1 Numéro de publication:

0 141 760

**B2** 

## NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(4) Date de publication du nouveau fascicule du brevet: 03.10.90

(f) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 21 C 7/06**, C 21 C 7/00, C 22 B 9/10, C 22 C 35/00

(1) Numéro de dépôt: 84420156.6

(2) Date de dépôt: 19.09.84

- Procédé de traitement de l'acier par le calcium permettant d'obtenir une grande aptitude à la mise en forme à froid et une basse teneur en silicium.
- (31) Priorité: 20.09.83 FR 8315191
- 43 Date de publication de la demande: 15.05.85 Bulletin 85/20
- (4) Mention de la délivrance du brevet: 01.04.87 Bulletin 87/14
- (45) Mention de la decision concernant l'opposition: 03.10.90 Bulletin 90/40
- Etats contractants désignés: AT BE DE GB IT LU NL SE
- © Documents cités: EP-A-0 003 370 EP-A-0 034 994 WO-A-81/01811 DE-A-2 362 658 DE-B-2 209 902 FR-A-1 511 529 FR-A-2 253 835 FR-A-2 282 480 LU-A-58 377 US-A-3 915 693

US-A-4 141 761

- 7 Titulaire: VALLOUREC
  7, place du Chancelier Adenauer
  F-75016 Paris (FR)
- (7) Inventeur: Gueussier, André
  142 rue de Courcelles
  F-75017 Paris (FR)
  Inventeur: Vachiery, Edmond
  66, rue de l'Abbaye
  F-59730 Solesmes (FR)
- Mandataire: Desolneux, Jean-Paul Charles 130 rue de Silly BP 413 F-92103 Boulogne-Billancourt Cédex (FR)
- 56 Documents cités:

STAHL UND EISEN, vol. 100, no. 1, 14 janvier 1980, pages 20-29, Düsseldorf, DE; "Die Behandlung von Stahlschmelzen mit Calcium" Scaninject III, part II, Third International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection, June 15-17 1983 preprints Radex-Rundschau 1980, Heft 1/2, p. 466-473 Stahl und Eisen 94 (1974), No. 11, p. 478-485 Calcium Clear Steel, Tohei Ototani, English edition 1986, (Japan 1981)

20

25

30

40

50

55

60

Le procédé qui fait l'objet de l'invention concerne des aciers dont les inclusions, grâce à un traitement approprié, restent globulaires après laminage ce qui leut confère à l'état d'emploi des propriétés particulièrement intéressantes telles qu'une grande aptitude à l'emboutissabilité ou à la frappe à froid.

1

Il est connu de faire appel pour préparer de tels acier à une addition de calcium dans l'acier liquide avant de couler celui-ci.

L'introduction de cet élément dans l'acier liquide présente des difficultés particulières dues à sa faible densité et à sa très grande oxydabilité.

Une méthode particulièrement efficace pour réaliser cette introducton est celle décrite dans la demande de brevet européen EP 34 994 page 8, lignes 13—35.

Elle consiste à faire appel à un silico-calcium à 30% de calcium; cet alliage est utilisé sous forme de poudre laquelle est enveloppée dans une gaine d'acer de faible épaisseur et compactée in situ. Le produit composite ainsi réalisé, appelé couramment fil fourré, est introduit par déroulage à partir d'une bobine au coeur du bain d'acier liquide à traiter. On èvite ainsi toute oxydation de l'élément actif, le calcium, et celui-ci agit directement sur le bain métallique avec un rendement élevé et reproductible.

Les aciers ainsi traités présentent des propriétés améliorées dans de nombreux domaines: isotropie, ductilité, usinabilité. De plus cette addition de calcium rend liquides les inclusions présentes dans le métal liquide et donc évite les risques de bouchage des busettes de coulée continue.

Cette méthode n'est cependant pas utilisable losqu'on désire préparer certains aciers présentant une aptitide particulière à la mise en forme à froid et plus spécialement à l'emboutissage profond.

