



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Numéro de publication:

**0 196 952  
B1**

12

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

45 Date de publication du fascicule du brevet: 26.09.90

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: B 22 D 1/00, B 22 D 27/00

21 Numéro de dépôt: 86400532.7

22 Date de dépôt: 13.03.86

54 Procédé d'obtention d'un acier calmé à faible teneur en azote.

30 Priorité: 01.04.85 FR 8504909

43 Date de publication de la demande:  
08.10.86 Bulletin 86/41

45 Mention de la délivrance du brevet:  
26.09.90 Bulletin 90/39

84 Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

56 Documents cités:  
BE-A- 677 957  
BE-A- 677 958  
FR-A- 434 070  
LU-A- 70 560

73 Titulaire: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME  
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES  
PROCEDES GEORGES CLAUDE  
75, Quai d'Orsay  
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

72 Inventeur: Naud, Jean-Michel  
64, rue des Chantiers  
F-78000 Versailles (FR)

74 Mandataire: Vesin, Jacques et al  
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE 75, quai d'Orsay  
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

EP 0 196 952 B1

## Description

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un acier calmé à faible teneur en azote par coulée d'un acier effervescent d'un convertisseur dans une poche, dans lequel on ajoute à l'acier fondu  
 5 situé dans la poche, au cours de l'opération de coulée, notamment des additifs de calmage de cet acier tels que l'aluminium, et/ou le silicium.

Lors de l'élaboration des métaux, différents constituants du minerai sont éliminés, tandis que de nouveaux corps viennent s'insérer dans le métal en fusion, en particulier au contact de l'air.

Certains métaux ou alliages de métaux peuvent en particulier, au cours de leur élaboration, voir leur  
 10 quantité d'azote augmenter si l'on ne prend pas de précautions particulières. Tel est le cas, par exemple, de l'acier lors de sa coulée d'un convertisseur dans une poche ou plus généralement un récipient émetteur dans un récipient récepteur. On a constaté que la présence de l'azote dans un acier, sous forme d'impuretés interstitielles favorise le durcissement par vieillissement et amoindrit sa résistance. En particulier, on  
 15 constate qu'une tôle ayant une teneur en azote trop élevée résiste mal au vieillissement et à la corrosion après emboutissage profond.

Une première solution à ce problème a été proposée dans la demande de brevet japonais n° 51—77.519 au nom de NIPPON STEEL CORP. Pour diminuer la teneur en azote dans l'acier, il est proposé dans cette demande japonaise de couler l'acier issu d'un convertisseur où il a été affiné, dans une poche de coulée, préalablement remplie par un gaz non nitrurant, ladite poche ayant été obturée au moyen d'un  
 20 couvercle en matériau consommable.

Ainsi que le précise cette demande de brevet, le principe essentiel de ce procédé consiste, avant toute coulée de métal, à substituer complètement à l'air de la poche, un gaz non nitrurant en injectant ce gaz dans ladite poche et en couvrant cette poche d'un couvercle, les deux mesures, prises séparément, ne permettant pas de parvenir au but recherché, c'est-à-dire la diminution de la quantité d'azote absorbé par  
 25 l'acier au cours de cette coulée en poche. Selon un mode de réalisation, il est fait utilisation d'anhydride carbonique sous forme de blocs de glace d'anhydride carbonique ("dry ice" selon la terminologie anglo-saxonne) déposés dans le fond de la poche avant la fermeture de celle-ci par le couvercle.

