(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 166 908**
A1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85105505.3

(22) Anmeldetag: 07.05.85

(51) Int. Cl.⁴: **C 22 C 33/04**
C 21 C 7/00, B 22 D 11/00

(30) Priorität: 08.05.84 DE 3416952

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.86 Patentblatt 86/2

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT SE

(71) Anmelder: **Elektroschmelzwerk Kempten GmbH**
Herzog-Wilhelm-Strasse 16
D-8000 München 2(DE)

(72) Erfinder: **Benecke, Theodor, Dr.**
Elektrastrasse 48a
D-8000 München(DE)

(72) Erfinder: **Schwetz, Karl, Dr. Dipl.-Chem.**
Bergstrasse 4
D-8961 Sulzberg(DE)

(72) Erfinder: **Prietzel, Siegfried, Dr.**
Robert-Koch-Weg 16
D-8960 Kempten(DE)

(72) Erfinder: **Pfannenschmidt, Carl W., Dr.**
Freudenberg 6
D-8960 Kempten(DE)

(72) Erfinder: **Schmitt-Thomas, Karl-Heinz, Prof. Dr.**
Sophie-Stehle-Strasse 12
D-8000 München 19(DE)

(72) Erfinder: **Meisel, Heinrich, Dr.**
Am Stutenanger 6
D-8042 Oberschleissheim(DE)

(72) Erfinder: **Barth, Albert, Dl**
Boschetsriederstrasse 122
D-8000 München 70(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von mit Bor legierten Stählen.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Bor legierten Stählen, bei dem für das Einbringen von Bor unter desoxidierenden Bedingungen in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Vergießen Calciumhexaborid als Borlegierungsträger verwendet wird. Das CaB_6 kann in Pulverform mit Teilchengrößen von 0,01 bis 1,00 mm mit Hilfe eines Hohldrahtes oder eines inerten Trägergases gegebenenfalls zusammen mit Desoxidationsmitteln, wie Al, Ca oder CaSi, eingeführt werden.

EP 0 166 908 A1

ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN
G M B H

München, den 09.03.1984
Dr.Wg/Schn

Es 8206
=======

Verfahren zur Herstellung von mit Bor legierten Stählen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Bor legierten Stählen.

Es ist bekannt, daß durch Zulegierung von Bor in geringen Mengen, d.h. im Bereich von etwa 0,0005 - 0,05 Gew.-%, die Härtbarkeit von Stahl in Abhängigkeit von dessen Kohlenstoffgehalt verbessert werden kann. Stähle mit größeren Borzusätzen, d.h. mehr als 0,1 Gew.-%, haben bisher für den Atomreaktorbau technische Bedeutung erlangt. Bor wird dem Stahl entweder in Form von Ferrobor zugesetzt, das nach DIN-Norm Borgehalte im Bereich von 10 - 20 Gew.-% aufweist oder in Form besonderer Vorlegierungen mit 0,2 - 2 Gew.-% Bor (vgl. "Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie", 4.Aufl., Bd. 22 (1982), S. 56 - 57).

Für die Steigerung der Härtbarkeit muß das Bor im Stahl in gelöster (metallischer) Form vorliegen, was im allgemeinen durch Desoxidation und Denitrierung der Schmelze vor der Borzugabe erreicht werden kann.

Es ist ferner bekannt, daß mit sehr geringen Borgehalten von 0,0001 - 0,03 Gew.-% in Stählen neben der bekannten Erhöhung der Härtbarkeit auch eine Steigerung der Zähigkeit erzielt werden kann, wenn die Schmelze vor der Borzugabe desoxidiert, nicht aber denitriert wird (vgl. DE-A-1608632).