De tels aciers doivent avoir une très basse teneur en silicium. La limite à ne pas dépasser est le plus souvent de 20 à 30 millièmes pour cent de silicium. Dans la pratique le silico-calcium utilisé contient environ 30% de Ca, 60% de Si et 10% de Fe + impuretés diverses.

Le poids de ce silico-calcium qui doit être introduit dans l'acier liquide pour obtenir la pleine efficacité du calcium est d'environ 0,5 àl, 5 kg par tonne d'acier liquide.

Cette addition entraîne donc un enrichissement en silicium de l'acier liquide de 30 à 90 millièmes pour cent, et ceci avec un rendement de pratiquement 100%.

Des essais ont montré qu'il n'est pas souhaitable d'utiliser des silico-calcium contenant plus de 30% de calcium. En effet ces alliages à l'état broyé sont instables et suceptibles d'explosion. Des risques semblables d'explosion existent dans le cas du calcium broyé qui comporte des proportions importantes de fines extrêmement oxydables et instables.

On connaît la possibilité d'élaborer un calcium

pur, sous forme de grains et exempt de fines. Un tel produit peut être en particulier obtenue par le procédé décrit dans la demande internationale PCT W081/01811. On peut donc envisager de l'utiliser pour l'élaboration d'aciers à très bas silicium.

Ces produit a cependant pour inconvénient un coût élevé qui augmente de façon importante le coût d'affinage de tels aciers.

On a donc recherché la possibilité d'élaborer dans des conditions de prix de revient beaucoup plus favorables des aciers au calcium ayant une très basse teneur en silicium de façon à obtenir des propriétés particulièrement avantageuses comme en particulier la déformabilité à froid.

Le procédé d'élaboration d'un acier ayant une grande aptitude à la mise en forme à froid suivant l'invention consiste à préparer un acier liquide calmé à l'aluminium ayant une teneur en silicium inférieure à 5 millièmes % en masse puis à introduire dans cet acier liquide un fil fourré qui contient une matière diviséé. Cette matière divisée comporte au moins deux composants: le premier de ces composants est du calcium métallique en grains dont la teneur en particules inférieures aux mailles du tamis de 150 mesh n'excède pas 2 à 3% en poids dudit composant, le deuxième est du silico-calcium contenant en % en masse Ca 25 à 35, Si 50 à 70, Fe et impuretés 5 à 15, le rapport de masse K, dans la matière divisée, entre le premier composant et le second étant compris entre 0,1 et 3 et de préférence entre 0,3 et 23, la quantité de silicium introduite ne dépassant pas 300 g par tonne d'acier traité.

Le plus souvent, l'enveloppe du fil fourré est en acier. On introduit le plus souvent dans l'acier liquide, au moyen de ce fil fourré, par tonne d'acier traitée, environ 125 à 600 g de calcium.

On peut en particulier, après calmage de l'acier liquide par de l'aluminium, le traiter par un laitier basique réducteur contenant par exemple du spath fluor pour le désulfurer.

Le fil fourré comporte avantageusement une âme en matière divisée qui se trouve à l'état compacté à l'intérieur de l'enveloppe, celle-ci présentant au moins deux zones aplaties paral-lèles, en face l'une de l'autre. De préférence le calcium en grain utilisé est obtenu par le procédé qui fait l'objet de la demande internationale PCT WO 81/01811.

Ce procédé consiste à fondre le calcium de départ puis à le faire passer à l'état divisé à travers un bain de purification puis, après décantation à le pulvériser par passage à travers un orifice vibrant et enfin à solidifier en grains le gouttes obtenues.

L'invention s'applique particulièrement bien à la coulée continue des aciers. Dans ce cas, l'injection du fil fourré pour le traitement ci-dessus peut être réalisée soit en poche, soit en répartiteur.

Le procédé suivant l'invention s'applique le plus souvent à l'élaboration d'aciers non alliés ou fiblement alliés.

D'un façon générale le procédé suivant l'invention permet d'effectuer de façon particulièrement

2

25

45

50

économique des additions de calcium dans un acier, à la concentration souhaitée pour obtenir la globularisation des inclusions, tout en maintenant la teneur en silicium au dessous d'un niveau limite, en générale fixé par une norme.

