



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **233 809 A5**4(51) **C 01 F 7/16**
C 22 B 9/10**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 F / 264 525 3

(22) 26.06.84

(44) 12.03.86

(71) siehe (73)

(72) Pál, Gábor; Nagy, Gábor; Szönyi, Gábor; Jung, János; Kiss, Lajos; Balázs, Zoltán; Szönyi, Zoltán, Dr.; Széles, Ottó, HU

(73) VASIPARI KUTATÓ ÉS FEJLESZTŐ VÁLLALAT, 1116 Budapest, Fehérvári ut 130; LENIN KOHÁSZATI MŰVEK, 3540 Miskolc, Diósgyőrvasgyár, Herczeg Ferenc ut 2, HU

(54) **Pulverförmiger Kalziumaluminat-Wirkstoff und Verfahren zur Herstellung desselben**

(57) Die Erfindung betrifft einen pulverförmigen Kalziumaluminat-Wirkstoff, insbesondere zur Feinung von Stahlschmelzen sowie ein Verfahren zur Herstellung des Wirkstoffes, weiterhin ein Stahlschmelzen-Feinungsverfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes. Gemäß der Erfindung ist im Inneren der Kalziumaluminat-Körnchen ein metallischer Aluminiumkern enthalten. Die Herstellung des Wirkstoffes erfolgt, indem ein eine sirupartige Dichte aufweisender gelöschter Kalk hergestellt und diesem unter ständigem Mischen Aluminiumpulver zugegeben wird, wobei auf 40–50 Gew. Teile Kalkhydrat 60–55 Gew.-% Aluminium entfallen, woraufhin das Gemisch bei einer Temperatur von 600 °C entwässert wird. Wenn der Wirkstoff zur Feinung von Stahlschmelzen angewendet werden soll, wird er in einer Menge von 0,5–3 kg/to Stahl der Schmelze zugeführt.

Patentansprüche:

1. Pulverförmiger Kalziumaluminat-Wirkstoff, insbesondere zur Raffination (Feinung) von Stahlschmelzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Inneren der Kalziumaluminat-Körnchen ein metallischer Aluminiumkern enthalten ist.
2. Verfahren zur Herstellung des Wirkstoffes nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man einen eine sirupartige Dichte aufweisenden gelöschten Kalk herstellt und diesem unter ständigem Mischen Aluminiumpulver zugibt, indem man auf 40-50 Gew. Teile Kalkhydrat 60-55 % Gew. Teile Aluminiumpulver einmischt, woraufhin man das Gemisch bei einer Temperatur von 600°C entwässert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß Aluminiumpulver mit einer Korngröße von 0,1-1,0 mm verwendet und ein Wirkstoff mit einer die vorgenannte Korngröße um 15-28% überschreitenden Korngröße hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Entwässerung bei einer Temperatur von 350-600°C vorgenommen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen pulverförmigen Kalziumaluminat-Wirkstoff, insbesondere zum Feinen (Raffinieren) von Stahlschmelzen und ein Verfahren zur Herstellung des Wirkstoffes.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind Verfahren zum Feinen (Raffination) von Stahlschmelzen unter Verwendung von metallisches Kalzium enthaltenden Wirkstoffen. Weitverbreitet ist auch die Anwendung dieser Wirkstoffe in Pulverform, wobei diese in Trärgas, mittels einer Pulvereinblaseeinrichtung in die Schmelze eingeführt werden. Der mit metallisches Kalzium enthaltenden Wirkstoffen behandelte Stahl verfügt über günstige mechanische Eigenschaften, und zwar infolge des Desoxydations- und Entschwefelungsgrades der Stähle und der günstigen Morphologie der verbleibenden nichtmetallischen Einschlüsse. Das Kalzium wird in elementarer bzw. legierter Form auch zur Verbesserung der Gießbarkeit von Stranggußstählen zugeführt.

Neben all diesen Vorteilen hat die Verwendung der metallisches Kalzium enthaltenden Wirkstoffe, wie z. B. des Kalzium-Siliziums, Kalziumkarbids usw. den Nachteil, daß ihre Herstellung kostenaufwendig und umständlich ist, was aus den Energiekosten bzw. erforderlichen Einrichtungsaufwand für den Reduktionsvorgang und insbesondere für die Mahl- und Klassierungsvorgänge resultiert. Ebenfalls bekannt ist die Stahlschmelzenraffination mit synthetischen Kalk-Tonerde-Schlacken. Für die Zusammensetzung der synthetischen Kalk-Tonerde-Schlacken sind Gehalte von 52-53% CaO, 44-45% Al₂O₃ und unter 1% FeO charakteristisch. Verwirklicht wird das Verfahren durch Auslassen des Stahles auf die synthetische Schlacke, nachdem zuvor diese in einem für diesen Zweck dienenden Ofen erschmolzen wurde.