Plus récemment, les auteurs de cette demande de brevet ont publié un article intitulé: "Conditions de prévention de l'absorption d'azote au cours de l'élaboration de l'acier" — Y. ABE — Y. KATAYAMA — M.  
 30 NISHIMURA — T. TAKAHASHI — NIPPON STEEL CORP. J.S.C. (Science Council of Japan) — 21.05.1981 — dans lequel ils précisent l'utilisation de ces blocs de "glace carbonique" ou carboglace et ses limites. Ainsi, il est précisé que les blocs de glace doivent avoir une taille maximale de l'ordre de 600 mm de côté pour éviter les projections de métal fondu. De plus, la taille minimale est de l'ordre de 40 mm, pour éviter une sublimation totale avant coulée, et infiltration d'air dans la poche. En pratique, il est recommandé d'utiliser  
 35 des blocs de 100 à 200 mm de côté. Par ailleurs, le temps séparant le dépôt des blocs dans le récipient récepteur et la coulée de métal est de l'ordre de une heure.

De ces différentes publications, il apparaît ainsi que ce procédé consiste à chasser complètement l'air de la poche, tout en maintenant un couvercle au-dessus de celle-ci. L'utilisation de blocs de glace carbonique laisse supposer que, du fait de la sublimation assez lente de ceux-ci, l'anhydride carbonique gazeux chasse progressivement l'air de la poche (densité du CO<sub>2</sub> plus élevée que celle de l'air), ce qui  
 40 n'aurait vraisemblablement pas été le cas si la sublimation de l'anhydride carbonique avait été rapide, engendrant des courants de gaz dans la poche et maintenant ainsi un mélange d'anhydride carbonique et d'air dans celle-ci.

De plus, il est recommandé dans ces différentes publications de maintenir des blocs de glace carbonique à la surface du métal liquide dans la poche, tout au long de la coulée de celui-ci.

A la suite de différentes expérimentations, la Demanderesse a constaté que le procédé décrit ci-dessus comportait un certain nombre d'inconvénients.

Tout d'abord, la présence nécessaire d'un couvercle consommable, sans lesquels les résultats annoncés ne peuvent être obtenus alourdit les coûts de fabrication (matière et main d'œuvre supplémentaires). De plus, l'opérateur doit ajuster le jet de métal liquide sur la zone de moindre résistance du couvercle.

Par ailleurs, l'utilisation de blocs de glace nécessite de nombreuses manipulations (découpage des blocs, conditionnement, approvisionnement, manutention, etc. . . .) allant à l'encontre d'une simplicité  
 55 sidérurgique.

On a également constaté que la protection du jet de coulée était généralement inefficace du fait de la présence d'un mélange air et d'anhydride carbonique gazeux, phénomène aggravé par les gradients de température dans la poche. Enfin, si l'on suit l'enseignement du brevet, c'est-à-dire le maintien de blocs de glace carbonique à la surface du métal liquide dans la poche, le procédé est particulièrement dangereux. En effet, on constate des explosions dans le métal en fusion, dues à la sublimation de l'anhydride carbonique  
 60 sous les blocs, formant ainsi des poches de gaz venant éclater à la surface, induisant des projections de métal en fusion. Le couvercle en matériau consommable n'est pas suffisant pour éviter les projections de métal fondu créant de plus des entrées d'air dans la poche, ce qui va à l'encontre du but recherché.

Il est également connu du brevet belge 677958 d'ajouter de l'anhydride carbonique CO<sub>2</sub>, en particulier sous forme de neige carbonique dans le fond de la lingotière avant la coulée d'acier effervescent à partir  
 65 d'une poche dans celle-ci et sur la surface du métal liquide pendant le remplissage de la lingotière. L'acier

effervescent, c'est à dire l'acier contenant une grande quantité d'oxygène dissous, a le grand avantage de donner des lingots dont la surface au contact de la lingotière est parfaitement exempte de déchets. Ainsi l'anhydride carbonique, dans les conditions opératoires décrites dans ce brevet se décompose en oxygène et en monoxyde carbone qui brûle au contact de l'air tandis que l'oxygène permet d'intensifier le phénomène d'effervescence recherché.

