, zuzuführen. Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Zugabe weitgehend und in einem nicht eindeutig vorherbestimmbaren Ausmass unwirksam wird, weil das Bor mit dem im Stahl noch gelösten Sauerstoff und Stickstoff reagiert, und somit für die Verbesserung der Härbarkeit unwirksam wird. Werden aber die Zugabemengen an Bor erhöht, um diesen zusätzlichen Abbrand zu kompensieren, besteht die Gefahr, dass unfreiwillig zu hohe Borgehalte erreicht werden. Bei der bekannten Zugabe von Bor in Drahtform besteht weiter die Schwierigkeit, dass, um genügend Bor in die Schmelze einzuführen, die Drahtstärke und/oder die Drahteinführgeschwindigkeit sehr hoch gehalten werden muss. Ersteres bringt jedoch eine schwierige Handhabung wegen erhöhter Steifigkeit des Drahtes mit sich, und die hohe Einführgeschwindigkeit führt zu schwer beherrschbaren Ungenauigkeiten im Borgehalt.

Es ist ebenfalls aus der Praxis bekannt, einen Stahl durch Einblasen von pulverförmigen Calcium im Form von CaSi oder CaC₂ oder Ähnlichem mittels eines inerten Trägergases (Stickstoff oder Argon) zu desoxydieren. Neue Erkenntnisse haben gezeigt, dass es möglich ist, einen derart vorbehandelten Stahl auch dann noch mit freilaufendem Ausguss zu giessen, wenn er gleichzeitig noch erhöhte Mengen an metallischem Aluminium, z.B. 0,040% enthält. Bei diesen bekannten und bis jetzt vorzugsweise für den Blockguss verwendeten Verfahren wird üblicherweise die grösste Menge des im Stahl gelösten Sauerstoffes zuerst durch Zugabe von Aluminium abgebunden, und erst danach der kleinere Teil durch Einblasen von Calcium. Einerseits ist Aluminium billiger als

Calcium, und andererseits wurde erkannt, dass Einschlüsse aus Calciumaluminat leichter aus dem Stahl entfernt werden als Aluminiumfreie Calciumoxideinschlüsse.

Es ist weiterhin ein Verfahren zum Stranggiessen bekannt, bei dem verschiedene Elemente zum Desoxydieren, Legieren, Kühlen etc. als Zusatzstoffe in Pulverform mittels eines Transportgases (Oxydations-, Reduktions- oder neutrales Gas) in eine Giesspfanne und/oder einem Zwischenbehälter zugeführt werden. Dadurch sollte ein gleichmässiges Verteilen des Zusatzstoffes in der Schmelze zwecks Erzielung eines homogenen Gussstückes möglich sein. Bei diesem bekannten Verfahren wird jedoch auf die Problematik des Behandeln von borhaltigen Stählen, die insbesondere zum Abgiessen in kleinen Formaten geeignet sein sollten, nicht eingegangen.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Behandlung von borhaltigen Stählen zum Stranggiessen zu schaffen, das es gestattet, das Bor ohne Beeinträchtigung der Giessbarkeit in genau dosierten Mengen in die Schmelze einzubringen und ein bestimmtes Ausbringen von Bor sicher zu gewährleisten. Insbesondere soll ermöglicht werden, den borhaltigen Stahl in kleinen Formaten auf einfache Art giessbar zu machen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist dadurch gekennzeichnet, dass in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Abgiessen in die Kokille durch ein inertes Trägergas und in Pulverform das Calcium oder eine Verbindung desselben, mindestens ein, bei Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element und Bor bzw. eine Borverbindung eingebracht und die Giessstrahlen aus der Pfanne in den Zwischenbehälter und vom Zwischenbehälter in die Kokille vor Kontakt mit der Luft geschützt werden.

Der Stahl wird in bekannter Weise mit Desoxydationsmitteln, wie Mangan, Silizium und Aluminium vordesoxydiert. Dabei wird ein Gehalt der Schmelze an metallischem Aluminium von ungefähr 0,010 bis 0,020% angestrebt. Hernach wird Calcium in Form von CaSi oder CaC_2 zur weiteren Desoxydation als Pulver in die Pfanne eingeblasen und dadurch der im Stahl gelöste Sauerstoff soweit abgesenkt, dass eine Oxydation des anschliessend zugegebenen Bors im wesentlichen verhindert wird. Durch das Calcium wird auch eine Reduktion des Schwefelgehaltes sowie eine günstige Beeinflussung der Sulfide hervorgerufen.

Hierauf wird in die Stahlschmelze in der Pfanne mindestens ein, bei der Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element ebenfalls mittels eines Trägergases, vorzugsweise Argon, eingeblasen. Dadurch wird die Bildung des unerwünschten Bornitrides verhindert, da der Stickstoff damit als Nitrid wirksam abgebunden ist. Nach erfolgter Abbindung des Sauerstoffes und des Stickstoffes wird ebenfalls mittels eines Trägergases Bor bzw. eine Borverbindung, wie beispielsweise Borax, Ferrobore, Nickelbor oder Ferrosiliziumbor in genau dosierten Mengen und ebenfalls in Pulverform zugeführt.

Durch das Einblasen des nitride bildenden Ele-

mentes und des Bors bzw. der Borverbindung in Pulverform in die, in der Pfanne befindlichen Stahlschmelze, wird eine gleichmässige Verteilung sichergestellt.

