

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: 88420033.8

⑶ Int. Cl.4: **C 21 C 7/00**  
**C 21 C 7/064, C 21 C 1/02**

⑳ Date de dépôt: 03.02.88

⑳ Priorité: 03.02.87 FR 8701433

④③ Date de publication de la demande:  
07.09.88 Bulletin 88/36

④④ Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **AFFIVAL**  
**7 place du Chancelier Adenauer**  
**75116 Paris (FR)**

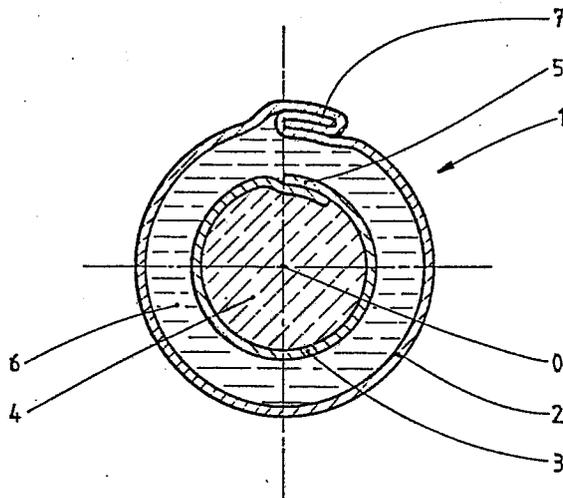
⑦② Inventeur: **Douchy, Michel**  
**Route de Solesmes Vertain**  
**F-59730 Solesmes (FR)**

⑦④ Mandataire: **Desolneux, Jean-Paul Charles**  
**SETVAL Division Propriété Industrielle 7 place du**  
**Chancellor Adenauer**  
**F-75116 Paris (FR)**

⑤④ **Produit composite à enveloppe tubulaire pour le traitement des bains métalliques fondus.**

⑤⑦ L'invention est relative à un produit composite de grande longueur pour le traitement des bains métalliques constitué d'une enveloppe métallique tubulaire (2) à l'intérieur de laquelle sont logées la ou les matières pulvérulentes de traitement et qui comporte une zone axiale (4) contenant une première matière entourée d'une paroi tubulaire métallique (3) intermédiaire et une zone annulaire (6) comprise entre l'enveloppe et la paroi intermédiaire qui contient aussi une deuxième matière.

Un tel produit composite dont la zone axiale contient au moins un élément choisi parmi le calcium et le magnésium permet en particulier de désulfurer les bains d'acier ou de fonte.



## Description

### PRODUIT COMPOSITE A ENVELOPPE TUBULAIRE POUR LE TRAITEMENT DES BAINS METALLIQUES FONDUS

L'objet de l'invention concerne un produit composite à enveloppe tubulaire pour le traitement des bains métalliques fondus ainsi qu'un procédé pour la mise en oeuvre de ce produit.

On connaît un produit composite pour le traitement de bains métalliques fondus qui est décrit dans le certificat d'utilité FR.2433.584. Ce produit composite, appelé fil fourré dans ce document, comporte notamment une gaine métallique ou enveloppe constituée par un feuillard mince de grande longueur dont les bords sont recourbés de façon à obtenir par rapprochement ou par soudage une section sensiblement circulaire. A l'intérieur de cette gaine est logée une matière pulvérulente ou granulaire telle que par exemple une poudre d'alliage Ca Si. Un tel fil fourré, de 12 mm de diamètre, pour une épaisseur de gaine de 0,5mm est introduit, par exemple dans une poche d'acier liquide à une vitesse de 2m/sec. (FR 2.433.584 page 4).

L'expérience a montré que, dans beaucoup de cas, pour que le traitement du métal liquide atteigne sa pleine efficacité, le contenu du fil fourré doit pouvoir être introduit jusqu'au fond de la poche contenant le bain métallique. Il est de plus nécessaire que ce contenu soit libéré de son enveloppe au moment où il se trouve au voisinage de ce fond. Si l'enveloppe est détruite de façon prématurée, par exemple par fusion très rapide dès la pénétration dans le vain métallique, son contenu est livré au voisinage de la surface de ce bain. Dans d'autres cas on peut observer une dissolution relativement lente de l'enveloppe au cours de sa pénétration dans le vain métallique. Mais, à la température à laquelle elle est portée, cette enveloppe perd toute rigidité et se courbe progressivement en U de sorte que son extrémité remonte vers la surface avant que le contenu soit libéré. Une telle remontée est due en particulier à la poussée hydrostatique ; en effet la densité apparente du produit composite est en général bien inférieure à celle du bain métallique.