Der Nachteil der Anwendung dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit der temperierten Erschmelzung der in Gew. % von 4-6 zugeführten synthetischen Schlacke sowie der Umstand, daß die günstigen Wirkungen des Verfahrens (Desoxydation, Entschwefelung und Beseitigung der Entschlüsse) nicht zur Geltung kommen, wenn der Zustand der in der Stahlgießpfanne befindlichen synthetischen Schlacke zur Zeit des Auslassens des Stahles nicht den Anforderungen entspricht.

Bekannt ist außerdem ein Stahlfeinungsverfahren, bei dem pulverförmiger gebrannter Kalk und Aluminiumpulver zusammen mit Kalziumfluorid in entsprechenden Gewichtsverhältnissen in die Schmelze geblasen werden. Die Anwendung des Verfahrens liefert gute Ergebnisse hinsichtlich der Verminderung des Sauerstoff- und Schwefelgehaltes des Stahles sowie hinsichtlich der Morphologie der verbleibenden nicht metallischen Einschlüsse.

Die Nachteile dieses Verfahrens sind einerseits die erheblichen Materialkosten für die erforderliche Flußmittelmenge und andererseits die Verlängerung der Behandlungsdauer.

Die drei erwähnten Stahlfeinungsverfahren liefern demgemäß in ihrer metallurgischen Wirkung vergleichbare Ergebnisse. Die Verteilung der bei den Verfahren erforderlichen Wirkstoffmengen kann durch folgendes Beispiel veranschaulicht werden: Eine Entschwefelung eines einen Kohlenstoffgehalt von 0,15% aufweisenden Stahles von einem Schwefelgehalt von 0,035 bis 0,040% auf einen Schwefelgehalt von ca. 0,010% kann durch Einblasen von ca. 2 kg/to 30%igen Ca-Gehaltes aufweisenden pulverförmigen Kalzium-Siliziums in die Pfanne (bei 0,05%iger Al-Zugabe), oder durch Auslassen des Stahles auf eine flüssige synthetische Kalk-Tonerde-Schlackemenge von 50 kg/to Stahl bzw. durch Einblasen von CaO + Al + CaF₂-Pulver der Reihe nach in Mengen von 2; 0,5; 3 kg/to Stahl erreicht werden.

Ziel der Erfindung

Ziel vorliegender Erfindung ist daher die Entwicklung eines Wirkstoffes mit zur wirtschaftlichen Feinung (Raffination) von Stahlschmelzen, der gleichzeitig auch die spezifischen Betriebskosten sowie den Investitionsaufwand im Vergleich zu den herkömmlichen Lösungen vermindert, wobei die metallurgische Wirkung zumindest gleichwertig mit der herkömmlichen Lösungen sein soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen pulverförmigen Kalzium-Aluminat-Wirkstoff gelöst, bei dem im Inneren der Kalzium-Aluminat-Körnchen ein metallischer Aluminiumkern enthalten ist.

Der vorgenannte Wirkstoff wird erzeugt, indem ein eine sirupartige Dichte aufweisender gelöschter Kalk hergestellt und diesem unter ständigem Rühren Aluminiumpulver derart zugeführt wird, daß auf 40-45 Gew.-% Kalkhydrat 60-65 Gew.-% Aluminium entfallen, woraufhin das Gemisch bei einer Temperatur von maximal 600°C entwässert wird. Die Korngröße des zur Herstellung des Wirkstoffes verwendeten Aluminiumpulvers liegt zweckmäßig zwischen 0,1 und 1 mm. Erfahrungsgemäß fällt die durchschnittliche Korngröße des hergestellten Wirkstoffes zwischen die 1,15fache und 1,28fache Größe der durchschnittlichen Korngröße des verwendeten Aluminiumpulvers.

Die Entwässerung wird vorteilhafterweise in einem Temperaturbereich zwischen 350 und 600°C innerhalb eines Zeitraumes von 1 bis 3 Stunden vorgenommen.

