

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85400414.0

(51) Int. Cl.⁴: **C 21 C 5/34**
C 21 C 7/068

(22) Date de dépôt: 05.03.85

(30) Priorité: 09.03.84 FR 8403626

(43) Date de publication de la demande:
02.10.85 Bulletin 85/40

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

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

(72) Inventeur: Heller, Claude
5, rue Charles Desvergues
F-92190 Meudon(FR)

(72) Inventeur: Goursat, Albert-Gilbert
17, rue Cézanne
F-78190 Voisins-le-Bretonneux(FR)

(72) Inventeur: Foulard, Jean
15, rue La Sablière
F-94.480 Ablon(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)

(54) Procédé de purification des métaux par insufflation.

(57) La présente invention concerne un procédé d'affinage de la fonte par le fond dans lequel on injecte, dans le bain de métal en fusion, en gaz oxydant et, pendant la dernière période de l'affinage, un mélange de gaz oxydant et de gaz inerte.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'on fait varier la teneur x du mélange en gaz inerte suivant une loi correspondant à une courbe de dilution de gaz oxydant qui est située dans une zone déterminée par deux courbes enveloppes, à savoir une première courbe de dilution maximale définie par les portions de droites:

$$x = -766,7\%C + 168,7 \text{ pour } 0,16 < \%C < 0,22$$

$$x = -550\%C + 134 \text{ pour } 0,1 < \%C < 0,16$$

$$x = -233\%C + 102 \text{ pour } \%C < 0,1,$$

tandis que la seconde courbe de dilution minimale est définie par les portions de droites:

$$x = -1500\%C + 255 \text{ pour } 0,014 < \%C < 0,17$$

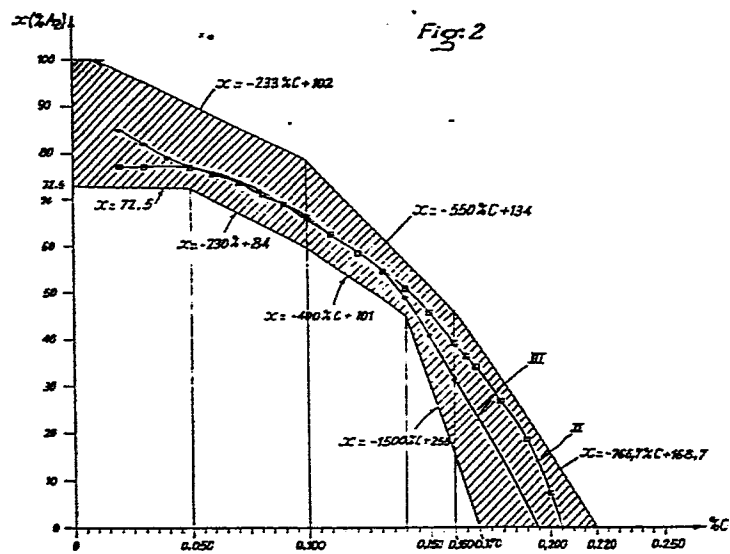
$$x = -400\%C + 101 \text{ pour } 0,1 < \%C < 0,14$$

$$x = -230\%C + 84 \text{ pour } 0,05 < \%C < 0,1$$

$$x = -72,5 \text{ pour } \%C < 0,5.$$

./...

Fig. 2



"PROCEDE DE PURIFICATION DES METAUX PAR INSUFFLATION"

La présente invention concerne un procédé d'affinage de la fonte dans lequel on injecte un gaz oxydant, par exemple de l'oxygène industriellement pur, pour éliminer les impuretés oxydables, telles que le carbone, et plus particulièrement les procédés dans lesquels tout ou
5 partie du gaz oxydant est injecté sous la surface du métal en fusion. De tels procédés sont connus principalement sous les noms de OBM, QBOP, LWS pour ceux dans lesquels la plus grande partie de l'oxygène est soufflée par le fond, sous les noms de LD-OB, LD-OTB, STB pour ceux dans lesquels seule une faible partie de l'oxygène est injectée sous la surface du
10 bain.