Si on traite par exemple un bain d'acier en poche par un produit composite à enveloppe d'acier, introduit à peu près verticalement dans le bain, la profondeur de pénétration dépend de l'épaisseur de l'enveloppe et de la vitesse d'introduction mais le temps de séjour est très court car dès que la température de fusion de l'enveloppe est atteinte celle-ci est dissoute quasi instantanément.

Lorsque le contenu du fil fourré est constitué par des éléments d'addition peu volatils, tels que Si, Mn, Ti, une libération prématurée de ceux-ci n'a pas d'inconvénients notables. Par contre s'il s'agit d'éléments reès volatils tels que Ca ou Mg une libération à faible profondeur entraîne des pertes de rendement très importantes. Le phénomène de fusion prématurée de l'enveloppe est observé de façon particulièrement frappante lorsque cette enveloppe a une température de fusion très inférieure à la température du bain métallique. C'est par exemple le cas du traitement de l'acier liquide par un produit composite à enveloppe d'aluminium.

On a constaté aussi que la mise en oeuvre d'un produit composite dont l'enveloppe a une température de fusion supérieure à la température du bain métallique présente aussi des inconvénients sérieux. En effet dans ce cas, même si l'enveloppe est mince, on n'observe pas de phénomène de fusion quasi immédiate à partir du moment où la température de l'enveloppe est devenue voisine de celle du bain métallique. On observe seulement une dissolution progressive. Le choix d'une épaisseur telle que la dissolution soit complète seulement lorsque le fil fourré a atteint une profondeur déterminée, compte tenu de la vitesse d'introduction, aboutit à un échec. En effet l'enveloppe ayant perdu toute rigidité le fil fourré se recourbe en U et remonte en direction de la surface du bain avant d'avoir libéré son contenu.

On a recherché la possibilité de réaliser un produit composite qui conserve une rigidité suffisante pour permettre d'introduire au moins une partie de ses composants dans un bain métallique au voisinage du fond du récipient qui le contient et permette également de libérer cette même partie de ses composants de façon aussi complète que possible, au voisinage de ce fond, sans remontée de ce produit composite en direction de la surface du bain.

On a recherché aussi la possibilité de réaliser un produit composite permettant de libérer dans le bain de métal liquide une part déterminée à l'avance de son contenu à relativement faible profondeur, le reste du contenu étant libéré à plus grande profondeur, de préférence au voisinage du fond du récipient.

On a recherché enfin la possibilité de mettre au point une méthode de désulfuration des aciers et des fontes faisant appel à un tel produit composite.

Le produit composite qui fait l'objet de l'invention permet de traiter en profondeur les bains métalliques.

La méthode, qui fait également l'objet de l'invention, permet en particulier de désulfurer les bains d'acier ou de fonte, avec une efficacité particulièrement grande, grâce à la libération en deux étapes successives du contenu du produit composite au cours de sa pénétration dans de tels bains.

Ce produit composite est composé d'une enveloppe métallique tubulaire de grande longueur à l'intérieur de laquelle sont logées la ou les matières pulvérulentes ou granulaires pour le traitement de bains métalliques fondus, ce produit étant introduit dans ces bains métalliques.

Ce produit composite comporte, à l'intérieur de l'enveloppe tubulaire, une zone axiale contenant au moins une première matière pulvérulente ou granulaire entourée d'une paroi tubulaire métallique intermédiaire. Une zone annulaire, comprise entre la paroi tubulaire intermédiaire et l'enveloppe tubulaire, contient aussi au moins une deuxième matière pulvérulente ou granulaire.

L'enveloppe et la paroi intermédiaire sont réalisées dans des métaux compatibles avec le bain à traiter.

Préférentiellement l'enveloppe aura une forme sensiblement circulaire de même que la paroi intermédiaire.

L'enveloppe tubulaire et la paroi intermédiaire pourront être réalisées selon les cas soit dans le même métal, soit dans des métaux différents, la nature de celui-ci ou de ceux-ci étant compatible avec le bain à traiter et l'épaisseur de l'enveloppe et de la paroi étant déterminée en fonction des conditions correspondant à chaque application. Par exemple pour traiter des bains d'acier ou de fonte, on pourra choisir comme enveloppe et/ou paroi intermédiaire de l'acier. Avantageusement également au moins la zone axiale du produit composite contient au moins un élément choisi parmi le calcium et le magnésium alliés ou non alliés.