Contrairement à l'enseignement de ce brevet belge, le procédé selon l'invention permet d'utiliser l'anhydride carbonique sous forme de neige carbonique pour protéger la surface du bain d'acier de manière à obtenir à la fois une faible quantité d'oxygène dissous dans l'acier, après calmage, ainsi qu'une faible quantité d'azote, tout en évitant les inconvénients mentionnés plus haut. Le procédé d'obtention d'acier calmé à partir d'acier effervescent selon l'invention est caractérisé en ce que l'on coule l'acier effervescent dans la poche en quantité suffisante pour permettre l'introduction des additifs de calmage et en ce que quelques instants avant l'introduction de ces additifs de calmage, on injecte de l'anhydride carbonique sous forme de neige carbonique, au voisinage du pied du jet de coulée et à la surface du bain d'acier dans la poche, dans des quantités comprises entre 0,2 à 5 kg, en une seule ou plusieurs fois, par tonne de métal coulé, pour protéger la surface du métal fondu de l'air environnant dès l'introduction des additifs de calmage dans la poche.

On a en effet constaté que, si la présence de neige carbonique aux environs du pied du jet de coulée n'avait pas d'incidence sur la reprise d'azote par l'acier effervescent, par contre dès l'introduction des additifs de calmage tels que l'aluminium, le silicium, etc. . . ., la présence d'anhydride carbonique au pied du jet et à la surface du bain d'acier, permettrait d'éviter la rénituration de l'acier calmé sans qu'il soit nécessaire de procéder comme dans le brevet japonais mentionné ci-dessus, ce qui serait, d'ailleurs, impossible. De plus on constate que le procédé tel qu'exposé ci-dessus permet, de manière inattendue de diminuer les pertes en aluminium dissous dans l'acier de l'ordre de 25%, ce qui permet d'améliorer la rentabilité du procédé puisque la quantité d'aluminium nécessaire au calmage est ainsi diminuée. De plus, ce procédé est économique par rapport au procédé décrit dans le brevet japonais susmentionné, car l'introduction d'anhydride carbonique est plus tardive, donc moins consommatrice d'anhydride carbonique.

En règle générale, on constate que la masse volumique de la neige carbonique utilisée (masse volumique des particules solides de cette neige carbonique) doit être inférieure ou égale à 1,1 kg/dm<sup>3</sup>.

En pratique, la neige carbonique qui convient pour la mise en oeuvre de l'invention est une neige produite par un appareil dénommé cyclone. Cette neige provient de la détente brutale de l'anhydride carbonique liquide, généralement stocké à une température de — 20°C et une pression de 20 bars directement dans l'atmosphère, c'est-à-dire à température et pression ambiantes. la neige ainsi formée est utilisée, telle quelle, généralement sans autre traitement. En pratique, ceci permet d'avoir le générateur de neige carbonique à proximité du lieu de coulée et d'injecter cette neige dans la poche par une conduite d'amenée reliée au cyclone. L'alimentation continue ou séquentielle peut ainsi être aisément commandée par l'opérateur qui contrôle la coulée de métal.

Concernant l'introduction de la neige carbonique dans la poche, l'homme de l'art sait, d'une manière générale, qu la coulée d'un convertisseur dans une poche a une durée  $t_1$ , qui varie en fonction de l'érosion du trou de coulée du convertisseur. Par contre, la durée nécessaire à l'introduction et à la dissolution des additifs de calmage a une valeur fixe  $t_2$  pour un volume donné. Dans ces conditions, l'homme de métier introduira la neige au plus tard à l'instant  $t_3$ , à partir du début de la coulée, égal à  $t_1 - t_2$ .

Bien entendu, ce procédé s'applique de préférence pour la protection du jet de coulée entre le convertisseur et la poche mais peut également s'appliquer pour la coulée d'une première poche dans une seconde poche ou dans un répartiteur de coulée continue, ainsi que du répartiteur dans les lingotières, etc. . . .

