

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88119148.0

51 Int. Cl.⁴: **C21C 7/00 , C22C 35/00**

22 Anmeldetag: 17.11.88

30 Priorität: 19.11.87 DE 3739156

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT

71 Anmelder: **SKW TROSTBERG**
AKTIENGESELLSCHAFT
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
D-8223 Trostberg(DE)

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

74 Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**
Möhlstrasse 22 Postfach 860 820
D-8000 München 86(DE)

54 **Stickstoffhaltiges Zusatzmittel für Stahlschmelzen.**

57 Es wird ein stickstoffhaltiges Zusatzmittel für Stahlschmelzen auf Basis von Kalkstickstoff beschrieben, welches in Form eines gefüllten Drahtes, bestehend aus einem metallischen Mantel und feinteiligem Kalkstickstoff als Füllmaterial, vorliegt. Dieses Zusatzmittel ermöglicht ein definiertes und hohes Stickstoffausbringen von 90 bis 95 %.

EP 0 316 920 A1

Stickstoffhaltiges Zusatzmittel für Stahlschmelzen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein stickstoffhaltiges Zusatzmittel auf Basis von Kalkstickstoff.

Stickstoff wird bekanntermaßen als Legierungselement heute in eine Vielzahl von Stahlqualitäten zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften, insbesondere der Festigkeit und Zähigkeit, gezielt eingebracht.

Zu diesem Zweck wird mit gasförmigem Stickstoff legiert, den man in die flüssige Stahlschmelze einleitet, oder man gibt stickstoffhaltige Legierungen oder Verbindungen der Stahlschmelze zu.

In der Praxis ist das Aufsticken mit gasförmigem Stickstoff nur bei kleinen geforderten Stickstoffkonzentrationen möglich, wobei die Treffsicherheit allerdings unbefriedigend ist. Außerdem sind der große Zeitaufwand und auch die Temperaturverluste der Schmelze sehr nachteilig.

Um diese Probleme zu umgehen, werden üblicherweise stickstoffhaltige Verbindungen oder Legierungen eingesetzt.

Übliche Legierungen sind hierbei aufgesticktes Ferromangan oder Ferrochrom mit niedrigen Stickstoffgehalten von 4 bis 6 %. Hiermit kann man relativ treffsicher legieren, doch sind die Stickstoffmengen, die in die Stahlschmelze eingebracht werden können, sehr häufig durch die Mangan- bzw. Chromgehalte der Stahlanalyse begrenzt. Außerdem sind diese Legierungen als Aufstickmittel vergleichsweise teuer.

Auch Kalkstickstoff ist als kostengünstiges Aufstickmittel für N-legierte Stähle in der Stahlindustrie bekannt, wobei man den Kalkstickstoff in Säcken oder Eimern beim Abstich in die Pflanze einbringt. Dieses Verfahren weist aber noch gravierende Nachteile auf. Mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von ca. 20 % bringt der Kalkstickstoff beträchtliche Mengen Kohlenstoff in die Stahlschmelze ein, der zu fast 100 % von der Schmelze aufgenommen wird.

Da bei diesem Verfahren der Stickstoffwirkungsgrad nur ca. 30 % beträgt, kann die zwangsweise erfolgende Erhöhung der Kohlenstoffmenge besonders bei niedrig gekohlten Stählen (z.B. bei 18/8 rostfrei-Qualitäten) prohibitiv für den Einsatz von Kalkstickstoff sein.

Ein weiterer Nachteil dieser Zugabemethode sind die starken Schwankungen des Stickstoffausbringens bei der Zugabe des Kalkstickstoffs zum Abstich oder auch in den Spülfleck. Weil Kalkstickstoff ein niedriges spezifisches Gewicht aufweist, schwimmt er auf und zersetzt sich an der Badoberfläche. Die Endanalyse kann mit der üblichen Zugabetechnik nicht sicher eingestellt werden, so daß meistens eine Korrekturzugabe nötig ist.

