



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 22 D / 275 288 3	(22)	18.04.85	(44)	04.06.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Stahl- und Walzwerk „Wilhelm Florin“, 1422 Hennigsdorf, Veltener Straße, DD

(72) Haseneyer, Jürgen, Dipl.-Ing.; Rietz, Lothar, Dipl.-Ing.; Kübler, Gerda, Dipl.-Ing.; Schimming, Roland, Dr.-Ing., DD

(54) Exothermes Lunkerverhütungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein exothermes Lunkerverhütungsmittel für das steigende Vergießen von Blöcken aus beruhigtem Stahl. Es wird bezweckt ein Lunkerverhütungsmittel mit einem Blähmittel mit guten Bläheigenschaften aus einheimischen Rohstoffen kostengünstig herzustellen, das ein gutes Wärmeisolationsvermögen aufweist, das Blockausbringen verbessert und den Schlackeneintrag in die Wärmöfen senkt. Es stand die Aufgabe ein exothermes Lunkerverhütungsmittel für das Gießen von Stahlblöcken mit einem Gewicht von kleiner 5 t zu entwickeln, das eine solche Schicht der Verbrennungsrückstände erzeugt, die auch bei Erschütterung des abgegossenen Blockes während des Abkühlvorganges als stabile in sich poröse Platte erhalten bleibt, aber gleichzeitig auch bei heißen Blöcken ihre weitestgehende Entfernbarekeit aus dem Blockkopf garantiert. Das Mittel enthält

10–40 Gew.-%, vorzugsweise 15–30 Gew.-% thermisch expandierbaren Tonschiefer;

10–35 Gew.-%, vorzugsweise 20–30 Gew.-% feinzerteiltes oxydierbares Metall;

15–25 Gew.-%, vorzugsweise 18–22 Gew.-% Oxydationsmittel;

15–40 Gew.-%, vorzugsweise 20–30 Gew.-% hitzebeständige, wärmeisolierende Füllstoffe;

2–7 Gew.-% Gleitmittel;

2–7 Gew.-% Flußmittel;

1–2 Gew.-% Oxydationskatalysator.

Patentanspruch:

1. Exothermes Lunkerverhütungsmittel für das steigende Vergießen von Blöcken kleiner 5 t aus beruhigtem Stahl, **dadurch gekennzeichnet**, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 10–40 Gew.-%
 - vorzugsweise 15–30 Gew.-% thermisch expandierbaren Tonschiefer
 - 10–35 Gew.-%
 - vorzugsweise 20–30 Gew.-% oxydierbares Metall, wie Al, Mg, Si, FeSi, CaSi,
 - 15–25 Gew.-%
 - vorzugsweise 18–22 Gew.-% Oxydationsmittel, wie gemahlener Walzzunder, gerösteter Beizschlamm aus Stahldrahtziehereien
 - 15–40 Gew.-%
 - vorzugsweise 20–30 Gew.-% hitzebeständige, wärmeisolierende Stoffe wie Tonerde, gemahlener Schamottebruch, gemahlener Magnesitbruch
 - 2–7 Gew.-% Gleitmittel, wie Getreideschalen, Plastabfälle in Späneform
 - 2–7 Gew.-% Flußmittel, wie Flußspat, Filterasche, Mahlkreide
 - 1–2 Gew.-% Oxydationskatalysator, wie Fluoride, z. B. Flußspat
2. Exothermes Lunkerverhütungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von oxydierbarem Metall zu Tonschiefer der Blockgröße angepaßt ist, wobei beim Einsatz von Al das Verhältnis Gew.-% Al zu Gew.-% Tonschiefer bei Blockgrößen
 - < 3 t 1–1,5
 - > 3 t 1 beträgt.
3. Exothermes Lunkerverhütungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Tonschiefer eine Korngröße von 0,06–15 mm, vorzugsweise 1–6 mm aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein exothermes Lunkerverhütungsmittel für das steigende Vergießen von Blöcken kleiner 5 t aus beruhigtem Stahl. Derartige exotherme Lunkerverhütungsmittel werden beim Vergießen des Flüssigstahls zu kleinen und mittleren Blockformaten auf den Blockkopf aufgebracht und bilden durch die dabei ablaufenden thermischen Reaktionen auf dem Stahlspiegel eine Schicht aus wärmeisolierenden Verbrennungsrückständen, die den Stahl im Blockkopf möglichst lange flüssig und damit den Erstarrungslunker möglichst klein hält. Die exotherme Komponente ist in diesem Lunkerverhütungsmitteln für vorstehend angeführte Blockformate unbedingt erforderlich, um dem Flüssigstahl im Kopfbereich für das Aufheizen des Abdeckmittels und die sich darin abspielenden endothermen Vorgänge nicht übermäßig Wärme zu entziehen und dadurch die Lunkerausbildung und damit das Ausbringen ungünstig zu beeinflussen.