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, donnés à titre non limitatif, conjointement avec les figures qui représentent:

la figure 1, une vue en coupe de la coulée d'acier effervescent d'un convertisseur dans une poche utilisant le procédé selon l'invention;

la figure 2, une variante de réalisation du procédé de la figure 1, comportant une alimentation in situ en neige carbonique.

la figure 3, une vue schématique d'une installation de coulée utilisant le procédé selon l'invention.

Sur la figure 1, l'acier effervescent 1 se trouve dans un convertisseur 2 sous l'orifice 3 duquel est amenée la poche 4.

Lorsque la poche est partiellement remplie, on injecte dans la poche, comme figuré en A, une quantité prédéterminée de neige carbonique 14 avant d'ajouter les additifs de calmage tels que l'aluminium ou le silicium ainsi que les additifs (si nécessaires) tels que les silico manganèse, ferrovandium, ferromanganèse carburé, ferronébium, carbone sous forme de carburite, etc. . . . additifs bien connus pour donner les propriétés et les nuances voulues aux aciers. Le métal liquide 5 sublime immédiatement la neige carbonique 14 présente dans la zone du pied de jet 6, et dans la zone située au-dessus de la nappe de métal liquide 7, créant ainsi une nappe 8 de gaz carbonique, surmontée d'une nappe 9 d'air. L'ensemble métal liquide 7 nappe de gaz carbonique (plus lourd que l'air) forment ainsi un piston, au fur et à mesure de la montée du niveau de liquide, qui chasse l'air de la poche, le pied de jet étant ainsi constamment protégé.

La figure 2 montre une variante de la figure 1, dans laquelle la neige carbonique est injectée dans la

## EP 0 196 952 B1

poche juste avant l'addition des additifs de calmage (continuellement ou séquentiellement), à l'aide d'une alimentation 10, d'une part reliée au réservoir 12 de CO<sub>2</sub> liquide et d'autre part raccordée à la poche 4 par la vanne de détente 11. La neige 14 se répand sur l'ensemble du métal liquide. Pour cela, on peut prévoir une alimentation symétrique, en plusieurs points.

5 L'alimentation continue ou séquentielle à l'aide du réservoir 12 permet d'engendrer par détente du CO<sub>2</sub> liquide, environ 40% de solide et 60% de gaz. Ce dernier permet de diluer l'atmosphère de la poche et améliore la protection du jet de coulée. Par ailleurs, ce gaz, plus lourd que l'air, se réchauffe au contact du métal liquide avant d'être entraîné vers la surface dudit métal, évitant ainsi un refroidissement trop important du métal.

10 La figure 3 représente une vue simplifiée de mise en oeuvre du procédé selon l'invention. Une poche réceptrice 32 est placée sous le convertisseur 30 contenant l'acier 31 en fusion, cette poche étant supportée par un chariot 33 se déplaçant sur les rails 34, 35. Au même niveau que ceux-ci est placé un réservoir 36 de gaz carbonique liquide 50. Ce réservoir est protégé par une cloison pare-feu. 37. Le gaz carbonique liquide est envoyé (par des moyens non représentés sur les figures) via la canalisation 38 à un appareil 41 de fabrication de neige carbonique dénommé carbocyclone, tels que ceux vendus par la société CARDOX.

15 La canalisation 38 se termine par deux buses schématisées en 39 orientées à 180° l'une de l'autre, jouant le rôle d'orifices de détente à température et pression ambiante de l'anhydride carbonique stocké à environ -20°C et 20 bars dans le réservoir 36. Cette détente dans le cône 40 orienté vers la bas, provoque l'apparition de neige carbonique qui vient se stocker dans la benne 42 posée sur la balance 43. Lorsque la quantité voulue est stockée dans la benne, l'injection est stoppée et la benne est déplacée sur la plancher de coulée 51 situé au niveau du convertisseur, au-dessus de la poche. Par l'ouverture 52 dans la plancher 51, on verse la neige de la benne 42 dans la poche 32, quelques instants avant l'adjonction des additifs de calmage.

