



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 992 299 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.02.2003 Patentblatt 2003/09

(51) Int Cl.7: **B22D 11/10**

(21) Anmeldenummer: **99250167.6**

(22) Anmeldetag: **27.05.1999**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Stahl**

Process for producing steel

Procédé de fabrication d'acier

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB LU NL

(30) Priorität: **07.10.1998 DE 19847271**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(73) Patentinhaber: **Mannesmannröhren-Werke AG
45473 Mülheim a.d. Ruhr (DE)**

(72) Erfinder:

- **Pfeiffer, Arnold
47809 Krefeld (DE)**
- **Kaiser, Heinz-Peter
47506 Neukirchen-Vluyn (DE)**

(74) Vertreter: **Meissner, Peter E., Dipl.-Ing. et al
Meissner & Meissner,
Patentanwaltsbüro,
Hohenzollerndamm 89
14199 Berlin (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**DE-A- 2 527 156 DE-A- 19 520 833
US-A- 3 822 735**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 358 (C-0970), 4. August 1992 (1992-08-04) & JP 04 110413 A (NKK CORP), 10. April 1992 (1992-04-10)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 119 (C-282), 23. Mai 1985 (1985-05-23) & JP 60 009829 A (NIHON STAINLESS KK;OTHERS: 01), 18. Januar 1985 (1985-01-18)**

EP 0 992 299 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15-1,0 Gewichtsprozent gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

[0002] Ein wesentliches Qualitätsmerkmal eines Stahles ist der Reinheitsgrad. Er wird maßgeblich beeinflusst durch den im Stahl gelösten Sauerstoff, der gleich/kleiner 20 ppm betragen soll, um eine Oxidation mit Mangan und Silizium zu unterbinden. Um diesbezüglich auf der sicheren Seite zu liegen, hat sich das Verfahren einer sogenannten Vollberuhigung durch Zugabe von Aluminium durchgesetzt. Da Aluminium eine hohe Affinität zum Sauerstoff hat, wird durch eine solche Zugabe der noch gelöste Sauerstoff abgebunden und es bildet sich Al_2O_3 teilweise vermischt mit MgO . Die Tonerdeteilchen sind von Natur aus klein, haben aber einen hohen Schmelzpunkt, so daß sie beim Stranggießen, insbesondere in den Turbulenzgebieten, zusammenbacken können. Dies wird im englischen Sprachgebrauch als "clogging" bezeichnet. Durch diesen "clogging"-Effekt wächst der Tauchausguß zu, so daß die Durchflußrate sich ständig ändert und die Gefahr besteht, daß größere Teilchen mitgerissen werden, was zu einer entsprechenden Verunreinigung des Stahles führt.

[0003] Eine der bekannten Abhilfemaßnahmen ist die Kalziumbehandlung des Stahles, die durch Bildung flüssiger Aluminate das nachteilige "clogging" vermeidet. Eine weitere Abhilfemaßnahme ist die Zuführung von Argon am Stopfen bzw. Schieber der Verteilerrinne. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Tauchausguß mit einem im Einlaufbereich mündenden Kanal zu versehen, oder im Lochstein einen Spülstein anzuordnen, um auf diese Weise Argon an die kritische Stelle zu leiten. Alle genannten Maßnahmen erschweren das Zusammenbacken der Tonerdeteilchen. Nachteilig bei dieser Behandlung ist der mögliche Einschluß von Argonblasen, die beim Walzen nicht verschweißen. Meistens sind die Argonblasen mit Tonerdeteilchen vermischt, so daß dies häufig zu Oberflächenfehlern an den Endprodukten führt.

[0004] Aus der DE 195 20 833 C2 ist es bekannt, für übereutektoide Stähle auf eine Desoxidation durch Zugabe von Aluminium zu verzichten und eine kombinierte Desoxidation ausschließlich mit Kohlenstoff, Silizium und Mangan während einer Vakuumbehandlung durchzuführen. Der hohe Kohlenstoffgehalt in Verbindung mit der Druckabsenkung führt in diesem Fall problemlos zu Sauerstoffgehalten kleiner/gleich 10 ppm.

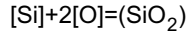
[0005] Die Desoxidation über Silizium allein führt nicht zum Ziel, da die Einstellung eines Sauerstoffgehaltes im Stahl unter einen Wert von 40 ppm nicht möglich ist. Bei so hohen Gehalten reagiert aber der Sauerstoff mit Mangan und Silizium, was zu einem schlechten oxidischen Reinheitsgrad führt.

