

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: 86400532.7

⑤① Int. Cl.⁴: **B 22 D 1/00**
B 22 D 27/00

⑳ Date de dépôt: 13.03.86

⑳ Priorité: 01.04.85 FR 8504909

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

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: **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)

⑥④ Procédé d'obtention d'un acier calmé à faible teneur en azote.

⑥⑦ 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 situé dans la poche, au cours de l'opération de coulée, notamment des additifs de calmage de cet acier tels que l'aluminium, le silicium,...

Selon l'invention on coule l'acier effervescent dans la poche avant d'introduire les additifs de calmage, tandis 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 en quantité suffisante pour protéger la surface du métal fondu de l'air environnant dès l'introduction des additifs de calmage dans la poche.

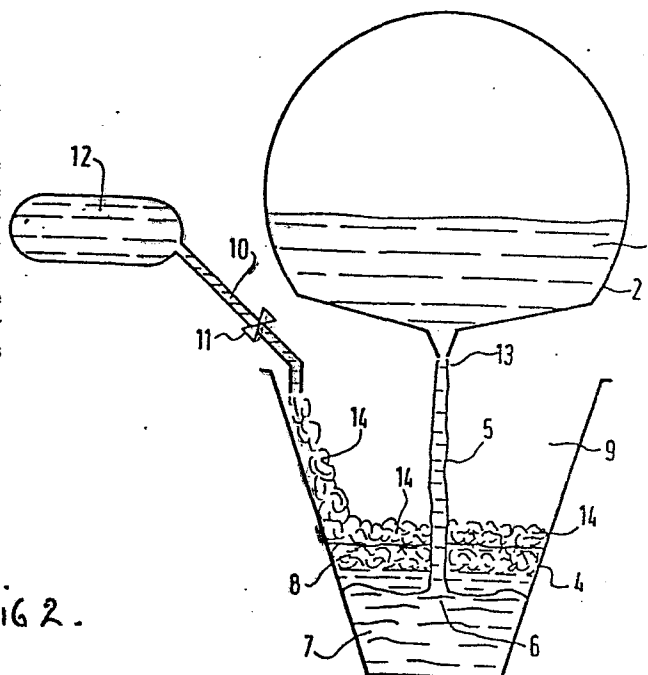


FIG 2.

PROCEDE D'OBTENTION D'UN ACIER CALME A FAIBLE TENEUR EN AZOTE

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 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 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 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 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 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. 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 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_2 plus élevée que celle de l'air), ce qui 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'oeuvre 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 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 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_2 , en particulier sous forme de neige carbonique dans le fond de la lingotière avant la coulée d'acier effervescent à partir 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, en quantité suffisante 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/dm³.

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.

Généralement, les quantités de neige carbonique nécessaires varient de 0,2 à 5 kg par tonne de métal coulé.

Concernant l'introduction de la neige carbonique dans la poche, l'homme de l'art sait, d'une manière générale, que 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 le convertisseur 2 sous l'orifice 3 duquel est amenée la poche 4.

Lorsque la poche est partiellement remplie, on injecte une quantité prédéterminée de neige carbonique 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, ferrovanadium, 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 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 et 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 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 CO₂ 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.

L'alimentation continue ou séquentielle à l'aide du réservoir 12 permet d'engendrer par détente du CO₂ 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.

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.

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 le 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 le plancher de coulée 51 situé au niveau du convertisseur, au-dessus de la poche. Par l'ouverture 52 dans le plancher 51, on verse la neige de la benne 42 dans la poche 32, quelques instants avant l'adjonction des additifs de calmage.

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 :

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 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.

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-
	tillon convertis-	tillon poche	tration
	seur (ppm)	(ppm)	(ppm)
Coulée de	105,65	157,9	+ 52,25
référence			
Coulée selon	70	89,15	+ 19,15
l'invention			

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 une 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 azote dans l'échantillon convertisseur (ppm)	Concentration en azote dans l'échantillon poche (ppm)	Variation de concentration (ppm)
Coulée de référence	53	t = 0 : 78 t = + 5' : 86 t = + 10' : 87	= 25 = 33 = 34
Coulée selon l'invention	41	t = 0 : 60 t = + 5' : 60 t = + 10' : 60	= 19 = 19 = 19

La renitration 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 _d	: 0,08	N	: 0,004 à 0,0111 %
Mn	: 0,70 %	P	: 0,022		
Si	: 0,27 %	S	: 0,015		

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 renitration et de la réoxydation (diminution des pertes en aluminium dissous):

	Sans CO ₂	Avec CO ₂	Avec CO ₂
		2,3 kg/tonne	0,4 kg/tonne
Pertes Al dissous	25,5 X 10 ⁻³ %	20,5 X 10 ⁻³ %	17 X 10 ⁻³ %
Renitration	32 ppm	21 ppm	29 ppm

Ce tableau montre également que l'on peut moduler la quantité de neige carbonique introduite 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_2 /tonne de métal diminue, de manière inattendue, la réoxydation, tout en diminuant également la renituration.