20 A l'aide d'un tel dispositif, connaissant la production horaire du carbocyclone, il est aisé de produire la quantité de neige en temps voulu, afin d'être prêt lorsque la quantité d'acier coulé dans la poche est jugée suffisante. En pratique, un carbocyclone à débit instantané de neige de 1200 kg/heure convient parfaitement pour alimenter une aciérie.

### Exemple 1

30 On coule d'un convertisseur dans une poche de 1 tonne un acier effervescent comportant 1,5% de carbone, 10% de chrome, 0,09% de silicium, 0,08% de manganèse, 0,012% de soufre et 0,011% de phosphore.

Lorsque la poche est remplie au tiers de sa hauteur environ avant l'opération de calmage, on injecte de la neige carbonique provenant de la détente brutale à température ambiante d'anhydride carbonique liquide stocké à -20°C et 20 bars. la quantité utilisée était d'environ 1 kg. Quelques secondes après avoir 35 terminé l'injection de neige dans la poche, portée à environ 900°C, on ajoute les additifs notamment de calmage de l'acier et l'on continue la coulée jusqu'au remplissage complet de la poche qui s'effectue en environ 1 minute.

40 On prélève un échantillon de l'acier liquide dans le convertisseur avant coulée et dans la poche après coulée.

On effectue la même opération, dans les mêmes conditions sans utilisation de la neige carbonique, que l'on appellera coulée de référence et l'on prélève les échantillons de la même manière.

Les résultats obtenus sont les suivants:

|    |              | Concentration en    | Concentration en    | Variation  |  |
|----|--------------|---------------------|---------------------|------------|--|
|    |              | azote dans l'échan- | azote dans l'échan- | de concen- |  |
| 50 |              | tillon convertis-   | tillon poche        | tration    |  |
|    |              | seur (ppm)          | (ppm)               | (ppm)      |  |
|    |              |                     |                     |            |  |
| 55 |              |                     |                     |            |  |
|    |              |                     |                     |            |  |
|    | Coulée de    | 105,65              | 157,9               | + 52,25    |  |
|    | référence    |                     |                     |            |  |
| 60 |              |                     |                     |            |  |
|    |              |                     |                     |            |  |
|    | Coulée selon | 70                  | 89,15               | + 19,15    |  |
|    | l'invention  |                     |                     |            |  |
| 65 |              |                     |                     |            |  |

## EP 0 196 952 B1

Par rapport à la coulée de référence, la renituration de la coulée selon l'invention a diminué de 37%.

Il est à noter que la concentration initiale en azote dans la poche n'est pas la même dans les deux cas, car il est impossible d'avoir les mêmes concentrations initiales en azote pour deux fusions successives réalisées dans les mêmes conditions. Par contre, la Demanderesse a vérifié que la diminution de la renituration ne dépendait pas de la concentration initiale en azote.

### Exemple 2

On opère dans des conditions semblables à celle de l'exemple 1 mais avec une poche recevant 6 tonnes d'un acier effervescent comportant de 0,2 à 0,3% de carbone, de 0,6 à 0,7% de manganèse et de 0,2 à 0,7% de silicium. On coule l'acier dans la poche jusqu'au tiers environ de sa hauteur. On injecte alors environ 5 kg de neige carbonique (en un ou plusieurs fois jusqu'à la fin de la coulée). Puis on introduit les additifs de calmage de l'acier, de manière connue en soi.

Les résultats obtenus sont les suivants:

|    |                             | Concentration en<br>azote dans l'échan-<br>tillon conver-<br>tisseur (ppm) | Concentration en<br>azote dans l'échan-<br>tillon poche<br>(ppm) | Variation<br>de concen-<br>tration<br>(ppm) |
|----|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 25 | Coulée de<br>référence      | 53                                                                         | t = 0 78<br>t = + 5' 86<br>t = + 10' 87                          | = 25<br>= 33<br>= 34                        |
| 30 | Coulée selon<br>l'invention | 41                                                                         | t = 0 60<br>t = + 5' 60<br>t = + 10' 60                          | = 19<br>= 19<br>= 19                        |

La renituration a diminué de 40%.