Der Wirkstoff wird erfindungsgemäß in einer Menge von 0,5-3 kg/to Stahl allein oder zusammen mit anderen Wirkstoffen der Schmelze zugeführt. Zumindest ein Teil des Wirkstoffes wird zweckmäßig durch Pulvereinblasen mit Hilfe eines Trägergases der Schmelze zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß im Verlaufe der sowohl mittels metallisches Kalzium enthaltender Wirkstoffe als auch mittels synthetischer Kalk-Tonerde-Schlacke sowie mittels Kalk-Aluminium-Gemische vorgenommenen Raffination die Entschwefelung und die Beseitigung der Einschlüsse insbesondere durch die Kalzium-Aluminate erfolgt. Bei der Behandlung mit synthetischer Schlacke werden die Kalziumaluminate fertig dem Stahl zugeführt, bei den beiden anderen Verfahren entstehen sie hingegen durch die Reaktionen der Fällungsreduktion (Desoxydation) und bewirken dann die Fusions-Desoxydationsprozesse. Diese Erkenntnis läßt sich bereits der Fachliteratur entnehmen, obwohl sie noch nicht allgemein akzeptiert wurde. Eine größere Übereinstimmung liegt darin, daß sich die Bedingungen für die Bindung des in der Stahlschmelze gelösten Schwefels durch die mit der Schmelze in Berührung befindlichen nichtmetallischen Phasen verbessern, wenn die Aktivität des Sauerstoffs in der Schmelze zurückgeht. Bei all diesem ist zu berücksichtigen, daß die Desoxydations-, Entschwefelungs- und Einschluß-Assimilationsvorgänge innerhalb einer endlichen Zeit ablaufen.

Wie nun festgestellt wurde, schmilzt der freie Aluminium enthaltende pulverförmige Kalziumaluminat-Wirkstoff bei den Abstich- und Gießtemperaturen der Stähle sehr schnell und stellt deshalb ein kurzzeitiges wirkendes Desoxydations- und Entschwefelungsmittel dar. Die ursprüngliche Kalziumaluminat-Hülle bietet zugleich die Gewähr dafür, daß keine im Stahl schwebenden reinen Al_2O_3 -Einschlüsse entstehen. Infolge des ursprünglichen freien Aluminiumgehaltes des Wirkstoffes hingegen vermindert das sich aus den Pulverkörnchen des Wirkstoffes entwickelnde Gebilde über die unmittelbare Sauerstoffbindung einerseits die Aktivität der verschiedenen Oxyde, so die MnO -, SiO_2 -Aktivität in der Stahlschmelze, wenn dieses Gebilde in der Stahlschmelze schwebt, und die FeO - MnO - und SiO_2 -Aktivitäten in der Schlacke im Falle in die Deckschlacke eingedrungener Gebilde. Andererseits assimilieren die im Verlaufe der Anwendung des Verfahrens entstehenden Kalziumaluminate — da sie im CaO nicht gesättigt sind — außerordentlich wirksam und in der Begleitung von exothermen Reaktionen die verschiedenen Oxyde, insbesondere das SiO_2 . Schmelzpunkt und so auch Viskosität der aus dem Wirkstoff auf diesem Wege entstehenden komplexen Oxyde vermindern sich allmählich im Verlaufe des Anstieges des Gewichtsverhältnisses der in sie eingehenden Oxyde bis zu weiten Grenzen. Gleichzeitig steigt auch das Schwefellösevermögen der auf diesem Wege zustandekommenden komplexen Oxyde im allgemeinen, insbesondere im Falle der Eingliederung von SiO_2 , bis zum 25%igen Gewichtsverhältnis des letzteren fortschreitend.

Das erfindungsgemäße Verfahren war mit Erfolg bei Herstellungsversuchen verschiedener Stahlqualitäten zu verwenden, wobei der Wirkstoff in Mengen von 0,5-3 kg/to durch Einblasen von Pulver bzw. auf einem anderen Wege der Stahlschmelze zugeführt wurde. Die so behandelten Stähle zeigten niedrige Sauerstoff- und Schwefelgehalte, weiterhin fehlten praktisch im fertigen Stahl die Silikat-, und Korundeinschlüsse über 10 Mikron, wobei letztere Tatsache auch hinsichtlich der Stranggießbarkeit der Stähle von Vorteil ist.