Dans les procédés d'élaboration pneumatiques de l'acier les plus couramment utilisés, l'oxygène est soufflé au travers d'une lance au-dessus de la charge de façon que le jet d'oxygène pénètre la masse fondue et forme un laitier très oxydé qui, au contact de la fonte, réagit
15 avec le carbone pour former du monoxyde de carbone. Avec les procédés à soufflage par le fond, l'oxygène est injecté sous la surface du bain à travers des tuyères situées dans le fond ou près du fond du convertisseur. Un gaz de protection, en général un hydrocarbure ou un gaz non oxydant (qui peut être sous forme liquéfiée) est utilisé pour
20 entourer le courant d'oxygène afin de réduire l'usure très importante des tuyères ainsi que des réfractaires du fond du convertisseur. Un des avantages appréciables de ces derniers procédés par rapport aux précédents est la possibilité d'obtenir des rendements supérieurs en métal. Ces rendements sont obtenus principalement parce que :

- 25 1.- l'oxygène traversant le bain métallique brasse de façon plus intense le bain et permet une meilleure approche des conditions d'équilibre et,
- 2.- la quantité de fumées d'oxyde de fer produites est beaucoup plus faible car la réaction d'oxydation du carbone se situe au sein même
30 du métal contrairement aux procédés d'affinage par le dessus où cette réaction a lieu à l'interface laitier-métal. Il en découle que les procédés d'affinage par le haut sont impropres pour l'obtention, dans de bonnes conditions, des aciers à basses et très basses teneurs en carbone.

35 De nouveaux procédés ont tenté de pallier cet inconvénient : ce sont les procédés LBE, LDAB par exemple, dans lesquels on injecte par le fond un gaz neutre qui favorise le brassage du métal, cependant sans

atteindre les procédés dans lesquels une partie de l'oxygène est injectée par le fond. Toutefois, ces procédés d'affinage par le fond n'ont pas permis d'obtenir jusqu'à présent, au convertisseur à l'oxygène, des aciers à basses et très basses teneurs en carbone ne présentant pas des teneurs élevées en gaz dissous principalement de l'oxygène.

Néanmoins, les procédés d'affinage par le fond sont ceux pour lesquels la teneur en oxygène dissous est la plus faible, comparativement aux procédés d'affinage par le haut.

La présence d'oxygène dissous dans le métal liquide est particulièrement gênante. Lors de la solidification du métal, cet oxygène réagit avec les éléments oxydables et plus particulièrement avec le carbone résiduel pour former du CO. Il en résulte une teneur en carbone du métal solide plus faible, une inhomogénéité due à la présence de cavités contenant du monoxyde de carbone et surtout, pour les aciers extra-doux, la présence d'oxydes métalliques.

Il existe plusieurs procédés pour remédier à ces inconvénients. La première des ces techniques est celle dite du calmage. On ajoute au métal liquide, avant la coulée en lingot ou la coulée continue, des éléments très oxydables tels que l'aluminium, le silicium et autres métalloïdes ou des mélanges de ceux-ci qui réagissent avec l'oxygène dissous pour former des oxydes qui décantent et sont piégés par le laitier de couverture. Toutefois, il reste toujours une certaine quantité de ces oxydes dans le métal lors de sa solidification mais la morphologie des inclusions est mieux contrôlée.

Une autre technique, utilisée au convertisseur, est la purge du métal à l'aide d'un gaz neutre, principalement de l'azote ou de l'argon. Elle présente l'inconvénient d'être moyennement efficace et de faire varier la teneur en carbone du bain, d'où une plus grande dispersion des teneurs en carbone à la coulée.

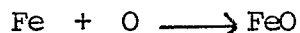
Les dernières techniques, que l'on peut regrouper sous le terme générique de techniques de traitement sous vide, sont très performantes, mais présentent les inconvénients suivants :

- gros investissements
- coûts de fonctionnement et d'entretien élevés dus aux techniques d'obtention du vide
- pertes de température nécessitant soit une surchauffe à la coulée, soit un système de réchauffage de la masse en fusion

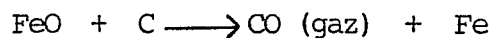
- temps de traitement long.

Dans les procédés dans lesquels un gaz contenant de l'oxygène est soufflé à travers une tuyère située sous la surface du bain, l'affinage a lieu en deux étapes :

- 5 1.- formation d'un microlaitier contenant principalement de l'oxyde de fer selon la réaction :



- 2.- décantation et réduction de ce microlaitier : en remontant à travers la masse métallique ce laitier réagit avec le carbone du bain selon
10 la réaction :



Durant l'affinage, on peut déterminer deux périodes :

- 1.- une première période durant laquelle le bain contient suffisamment de carbone pour que tout l'oxyde de fer produit soit réduit : ce qui se
15 passe pour les teneurs en carbone du bain supérieures à une certaine valeur C*.
- 2.- une seconde période durant laquelle le carbone contenu dans la masse métallique est trop faible pour réduire tout l'oxyde de fer produit au nez de la tuyère, ce qui entraîne une baisse notoire du rendement
20 en fer de l'affinage et une augmentation de la quantité d'oxyde de fer contenu dans le laitier.