On obtient ainsi un acier qui, tout en ayant les caractéristiques propres aux aciers traités par le calcium, en particulier une bonne isotropie des propriétés mécaniques et une excellente aptitude à l'usinage, présente aussi une excellente aptitude à la déformation à froid et plus spécialement à l'emboutissage.

Grâce au procédé suivant l'invention il est possible de réduire de façon importante le coût d'élaboration de ces aciers. Pour cela, on détermine tout d'abord pour chaque type d'élaboration la quantité de calcium total qu'il faut introduire dans l'acier, au moyen d'un fil fourré, en tenant compte du fait que le rendement de réaction du calcium ainsi introduit est de 15 à 20%.

On détermine aussi les quantités de silicium qu'il est possible d'introduire dans l'acier sans dépasser la limite maximale acceptable.

Cette limite est le plus souvent d'environ 20 à 30 millièmes pour cent. Dans la mesure où l'élaboration de l'acier a permis d'obtenir un acier a permis d'obtenir un acier liquide à très basse teneur en silicium, par exemple inférieur à 5 millièmes pour cent, il est possible d'accepter une augmentation de la teneur en silicium de l'acier au cours de l'introduction du fil fourré dans l'acier liquide d'environ 15 à 30 millièmes pour cent suivant les spécifications auxquelles doit répondre l'acier. On peut donc introduire dans l'acier en tenant compte de sa teneur initiale en silicium et de la limite fixée par la spécification, 150 à 300 g de silicium par tonne d'acir liquide. Lorsque ce silicium est introduit sous forme d'un silicocalcium de type courant, contenant approximativement en % en masse Si 60, Ca 30 et Fe + impuretés 10, on voit que la quantité totale de silico-calcium à introduire est de 250 à 500 g par tonne d'acier liquide. La quantité de calcium correspondante ainsi introduite est de 75 à 150 g par tonne. Il suffit de mélanger au silico-calcium le complément en calcium en grain permettant d'atteindre la quantité de calcium total qu'il agit d'introduire. On peut ainsi réduire au minimum le coût d'élaboration de tels aciers. En effet d'une part on utilise une quantité aussi élevée que possible d'un silico-calcium dont le prix de revient à l'unité de calcium introduite est particulièrement bas, et d'autre part l'utilisation de calcium pur au lieu de silico-calcium pour le complément réduit la masse totale et le volume correspondant de matière divisée à introduire.

Ceci veut dire que à section et taux de compactage égaux une plus faible longueur de fil fourré devra être introduite dans le bain d'acier liquide, ce qui contribuera aussi à la réduction des coûts. cette introduction sera faite le plus souvent en Couche ou encore en répartiteur dans le cas d'une coulée continue. On aura au préalable désoxydé l'acier dans des conditions telles que sa teneur en silicium soit abaissée à un niveau en général inférieur à 5 millièmes pour cent et en général de l'ordre de 1 à 3 millièmes pour cent.

L'invention est également relative à un fil fourré pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit comprenant une enveloppe métallique à l'intérieur de laquelle est enfermée une matière divisée à base de calcium et de silicium. Cette matière divisée comporte au moins deux composants, le premier étant du calcium métallique en grains dont la teneur en particules inférieures aux mailles du tamis de 150 mesh n'excède pas 2 à 3% en poids dudit composant, le deuxième étant du silico-calcium contenant en % en masse Ca 25 à 35%, Si 50 à 70%, Fe et impuretés 5 à 15%, le rapport k entre les teneurs du premier et du deuxième composants étant compris entre 0,1 et 3 et de préférence 0,3 et 2.

Avantageusement l'enveloppe du fil fourré suivant l'invention est en acier.

Avantageusement également la matière divisée enfermée dans l'enveloppe est à l'état compacté. Une solution particulièrement intéressante de réalisation du fil fourré est constituée par un fil dont l'enveloppe présente au moins deux zones aplaties parallèles en face l'une de l'autre.