Unabhängig davon, ob diese Zähigkeitssteigerung des Stahles gewünscht wird oder nicht, ist beim Zulegieren von Bor in der Pfanne eine besonders sorgfältige Desoxidation erforderlich, wenn dabei der erforderliche enge Bereich von im Stahl gelöstem, metallischem Bor gewährleistet sein soll. Das kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß der Stahl in bekannter Weise mit Desoxidationsmitteln, wie Mangan, Silicium und Aluminium, vordesoxidiert und anschliessend Calcium, etwa in Form von CaSi oder CaC_2, zur weiteren Desoxidation als Pulver in die Pfanne mit Hilfe eines inerten Trägergases, wie Argon oder Stickstoff, eingeblasen und dadurch der im Stahl gelöste Sauerstoff so weit erniedrigt wird, daß eine Oxidation des anschließend zugegebenen Bors im wesentlichen verhindert wird. Anschließend können Nitride bildende Elemente, wie Titan oder Zirkon oder Legierungen hiervon mittels eines Trägergases in die Pfanne eingeblasen werden, wobei Calcium und Titan oder Zirkon auch gleichzeitig zugegeben werden können, z.B. in Form einer Legierung. In diesem Fall wird somit die Enddesoxidation und die Denitrierung in einer Stufe durchgeführt. Nach erfolgter Abbindung des Sauerstoffs und gegebenenfalls des Stickstoffs wird dann ebenfalls mittels eines Trägergases Bor, bzw. eine Borverbindung, wie Borax, Ferrobor, NiB oder FeSiB, in genau dosierten Mengen und ebenfalls in Pulverform zugeführt. Es ist auch möglich, ein Gemisch oder eine Legierung aus dem Nitride bildenden Element und Bor bzw. einer Borverbindung einzublasen. Das Einbringen der genannten Bestandteile wird dabei vorteilhaft mittels einer Tauchlanze vorgenommen oder über einen an der Pfanne angebrachten Schieber, während sich die bekannte Zugabe von Bor in Drahtform weniger bewährt hat (vgl. EP-B-12226).

Obwohl mit Hilfe dieser Verfahren, wie Vordesoxidation der Stahlschmelze und Nachdesoxidation mittels Calcium in Form von Calciumlegierungen oder Calciumverbindungen, sowie den ver-

besserten Methoden des Einbringens der erforderlichen Bestandteile, wie Einblasen mit Hilfe eines inerten Trägergases, gute Ergebnisse bei der Herstellung von mit Bor legierten Stählen erzielt werden konnten, waren dennoch Schwankungen in der Borausbeute nicht zu vermeiden, d.h. die im fertigen Stahl gelösten geringen Bormengen konnten nicht mit hinreichender Sicherheit in den geforderten engen Toleranzen eingestellt werden.

Das ist darauf zurückzuführen, daß auch durch Einsatz der schärfsten Desoxidationsmittel in der Praxis keine vollkommene Sauerstofffreiheit in der Schmelze erreicht werden kann, so daß beim Einbringen ein Teil des Bors mit lokal angereichertem Restsauerstoff reagieren kann und somit nicht mehr für die Lösung im Stahl zur Verfügung steht. Darüberhinaus ist mit den bisher verwendeten Borlegierungsträgern, die entweder in Form von Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, wie Borax oder Boraten, nicht mit ausreichender Reinheit verfügbar sind oder in Form von Legierungen mit herstellungsbedingten unterschiedlichen Borgehalten eine genaue Dosierung nur schwierig zu erreichen.

Es stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von mit Bor legierten Stählen zur Verfügung zu stellen, bei dem die Treffsicherheit der Einführung von Bor unter desoxidierenden Bedingungen in Stahlschmelzen in der Pfanne vor dem Vergießen nicht durch eine besondere Maßnahme des Einbringens selbst, sondern durch die Verwendung eines speziellen Borlegierungsträgers verbessert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Borlegierungsträger Calciumhexaborid verwendet wird.

Calciumhexaborid ist eine handelsübliche Verbindung von definierter Zusammensetzung, die

in ausreichender Reinheit zur Verfügung steht. In der Technik finden Calciumboride seit langem als Reduktionsmittel Verwendung, beispielsweise für die Desoxidation von Kupferschmelzen. Es ist ferner bekannt, daß bei der Herstellung von Eisen und Stahl unter vorwiegend sauren Bedingungen für das Einbringen von basischen Oxiden seltener Erden ein Reduktionsmittel für diese Oxide mitverwendet werden kann. Als Beispiel für derartige Reduktionsmittel wird u.a. neben Calciumsilicid auch Calciumborid genannt (vgl. US-A-2799575). Nach diesem Verfahren werden jedoch keine borlegierten Stähle erhalten, weil die Dosierung der Reduktionsmittel so bemessen ist, daß sie für die Reduktion der genannten Oxide vollständig verbraucht werden, wobei auch ggf. im ursprünglich eingesetzten Reduktionsmittel vorhandenes Bor vollständig unter Bildung von Boroxiden verbraucht worden ist, die durch Abbrand verloren gehen und somit das Bor nicht mehr für die Lösung im Stahl verfügbar ist. Die Verwendung von Calciumhexaborid als Borlegierungsträger wird hierdurch nicht nahegelegt.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Borlegierungsträger verwendete Calciumhexaborid wird vorteilhaft als Pulver mit Teilchengrößen von etwa 0,01 - 1,00 mm eingesetzt. Das Einbringen in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Vergießen kann mit allen hierfür bekannten Maßnahmen vorgenommen werden, wie durch Einführen mit Hilfe eines Hohldrahtes oder durch Einblasen mit Hilfe eines inerten Trägergases.