Le brevet US 3.930.843 décrit un procédé d'affinage par le fond dans lequel on introduit par le fond du convertisseur un mélange d'oxygène et d'argon dans le bain d'acier en fusion, lorsque la teneur en
25 carbone de cet acier est inférieure à 0,25 %. Cette introduction s'effectue selon un procédé comportant trois étapes successives de dilution de l'oxygène par l'argon en fonction de la concentration en carbone dans le bain de métal. Ce brevet ne donne aucune indication pour obtenir les aciers souhaités tout en réduisant la durée d'affinage et la
30 consommation en Argon.

Par ailleurs, dans le brevet français FR-A-2.448.572 est décrit un procédé d'affinage d'acier à basse teneur en carbone au convertisseur dans lequel de l'argon est introduit avec le gaz oxydant à partir d'une
valeur prédéterminée de la teneur en carbone, en l'occurrence 0,02 %. Or,
35 une telle valeur est trop faible pour obtenir de faibles teneurs en oxygène dissous. Pour une telle valeur, la concentration en oxygène

dissous est très importante et une injection de gaz neutre ne peut abaisser de façon efficace cette teneur.

L'objet de la présente invention est d'obtenir au convertisseur des aciers ayant à la fois une faible teneur en carbone (aciers doux et
5 extra-doux) et une faible teneur en oxygène. Le but de l'invention est d'obtenir ces aciers "au convertisseur", c'est-à-dire directement dans le convertisseur et non après un certain nombre d'étapes, telles que le calmage ("killing" selon la dénomination anglo-saxonne) avec l'aluminium, du silicium, etc...

10 La présente invention concerne un procédé permettant de remédier aux inconvénients précités et d'obtenir des aciers doux et extra-doux au convertisseur présentant des teneurs en oxygène dissous inférieures à 200 ppm dans le cas des aciers doux ($0,08 < \%C < 0,03$) et inférieures à 300 ppm dans le cas des aciers extra-doux ($\%C < 0,035$).

15 A cet effet, ce procédé d'affinage de la fonte par le fond dans lequel on injecte, dans le bain de métal en fusion, un gaz oxydant tel de l'oxygène industriellement pur, et on injecte, pendant la dernière période de l'affinage, c'est-à-dire à partir d'une valeur prédéterminée de la teneur en carbone du bain, un mélange de gaz oxydant et de gaz
20 inerte assurant la dilution du gaz oxydant, la teneur du mélange en gaz inerte variant en fonction de la teneur en carbone du bain, est caractérisé en ce que l'on fait varier la teneur du mélange en gaz inerte, en fonction de la teneur du bain en carbone, suivant une loi correspondant à une courbe de dilution du gaz oxydant qui est située dans
25 une zone déterminée par deux courbes enveloppes, à savoir une première courbe de dilution maximale définie par les portions de droites :

$$x = - 766,7 \%C + 168,7 \text{ pour } 0,16 < \%C < 0,22$$

$$x = - 550\%C + 134 \text{ pour } 0,1 < \%C < 0,16$$

$$x = - 233\%C + 102 \text{ pour } \%C < 0,1,$$

30 tandis que la seconde courbe de dilution minimale est définie par les portions de droites :

$$x = - 1500\%C + 255 \text{ pour } 0,14 < \%C < 0,17$$

$$x = - 400\%C + 101 \text{ pour } 0,1 < \%C < 0,14$$

$$x = - 230\%C + 84 \text{ pour } 0,05 < \%C < 0,1$$

35 $x = - 72,5 \text{ pour } \%C < 0,05$

dans lesquels x est le pourcentage de gaz inerte injecté dans le mélange et %C est la teneur en carbone du bain métallique à l'instant considéré.

Ce procédé permet de maintenir la teneur en oxygène dissous du bain sensiblement constante tout au long de la décarburation et de minimiser ainsi la quantité d'oxyde de fer du laitier. De plus, de manière inattendue, ce procédé est plus économique pour l'objectif visé, permettant à la fois de diminuer la quantité d'Argon utilisé tout en minimisant la quantité d'oxyde de fer présente dans le laitier du bain. Selon un mode préférentiel de réalisation, le débit total du mélange gazeux (gaz oxydant et gaz inerte) injecté par le fond reste sensiblement constant pendant toute la dernière période de l'affinage. Ce débit est de préférence le débit maximal compatible avec un affinage "calme" du bain, c'est-à-dire sans projections importantes du bain.