Du tableau ci-dessus, on constate deux effets de la neige carbonique:

diminution de l'absorption d'azote pendant la coulée

diminution de l'absorption d'azote après la coulée pendant au moins dix minutes.

### Exemple 3

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2, on coule un acier effervescent de composition suivante:

C: 0,26% Al<sub>d</sub>: 0,08 N: 0,004 à 0,0111%

Mn: 0,70% P: 0,022

Si: 0,27% S: 0,015

## EP 0 196 952 B1

Comme précédemment, cet acier est calmé à l'aluminium, la neige carbonique ayant été injectée juste avant l'introduction de l'aluminium. Les résultats suivants montrent une amélioration sensible de la renituration et de la réoxydation (diminution des pertes en aluminium dissous):

|    |   |              |                             |                             |                           |
|----|---|--------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 5  | : | :            | :                           | :                           | :                         |
|    | : | :            | Sans CO <sub>2</sub>        | Avec CO <sub>2</sub>        | Avec CO <sub>2</sub>      |
|    | : | :            | :                           | 2,3 kg/tonne                | 0,4 kg/tonne              |
| 10 | : | :            | :                           | :                           | :                         |
|    | : | :            | :                           | :                           | :                         |
|    | : | :            | :                           | :                           | :                         |
| 15 | : | Pertes Al    | : 25,5 X 10 <sup>-3</sup> % | : 20,5 X 10 <sup>-3</sup> % | : 17 X 10 <sup>-3</sup> % |
|    | : | dissous      | :                           | :                           | :                         |
|    | : | :            | :                           | :                           | :                         |
| 20 | : | :            | :                           | :                           | :                         |
|    | : | Renituration | : 32 ppm                    | : 21 ppm                    | : 29 ppm                  |
|    | : | :            | :                           | :                           | :                         |

25 Ce tableau montre également que l'on peut moduler la quantité de neige carbonique introduit suivant le résultat que l'on vise à obtenir: on mettra plus de neige carbonique/par tonne si l'on veut éviter le plus possible la renituration, tout en évitant la réoxydation, tandis que l'adjonction d'une faible quantité de CO<sub>2</sub>/tonne de métal diminue, de manière inattendue, la réoxydation, tout en diminuant également la renituration.

30 La protection de la coulée à l'aide de neige carbonique apporte une réduction de la perte en aluminium dissous dans l'acier de 25%. Ceci montre en particulier l'effet d'inertage de l'anhydride carbonique utilisé dans les conditions mentionnées plus haut: si celui-ci était oxydant par rapport à l'air, la perte en aluminium dissous serait très importante et en tout état de cause bien supérieure à celle constatée sans protection CO<sub>2</sub>.

35

### Revendications

1. Procédé d'obtention d'un acier calmé à faible teneur en azote par coulée d'un acier effervescent dans une poche, dans lequel on ajoute à l'acier fondu situé dans la poche, au cours de l'opération de coulée, 40 notamment des additifs de calmage de cet acier tels que l'aluminium, le silicium . . . caractérisé en ce que l'on coule l'acier effervescent dans la poche en quantité suffisante pour permettre l'introduction des additifs de calmage et en ce que quelques instants avant l'introduction de ces additifs de calmage, on injecte de l'anhydride carbonique sous forme de neige carbonique au voisinage du pied du jet de coulée et à la surface du bain d'acier dans la poche, dans des quantités comprises entre 0,2 à 5 kg, en une seule ou 45 plusieurs fois, par tonne d'acier coulé, pour protéger la surface du métal fondu de l'air environnant dès l'introduction des additifs de calmage dans la lingotière.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse volumique de la neige carbonique (14) est inférieure ou égale à 1,1 kg/dm<sup>3</sup>.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'introduction d'anhydride 50 carbonique (8) dans la poche (4) s'effectue sous forme d'injection de neige carbonique obtenue directement par détente brutale à la pression atmosphérique et à température ambiante d'anhydride carbonique liquide stocké dans les conditions habituelles de température et de pression.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on remplit la poche jusqu'au tiers environ de sa hauteur avant d'injecter la neige carbonique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'injection de neige carbonique 55 (14) se poursuit pendant au moins une partie de la durée de la coulée de l'acier effervescent (1) dans la poche (4).