In der Regel bestehen diese exothermen Lunkerverhütungsmittel aus folgenden Komponenten:

- oxydierbare Metalle
- Oxydationsmittel
- wärmeisolierendes FF-Material
- blähfähiges anorganisches Material
- Flußmittel
- Gleitmittel

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind exotherme Lunkerverhütungsmittel, die einen hohen Wirkungsgrad in der Wärmeisolierung durch den Zusatz von solchen thermisch expandierbaren Materialien wie Vermiculit oder säurebehandelten Graphit aufweisen. Diese bewirken eine Auflockerung sowie eine Volumenvergrößerung der Schicht der Verbrennungsrückstände. Von Nachteil ist jedoch, daß sie aufgrund der flockigen Struktur ihres Blähprodukts nicht in der Lage sind ein Stützgerüst zu bilden und daher besteht die Gefahr, daß bei Erschütterung des abgegossenen Blockes (Wagenguß) die Schicht der Verbrennungsrückstände der bei der Ausbildung des Lunkers absinkenden Stahloberfläche nachwandert, somit zu einer Verringerung der Wärmeisolation führt und die Entfernung des Schlackekuchens aus dem Blockkopf beeinträchtigt.

Ein weiterer Nachteil dieser beiden Blähmaterialien ist, daß sie verhältnismäßig teuer sind und mit hohem Valutaaufwand aus dem NSW importiert werden müssen.

Bekannt ist auch die Verwendung von thermisch expandierbarem Obsidian, Perlit und Schiefertone als Beimengung mit dem Zweck beim Verbrennen der exothermen Lunkerverhütungsmittel entstandene Lücken auszufüllen und Volumeneinbußen zu vermeiden bzw. die Schicht der Verbrennungsrückstände aufzulockern.

Diese Materialien besitzen jedoch nur ein verhältnismäßig geringes Blähtemperaturintervall und vermögen auch eine längere Verweilzeit bei Blähtemperatur nicht zu ertragen, da die aufgeblähten Körner erweichen und nach einer gewissen Zeit in sich zusammenfallen.

Sie sind daher nicht dafür geeignet, als Basismaterial des erfindungsgemäßen exothermen Lunkerverhütungsmittels zu fungieren. Gemäß DD-PS B 22 D / 262 833 ist es auch bekannt, thermisch expandierbaren Schiefer in isolierenden Abdeckmitteln für metallurgische Gefäße u. a. auch für Blockköpfe beim Guß in großen Kokillen für Blöcke größer 6 t anzuwenden. Das Abdeckmittel verbleibt dabei überwiegend als lose Schüttung auf der Stahloberfläche.

Isolierende Abdeckpulver sind jedoch als Lunkerverhütungsmittel für Blöcke kleiner 5 t nicht geeignet, da dem Stahl durch das Aufheizen des Abdeckmittels sowie für das Blähen des Schiefers relativ viel Wärme entzogen wird und es zu einer ungünstigen Lunkerausbildung und damit zu einem geringeren Ausbringen kommt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung bezweckt, die Nachteile der bekannten Lunkerverhütungsmittel zu vermeiden und ein Lunkerverhütungsmittel mit einem Blähmittel mit guten Bläh Eigenschaften aus einheimischen Rohstoffen kostengünstig herzustellen, das ein gutes Wärmeisolationsvermögen aufweist, das Blockausbringen verbessert und den Schlackeneintrag in die Wärmeöfen senkt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein exothermes Lunkerverhütungsmittel für das Gießen von Stahlblöcken mit einem Gewicht von kleiner 5 t zu entwickeln, das eine solche Schicht der Verbrennungsrückstände erzeugt, die auch bei Erschütterung des abgegossenen Blockes (Wagenguß) während des Abkühlvorganges als stabile wärmeisolierende Platte erhalten bleibt, aber gleichzeitig auch bei heißen Blöcken (Warmeinsatz) ihre weitestgehende Entfernbarkeit aus dem Blockkopf garantiert. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das exotherme Lunkerverhütungsmittel folgende Zusammensetzung aufweist:

- 10–40 Gew.-%, vorzugsweise 15–30 Gew.-% thermisch expandierbaren Tonschiefer, insbesondere Abfallschiefer;
- 10–35 Gew.-%, vorzugsweise 20–30 Gew.-% feinzerteiltes oxydierbares Metall wie Al, Mg, Si, FeSi, CaSi, insbesondere auch aus Abfällen bei der Herstellung der oxydierbaren Metalle (auch met. Al aus dem Abfallprodukt Al-Krätze);
- 15–25 Gew.-%, vorzugsweise 18–22 Gew.-% Oxydationsmittel wie gemahlener Walzzunder, gerösteter Beizschlamm von Stahldrahtziehereien;
- 15–40 Gew.-%, vorzugsweise 20–30 Gew.-% hitzebeständige, wärmeisolierende Stoffe wie Tonerde (Hauptbestandteil der Al-Krätze), gemahlener Schamottebruch, gemahlener Magnesitbruch;
- 2–7 Gew.-% Gleitmittel wie Getreideschalen, Plastabfälle (z. B. Späne)
- 2–7 Gew.-% Flußmittel wie Flußspat, Filterasche, Mahlkreide;
- 1–2 Gew.-% Oxydationskatalysator wie (Fluoride, z. B. Flußspat)

Dabei wirkt der thermisch expandierbare Tonschiefer als Hauptkomponente für die Gerüstbildung und die gute Wärmeisolierung des aus den Verbrennungsrückständen gebildeten Schlackekuchens. Die exotherme Komponente, bestehend aus feinzerteiltem oxydierbarem Metall und Oxydationsmittel erzeugt die für das Aufheizen des Lunkerverhütungsmittels, das Expandieren des Tonschiefers und das Herabschmelzen der Blockkopfränder erforderliche Temperatur. Die hitzebeständigen, wärmeisolierenden Stoffe dienen als passive Füllmaterialien.

Die Anwesenheit der Flußmittel fördert bei der Bildung des Schlackekuchens den Zusammenhalt der Basisschicht und des darauf aufbauenden Stützgerüsts.

Die Gleitmittel erhöhen die Fließfähigkeit des Lunkerverhütungsmittels bei der Zugabe auf den Blockkopf. Durch den Oxydationskatalysator wird die exotherme Reaktion gesteuert.

Der thermisch expandierbare Tonschiefer sollte, um Entmischungserscheinungen im Lunkerverhütungsmittel zu vermeiden und auch im Hinblick auf die notwendige Fließfähigkeit bei Aufgabe des Mittels auf den Blockkopf eine Körnung von 0,06–15 mm, vorzugsweise 1–6 mm aufweisen.

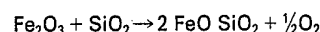
Gemäß der erfinderischen Lösung ist das Verhältnis von oxydierbarem Metall zu Tonschiefer der Blockgröße angepaßt, d. h. mit steigender Blockgröße wird das Verhältnis oxydierbares Metall zu Tonschiefer kleiner.

So beträgt z. B. bei Verwendung von Al das Verhältnis Gew.-% Al zu Gew.-% Tonschiefer bei Blockgrößen

kleiner 3 t 1–1,5
größer 3 t kleiner 1

Bei dem in Verbindung mit exothermen Massen eingesetzten thermisch expandierbarem Tonschiefer handelt es sich um einen einheimischen Rohstoff, ein lamellares, schiefriges Gestein von bläulich, grauer Farbe, dessen Tonsubstanz mehr oder weniger stark entwässert und in andere Mineralien überführt worden ist. Er weist eine große Härte, einen niedrigen Al_2O_3 -Gehalt und einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Fremdbestandteilen, insbesondere Fe_2O_3 auf. Die Hauptvoraussetzung für das Auslösen des Blähmechanismus ist das Vermögen des Rohstoffs im Bereich hoher Temperaturen Gase zu entwickeln. Der Einsatz des Blähvorganges beginnt erst nach Vorliegen des pyroplastischen Zustandes. Die Pyroplastizität ist abhängig vom chemisch-mineralogischen Aufbau des Rohstoffes, insbesondere vom Verhältnis Flußmittel zu Kieselsäure, wobei Flußmittel die Summe aus Fe_2O_3 , FeO, CaO, MgO, Na_2O und K_2O beinhalten.

Von großer Bedeutung für eine im Blähtemperaturbereich auftretende starke Gasbildung ist die Reduktion von Fe_2O_3 zu FeO, wobei organische Bestandteile bzw. freier C eine wesentliche Rolle spielen. Der bei der Reaktion



entstehende Sauerstoff bildet entweder selbst das Blähgas oder erzeugt durch Verbrennung von C, CO oder CO_2 . Der Thüringer Tonschiefer ist sowohl durch seine chemische Zusammensetzung, (20 Gew.-% Al_2O_3 ; 60 Gew.-% SiO_2 ; 7 Gew.-% Fe_2O_3 und etwa 20 Gew.-% der genannten Flußmittel) als auch durch die große Temperaturdifferenz zwischen Erweichungs- und Schmelzpunkt von etwa 400°C sehr gut für den Einsatz als Blähkomponente in Lunkerverhütungsmitteln geeignet.