Enfin, contrairement à l'enseignement du brevet US 3.930.843, on utilise dans la présente invention de l'argon comme gaz de dilution dont on contrôle l'injection pour diminuer la concentration en CO ce qui permet d'obtenir, de manière inattendue, une concentration en oxygène dissous dans le bain métallique sensiblement constante pendant toute la durée du procédé.

Le gaz inerte de dilution injecté durant la dernière période d'affinage peut être choisi dans le groupe comprenant l'azote, l'argon, l'hélium, le néon, le krypton, le xénon ou tout mélange de ceux-ci.

On décrira ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, diverses formes d'exécution de la présente invention en référence au dessin annexé sur lequel :

La figure 1 est un diagramme illustrant la variation de la teneur en oxygène dissous en fonction de la teneur en carbone du bain métallique, à la coulée obtenue selon les différents procédés d'affinage connus et du procédé suivant l'invention.

La figure 2 est un diagramme donnant deux lois de variation du pourcentage de gaz inerte injecté dans le mélange en fonction de la teneur en carbone du bain métallique, dans le cas de deux exemples de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, et l'étendue de la plage de variation de la loi précitée.

La figure 3 est un diagramme illustrant la variation de la teneur en oxygène dissous en fonction de la teneur en carbone du bain métallique, respectivement dans le cas d'un procédé connu et de deux exemples de mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

On se référera tout d'abord au diagramme de la figure 1 qui illustre la façon dont la teneur en oxygène dissous, exprimée en ppm en ordonnée, varie en fonction de la teneur en carbone du bain métallique dans le cas de différents procédés d'affinage. La zone A correspond à des
5 procédés connus d'affinage par le haut, la zone B à des procédés connus d'affinage par le fond, la zone C à des procédés connus d'affinage par le fond avec purge, la zone D à des procédés connus d'affinage mixtes et la zone E est une zone qui peut être atteinte à l'aide du procédé suivant l'invention. Sur ce diagramme est tracée également une courbe d'équilibre
10 C,O à 1600°C pour une pression de monoxyde de carbone d'un bar.

On voit déjà, d'après le diagramme de la figure 1, que le procédé suivant l'invention permet d'obtenir des teneurs en oxygène dissous bien inférieures à tous les procédés d'affinage connus antérieurement.

15 On décrira maintenant, au moyen des exemples qui vont suivre, divers mode de mise en oeuvre du procédé d'affinage suivant l'invention et on comparera les résultats obtenus avec ceux d'un procédé d'affinage classique par le fond.

Exemple comparatif 1

20 On réalise en laboratoire un modèle de convertisseur à soufflage par le fond équipé d'une tuyère d'injection. On charge 600 kg de fonte liquide à 1,5 % de carbone et à 1550°C dans ce convertisseur. On injecte ensuite de l'oxygène pur à un débit de 15 Nm³/h jusqu'à ce que la teneur en carbone du bain tombe à 0,03 % (point 1a de la courbe I de la
25 figure 3 correspondant à une teneur en oxygène dissous de 1280 ppm). A partir de cet instant, on injecte dans le bain, conjointement avec l'oxygène, de l'argon industriellement pur à un débit constant de 15 Nm³/h. On prélève des échantillons de métal à intervalles réguliers afin de déterminer la variation de la teneur en oxygène dissous du bain. Au
30 bout de 3 minutes, c'est-à-dire après une consommation de 1,25 Nm³ d'argon/tonne d'acier produit, on s'aperçoit que la teneur en carbone du bain a été abaissée à 0,01 % et que la teneur en oxygène dissous du bain est alors de 750 ppm (point 1b de la courbe I de la figure 3).