[0006] Aus der DE 25 27 156 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Stahlschmelze für das Stranggießverfahren bekannt, bei dem eine aus einem Schmelzaggregat unter Zurückhalten der FeO-haltigen Frischschlacke in eine Gießpfanne abgestochene schwefelhaltige Ausgangsschmelze durch Zusatz von Silizium und / oder Aluminium desoxidiert, mit Legierungselementen versetzt und ggf. einer Vakuumbehandlung unterzogen wird. Bei dem im Stranggießverfahren hergestellten Material treten typische Fehler wie Seigerungsrisse, Kemseigerungen und Anhäufungen von nichtmetallischen Einschlüssen auf. Zu den seigernden Elementen gehören im flüssigen Stahl gelöst verbliebener Sauerstoff und Schwefel. Eine Vermeidung der zuvor genannten Fehler läßt sich erreichen, wenn der im Strang zu vergießende Stahl praktisch keinen gelösten Sauerstoff und keinen Schwefel enthält. Die Schwefelabsenkung läßt sich über Zugabe von Calcium und die Sauerstoffabsenkung über Silizium und insbesondere Aluminium erreichen. Dabei ergeben sich Nachteile, wie höhere erforderliche Gießtemperatur, schlechter oxidischer Reinheitsgrad und Zusetzen der Tauchausgüsse. Zur Lösung des geschilderten Problems wird vorgeschlagen, die desoxidierte Schmelze mit Calcium-Behandlungsmitteln nachzubehandeln, wobei die Menge an Calcium-Trägern größer ist als für die Entschwefelung und / oder die Einstellung der Zähigkeit erforderlich ist. Die Zugabe erfolgt in einer mit einem Deckel versehenen Gießpfanne mit kieselensäurefreier, vorzugsweise aus Dolomit bestehender Zustellung mit pulverförmigem Kalk, dem 10-30 % kieselensäurefreie und nicht sauerstoffabgebende Flußmittel, z. B. Flußspat und /oder Tonerde beigemischt sind, und der in die Stahlschmelze feinkörnig bei einer Tiefe von mindestens 2000 mm und ca. 300 mm oberhalb des Pfannenbodens mit einem neutralen Trägergas eingeblasen wird.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15-1,0 Gewichtsprozent anzugeben, bei dem trotz einer Desoxidation nur mit Silizium, Kohlenstoff und Mangan unter Verzicht auf eine Al-Zugabe der Reinheitsgrad den Anforderungen entspricht und das Stranggießen auch ohne Sondermaßnahmen frei von "clogging" durchgeführt werden kann.

[0008] Diese Aufgabe wird ausgehend vom Oberbegriff in Verbindung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Bestandteil von Unteransprüchen.

[0009] Nach der Lehre des Patentes wird beim Abstich und / oder während der pfannenmetallurgischen Behandlung ein Kieselsäure-abbindendes Mittel als Schlackenbildner zugegeben. Dieser Verfahrensweise liegt die Überlegung zugrunde, daß die Aktivität der während der Desoxidation gebildeten Kieselsäure erniedrigt werden muß, um gemäß der Reaktion



5

$$K = \frac{a(\text{SiO}_2)}{a(\text{Si}) \times a^2 [\text{O}]}$$

10

15

20

25

30

35

40

mit Hilfe üblicher Si-Gehalte den Sauerstoffgehalt auf gleich/kleiner 20 ppm absenken zu können. Die Untersuchungen haben aber ergeben, daß diese Bedingung allein nicht ausreicht. Damit die angegebene Desoxidationsreaktion zügig abläuft, muß eine intensive Spülbehandlung durchgeführt werden. Hierbei kommt es zur Emulsionsbildung der dünnflüssigen Gießpfannenschlacke mit dem Stahlbad, und die Desoxidationsreaktion kann innerhalb weniger Minuten in der gewünschten Weise ablaufen. Eine Möglichkeit dazu ergibt sich durch intensives Bodenspülen im Rahmen einer Vakuumbehandlung, üblicherweise in einer Standentgasungsanlage (VD-Verfahren). Vorzugsweise soll ein Vakuum kleiner 100 Millibar eingestellt werden und die Bodenspülung mit einem Gasdurchfluß von mindestens 4 Liter pro Minute und Tonne Stahl erfolgen.