La figure jointe permet de mieux comprendre les possibilités du procédé suivant l'invention et son mode en mise en oeuvre.

Cette figure donne en ordonnée l'enrichissement en silicium du métal par injection du fil fourré en fonction de la teneur moyenne en calcium de mélange utilisé.

Cette figure comporte 3 courbes (1) (2) et (3) qui correspondent chacune à une quantité constante de calcium ajouté à la tonne d'acier.

- 450 g/tonne pour la courbe (1)
- 300 g/tonne pour la courbe (2)
- 150 g/tonne pour la courbe (3)

Ces mélanges sont composés de calcium pur en grains exempt de fines (absence de grains dont le diamètre est inférieur à 100 microns) et d'un silico-calcium broyé qui contient en % en masse:

Si 60% — Ca 30% — Fe et impuretés 10%

En abscisse est donné la teneur en Ca totale en % en masse des mélanges calcium/silico-calcium en chaque point des courbes. Cette teneur peut être calculé à partir du rapport K entre les quantités de calcium pur et de silico-calcium contenues dans les mélanges en chaque point. La courbe (4) représente la variation de teneur en calcium total des mélanges en fonction du rapport K.

La valeur K = O correspond à une matière divisée composée uniquement de silico-calcium à 30% de calcium. Cette valeur définit les points de départ (5), (6) et (7) de chacune des courbes (1), (2) et (3).

En chacun de ces points la matière divisée est constituée respectivement par 1,5—1 et 0,5 kg de silico-calcium sans addition de calcium pur. Les

quantités de silicium correspondantes qui seront introduites dans l'acier liquide sont de: 900 g — 600 g et 300 g de silicium par tonee. Le rendement d'introduction de ce silicium étant pratiquement de 100% on voit que ces additions de silicocalcium enrichissent l'acier en silicium respectivement en ces points de 90, 60 et 30 millièmes pour cent. De tels enrichissements ne sont pas acceptables si on veut limiter la teneur finale en silicium à un niveau par exemple inférieur à 30 millièmes pour cent ou encore inférieur à 25 ou 20 millièmes pour cent.

Les courbes de la figure montrent qu'il est possible, par un enrichissement modéré en calcium pur de la matière divisée, d'abaisser au niveau voulu la teneur en silicium. On constate par exemple qu'un mélange de matière divisée ayant un rapport K de 0,6 c'est-à-dire dans lequel la masse de calcium pur est égale à 60% de la masse de silico-calcium, permet de diviser par trois l'enrichissement en silicium toutes choses égales par ailleurs. Un tel mélange contient 56% de Ca au lieu de 30% dans le cas du silico-calcium seul, et la masse nécessaire pour traiter une tonne d'acier liquide ne représente plus que 53,6% de la masse initiale.

Dans bien des cas il suffit d'enrichir en calcium de façon relativement faible la matière divisée pour obtenir le résultat souhaité.

On utilise pour la mise en œuvre de l'invention des matières divisés dont le rapport K peut varier suivant les besoins entre 0,1 et 3. Dans la pratique on se limite le plus souvent à des rapports K compris entre 0,2 et 2. On recherche de préférence l'utilisation de rapports K aussi faibles que possible en fonction du but recherché de façon à réduire au minimum le coût de l'addition.

L'exemple ci-après décrit de façon non limitative un mode de mise en œuvre du procédé suivant l'invention.

1) On élabore de façon connue auy moyen d'un convertisseur LD un acier pour emboutissage qui présente après coulée dans une poche, à revêtement de dolomie, la composition suivante en % en masse:

```
C = 0.055; Si = 0.004; Mn = 0.280; S = 0.012; P = 0.014; Cu = 0.015.
```

On effectue le calmage en poche par de l'aluminium sans addition de ferro-silicium. On traite cet acier en poche par un laitier basique constitué d'un mélange de chaux d'alumine et de spath fluor avec agitation par soufflage d'argon à travers un bouchon poreux placé dans le fond de la poche. Après 10 minutes de soufflage la composition de l'acier est la suivante en % en masse:

$$C = 0.057$$
;  $Si = 0.003$ ;  $Mn = 0.290$ ;  $S = 0.008$ ;  $P = 0.017$ ;  $Cu = 0.016$  et  $Al = 0.045$ .