Beim Einbringen von Calciumhexaborid allein ist es zweckmäßig die Stahlschmelze in bekannter Weise vorzudesoxidieren und gegebenenfalls zu denitrieren. Aufgrund seines leichten spezifischen Gewichts kann Calciumhexaborid vorteilhaft auch im Gemisch mit ebenfalls spezifisch leichten Desoxidationsmitteln, wie Aluminium oder Calciumsilicid, gemeinsam

eingebracht werden, wobei sich das Einblasen im Gemisch mit Zusätzen für die Enddesoxidation besonders bewährt hat.

Durch die erfindungsgemäße Auswahl, Calciumhexaborid als Borlegierungsträger zu verwenden, kann die Treffsicherheit der angestrebten Bormengen, die gelöst im Stahl verbleiben, entscheidend verbessert werden. Beim Einbringen dieser Verbindung, in der Calcium und Bor räumlich eng benachbart vorliegen, kann das Calcium aufgrund seiner größeren Sauerstoffaffinität bevorzugt mit lokal angereichertem Restsauerstoff in der Schmelze reagieren, so daß die zudosierten Bormengen vor Oxidation geschützt, gelöst im Stahl verbleiben und nicht mehr teilweise durch Abbrand verloren gehen.

Das ist insbesondere für die Herstellung von bormikrolegierten Stählen mit Borgehalten ab 0,0001 bis zu etwa 0,05 Gew.-% von entscheidender Bedeutung, da naturgemäß im Bereich dieser kleinen Borgehalte selbst geringe Schwankungen besonders störend sind. Aber auch für die Herstellung von Reaktorstählen mit beträchtlich höheren Borgehalten ist die durch die erfindungsgemäße Auswahl erzielte Treffsicherheit vorteilhaft.

0166908

Patentansprüche:

Es 8206

1. Verfahren zur Herstellung von mit Bor legierten Stählen durch Einbringen von Bor in Form von Borverbindungen oder Borlegierungen als Borlegierungsträger unter desoxidierenden Bedingungen in die Stahlschmelze in der Pfanne vor dem Vergießen,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Borlegierungsträger Calciumhexaborid verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß Calciumhexaborid in Pulverform mit Teilchengrößen von 0,01 bis 1,00 mm verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Calciumhexaboridpulver mit Hilfe eines Hohldrahtes oder mit Hilfe eines inerten Trägergases in die Stahlschmelze eingeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Calciumhexaboridpulver im Gemisch mit Aluminium-Pulver, Calcium-Pulver oder Calciumsilicium-Pulver eingeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Calciumhexaborid in Form von Preßlingen eingeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Calciumhexaborid verkapselt oder mikroverkapselt eingeführt wird.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0166908
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 5505

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 012 226 (CONCAST AG) * Ansprüche 1,3; Seite 5, Zeilen 27-32 * & US - A - 4 251 268	1	C 22 C 33/04 C 21 C 7/00 B 22 D 11/00
A	GB-A-1 436 945 (BORAX CONSOLIDATED LTD.) * Ansprüche 1,2; Seite 2, Zeilen 56-90, Beispiel 3 *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 12, 23 September 1974, Seite 248, Nr. 67249d, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 7 440 240 (DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) 15-04-1974 * Abstract *	1	
A	US-A-4 353 865 (PETRUS) * Ansprüche 1-4 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 22 C 33

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	20-08-1985	LIPPENS M.H.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

- X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A : technologischer Hintergrund
- O : nichtschriftliche Offenbarung
- P : Zwischenliteratur
- T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
- E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
- L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503 03 82