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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 565 763 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92106619.7**

(51) Int. Cl.5: **C21C 7/00**, C21C 7/06

(22) Anmeldetag: **16.04.92**

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung des Anspruchs 10 liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.93 Patentblatt 93/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 12 62,
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
D-833038 Trostberg(DE)

(72) Erfinder: **Neuer, Bernd, Dr.**
Kampenwandstrasse 21
W-8095 Schnaitsee(DE)

(74) Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte
H. Weickmann, Dr. K. Fincke
F.A. Weickmann, B. Huber
Dr. H. Liska, Dr. J. Prechtel, Dr. B. Böhm
Postfach 860 820
D-81635 München (DE)

(54) **Mittel und Verfahren zur Calciumbehandlung von Stahl.**

(57) Mittel zur Calciumbehandlung von Stahl in Form eines Fülldrahtes, der einen metallischen Mantel und ein feinkörniges Füllmaterial auf Basis von Calciumcarbid aufweist, dessen Füllmaterial zusätzlich einen bei der Temperatur der Stahlschmelze gasabspaltenden bzw. gasentwickelnden Stoff in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht des Calciumcarbids, enthält.

EP 0 565 763 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel und Verfahren zur Calciumbehandlung von flüssigem Stahl insbesondere zur gezielten Modifikation nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl.

Zum Einbringen von Calcium in den flüssigen Stahl haben sich weltweit Injektionstechniken durchgesetzt. Beim sogenannten TN-Verfahren wird feinkörniges Calciumsilicium mit Hilfe eines inerten Fördergases durch eine Lanze möglichst tief in die Stahlschmelze eingeblasen. Da bei diesem Verfahren die Calciumkomponente im Überschuß zugegeben werden muß, entstehen erhebliche Calciumverluste durch Verdampfung (Stahl und Eisen 109 (1989) Nr. 16, Seite 40, H.K. Tönshoff u.a.).

Beim Verfahren der Stahlbehandlung mit Fülldrähten werden mit feinkörnigem Calcium gefüllte Hohldrähte mit hoher Geschwindigkeit in das Stahlbad eingeführt (DE-OS 37 39 155). Auf diese Weise kann man gezielt die je nach Charge benötigten unterschiedlichen Calciummengen in das Stahlbad einbringen. Man erreicht so gegenüber dem Blasverfahren bereits eine Verbesserung aufgrund der niedrigeren Aufwandmengen an Calcium.

Obwohl mit diesen bekannten Verfahren bereits deutliche Fortschritte in der Stahltechnologie erzielt wurden und insbesondere eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stahls erreicht und eine günstige Beeinflussung der Vergießbarkeit von Stahlschmelzen, insbesondere beim Strangguß, erzielt wurden, sind die Kosten der Stahlbehandlung mit Calcium oder einer Calciumsilicium-Legierung nicht unbedeutend. Abgesehen davon können Calciumsilicium-Legierungen infolge der Siliciumaufnahme durch den Stahl nur bei siliciumhaltigen Stählen eingesetzt werden. Bei einer ganzen Reihe von Stahlsorten wie z.B. Kaltstauch- oder Tiefziehqualitäten, die keine oder nur eine sehr geringe Siliciumkonzentration enthalten, können nur siliciumarme bzw. siliciumfreie Calciumlegierungen oder -Verbindungen zur Stahlbehandlung verwendet werden. Normalerweise wird hierzu auf das recht teure metallische Calcium als Behandlungsmittel zurückgegriffen.

Es wurde deshalb bereits versucht, mit Calciumcarbid, einem besonders kostengünstigen Calciumträger, gefüllte Drähte in Stahlschmelzen einzubringen. Da die Stahlschmelzen durch dieses Verfahren nie mehr als 10 ppm Calcium aufnahmen, wurden Anstrengungen in dieser Richtung eingestellt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Mittel und Verfahren zur Calciumbehandlung von Stahl zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der bisher verwendeten Mittel nicht besitzt und das es ermöglicht, ausreichend hohe Konzentrationen an Calcium in der Stahlschmelze reproduzierbar einzustellen, so daß eine gezielte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stahls und eine günstige Beeinflussung seiner Vergießbarkeit erreicht werden.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Mittel zur Calciumbehandlung von Stahl in Form eines Fülldrahtes auf einen metallischen Mantel und ein feinkörniges Füllmaterial auf Basis von Calciumcarbid aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Füllmaterial zusätzlich einen bei der Temperatur der Stahlschmelze gasabspaltenden bzw. gasentwickelnden Stoff in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht des Calciumcarbids, enthält. Auf diese Weise lassen sich Gehalte von 20 bis 50 ppm Calcium im Stahl gezielt und mit wirtschaftlich interessanten Kosten einstellen.

Der Fülldraht kann je nach Anwendungszweck und Größe der zur Verfügung stehenden Pfannen einen Durchmesser von 5 bis 20 mm aufweisen. Vorzugsweise wird ein Fülldraht mit einem Durchmesser von 9 bis 13 mm verwendet.