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'injection de neige carbonique (14) se poursuit pendant toute la durée de coulée de l'acier effervescent (1) dans la poche (4).

60

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines beruhigten Stahls mit niedrigem Stickstoffgehalt durch vergießen eines unberuhigten Stahls in eine Gießpfanne, wobei zu der in der Pfanne befindlichen unberuhigten 65 Stahlschmelze während des Eingießens insbesondere Zusatzstoffe zum Beruhigen dieses Stahls, z.B.

Aluminium, Silicium . . . , gegeben werden, dadurch gekennzeichnet, daß der unberuhigte Stahl in die Pfanne in einer Menge gegossen wird, die ausreicht, um die Einführung der Beruhigungszusätze zu ermöglichen, und daß einige Augenblicke vor der Einführung dieser Beruhigungszusätze Kohlendioxid in Form von Kohlensäureschnee in die Nähe des Fußpunkts des Gießstrahls und auf die Oberfläche des Stahlbades in der Pfanne in Mengen zwischen 0,2 und 5 kg je Tonne vergossenen Stahls auf einmal oder in mehreren Schritten gespritzt wird, um die Oberfläche der Metallschmelze von der Einführung der Beruhigungszusätze in die Kokille an gegen die Umgebungsluft abzuschildern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte des Kohlensäureschnees (14) geringer als oder gleich  $1,1 \text{ kg/dm}^3$  ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einführung von Kohlendioxid (8) in die Pfanne (4) in Form des Einspritzens von Kohlensäureschnee erfolgt, der unmittelbar durch plötzliches Entspannen von flüssigem Kohlendioxid, das unter üblichen Temperatur- und Druckbedingungen aufbewahrt ist, auf Atmosphärendruck und auf Umgebungstemperatur gewonnen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfanne vor dem Einspritzen des Kohlensäureschnees zu etwa einem Drittel ihrer Höhe gefüllt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Einspritzen von Kohlensäureschnee (14) während mindestens eines Teils der Dauer des Gießens des unberuhigten Stahls (1) in die Pfanne (4) erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Einspritzen von Kohlensäureschnee (14) während der gesamten Dauer des Gießens des unberuhigten Stahls (1) in die Pfanne (4) erfolgt.

#### Claims

1. A process for producing a killed steel of low nitrogen content by pouring an effervescent steel into a ladle, in which there are added to the molten steel situated in the ladle, in the course of the pouring operation, in particular additives for killing said steel, such as aluminium, silicon, characterised in that the effervescent steel is poured into the ladle in a quantity sufficient to permit the introduction of the killing additives, and in that a few instants before the introduction of these killing additives carbon dioxide is injected in the form of carbon dioxide snow in the vicinity of the bottom of the pouring jet and on the surface of the bath of steel in the ladle, in quantities between 0.2 and 5 kg, one or more times, to protect the surface of the molten metal from the surrounding air upon the introduction of killing additives into the ingot mould.

2. A process according to claim 1, characterised in that the mass per volume of the carbon dioxide snow (14) is less than or equal to  $1.1 \text{ kg/dm}^3$ .

3. A process according to one of claims 1 or 2, characterised in that the introduction of the carbon dioxide (8) into the ladle (4) is carried out in the form of the injection of carbon dioxide snow obtained directly by a sudden expansion at atmospheric pressure and at ambient temperature of liquid carbon dioxide stored under conventional conditions of temperature and pressure.