On introduit alors dans l'acier liquide un fil fourré à enveloppe en acier dont la matière divisée contenue est un silico-calcium contenant en % en masse Ca = 30, Si = 60, Fe et impuretés

10. La quantité de silico-calcium introduite est de 1,2 kg (correspondant à 0,36 kg de calcium) par tonne d'acier liquide. Après 3 minutes de soufflage à l'argon on coule l'acier en lingots qu'on transforme ensuite en brames. La composition moyenne de celles-ci est alors la suivante en % en masse:

```
C = 0.058; Si = 0.076; Mn = 0.290; S = 0.006.
```

2) On élabore par le procédé suivant l'invention un acier pour emboutissage de même pour lequel la spécification impose une teneur en silicium inférieure à 0,020%. Aprés élaboration au convertisseur LD puis calmage à l'aluminium et traitement par un laitier basique avec soufflage d'argon comme dans le premier cas, on obtient la composition suivante:

```
C = 0.053; Si = 0.002; Mn = 0.268; S = 0.007; P = 0.014; Cu = 0.020 et Al = 0.042.
```

On introduit alors dans l'acier liquide un fil fourré à enveloppe en acier dont la matière divisée contenue est un mélange de silico-calcium de même composition que pour la première élaboration, et de calcium pur en grains. Le rapport K est égal à 1,33 ce qui correspond à une matière divisée dont la teneur moyenne en calcium est de 70%.

La quantité de calcium total ajoutée est la même que dans le premier cas c'est-à-dire 360 g/t d'acier liquide à traiter. Cette fois-ci le mélange de matière divisée contient 294 g de calcium pur en grains, 221 g de silico-calcium contenant seulement 132 g de silicium. La masse de mélange à introduire est ramenée à 515 g/t au lieu de 1200 g/t ce qui réduit la longueur du fil fourré de façon importante.

Après 3 minutes de soufflage d'argon on coule l'acier en lingots qu'on transforme en brames dont la composition moyenne est la suivante en % en masse:

L'acier obtenu par le procédé suivant l'invention est donc conforme à la spécification relative à la teneur en silicium. Il possède une structure sensiblement isotrope, une très bonne aptitude à l'emboutissage.

De nombreuses variantes d'exécution peuvent être apportées au procédé suivant l'invention qui ne sortent pas du domaine de celui-ci.

En particulier l'invention permet de déterminer dans chaque cas les quantités optimales de calcium et de silico-calcium à mettre en oeuvre pour obtenir un acier d'emboutissage dans les conditions les plus économiques.

## Revendications

1. Procédé d'élaboration d'un acier ayant une grande aptitude à la mise en forme à froid, dans

65

15

20

25

30

35

40

45

55

60

lequel on prépare un acier liquide calmé à l'aluminium à teneur en silicium inférieur à 5 millièmes % en masse, puis ou introduit dans cet acier liquide un fil fourré qui contient une matière divisée caratérisé en ce que cette matière divisée comporte au moins deux composants, le premier étant du calcium métallique en grains, dont la teneur en particules inférieures aux mailles du tamis 150 mesh n'excède pas 2 à 3% en poids dudit composant, le deuxième étant du silicocalcium contenant en % en masse : Ca 25 à 35; Si 50 à 70; Fe et impuretés 5 à 15, le rapport K entre les teneurs du premier et du deuximème composant étant compris entre 0,1 et 3 et de préférence entre 0,3 et 2, la quantité de silicium introduite ne dépassant pas 300 g par tonne d'acier traité.