Als bei der Temperatur der Stahlschmelze gasabspaltende bzw. gasentwickelnde Stoffe, die dem Calciumcarbid beigemischt werden, haben sich z.B. bewährt: Kalkstein, ungebrannter Magnesit, gasabspaltende Kohlesorten wie Flammkohle, Polyethylen, Polypropylen. Als bei der Temperatur der Stahlschmelze gasentwickelnde Stoffe haben sich Magnesiummetall, Calciummetall und Calciumsilicium (CaSi) bewährt.

Bevorzugt wird eine Kohlesorte gewählt, die als getrocknetes Produkt bei der Temperatur der Stahlschmelze etwa 90 Gew.-% ihrer flüchtigen Bestandteile innerhalb von weniger als 60 Sekunden, bevorzugt weniger als 40 Sekunden, freisetzt. Je höher der Anteil an flüchtigen Bestandteilen der Kohle ist, umso höher ist im allgemeinen die Wirksamkeit der Behandlungsmittel. Besonders bevorzugt werden daher solche Kohlen verwendet, die wenigstens 25 Gew.-% flüchtige Bestandteile enthalten und nach Eintritt in die Stahlschmelze ein Gasvolumen von mindestens 150 NL/kg entwickeln. Kohlen, die diese Bedingungen erfüllen sind insbesondere Braunkohlen, Flammkohle, Gasflammkohle, Gaskohle und Fettkohle.

Die Korngröße der Kohle wird etwa auf die des Calciumcarbids eingestellt. Vorzugsweise enthält das Füllmaterial 85 bis 98 Gew.-% Calciumcarbid und 15 bis 2 Gew.-% einer getrockneten Kohle mit einem Feuchtigkeitsgehalt < 0,5 %. In einer zweckmäßigen Ausführungsform enthält das Füllmaterial 90 bis 95 Gew.-% Calciumcarbid und 10 bis 5 Gew.-% Flammkohle. Calciumcarbid als Calciumquelle wird in Form des technischen Calciumcarbids mit Gehalten von 50 bis 85 Gew.-% CaC_2 verwendet. Bevorzugt wird hochprozentiges Calciumcarbid von 75 bis 85 Gew.-% CaC_2 eingesetzt, da hierdurch die Calciumkonzentration entsprechend hoch ist und der in die Schmelze eingebrachte Schlackenanteil sich verringert. Die Korngröße des verwendeten Calciumcarbids sollte zweckmäßig < 1 mm, bevorzugt < 0,5 mm, sein.

Als bei der Temperatur der Stahlschmelze gasentwickelnde Stoffe haben Calciummetall oder Calciumsilicium den Vorteil, daß sie gleichzeitig Calcium liefern. Hierbei werden handelsübliche, technische Produkte eingesetzt, wobei die Reinheit des Calciummetalls etwa 95 % beträgt, die Calciumsilicium-Legierung normalerweise 30 Gew.-% Calcium und 60 Gew.-% Silicium enthält und der Rest aus Eisen und herstellungsbedingten Verunreinigungen besteht. Im erfindungsgemäßen Mittel können so 5 bis 60 Gew.-% des Calciumcarbids im Füllmaterial durch Calciumsilicium ersetzt werden, so daß der Anteil an Calciumcarbid 40 bis 95 Gew.-% beträgt. Bevorzugt wird eine Zusammensetzung des Füllmaterials aus 40 bis 80 Gew.-% Calciumcarbid und 60 bis 20 Gew.-% Calciumsilicium. Hiermit wird das Einbringen von Silicium in den Stahl weitgehend reduziert, Turbulenz und Verdampfungsverluste beim Einspulen des Fülldrahtes werden durch den Verdünnungseffekt des Calciumcarbids geregelt. Die Korngrößen des Calciumcarbids und des Calciums bzw. der Calciumsilicium-Legierung sollen etwa im gleichen Bereich liegen und < 1 mm, bevorzugt < 0,5 mm, betragen.

Die Behandlung der Stahlschmelze mit dem erfindungsgemäßen Mittel kann unter Zuhilfenahme einer handelsüblichen Einspulvorrichtung sicher und problemlos durchgeführt werden. Entsprechend der gewünschten Calciumkonzentration im Stahl, die im allgemeinen zwischen 20 bis 50 ppm betragen soll, werden etwa 0,6 kg Füllmaterial, entsprechend etwa 3,5 m Fülldraht eines Durchmessers von 13 mm pro Tonne zu behandelnder Stahlschmelze eingesetzt. Hierbei werden Einspulgeschwindigkeiten von 100 bis 300 m/Min., vorzugsweise von 200 bis 250 m/Min., angewendet. Unter diesen Bedingungen wird das Mittel tief genug in die Stahlschmelze eingebracht. Die entstehende Turbulenz sorgt dafür, daß die Calciumkomponente bestmöglich genutzt und die Stahlschmelze gut durchmischt und homogenisiert wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen (Tabelle 1) wird die Behandlung von 70 t-Chargen von Stahlschmelzen in einer Gießpfanne beschrieben, wobei die Temperatur der Stahlschmelze etwa 1620 °C betrug.