Bei der durch Pulvereinblasen erfolgenden Verwendung des Wirkstoffes steigt der Grad der Entschwefelung des Stahles weiter an, wenn gemahlenes Wasserglas (Na_2SiO_3) dem Wirkstoff bis zu 5-20% Gew.-Teilen zugemischt wird. Weiterhin ist bei einer durch Pulvereinblasen durchgeführten Entschwefelung ein Vorteil erzielbar, wenn der Wirkstoff mit gemahlenem Ferrosilizium vermischt wird. Statt dessen kann auch eine gleichzeitige bzw. vorhergehende Zugabe von stückigem Ferrosilizium erfolgen. Besonders vorteilhaft ist die Behandlung mit dem Wirkstoff bei Stahlsorten mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bei denen der Endsiliziumgehalt bzw. Endaluminiumgehalt nach oben begrenzt ist.

Bei mit vorgeschriebenem Mindestaluminiumgehalt (z. B. über 0,02%) zu fertigenden Stählen ist es zweckmäßig, wenn zusätzlich zu der erforderlichen Aluminiummenge und dem das freie Aluminium enthaltenden pulverförmigen Kalziumaluminat-Wirkstoff noch Kalkpulver in einem 60-75%igen Gewichtsverhältnis zugegeben wird.

Der Wirkstoff kann beim Strangguß verwendet werden. Als Deckenkomponente kann er in die Stichpfanne, weiterhin anstelle der Kalziumsilizium-Komponente in dem im Kristallisator verwendeten Flußmittel z. B. mit gemahlenem Wasserglas und den üblichen Oxydationsmitteln (Salpeter, Zunder) vermischt zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist neben den aufgezählten Vorteilen, d. h. den günstigen metallurgischen Einflüssen, auch noch den Vorteil auf, daß es hinsichtlich der spezifischen Betriebskosten preisgünstiger als die bekannten Verfahren ist, und daß seine Anwendung keine Investitionen an komplizierten Mahl- und Klassiereinrichtungen erfordert, weil das Vermahlen bzw. Pulverisieren von Aluminium ein völlig ungefährlicher Arbeitsgang ist, wohingegen das Vermahlen von Kalziumsilizium mit einer Explosionsgefahr verbunden ist. Ferner ist kein Einsatz von Schmelzöfen, wie bei der Behandlung mit synthetischer Kalk-Tonerde-Schlacke erforderlich. Schließlich reicht eine Pulvereinblaseeinrichtung durchschnittlicher Leistung völlig aus, während dies bei der Kalk-Aluminium-Flußspat-Einblasung nicht der Fall ist.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind aus den Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wurde ein Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt mit einem Chromgehalt von 1% (Qualität BC3) hergestellt. Aus diesem legierten Chromstahl wurden Rundstäbe mit Durchmessern von 34-42 mm gewalzt. Bei der im Lichtbogen-Elektroofen angewandten herkömmlichen Technologie wurde zur Sicherung der vorgeschriebenen mechanischen Eigenschaften eine Aluminium-Enddesoxydation bei verbleibendem Gesamtaluminiumgehalt von 0,04-0,05% angewandt, woraufhin der fertige Stahl zu Stäben gegossen wurde. Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erreichende Ziel ist eine Enddesoxydation, die die Gießfähigkeit des Stahles auf einer Stranggießmaschine gewährleistet, was die Erfüllung eines Restaluminiumgehaltes von max. 0,02% erfordert.

Der erfindungsgemäße Kalziumaluminat-Wirkstoff wurde hergestellt, indem ein Drittel Gewichtsteile gebrannter Kalk gelöscht und in den eine sirupartige Dichte aufweisenden gelöschten Kalk 2/3 Gew.-Teile Aluminiumgrieß mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1 mm eingemischt wurden.

Der infolge der während und nach dem Mischen ablaufenden chemischen Reaktionen in lufttrockenem Zustand hergestellte Wirkstoff wurde dann auf einem Metalltablett in den neben dem Schmelzofen in Betrieb befindlichen Vorwärmofen gestellt und hier zwei Stunden lang auf einer Temperatur von 500-600°C gehalten. Dann wurde das Metalltablett aus dem Vorwärmofen herausgenommen, der Wirkstoff 10 Minuten lang abgekühlt, woraufhin dann die erforderliche Wirkstoffmenge abgewogen und in einen Papiersack abgefüllt wurde. Der abgewogene Wirkstoff wurde dann in einem Zugabeverhältnis von 0,6 kg/to zusammen mit dem Papiersack vor dem Abstich in die Gießpfanne geworfen. Nach dem Abstich wurde der Stahl auf der Stranggießmaschine mit guter Oberflächenbeschaffenheit abgegossen.