5 Zum gleichzeitigen Schutz des Bors während des Giessens vor einer Reaktion mit Sauerstoff und Stickstoff werden die Giessstrahlen aus der Pfanne zum Zwischenbehälter und vom Zwischenbehälter in die Stranggiesskokille vor einem Kontakt mit der Luft geschützt. Dieser Schutz vor direktem Kontakt mit der Luft kann beispielsweise durch bekannte keramische Schutzrohre oder Anwendung von Schutzgas in flüssigem oder gasförmigen Zustand geschehen. Damit wird ein Abbrand des metallisch gelösten Bors verhindert.

10 Der so in der beschriebenen Reihenfolge behandelte Stahl enthält nunmehr die in sehr engen Grenzen benötigten, geringen Mengen an wirksamen, d.h. metallischem oder säurelöslichem Bor. Ein vorbestimmbares Ausbringen an Bor innerhalb enger Grenzen ist dabei gegeben. Vor allem jedoch ist der so behandelte Stahl nun zum Stranggiessen kleiner Formate, wie z.B. Knüppel, geeignet, d.h. er kann über frei laufende, nicht stopfenregulierte und nicht überdimensionierte Ausgüsse, z.B. eines Zwischenbehälters, in die Stranggiesskokille eingebracht werden. Dies auch dann, wenn erhöhte Aluminiumgehalte, z.B. 0,020 bis 0,040% an metallischem Aluminium vorgeschrieben sind.

30 Als Nitrid bildendes Element wird vorteilhaft Zirkon und/oder Titan bzw. deren Legierungen in Pulverform eingebracht. Deren hohe Affinität sichert eine wirksame Abbindung des Stickstoffes als Nitrid. Calcium und Zirkon oder Titan können auch gleichzeitig zugegeben werden, beispielsweise als eine Calcium-Silizium-Zirkon-Legierung und/oder eine Calcium-Silizium-Titan-Legierung.

40 Es kann aber auch angebracht sein, in die Schmelze ein Gemisch oder eine Legierung aus dem, Nitride bildenden Element und Bor bzw. einer Borverbindung einzublasen.

45 Ein wirtschaftliches Einbringen und eine gute Verteilung wird vorteilhaft dadurch erreicht, dass die Zugabe des Calciums, des Nitride bildenden Elementes und des Bors bzw. der Borverbindung über eine, mit axialem Zuleitungsrohr versehene Lanze erfolgt. Vorteilhaft kann die Zugabe auch über einen, an der Pfanne angebrachten Schieber erfolgen, wodurch eine besonders wirksame Vermischung erzielt wird.

Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Behandlung von borhaltigem Stahl zum Stranggiessen, insbesondere zum Abgiessen in kleinen Formaten mit unregelmäßigem Ausguss, wobei einem, mit Mangan, Silizium und Aluminium vordesoxydierten Stahl Elemente wie Calcium und Bor mittels eines Trägergases zugegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Abgiessen in die Kokille durch ein inertes Trägergas und in Pulverform das Calcium oder eine Verbindung

derselben, mindestens ein, bei Stahlschmelztemperatur stabile Nitride bildendes Element und Bor bzw. eine Borverbindung eingebracht und die Gießstrahlen aus der Pfanne in den Zwischenbehälter und vom Zwischenbehälter in die Kokille vor Kontakt mit der Luft geschützt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitride bildendes Element Zirkon und/oder Titan bzw. eine Legierung derselben eingebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in die Stahlschmelze ein Gemisch oder eine Legierung aus dem, Nitride bildenden Element und Bor bzw. einer Borverbindung eingebracht wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das, Nitride bildende Element und Bor bzw. die Borverbindung über eine Lanze zugegeben werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe über einen Schieber erfolgt.

Claims

1. A method of treating boron-containing steel for continuous casting, particularly for the casting of small product sizes without control of discharge, elements such as calcium and boron being added by means of a carrier gas to a steel pre-oxidized with manganese, silicon and aluminium, characterized in that calcium or a compound thereof, at least one element forming a stable nitride at the melting temperature of the steel and boron or a boron compound are introduced, by an inert carrier gas and in powder form, into the molten steel in the ladle prior to pouring into the mould, and the streams poured from the ladle into the tundish and from the tundish into the mould are protected against contact with the air.

2. Method according to claim 1, characterized in that the nitride-forming element that is introduced is zirconium and/or titanium or an alloy of these.

3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that a mixture or alloy of the nitride-forming element and boron or a boron compound is introduced into the molten steel.

4. A method according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the nitride-forming element and boron or the boron compound are added by way of a lance.

5. A method according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the addition is made by way of a slide.

Revendications

1. Procédé pour le traitement d'acier contenant du bore en vue de la coulée continue, en particulier de la coulée sans régulation de barres de petits formats, selon lequel on ajoute des éléments tels que le calcium et le bore — au moyen d'un gaz porteur — à un acier prédésoxydé au manganèse, au silicium et éventuellement à l'aluminium, caractérisé en ce que l'on introduit le calcium ou un de ses composé, au moins un élément formant des nitrures stables à la température de l'acier fondu, du bore ou un composé de bore, par un gaz porteur neutre et à l'état de poudre, dans l'acier fondu dans la poche, avant la coulée dans la lingotière, et l'on protège du contact avec l'air des jets de coulée de la poche dans le panier de coulée et du panier dans la lingotière.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit du zirconium et/ou du titane, ou un de leurs alliages, comme élément formant des nitrures.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on introduit un mélange ou un alliage de l'élément formant des nitrures, au bore ou d'un composé de bore dans l'acier fondu.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on ajoute l'élément formant des nitrures, le bore ou le composé de bore par une lance.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue l'addition par un tiroir.

50

55

60

65

4