Le cas échéant, la deuxième matière pulvérulente ou granulaire peut avoir en totalité ou en partie la même composition que la première matière pulvérulente ou granulaire. Toutefois un tel cas sera en général assez rare.

L'invention concerne également une méthode de traitement des bains métalliques au moyen du produit suivant l'invention.

De façon avantageuse on ajuste la composition des première et deuxième matières pulvérulentes ou granulaires de façon que la zone axiale contienne au moins en majeure partie la ou les matières les plus réactives ou les plus volatiles vis-à-vis du bain à traiter.

La méthode s'applique en particulier au traitement de désulfuration des aciers et des fontes. De façon avantageuse on traite ces métaux au moyen du produit composite suivant l'invention, au moins la zone axiale de celui-ci contenant à l'état allié ou non allié du magnésium et/ou du calcium.

De façon avantageuse, la zone annulaire de ce même produit composite contient une ou plusieurs matières assurant un complément de désulfuration comme par exemple MgO, CaO, Ca CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca C<sub>2</sub> sous forme pulvérulente ou granulaire. De façon préférentielle cette matière complément de désulfuration est associée à de l'aluminium sous forme granulaire ou non.

Cette deuxième matière comprise dans la zone annulaire peut également comprendre des produits de complément pour compenser les éléments du bain métallique qui disparaissent lors d'une désulfuration poussée du métal, comme par exemple le silicium.

Le produit composite suivant l'invention peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme de l'art. On peut réaliser dans une première phase la zone axiale de ce produit entourée de sa paroi intermédiaire en utilisant par exemple un feuillard à bords rapprochés ou à bords agrafés ou à bords se recouvrant l'un l'autre. On peut ensuite, dans une deuxième phase, réaliser l'enveloppe tubulaire extérieure enfermant sa zone axiale et sa zone annulaire, le produit composite qui a été réalisé dans la première phase étant noyé dans la matière qui remplira la zone annulaire, l'ensemble étant, à nouveau, entouré par une enveloppe formée à partir d'un feuillard mince. Comme le sait l'homme de l'art, les bords des feuillards formant la paroi intermé-

diaire et l'enveloppe peuvent être fermés par tout moyen connu compatible avec les matières pulvérulentes ou granulaires utilisées : rapprochement bord à bord, recouvrement, agrafage ou autre. On peut envisager aussi d'utiliser des tubes sans soudure, leur remplissage étant cependant plus difficile. La matière contenue, aussi bien dans la zone axiale que dans la zone annulaire, est, de préférence, compactée par des moyens également connus tels que compression, étirage ou autre. On peut en particulier utiliser une méthode telle que celle décrite dans le brevet EP.34994 qui consiste à déformer l'enveloppe à périmètre constant de façon à obtenir deux zones aplaties parallèles. Toute autre méthode peut également être utilisée.

L'expérience a montré que grâce à sa structure particulière, le produit suivant l'invention conserve une rigidité importante au cours de sa pénétration dans un bain métallique. En effet tant que l'enveloppe tubulaire n'est pas détruite par dissolution la matière qui remplit la zone annulaire joue le rôle d'un calorifuge efficace qui ralentit considérablement la montée en température de la paroi intermédiaire. Celle-ci conserve donc une importante fraction de ses caractéristiques mécaniques. Elle coopère donc avec le contenu de la zone axiale pour résister aux forces qui tendent à la déformer en flexion et aussi à la poussée hydrostatique qui tend à l'empêcher de s'enfoncer dans le bain métallique. C'est seulement à partir du moment où cette paroi intermédiaire entre en contact direct avec le bain métallique, à la suite de la dissolution ou fusion de l'enveloppe, que la température de cette paroi s'élève très vite et que ses caractéristiques mécaniques s'effondrent.