Der verbleibende Restaluminiumgehalt des Stahles betrug 0,014% und während des Abstiches verminderte sich der Schwefelgehalt des Stahles von 0,025% auf 0,018%. Der gegossene und gewalzte Stahl erwies sich bezüglich von Einschlüssen sauberer als die nach der herkömmlichen Technologie gefertigten Stähle.

Beispiel 2

Der herzustellende Stahl war ein unlegierter vergütbarer Stahl (Qualität C45). Nach der herkömmlichen Technologie wird dieser Stahl in einem basischen Lichtbogen-Elektroofen hergestellt, indem er während des Abgarens für eine entsprechende Zeitdauer unter der Reduktionsschlacke gehalten und dann vor dem Abstich im Ofen bzw. während des Auslassens in der Pfanne mit Aluminiumstücken zwecks Enddesoxydation versetzt wurde. Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erreichende Ziel war eine Verkürzung der Abgarzeit sowie eine Verminderung der Oxyd- und Sulfideinschlüsse des Stahles. Wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde durch das Vermischen von gelöschtem Kalk und Aluminiumpulver mit einer Korngröße von 0,3 mm ein Wirkstoff hergestellt. Im Gemisch waren 45% Gew.-Teile Kalkhydrat und 55% Gew.-Teile Aluminium enthalten. Die durchschnittliche Korngröße des hergestellten Gemisches betrug 0,35 mm. Die Entwässerung erfolgte eine Stunde lang bei einer Temperatur von 500-550°C. Der getrocknete Wirkstoff wurde durch ein Sieb mit Maschenweite von 4 mm gesiebt und in Säcke abgefüllt.

Vom Wirkstoff wurde eine für eine Dosierung von 1 kg/t entsprechende Menge in einem Papiersack zusammen mit stückigem Ferrosilizium mit einem Siliziumgehalt von 75% in einer Menge von 1,5 kg/t vor dem Abstich in die Pfanne gelegt.

Während des Abstiches wurde mit Hilfe von Argon als Trägergas eine Wirkstoffmenge von 0,75 kg/t in die Schmelze eingeblasen.

Bei dieser komplexen Behandlung verminderte sich der Sauerstoffgehalt des Stahles, von 0,0117% auf 0,0054% und sein Schwefelgehalt von 0,022 auf 0,012%. Hinsichtlich von Einschlüssen erwies sich der Stahl günstiger als eine ähnliche Endzusammensetzung aufweisende, aber in herkömmlicher Technologie hergestellten Stahlcharge.

Beispiel 3

Schweißelektroden wurden aus einem niedrigen Kohlenstoffgehalt aufweisenden unlegierten Stahl (Qualität ESAB Z) hergestellt. In der die Zusammensetzung des Stahles festlegenden Vorschrift sind unter anderem Al-, Ti- und Si-Gehalte von max. 0,02% genannt, wobei die Einhaltung des vorgeschriebenen max. 150 ppm O₂-Gehaltes bei dem vorgeschriebenen C-Gehalt von 0,06-0,10% bei Anwendung der herkömmlichen Technologie durch ein Vakuum gesichert werden kann. Die Erfindung ermöglicht nun die Herstellung der Elektroden in einem Martinofen, bei dem keine Vakuumanlage zur Verfügung steht. Durch das Vermischen von 40 Gew.-Teilen Kalkhydrat und 60 Gew. Teilen Aluminiumpulver mit einer Korngröße von 0,7 mm wurde ein Wirkstoff mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,8 mm hergestellt. Der Wirkstoff wurde dann in einem Ofen bei einer Temperatur von 550-600°C ungefähr 3 Stunden lang getrocknet und dann während des Abstiches durch eine Schurre (zusammen mit einem zur Sicherung eines Mn-Gehaltes von 0,40-0,60% erforderlichen Manganträger) portionsweise der Stahlschmelze zugeführt.

Der so hergestellte Stahl entsprach allen Vorschriften der Zusammensetzung.

Aus den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich, daß mit Hilfe des erfindungsgemäß hergestellten neuen Wirkstoffes eine außerordentlich effektivere Raffination in sehr einfacher Weise erzielt werden kann. Dadurch verringert die Verwendung dieses Wirkstoffes die Herstellungskosten der Stähle und vereinfacht die dazu erforderliche Technologie.