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_2 .

REVENDEICATIONS

1. - 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 situé dans la poche, au cours de l'opération de coulée, 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, en quantité suffisante 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 $1,1 \text{ kg/dm}^3$.

3. - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'introduction d'anhydride 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 (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).

7. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on injecte dans la poche (4), en une seule ou plusieurs fois, de 0,2 à 5 kg de neige carbonique (14) par tonne d'acier coulé.

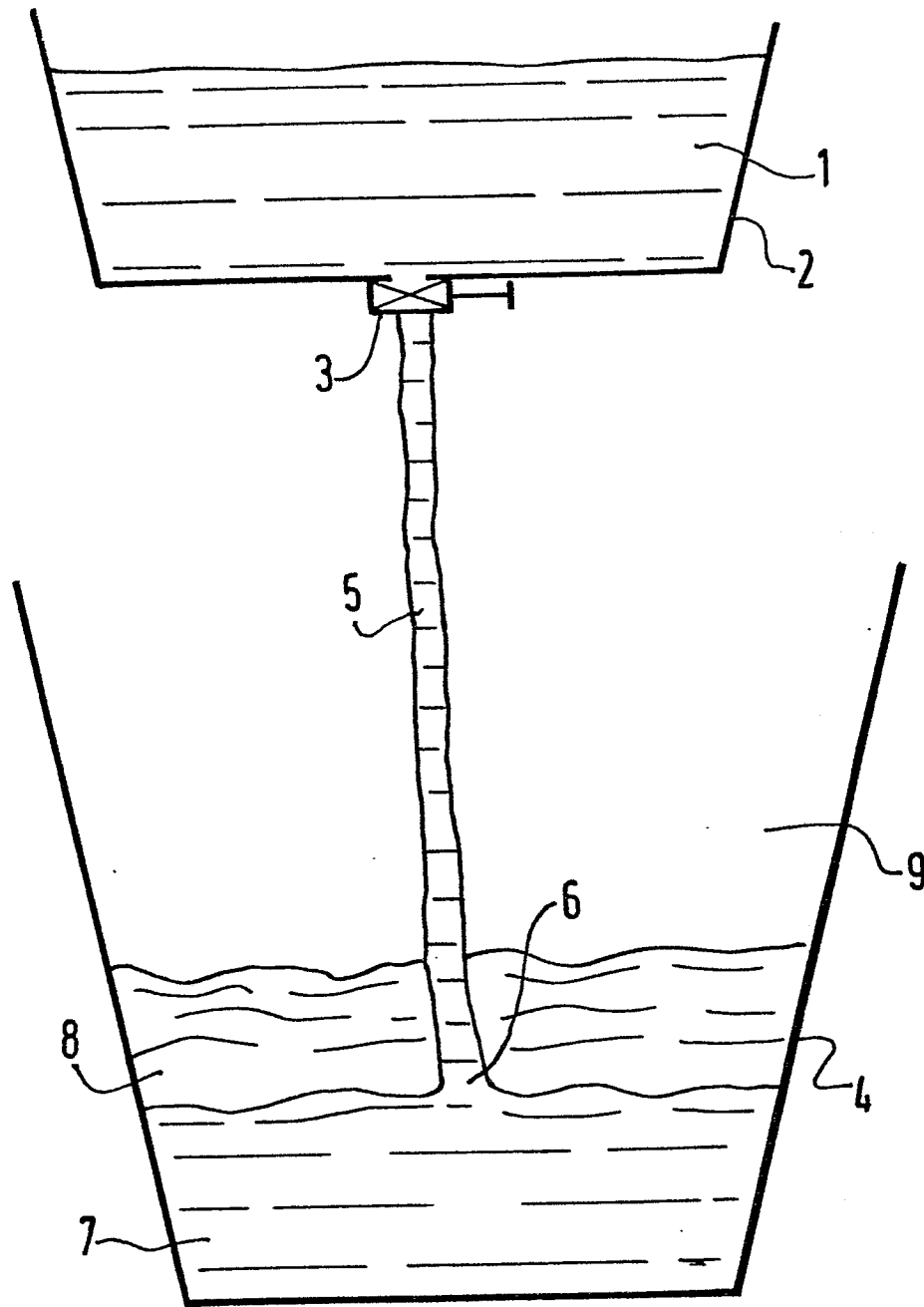


FIG.1

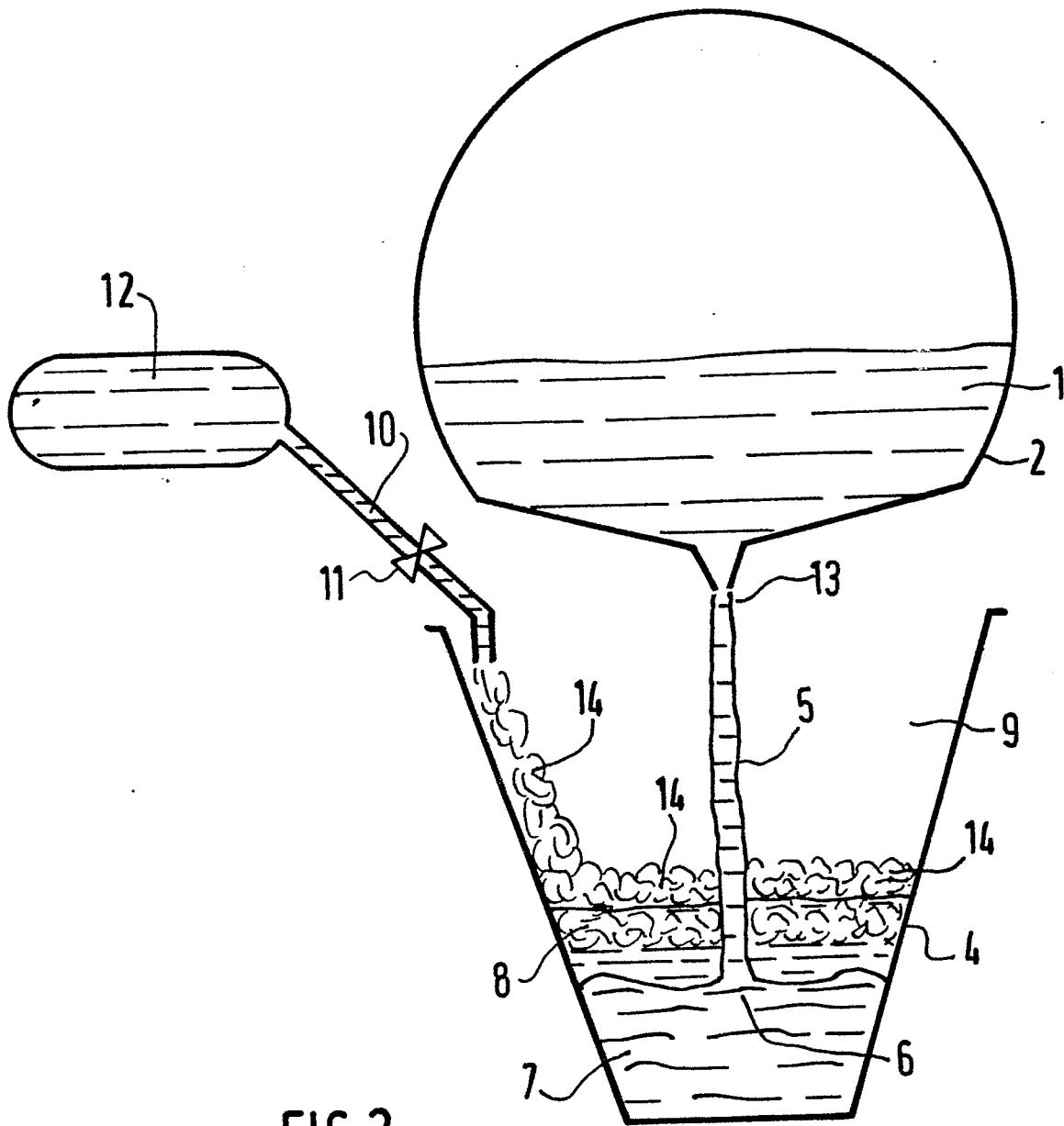


FIG. 2

FIG. 3