L'homme de l'art, par de simples essais de routine, détermine facilement, en fonction notamment de la composition du bain métallique, de sa densité, de sa profondeur et de sa température, les caractéristiques préférentielles qu'il convient de donner à la paroi intermédiaire et à l'enveloppe. L'enveloppe doit de préférence être réalisée dans un métal dont la température de fusion est au moins égale à celle du métal dont est constituée la paroi intermédiaire. Les sections de la zone axiale et de la zone annulaire sont déterminées en fonction des volumes respectifs des matières qu'on se propose d'y loger. Le métal et l'épaisseur de l'enveloppe doivent être déterminés de façon que le temps nécessaire pour sa fusion, ou dissolution complète, corresponde, compte tenu de la vitesse de pénétration du produit composite dans le bain métallique, à la profondeur à laquelle on veut libérer la matière contenue dans la zone annulaire.

L'exemple et la figure unique ci-après décrivent de façon non limitative, un produit composite suivant l'invention et un mode particulier de mise en oeuvre de celui-ci.

Figure unique : vue en coupe transversale du produit composite suivant l'invention.

La figure unique représente un produit composite (1), suivant l'invention, de section sensiblement circulaire d'axe (0). Il comporte une enveloppe extérieure (2) en acier de 14 mm de diamètre extérieur et 0,3 mm d'épaisseur. La paroi intermédiaire (3) en acier a 9 mm de diamètre extérieur et

0,4mm d'épaisseur. La zone axiale (4) contient des grains de calcium non allié d'environ 0,5 mm de diamètre. La paroi intermédiaire, fermée par simple recouvrement en (5), a été légèrement serrée sur son contenu par réduction de son diamètre extérieur d'environ 25 % par passage à travers une filière. La zone annulaire (6) est remplie de poudre de fer. L'enveloppe extérieure qui est agrafée en (7) est également serrée sur son contenu.

On traite par ce produit composite 65 tonnes d'acier liquide contenu dans une poche à une température de 1580° C pour désulfurer le métal.

Par rapport à un traitement fait avec un fil fourré classique constitué d'une enveloppe d'acier de 9 mm de diamètre extérieur et 0,6 mm d'épaisseur contenant des grains de calcium non allié à l'état compacté introduit dans le bain métallique à une vitesse de 110 m/min et pour lequel la désulfuration obtenue est de 26 % en moyenne, on constate avec le produit composite décrit ci-dessus et conforme à l'invention une désulfuration de 46 %, la vitesse d'introduction dans le bain étant de 50 m/min seulement et le temps de traitement du bain étant sensiblement le même.

Ceci correspond à des quantités de calcium introduites dans le bain de 0,15 Kg/T pour le fil fourré classique et 0,15 Kg/T pour le produit composite selon l'invention.

On a pu en évidence, en retirant le fil très rapidement après interruption de l'injection, que le produit composite selon l'invention décrit ci-dessus passe bien dans le bain de métal traité en deux phases correspondant à des profondeurs différentes.

Pour une vitesse d'injection de 50 m/min, les mesures sur produit composite extrait du bain permettent d'estimer la différence de hauteur entre les deux points de passage dans le bain de l'enveloppe tubulaire extérieure et de la paroi tubulaire intermédiaire à 50 à 60 cm. La valeur mesurée sur produit retiré du bain très rapidement après interruption de l'injection est en fait plus faible (38 cm) du fait que le calcium de la zone axiale continue à brûler à l'air libre pendant environ une minute.

L'étude du processus opératoire montre qu'une large part du calcium contenu dans la zone axiale a été libéré au voisinage du fond de la poche.

Ceci est mis en évidence notamment par l'aspect relativement calme des réactions dans le bain qui s'effectuent sans projection d'acier en dehors de la poche, quand on y injecte le fil selon l'invention ayant la composition ci-dessus décrite.

De très nombreux modes de mise en oeuvre du produit et du procédé suivant l'invention peuvent être envisagés qui ne sortent pas du domaine de celle-ci.

## Revendications

1) Produit composite à enveloppe tubulaire métallique de grande longueur à l'intérieur de

laquelle sont logées la ou les matières pulvérulentes ou granulaires utilisées pour le traitement de bains métalliques à l'intérieur desquels ce produit composite est introduit caractérisé en ce qu'il comporte, à l'intérieur de l'enveloppe tubulaire, une zone axiale contenant au moins une première matière pulvérulente ou granulaire entourée d'une paroi tubulaire métallique intermédiaire, et une zone annulaire, comprise entre la paroi tubulaire intermédiaire et l'enveloppe, contenant aussi au moins une deuxième matière pulvérulente ou granulaire.

2) Produit composite suivant revendication 1 caractérisé en ce que l'enveloppe a une forme circulaire.