Er entwickelt im Vergleich zu anderen blähbaren Gesteinen auch bei extrem langsamer Aufheizgeschwindigkeit und langer Verweilzeit in der Blähtemperatur ein ausreichend gutes Blähvermögen. Die beim Verbrennen des Lunkerverhütungsmittels entstandene Wärmeisolationsschicht bleibt daher auch während der verhältnismäßig langen Zeit bis zur Erstarrung des flüssigen

Stahls, während der sie einer relativ hohen Temperatur ausgesetzt ist, in ihrer ursprünglichen Form erhalten. Beim Blähvorgang erfolgt aufgrund des lamellaren Gefüges des Tonschiefers eine starke Volumenvergrößerung senkrecht zur Schichtung. Es liegt hier eine vorwiegend eindimensionale Blähung vor. Die Schieferkörner lagern sich bei der Aufgabe des Lunkerverhütungsmittels in den Blockkopf aufgrund ihrer abgeplatteten Form bevorzugt parallel zum Badspiegel ab. Die Komponenten des Lunkerverhütungsmittels bilden einen Schlackekuchen aus Verbrennungsrückständen mit einem über den gesamten Querschnitt geblähten Tonschiefer. Dabei ist, infolge der unterschiedlichen Temperaturverhältnisse, die Basisschicht relativ dünn, aber sehr stabil und fest ausgebildet, während der darüber liegende Bereich ein Stützgerüst aus aufgeblähten und locker miteinander verbundenen Schieferkörnern aufweist.

Dieser Schlackekuchen wandert auch bei Erschütterungen des abgegossenen Blockes (Wagenguß) der bei Ausbildung des Lunkers absinkenden Stahloberfläche nicht nach, sondern schließt in dem entstandenen Kopflunker eine zusätzlich isolierende Luftschicht ein. Da das Blähen des Tonschiefers senkrecht zur Basisschicht erfolgt, die Blockkopfränder infolge des relativ hohen exothermen Effektes und der guten Isolierfähigkeit des Schlackekuchens weitgehend herabgeschmolzen sind, wird eine innige Verbindung mit den Blockkopfrändern vermieden. Damit ist ein leichtes und vollständiges Ablösen des Schlackekuchens möglich.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße exotherme Lunkerverhütungsmittel soll nachstehend anhand von zwei in der Praxis angewandten Rezepturen näher erläutert werden:

1. Blockgewicht: 2,5–3 t

Für die Blockkopfbedeckung von beruhigtem Stahl im steigenden Guß wurden zunächst 5 kg Gießpulver üblicher Zusammensetzung in die Kokille gegeben und danach 6 kg Lunkerverhütungsmittel unmittelbar nach Eintritt des Stahls in die Blockhaube in einer Schichtdicke von etwa 3 cm auf den Stahlspiegel aufgegeben. Hierbei wurde folgende Rezeptur eingesetzt

- 26 Gew.-% Al-Krätze (etwa 15 Gew.-% Al; Rest überwiegend Al_2O_3)
- 23 Gew.-% Al-Gries (Korngröße 0–1 mm)
- 19 Gew.-% gerösteter Beizschlamm einer Stahldrahtzieherei
- 2 Gew.-% Flußspat
- 20 Gew.-% thermisch-expandierbarer Tonschiefer Korngröße 1–6 mm
- 5 Gew.-% Filterasche
- 5 Gew.-% Getreideschalen

2. Blockgewicht: 3,5–4,5 t

Für die Blockkopfbedeckung von beruhigtem Stahl im steigenden Guß wurden zunächst 7 kg Gießpulver üblicher Zusammensetzung in die Kokille gegeben und danach 8–9 kg Lunkerverhütungsmittel unmittelbar nach Eintritt des Stahls in die Blockhaube in einer Schichtdicke von etwa 3 cm auf dem Stahlspiegel aufgegeben. Hierbei wurde folgende Rezeptur eingesetzt

- 20 Gew.-% Al-Krätze (wie unter 1)
- 18 Gew.-% Al-Gries (wie unter 1)
- 15 Gew.-% Walzzunder (gemahlen)
- 2 Gew.-% Flußspat
- 12 Gew.-% gemahlene Schamotte
- 30 Gew.-% thermisch-expandierbarer Tonschiefer Korngröße 1–6 mm
- 3 Gew.-% Plastabfälle (Späne)

Die Schicht der Verbrennungsrückstände wies eine Dicke von etwa 6 cm auf. Sie bildete bis zum Entfernen der Blöcke aus den Kokillen, trotz der Erschütterungen der Gießgespannwagen einen zusammenhängenden Schlackekuchen. Nach dem Ablegen der Blöcke auf dem Blockwagen fiel dieser bei etwa 30 % der Blöcke von selbst aus den Köpfen.

Die Schlacke der restlichen Blöcke ließ sich leicht aus den Blockköfen entfernen.