Die erläuterten Probleme mit Kalkstickstoff hängen nicht unwesentlich damit zusammen, daß Kalkstickstoff nicht stabil ist, sondern bei längerem Lagern zu Feinkorn zerrieselt und somit - je nach Lagerzeit - immer unterschiedlich hohe Feinanteile enthält. Diese Feinanteile werden dann bei konventioneller Zugabe durch die Thermik ausgetragen, wodurch der niedrige und schwankende Wirkungsgrad des Kalkstickstoffs zustandekommt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein stickstoffhaltiges Zusatzmittel auf Basis von Kalkstickstoff zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern das ein wesentlich höheres und gleichmäßigeres Stickstoffausbringen ermöglicht.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das Zusatzmittel in Form eines gefüllten Drahtes, bestehend aus einem metallischen Mantel und feinteiligem Kalkstickstoff als Füllmaterial, einsetzt.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß damit alle wesentlichen Probleme des Standes der Technik überwunden werden und ein definiertes und gleichmäßiges Ausbringen mit unerwartet hohen Ausbeuten möglich ist, obwohl der eingesetzte Kalkstickstoff ebenfalls in feinverteilter Form vorliegt.

Das stickstoffhaltige Zusatzmittel entsprechend der vorliegenden Erfindung liegt in Form eines Fülldrahtes vor bestehend aus einem metallischen Mantel und feinteiligem Kalkstickstoff als Füllmaterial, welches von dem Mantel umhüllt wird.

Der Durchmesser des gesamten Fülldrahtes kann in weiten Grenzen variiert werden, doch hat sich in der Praxis ein Durchmesserbereich von 5 bis 20 mm, vorzugsweise von 9 bis 13 mm, als besonders vorteilhaft erwiesen. Das Füllmaterial des Drahtes besteht aus technischem Kalkstickstoff (N-Gehalt 20 bis 26 %), der in möglichst feinverteilter Form vorliegen soll, um eine weitgehend homogene Verteilung des Behandlungsmittels in der Stahlschmelze zu ermöglichen. Die Teilchengröße des verwendeten Kalkstickstoffs sollte deshalb vorzugsweise kleiner als 1 mm sein.

Die Menge des eingesetzten Kalkstickstoffs pro Fülldrahtlängeneinheit richtet sich im wesentlichen nach dem Durchmesser des Fülldrahtes und beträgt in der Regel zwischen 50 und 250 g Kalkstickstoff pro Meter Fülldraht.

Das Mantelmaterial sollte so ausgewählt werden, daß es sich in der Stahlschmelze relativ schnell unter Freigabe des Behandlungsmittels auflöst, ohne daß dieses Mantelmaterial bzw. dessen Rückstände unerwünschte Bestandteile in die

Stahlschmelze einbringen. In der Praxis haben sich hierbei vor allem unlegierte Stahlmhüllungen bewährt. Die Dicke des Mantels beträgt in der Regel 0,1 bis 1 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 mm.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Zusatzmittels ist unproblematisch und erfolgt nach üblichen Verfahren und Methoden.

Der Kalkstickstoff wird, ggf. nach dessen Zerkleinerung auf den gewünschten Korngrößenbereich, in die Drähte eingefüllt, welche anschließend durch Falzung oder Schweißung geschlossen und auf Coils aufgewickelt werden.

Die Stahlbehandlung mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Zusatzmittel ist sicher und problemlos durchzuführen. Je nach gewünschter Stickstoffanalyse, die üblicherweise bei 100 bis 1000 ppm liegt, werden 0,1 bis 10 kg Fülldraht pro Tonne zu behandelnder Stahlschmelze eingesetzt, wobei sich Einspulgeschwindigkeiten von 50 bis 180 m/Minute, insbesondere 100 bis 150 m/Minute bewährt haben. Der Fülldraht wird vorzugsweise 1 bis 1,5 m tief in die Stahlschmelze injiziert.

Unter diesen Bedingungen zersetzt sich auch feinstkörniger Kalkstickstoff in der Stahlschmelze, so daß der Stickstoff in tieferen Badschichten freigesetzt wird und in Lösung geht.