Exemple 2

35 On charge le même convertisseur avec 600 kg de fonte liquide à 1,5 % de carbone. On injecte de l'oxygène industriellement pur à un débit de 15 Nm³/h jusqu'à ce que le bain présente une teneur en carbone de

0,212 %, la température étant alors de 1647°C. A partir de cet instant, on dilue l'oxygène injecté par de l'argon en suivant la loi correspondant à la courbe II de la figure 2, le débit total du gaz injecté (gaz inerte + oxygène) étant maintenu constant. A partir de ce moment, la teneur en oxygène dissous, en fonction de la teneur du bain en carbone, varie suivant la courbe II du diagramme de la figure 3. Au bout du 12,5 minutes, soit après une consommation de 3,2 Nm³ d'argon/tonne d'acier produit, la teneur du bain en carbone est abaissée à 0,01 % tandis que cette teneur en oxygène dissous est de 250 ppm (point 2b sur la courbe II de la figure 3). Autrement dit, on obtient une teneur en oxygène dissous inférieur de 500 ppm par rapport au cas de l'exemple 1.

Exemple 3

On charge le même convertisseur avec 600 kg de fonte liquide à 1,5 % de carbone. On injecte, comme précédemment, de l'oxygène à un débit de 15 Nm³/h jusqu'à ce que l'on obtienne une teneur en carbone de 0,19 %. La température du bain est de 1600°C. A partir de cet instant, on dilue l'oxygène injecté au moyen d'argon, la teneur en argon du mélange injecté variant, en fonction de la teneur en carbone du bain, suivant la courbe III de la figure 2. La teneur en oxygène dissous varie alors, en fonction de la teneur en carbone du bain, suivant la courbe III du diagramme de la figure 3. Après 9 minutes, soit une consommation de 2,95 Nm³/tonne d'acier produit, la teneur en carbone du bain est de 0,02 % et sa teneur en oxygène dissous est de 180 ppm (point 3b de la courbe III de la figure 3).

On peut remarquer, d'après les courbes II et III de la figure 3, que dans les exemples 2 et 3 dans lesquels on met en oeuvre le procédé suivant l'invention, la teneur en oxygène dissous du bain ne dépasse pas 200 ppm jusqu'à une teneur en carbone de 0,02 %. Ce fait est très avantageux car il permet d'arrêter l'affinage à la teneur en carbone désirée et d'obtenir un bain métallique bien désoxydé.

De plus, il est bien connu en aciérie de conversion qu'une faible teneur en oxygène dissous du bain favorise la purge des gaz dissous tels que l'azote et l'hydrogène. Par l'emploi d'un gaz inerte présentant un très faible pouvoir de dissolution dans l'acier, tel par exemple l'argon, il est possible d'obtenir des teneurs en azote et en hydrogène nettement inférieures à celles obtenues par les procédés de conversion connus à ce jour.

REVENDICATIONS

1. - Procédé d'affinage de la fonte par le fond dans lequel on injecte, dans le bain de métal en fusion, un gaz oxydant tel de l'oxygène industriellement pur, et on injecte, pendant la dernière période de l'affinage c'est-à-dire à partir d'une valeur prédéterminée de la teneur en carbone du bain, un mélange de gaz oxydant et de gaz inerte assurant la dilution du gaz oxydant, la teneur du mélange en gaz inerte variant en fonction de la teneur en carbone du bain, caractérisé en ce que l'on fait varier la teneur du mélange en gaz inerte, en fonction de la teneur du bain en carbone, suivant une loi correspondant à une courbe de dilution du gaz oxydant qui est située dans une zone déterminée par deux courbes enveloppes, à savoir une première courbe de dilution maximale définie par les portions de droites :

$$\begin{aligned} x &= - 766,7\%C + 168,7 && \text{pour } 0,16\%C < 0,22 \\ x &= - 550\%C + 134 && \text{pour } 0,1\%C < 0,16 \\ x &= - 233\%C + 102 && \text{pour } \%C < 0,1, \end{aligned}$$

tandis que la seconde courbe de dilution minimale est définie par les portions de droites :

$$\begin{aligned} x &= - 1500\%C + 255 && \text{pour } 0,14\%C < 0,17 \\ x &= - 400\%C + 101 && \text{pour } 0,1\%C < 0,14 \\ x &= - 230\%C + 84 && \text{pour } 0,05\%C < 0,1 \\ x &= - 72,5 && \text{pour } \%C < 0,05 \end{aligned}$$

dans lesquels x est le pourcentage de gaz inerte injecté dans le mélange et %C est la teneur en carbone du bain métallique à l'instant considéré.

2. - Procédé d'affinage de la fonte selon la revendication 1, caractérisé en ce que le débit total du mélange gazeux (gaz oxydant et gaz inerte) injecté par le fond reste sensiblement constant pendant toute la dernière période de l'affinage.

3. - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les gaz inerte employés appartiennent au groupe constitué par l'azote, l'argon, l'hélium, le néon, le krypton, le xénon et tout mélange de ces gaz.