[0010] Für die Mehrzahl der Stahlgüten ist eine Entgasung nicht erforderlich und die sekundärmetallurgische Behandlung erfolgt unter Normaldruck. In diesen Fällen ist eine intensive Lanzenspülung mit mindestens 8 Liter pro Minute und Tonne Stahl notwendig, um die für eine Emulsionsbildung erforderliche Badbewegung zu erreichen. Vorteilhafterweise wird die Lanzenspülung mit einer Bodenspülung von mindestens 2 Liter Gasdurchfluß pro Minute und Tonne Stahl kombiniert. Wie bereits weiter oben dargelegt, beruht das erfindungsgemäße Verfahren auf einer möglichst weitgehenden Verminderung der Kieselsäureaktivität in der Gießpfannenschlacke. Für die dolomitisch oder magnetisch zugestellte Stahlgießpfanne ergeben sich daher folgende Konzentrationsverhältnisse der drei Hauptbestandteile Calciumoxid, Kieselsäure und Magnesiumoxid:

$$\begin{aligned} \text{CaO/MgO} &= 9,0 \text{ bis } 2,5 \text{ vorzugsweise } 4,5 \\ (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 &= 3,5 \text{ bis } 1,5 \text{ vorzugsweise } 2,4 \end{aligned}$$

[0011] Die Zugabe eines neutralen Flußmittels wie z. B. Flußspat bis zu 10 Gewichtsprozent wirkt sich vorteilhaft aus.

[0012] Der Tonerdegehalt der Schlacke muß kleiner / gleich 10%, vorzugsweise $\leq 5\%$ betragen, da mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt ein reduktionsbedingter Anstieg des Al-Gehaltes im Stahl verbunden ist, der wiederum zu den eingangs erwähnten Gießproblemen führt.

[0013] Der Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens ist darin zu sehen, daß für alle Stahlgüten mit Kohlenstoffgehalten gleich/kleiner 0,9 Gewichtsprozent und Si-Gehalten zwischen 0,15 und 1,0 Gewichtsprozent, die nicht zwangsläufig mit Aluminium behandelt werden müssen, auf eine Zugabe von Aluminium zur Desoxidation verzichtet werden kann. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt wird, macht die vorgeschlagene pfannenmetallurgische Behandlung diesen Verfahrensweg möglich. Die starke Verringerung der Anzahl der im Stahl vorhandenen Tonerdeteilchen verbessert in starkem Maße das Gießverhalten beim Strangguß, so daß der "clogging"-Effekt vermieden wird. Außerdem wird Gießleistung vergleichmäßigt und der Reinheitsgrad ist verbessert. Darüber hinaus werden die Desoxidationskosten durch die Einsparung des gegenüber Silizium wesentlich teureren Aluminium beträchtlich gesenkt.

Beispiel 1

[0014]

45

| | |
|----------------|--|
| Stahlgüte | St35 (beispielsweise als Vormaterial für nahtlose Rohre) Al-frei |
| Abstichgewicht | 260 t(LD-Konverter) |

50

| Abstichanalyse (Gew.-%): | | | | | | | |
|--------------------------|----|------|-------|-------|----|--------|------|
| C | Si | Mn | P | S | Al | N | O |
| 0,03 | - | 0,15 | 0,018 | 0,030 | - | 0,0020 | 0,09 |

55

| Zugaben in die Gießpfanne beim schlackenfreien Abstich: | | |
|---|----|------------|
| 1250 | kg | FeSi 75%ig |

EP 0 992 299 B1

(fortgesetzt)

| Zugaben in die Gießpfanne beim schlackenfreien Abstich: | | |
|---|----|------------|
| 1560 | kg | FeMn 75%ig |
| 125 | kg | Kohle |
| 750 | kg | Kalk |
| 750 | kg | Dolomit |

| 1. Pfannenanalyse (Gew.-%): | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C | Si | Mn | P | S | Al | N | O |
| 0,11 | 0,29 | 0,57 | 0,019 | 0,028 | 0,0005 | 0,0035 | 0,0060 |

Pfannenbehandlung:

[0015]

12 Min. Lanzenspülung mit 2500 l/Min Argon
gleichzeitig Bodenspülung mit 600 l/Min Argon

| 2. Pfannenanalyse (Gew.-%): | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|
| C | Si | Mn | P | S | Al | N | O |
| 0,11 | 0,26 | 0,58 | 0,019 | 0,006 | 0,002 | 0,0065 | 0,0012 |

| Pfannenschlackenanalyse (Gew.-%): | | | |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|
| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
| 54 | 23 | 7 | 14 |