- 2. Procédé suivant revendication 1, caractérisé en ce que l'enveloppe du fil fourré est en acier.
- 3. Procédé suivant revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que on introduit dans l'acier au moyen du fil fourré une quantité de calcium comprise entre 125 et 600 g à la tonne d'acier traité.
- 4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que après calmage de l'acier liquide à l'aluminium on le traite par un laitier basique réducteur avant introduction du fil fourré.
- 5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le fil fourré comporte un âme en matière divisée compactée à l'intérieur de l'enveloppe, et en ce que cette enveloppe présente au moins deux zones aplaties parallèles, en face l'une de l'autre.
- 6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le calcium en grains, qui constitue l'un des composants de la matière divisée, est obntenu par fusion du calcium de départ, passage de ce calcium fondu à l'état divisé à travers un bain de purification, décantation de calcium, pulvéristion de ce calcium décanté par passage à travers un orifice vibrant et enfin solidification en grains des gouttes de calcium ainsi formées.
- 7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'introduction du fil fourré est effectué dans le répartiteur ou dans la poche d'une installation de coulée continue.
- 8. Fil fourré pour mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant une enveloppe métallique à l'intérieur de laquelle est enfermée une matière divisée à base de calcium et de silicium, caractérisé en ce que cette matière divisée comporte au moins deux composants, le premier étant du calcium métallique en grains, dont la teneur en particules inférieures aux mailles du tamis de 150 mesh n'excède pas 2 à 3% en poids dudit composant, le deuxième étant du silico-calcium contenant en % en masse Ca 25 à 35, Si 50 à 70 Fe et impuretés 5 à 15, le rapport K entre les teneurs du premier et du deuxième composant étant compris ente 0,1 et 3 et de préférence 0,3 et 2.
- 9. Fil fourré suivant revendication 8, caractérisé en ce que l'enveloppe du fil fourré est en acier.
  - 10. Fil fourré suivant revendication 8 ou 9,

caractérisé en ce que la matière divisée enfermée dans l'enveloppe est à l'état compacté.

11. Fil fourré suivant l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que l'enveloppe présente au moin deux zones aplaties parallèles en face l'une de l'autre.

## Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung eines Stahls mit großer Kaltverformungsfähigkeit, wobei flüssiger, mit Aluminium desoxydierter Stahl mit einem Siliciumgehalt unter 0,005 Gew.% hergestellt wird, dann in diesen flüssigen Stahl ein gefüllter Draht eingeführt wird, der ein feinteiliges Material enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Material mindestens zwei Bestandteile enthält, wobei der erste körniges Calciummetall ist, dessen Gehalt an Teilchen mit einer Korngröße unter 0,015 mm (150 mesh) 2 bis 3 Gew.% dieses Bestandteils nicht übersteigt, und der zweite Calciumsilicid ist, das (in Gew.%) enthält: Ca 25 bis 35; Si 50 bis 70; Fe und Verunreinigungen 5 bis 15, wobei das Verhältnis K der Anteile des ersten und des zweiten Bestandteils zwischen 0,1 und 3 und vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 liegt und die Menge eingeführten Siliciums 300 g/t behandelten Stahls nicht übersteigt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel des gefüllten Drahtes aus Stahl ist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mittels des gefüllten Drahtes in den Stahl eine Calciummenge zwischen 125 und 600 g pro Tonne behandelten Stahls eingeführt wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Desoxydation des flüssigen Stahls mit Aluminium diesen vor dem Einführen des gefüllten Drahtes mit einer basischen reduzierenden Schlacke behandelt.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der gefüllte Draht einen Kern aus einem feinteiligen kompaktierten Material im Inneren des Mantels aufweist und daß dieser Mantel mindestens zwei sich parallel gegenüberliegende, abgeflachte Zonen aufweist.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das köringe Calcium, das einen der Bestandteile des feinteiligen Materials bildet, durch Schmelzen des Ausgangscalciums, Durchgang dieses geschmolzenen Calciums im feinteiligen Zustand durch ein Reinigungsbad, Dekantieren dieses Calciums, Zerstäubung des dekantierten Calciums mittels Durchgangs durch eine vibrierende Öffnung und schließlich Erstarrung der dadurch hergestellten Calciumtropfen zu Körnern erzeugt wird.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Einführen des gefüllten Drahtes im Verteiler oder in der Pfanne einer Stranggieß-vorrichtung erfolgt.
- 8. Gefüllter Draht zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, mit einem