4. - Produit métallique élaboré selon le procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit produit présente une teneur en oxygène dissous inférieure à 200 ppm pour une teneur en carbone comprise entre 0,03 % et 0,08 % et inférieure à 300 ppm pour une teneur en carbone inférieure à 0,035 %.

5. - Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en oxygène dissous supérieure à 100 ppm.

5

10

Fig:1

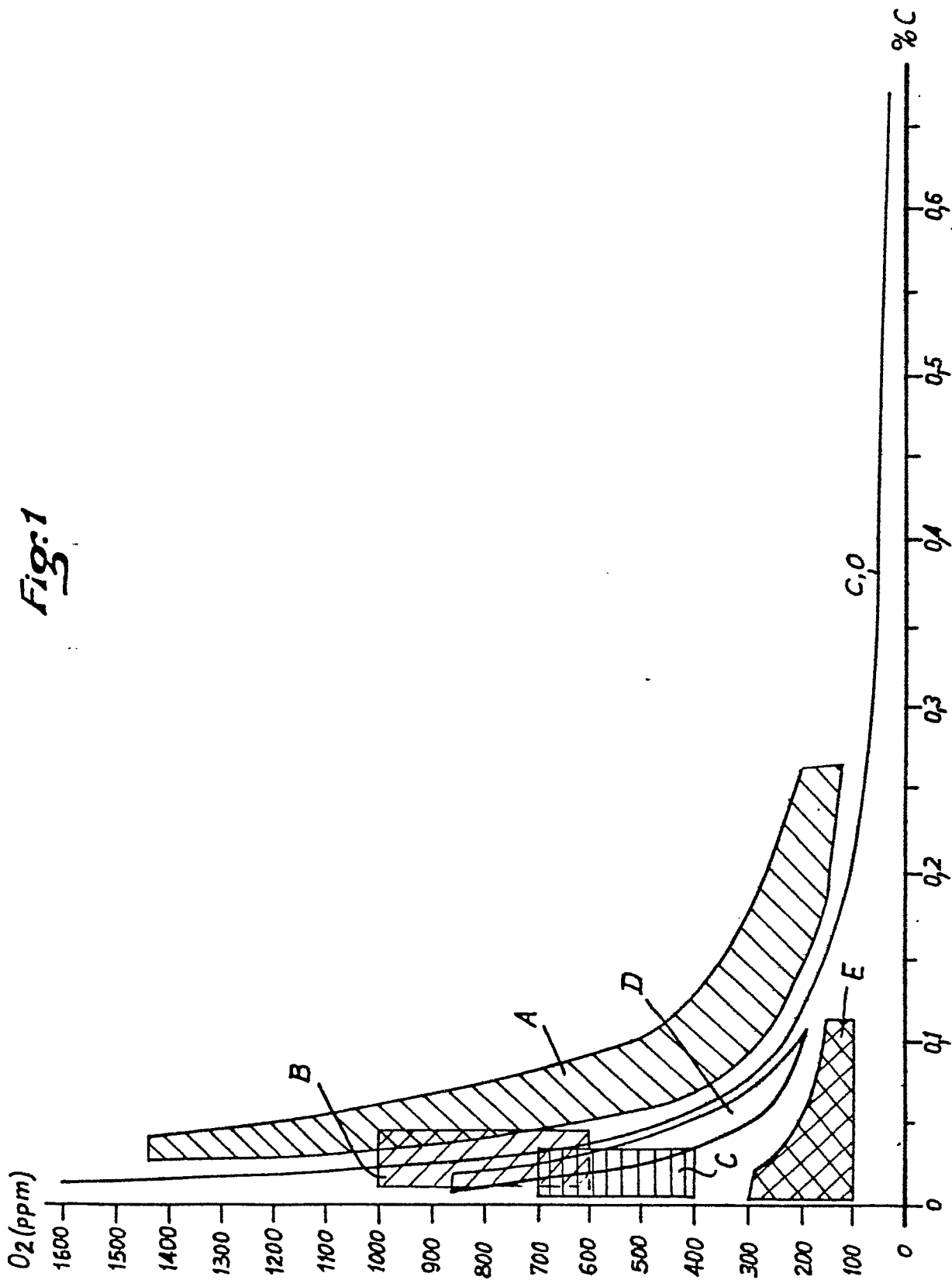


Fig. 2

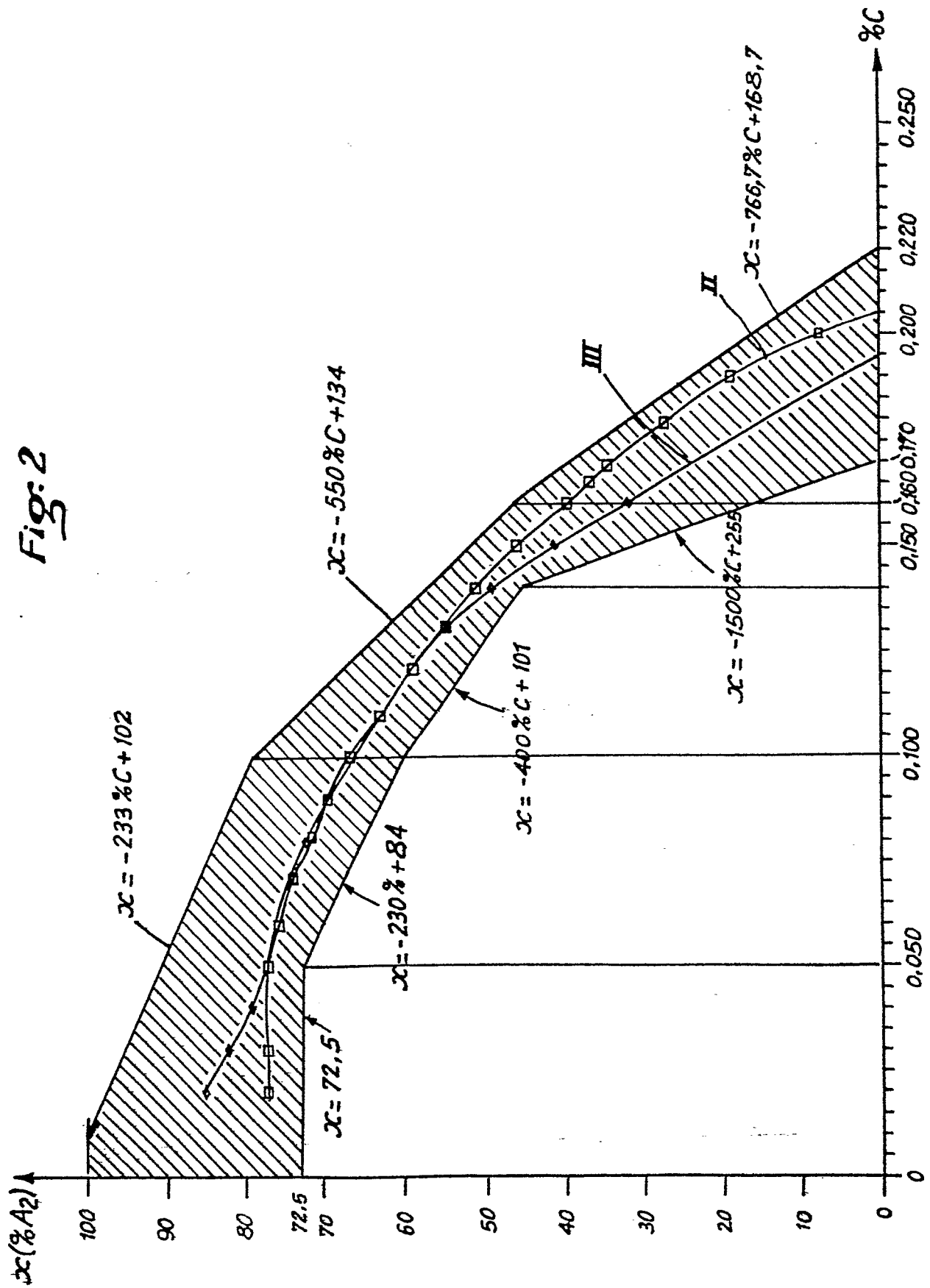