[0016] Abguß der Schmelze in eine Stranggießanlage, beispielsweise Rundstrangguß

Beispiel 2

[0017]

| | |
|----------------|------------------------|
| Stahlgüte | Großrohrstahl, Al-frei |
| Abstichgewicht | 250 t (LD-Konverter) |

| Abstichanalyse (Gew.-%): | | | | | | | |
|--------------------------|----|------|-------|-------|----|--------|--------|
| C | Si | Mn | P | S | Al | N | O |
| 0,025 | - | 0,13 | 0,010 | 0,004 | - | 0,0022 | 0,0950 |

Zugaben in die Gießpfanne beim schlackenfreien Abstich:

[0018]

| | | |
|------|----|-------------------|
| 1230 | kg | FeSi 75%ig |
| 4600 | kg | FeMn affiné 80%ig |
| 1000 | kg | Kalk |

EP 0 992 299 B1

(fortgesetzt)

| | | |
|-----|----|----------|
| 670 | kg | Dolomit |
| 300 | kg | Flußspat |

5

| 1. Pfannenanalyse (Gew.-%): | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|-------|-------|--------|--------|--------|
| C | Si | Mn | P | S | Al | N | O |
| 0,042 | 0,28 | 1,58 | 0,012 | 0,004 | 0,0005 | 0,0040 | 0,0065 |

10

VD-Behandlung:

15

[0019] Vakuumpumpen einschalten, Bodenspülen Gießpfanne mit 2800 l/Min Argon. Gefäßdruck nach 5 Min. auf 3 Millibar absenken. Nach 15 Min. Ende der Behandlung, Fluten des Gefäßes, Abstellen der Bodenspülung

| 2. Pfannenanalyse (Gew.-%): | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|
| C | Si | Mn | P | S | Al | N | O |
| 0,0044 | 0,25 | 1,59 | 0,012 | 0,001 | 0,002 | 0,0035 | 0,0007 |

20

| Pfannenschlackenanalyse (Gew.-%): | | | |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|
| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
| 63 | 22 | 9 | 4 |

25

30

[0020] Abguß der Schmelze auf einer Brammenstranggießanlage Der in beiden Beispielen in der 2. Pfannenanalyse vor dem Abstich angegebene Al-Gehalt ist keine Legierungszugabe, sondern ergibt sich durch Verunreinigung der Zugaben. Dieser niedrige Al-Gehalt ist aber unschädlich in bezug auf den nicht erwünschten "clogging"-Effekt.

Patentansprüche

35

1. Verfahren zur Erzeugung von Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt gleich / kleiner 0,9 Gewichtsprozent und einem Si-Gehalt von 0,15-1,0 Gewichtsprozent mit den Arbeitsschritten

40

- Verblasen von Roheisen zu Stahl im basischen Konverter im einstufigen LD-Prozeß
- schlackenfreies Abstechen in die Gießpfanne
- Legieren und Desoxidation nur mit Si, C und Mn ohne Zugabe von Al
- Feinlegieren
- Silizium-Desoxidation
- Abgießen des Stahles als Strangguß

45

dadurch gekennzeichnet,

daß beim Abstich in die Gießpfanne und / oder bei der Pfannenbehandlung bei intensiver Badspülung Kalk und / oder MgO und / oder Dolomit und / oder Flußspat als Schlackenbildner zugegeben wird, wobei die drei Hauptbestandteile Kalziumoxid, Magnesiumoxid und Kieselsäure in der Gießpfannenschlacke folgende Gewichtsverhältnisse aufweisen:

50

$$\text{CaO} / \text{MgO} = 9,0 \text{ bis } 2,4$$
$$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 = 3,5 \text{ bis } 1,5$$

55

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Tonerdegehalt der Gießpfannenschlacke $\leq 10\%$ ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Tonerdegehalt der Gießpfannenschlacke $\leq 5\%$ ist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Stahl vor dem Abgießen in die Stranggußkokille in einer Entgasungsanlage entgast wird mit gleichzeitiger Bodenspülung.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Vakuum kleiner 100 Millibar eingestellt wird und die Bodenspülung mit einer Spülleistung von mindestens 4 Liter pro Minute und Tonne Stahl erfolgt.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Pfannenbehandlung unter Normaldruck erfolgt mit einer Lanzenspülleistung von mindestens 8 Liter pro Minute und Tonne Stahl.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Lanzenspülung kombiniert wird mit einer Bodenspülung mit einer Leistung von mindestens 2 Liter pro Minute und Tonne Stahl.