4. A process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the ladle is filled up to about one third of its height before injecting the carbon dioxide snow.

5. A process according to one of claims 1 to 4, characterised in that the injection of carbon dioxide snow (14) proceeds during at least a part of the duration of the pouring of the effervescent steel (1) into the ladle (4).

6. A process according to any of claims 1 to 4, characterised in that the injection of carbon dioxide snow (14) proceeds throughout the duration of the pouring of the effervescent steel (1) into the ladle (4).

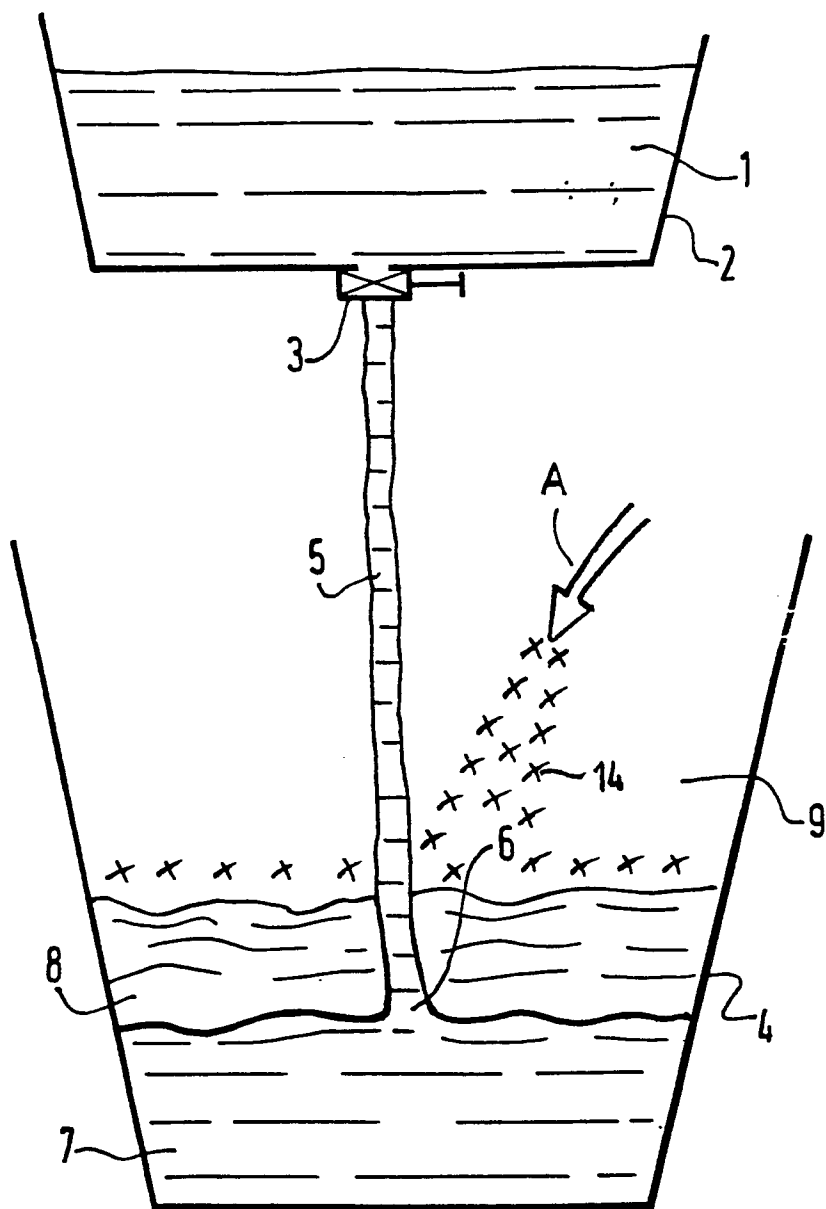


FIG.1