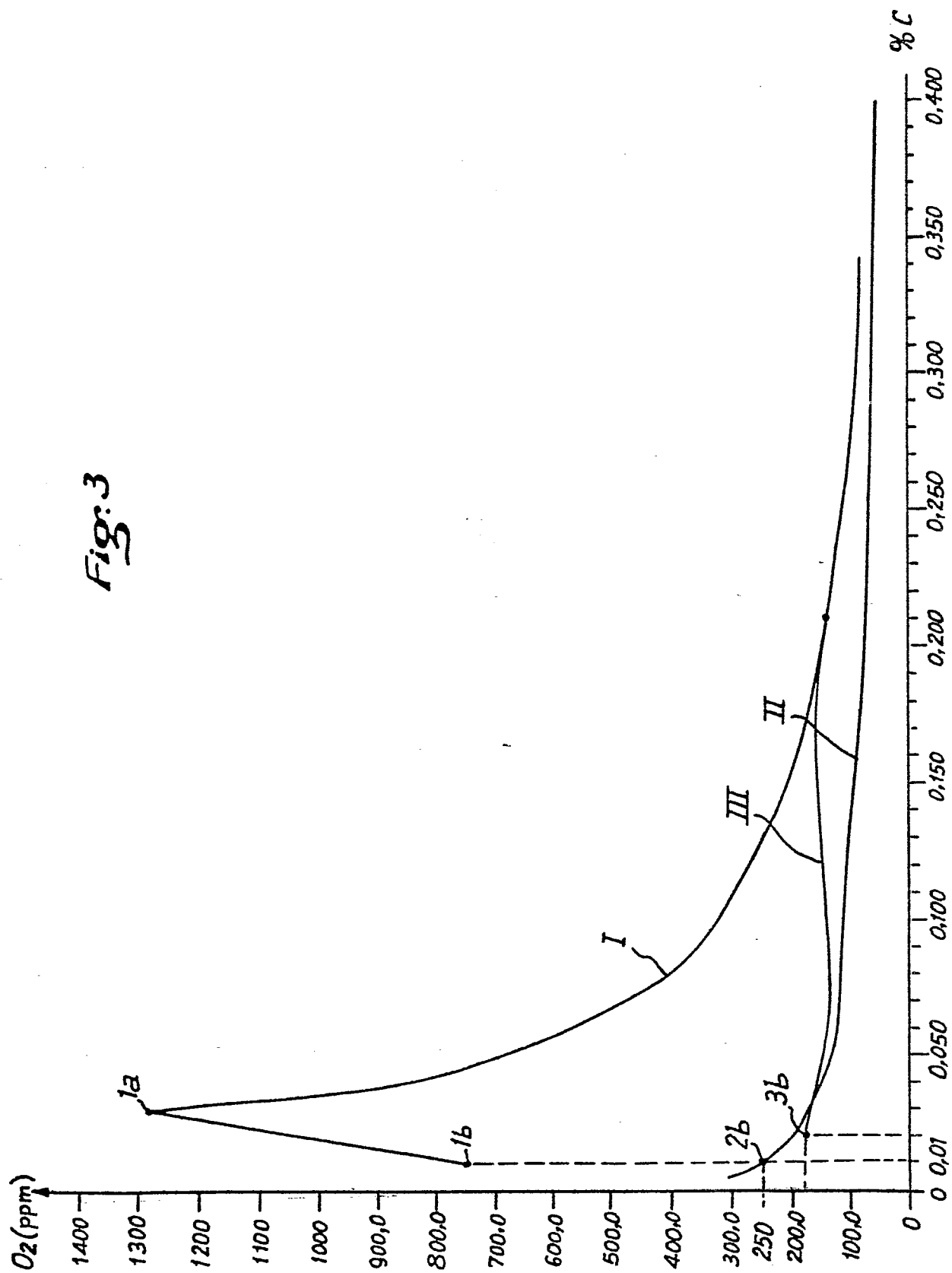


Fig. 3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0156706

Numéro de la demande

EP 85 40 0414

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 030 818 (ALLEGHENY LUDLUM) * Abrégé; revendication 1; page 11, lignes 22-25 *	1-5	C 21 C 5/34 C 21 C 7/068
Y	DE-A-2 803 239 (NISSHIN STEEL) * Revendications *	1,2	
Y	FR-A-2 235 198 (UNION CARBIDE) * Revendications *	1,3-5	
A	FR-A-2 283 229 (USS ENGINEERS)		
A	4043 METALS ABSTRACTS, volume 16, juin 1983, Foxton, Cambridge, GB; M.M. GROMOVA et al.: "Optimization of argon-oxygen treatment of stainless steel", page 143, abrégé 45-0405, & S. Fiz. Khim. Obrab. Mater. 1982(5) 142-143 (en russe) ISSN 15-3215		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 21 C
A	US-A-3 930 843 (FRUEHAN) * FR - A - 228 323 (Cat. A,D) *		
A,D	FR-A-2 448 572 (PENNSYLVANIA ENGINEERING)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-06-1985	Examineur OBERWALLENEY R.P.L.I
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	