25

Claims

1. Process for producing steel with a carbon content which is equal to/less than 0.9 per cent by weight and a Si content of 0.15 - 1.0 per cent by weight, comprising the working steps of
- 30
- converting pig iron into steel in a basic converter in a single-stage LD process
 - slag-free tapping into the ladle
 - alloying and deoxidation just with Si, C and Mn without the addition of Al
 - fine alloying
 - 35 - silicon deoxidation
 - pouring off the steel as a continuous casting
- characterised in**
that lime and/or MgO and/or dolomite and/or fluorspar is/are added as slag former(s) during tapping into the ladle and/or ladle treatment with intensive bath flushing, wherein the weight ratios of the three main constituents calcium oxide, magnesium oxide and silicic acid in the ladle slag are as follows:
- 40
- $$\text{CaO/MgO} = 9.0 \text{ to } 2.4$$
- $$(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 3.5 \text{ to } 1.5.$$
- 45
2. Process according to Claim 1,
characterised in
that the alumina content of the ladle slag is $\leq 10\%$.
- 50 3. Process according to Claim 2,
characterised in
that the alumina content of the ladle slag is $\leq 5\%$.
- 55 4. Process according to any one of Claims 1 - 3,
characterised in
that the steel is degassed in a degassing plant with simultaneous bottom flushing before pouring off into the continuous casting mould.

5. Process according to Claim 4,
characterised in
that a vacuum of less than 100 millibar is set and the bottom flushing is carried out with a flushing capacity of at least 4 litres per minute and tonne of steel.

5

6. Process according to any one of Claims 1 - 3,
characterised in
that the ladle treatment takes place under normal pressure with a lance flushing capacity of at least 8 litres per minute and tonne of steel.

10

7. Process according to Claim 6,
characterised in
that the lance flushing is combined with bottom flushing with a capacity of at least 2 litres per minute and tonne of steel.

15

Revendications

1. Procédé pour fabriquer de l'acier, ayant une teneur en carbone inférieure ou égale à 0,9% en poids et une teneur en Si de 0,15 - 1,0% en poids, comportant les étapes suivantes :

20

- soufflage de fonte brute en acier dans un convertisseur basique dans le procédé LD à une étape,
- coulée sans laitier dans la poche de coulée,
- alliage et désoxydation uniquement avec Si, C et Mn sans ajout de Al,
- alliage fin,
- désoxydation au silicium,
- coulée de l'acier comme coulée continue,

25

caractérisé en ce que, lors de la coulée dans la poche de coulée et/ou lors du traitement de la poche pour le rinçage intensif du bain, de la chaux et/ou MgO et/ou de la dolomite et/ou de la fluorine sont ajoutés comme fournisseurs de laitier, les trois composants principaux, oxyde de calcium, oxyde de magnésium et acide silicique dans le laitier de la poche de coulée présentant les rapports pondéraux suivants :

30

$$\text{CaO/MgO} = 9,0 \text{ à } 2,4$$

$$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 = 3,5 \text{ à } 1,5$$

35

2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la teneur en alumine du laitier de la poche de coulée est $\leq 10\%$.

40

3. Procédé selon la revendication 2,
caractérisé en ce que la teneur en alumine du laitier de la poche de coulée est $\leq 5\%$.

4. Procédé selon une des revendications 1 - 3,
caractérisé en ce que l'acier est dégazé avant la coulée dans la coquille de coulée continue dans une installation de dégazage avec rinçage de fond simultané.

45

5. Procédé selon la revendication 4,
caractérisé en ce que un vide inférieur à 100 millibars est réglé et le rinçage de fond est effectué avec une puissance de rinçage d'au moins 4 litres par minute et par tonne d'acier.

50

6. Procédé selon une des revendications 1 - 3,
caractérisé en ce que le traitement de la poche est effectué sous pression normale avec une puissance de rinçage à la lance d'au moins 8 litres par minute et par tonne d'acier.

55

7. Procédé selon la revendication 6,
caractérisé en ce que le rinçage à la lance est combiné avec un rinçage de fond avec une puissance d'au moins 2 litres par minute et par tonne d'acier.