Die behandelten Stahlschmelzen sollen 25 bis 40 ppm Calcium enthalten, um auf einer Knüppelstranggußanlage vergossen werden und als niedrig legierter Edelbaustahl Verwendung finden zu können.

Für die als Beispiel herangezogenen 70 t-Chargen wurde jeweils ein Fülldraht von 13 mm Durchmesser verwendet, der mit einer Geschwindigkeit von 180 bis 200 m/Min. in die Stahlschmelze eingespult wurde.

Tabelle 1

Stahlqualität	Q St 36	Q St 38	CK 22
Sollanalyse Stahl	C: 0,08 - 0,12 % Si: ≤ 0,05 % Mn: 0,25 - 0,45 % Ca: 0,0025 - 0,0040 %	C: 0,12 - 0,18 % Si: ≤ 0,10 % Mn: 0,25 - 0,45 % Ca: 0,0025 - 0,0040 %	C: 0,17 - 0,24 % Si: ≤ 0,41 % Mn: 0,30 - 0,60 % Ca: 0,0025 - 0,0035 %
Drahttyp (Füllstoff)	95 % Carbid + 5 % Flammkohle	100 % Carbid	60 % Carbid + 40 % CaSi	98 % Carbid + 2 % Polyethylen
Injizierte Menge	250 m/70 t Stahl ≙ 290 g Ca/t Stahl	250 m/70 t Stahl ≙ 308 g Ca/t Stahl	250 m/70 t Stahl ≙ 280 g Ca/t Stahl	129 m/70 t Stahl 150 g Ca/t Stahl
[Ca] nach Injektion	0,0035 %	0,0008 %	0,0038 %	0,0033 %
[C]-Aufnahme [Si]-Aufnahme	Δ C = 0,020 Δ Si = 0	Δ C = 0,00 Δ Si = 0	Δ C = 0,012 % Δ Si = 0,015 %	C = 0,0092 % Si = 0

Patentansprüche

1. Mittel zur Calciumbehandlung von Stahl in Form eines Fülldrahtes, der einen metallischen Mantel und ein feinkörniges Füllmaterial auf Basis von Calciumcarbid aufweist,
dadurch gekennzeichnet,

daß das Füllmaterial zusätzlich einen bei der Temperatur der Stahlschmelze gasabspaltenden bzw. gasentwickelnden Stoff in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht des Calciumcarbids, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Fülldraht einen Durchmesser von 5 bis 20 mm, vorzugsweise von 9 bis 13 mm, aufweist.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Füllmaterial 85 bis 98 Gew.-% Calciumcarbid und 15 bis 2 Gew.-% einer getrockneten Kohle mit einem Feuchtigkeitsgehalt < 0,5 % enthält.

4. Mittel nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Füllmaterial 90 bis 95 Gew.-% Calciumcarbid und 10 bis 5 Gew.-% Flammkohle enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Füllmaterial eine Kohle enthält, die bei der Temperatur der Stahlschmelze etwa 90 Gew.-% der flüchtigen Bestandteile innerhalb von weniger als 60 Sekunden, bevorzugt weniger als 40 Sekunden, freisetzt.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Füllmaterial aus 95 bis 99,5 Gew.-% Calciumcarbid und 0,5 bis 5 Gew.-% Polyethylen besteht.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Füllmaterial aus 40 bis 95 Gew.-% Calciumcarbid, aus 5 bis 60 Gew.-% Calciumsilicium besteht.

8. Mittel nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Füllmaterial aus 40 bis 70 Gew.-% Calciumcarbid und 30 bis 60 Gew.-% Calciumsilicium besteht.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Korngröße des Bestandteile des Füllmaterials kleiner 1 mm, vorzugsweise kleiner 0,5 mm, ist.

10. Verfahren zur Behandlung von Stahlschmelzen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in die Schmelze einführt.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den Fülldraht mit einer Geschwindigkeit von 100 bis 300 m/Min. in die Stahlschmelze einspult.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 6619

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-3 042 489 (DUNN JUN.) *Seite 2,Absatz 2;Seite 30,Absatz 2-Seite 31,Absatz 2*	1-11	C21C7/00 C21C7/06
Y	US-A-4 159 906 (MEICHSNER ET AL.) *Zusammenfassung;Spalte 2,Zeile 58-Spalte 4,Zeile 19*	1,10	
Y,D	DE-A-3 739 155 (SKW TROSTBERG AG) * Ansprüche 2,3,9,10 *	2-6,9-11	
Y	US-A-4 094 666 (OTOTANI) * Spalte 9; Beispiel 4 *	7,8	
E	DE-A-4 033 183 (SKW TROSTBERG AG) *das ganze Dokument*	1-5,7-11	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

C21C
B23K

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	04 DEZEMBER 1992	OBERWALLENEY R.P.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

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