Auf diese Weise wird gewährleistet, daß ein definiertes und hohes Stickstoffausbringen mit 90 bis 95 % erzielt wird. Außerdem kann dabei die geforderte Endanalyse des Stahls sicher und gezielt erreicht werden, so daß zeitraubende Nachkorrekturen entfallen. Auch das Problem der Kohlenstoffaufnahme ist wegen des guten Ausbringens weitestgehend gelöst.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiel 1

80 t einer Stahlschmelze mit der Analyse

C = 0,18 %

Si = 0,22 %

Mn = 1,34 %

mit einem Ausgangsgehalt von 68 ppm [N] sollte auf 180 bis 220 ppm [N] aufgestickt werden. Zu diesem Zweck wurden in die Charge 270 m eines 13 mm-Drahtes, bestehend aus einem unlegierten Stahlmantel (Dicke 0,4 mm) sowie 178 g feinverteiltem technischen Kalkstickstoff (N-Gehalt 23,5 %) (Teilchengröße < 1 mm) pro Meter Fülldraht mit einer Geschwindigkeit von 150 m/Minute injiziert. Der Endstickstoffgehalt wurde mit 198 ppm analysiert, was einem Stickstoffausbringen von 91,5 % entspricht.

Beispiel 2

Eine 80 t-Charge einer Stahlschmelze mit einer 18/8 Rostfreiqualität sollte von 240 ppm [N] auf 500 bis 600 ppm [N] aufgestickt werden.

Hierzu wurden 560 m eines Fülldrahtes entsprechend Beispiel 1 mit 150 m/Minute in die Stahlschmelze injiziert.

Der Stickstoffgehalt lag bei 520 ppm, was einem Stickstoffausbringen von 95 % entsprach. Die Kohlenstoffaufnahme lag bei lediglich 0,02 %.

Ansprüche

1. Stickstoffhaltiges Zusatzmittel für Stahlschmelzen auf Basis von Kalkstickstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Form eines gefüllten Drahtes, bestehend aus einem metallischen Mantel und feinteiligem Kalkstickstoff als Füllmaterial, vorliegt.

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

3. Zusatzmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kalkstickstoff eine Teilchengröße < 1 mm aufweist.

4. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Fülldraht 50 bis 250 g Kalkstickstoff pro Meter enthält.

5. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mantelmaterial aus unlegiertem Stahl besteht.

6. Zusatzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der metallische Mantel eine Dicke von 0,1 bis 1 mm, insbesondere 0,2 bis 0,6 mm aufweist.

7. Verfahren zur Behandlung von Stahlschmelzen mit einem stickstoffhaltigen Zusatzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Zusatzmittel einen Fülldraht nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in die Schmelze einbringt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man pro Tonne zu behandelnder Stahlschmelze 0,1 bis 10 kg Fülldraht einbringt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den Fülldraht mit einer Geschwindigkeit
von 50 bis 180 m/Minute, insbesondere 100 bis
150 m/Minute in die Stahlschmelze einspult. 5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis
9,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den Fülldraht 1 bis 1,5 m unter die
Oberfläche der Stahlschmelze injiziert. 10

11. Verwendung eines Fülldrahtes nach einem
der Ansprüche 1 bis 6 als stickstoffhaltiges Zusatz-
mittel für Stahlschmelzen. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	CAHIERS D INFORMATIONS TECHNIQUES DE LA REVUE DE METALLURGIE Band 81, Nr. 8/9, 1984, Seiten 641-649, Paris; A. GUEUSSIER et al. "Utilisation du fil fourré dans la métallurgie en poche" * Seite 642, Tabelle I *	1, 7	C 21 C 7/00 C 22 C 35/00
Y	US-A-3 322 530 (NAKAMURA) * Anspruch 1 *	1, 7	
A	EP-A-0 123 632 (VALLOUREE) * Seite 7, Zeile 31; Seite 4, Zeilen 31-32 *	4, 5, 9	
A	GB-A-1 007 051 (ISHIKAWAJIMA - HARIMA) * Seite 4, Zeile 16 *	8	
A	DE-B-1 225 215 (GESELLSCHAFT FUER ELEKTROMETALLURGIE) * Seite 1, linke Spalte; Zeilen 27-52 *		
A	STEEL TIMES Nr. 5, Mai 1986, Seiten 242 u. 259, Redhill; UDAY K SINHA: "Ladle injection for deoxidation and microalloying" * Seite 242, rechte Spalte *	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) C 21 C 7/00 C 22 C 35/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 21-12-1988	Prüfer SUTOR W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			