15

20

25

30

metallischen Mantel, in dessen Innerem ein feinteiliges Material auf Calcium-Silicium-Basis eingeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Material mindestens zwei Bestandteile enthält, wobei der erste körniges Calciummetall ist, dessen Gehalt an Teilchen mit einer Korngröße unter 0,105 mm (150 mesh) 2 bis 3 Gew.% dieses Bestandteils nicht übersteigt, un der zweite Bestandteil Calciumsilicid ist, das (in Gew.%) enthält: Ca 25 bis 35; Si 50 bis 70; Fe und Verunreinigungen 5 bis 15, wobei das Verhältnis K der Anteile des ersten und des zweiten Bestandteils zwischen 0,1 und 3 und vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 liegt.

- 9. Gefüllter Draht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel des gefüllten Drahtes aus Stahl ist.
- 10. Gefüllter Draht nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das im Mantel eingeschlossene feinteilige Material in verdichtetem Zustand ist.
- 11. Gefüllter Draht nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel mindestens zwei sich parallel gegenüberliegende, abgeflachte Zonen aufweist.

## **Claims**

- 1. A process for producing a steel having a high level of suitability for cold shaping, comprising preparing a liquid steel which is killed with aluminium, with a silicon content of less than 5 thousandths of a percent by mass, then introducing into said liquid steel a filled wire which contains a divided material, characterised in that said divided material comprises at least two components, the first being metallic calcium in grain form in which the proportion of particles which are smaller than mesh size 150 mesh does not exceed 2 to 3% by weight of said component, the second being silico-calcium containing in percent by mass: Ca 25 to 35; Si 50 to 70; Fe and impurities 5 to 15, the ratio K between the amounts of the first and second components being between 0.1 and 3 and preferably between 0.3 and 2, the amount of silicon introduced not exceeding 300 g per tonne of steel treated.
- 2. A process according to claim 1 characterised in that the casing of the filled wire is of steel.
- 3. A process according to claim 1 or claim 2 characterised by introducing into the steel by

means of the filled wire an amount of calcium which is between 125 and 600 g per tonne of steel treated.

- 4. A process according to one of claims 1 to 3 characterised in that after killing of the liquid steel with aluminium, it is treated with a basic reducing slag prior to introduction of the filled wire.
- 5. A process according to one of claims 1 to 4 characterised in that the filled wire comprises a core portion of compacted divided material within the casing, and that said casing has at least two parallel flattended zones which are disposed facing each other.
- 6. A process according to one of claims 1 to 5 characterised in that the calcium in grain form, which constitutes one of the components of the divided material, is obtained by fusion of the starting calcium, passing said molten calcium in a divided state through a purification bath, settlement of said calcium, atomisation of said settled calcium by passing it through a vibrating orifice and finally solidification in grain form of the drops of calcium which are formed in that way.
- 7. A process according to one of claims 1 to 6 characterised in that the operation of introducing the filled wire is effected in the distributor or in the ladle of a continuous casting installation.
- 8. A filled wire for carrying out the process according to one of claims 1 to 6 comprising a metal casing within which is enclosed a calcium and silicon-based divided material, characterised in that said divided material comprises at least two components, the first being metallic calcium in grain form in which the proportion of particles which are smaller than mesh size 150 mesh does not exceed 2 to 3% by weight of said component, the second being silico-calcium containing in percent by mass: Ca 25 to 35, Si 50 to 70, Fe and impurities 5 to 15, the ratio K between the amounts of the first and second components being between 0.1 and 3 and preferably 0.3 and 2.
- 9. A filled wire according to claim 8 characterised in that the casing of the filled wire is of steel.
- 10. A filled wire according to claim 8 or claim 9 characterised in that the divided material contained in the casing is in the compacted state.
- 11. A filled wire according to one of claims 8 to 10 characterised in that the casing has at least two parallel flattened zones which are disposed facing each other.

55

50

60

Figure unique