3) Produit composite suivant revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que l'enveloppe est réalisée dans un métal dont la température de fusion est au moins égale à celle du métal dont est constituée la paroi intermédiaire.

4) Produit composite suivant revendication 3 caractérisé en ce que l'enveloppe et la paroi intermédiaire sont réalisées dans le même métal.

5) Produit composite suivant revendication 3 caractérisé en ce que l'enveloppe et la paroi intermédiaire sont réalisées dans un métal différent.

6) Produit composite suivant l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que au moins la zone axiale contient au moins un élément choisi parmi le calcium et le magnésium alliés ou non alliés.

7) Produit composite suivant l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la deuxième matière pulvérulente ou granulaire a en totalité ou en partie la même composition que la première matière pulvérulente ou granulaire.

8) Produit composite suivant l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la zone annulaire contient une ou plusieurs matières choisies parmi MgO, CaO, Ca CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, Ca C<sub>2</sub>.

9) Procédé de traitement des bains métalliques par introduction dans ces bains d'un produit composite à enveloppe tubulaire métallique de grande longueur à l'intérieur de laquelle sont logées la ou les matières pulvérulentes ou granulaires caractérisé en ce que le produit composite mis en oeuvre comporte une zone axiale entourée d'une paroi tubulaire métallique intermédiaire, et une zone annulaire comprise entre cette paroi et l'enveloppe, chacune de ces zones contenant au moins une matière pulvérulente ou granulaire et en ce que la zone axiale contient, au moins en majeure partie, la ou les matières les plus volatiles.

10) Procédé suivant revendication 9 caractérisé en ce que dans le cas du traitement de désulfuration des aciers et des fontes la zone axiale du produit composite mis en oeuvre contient à l'état allié ou non allié au moins un métal du groupe comprenant le magnésium et le calcium.

11) Procédé suivant revendication 10 caractérisé en ce que la zone annulaire du produit composite mis en oeuvre contient une ou plusieurs matières assurant un complément de désulfuration tel que par exemple MgO, CaO, CaCO<sub>3</sub>, CaC<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

5

12) Procédé suivant revendication 11 caractérisé en ce que la ou les matières assurant le complément de désulfuration est ou sont associées à de l'aluminium sous forme granulaire ou non.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

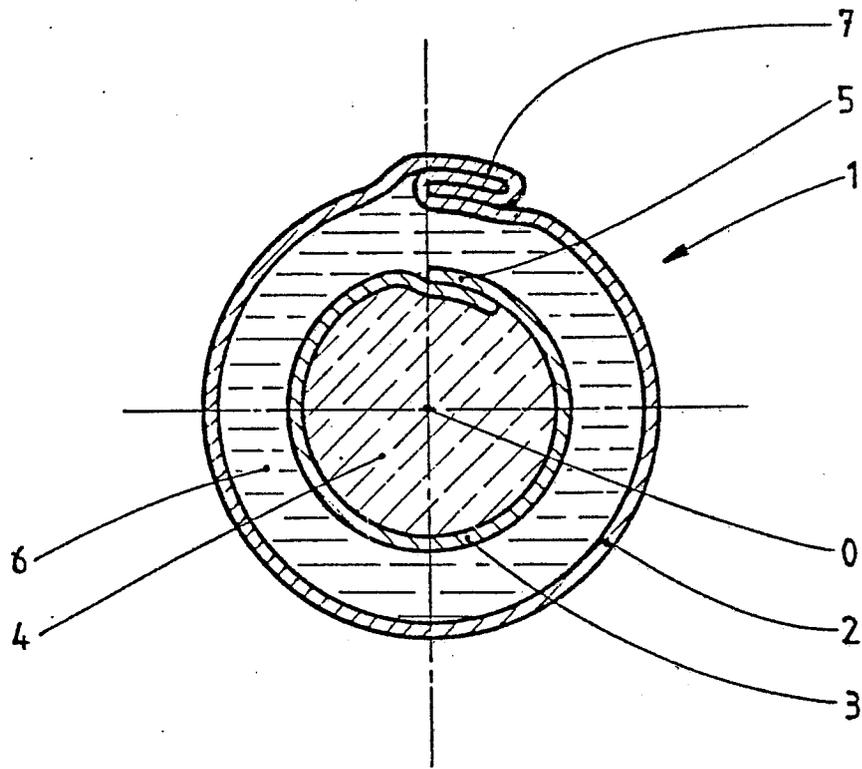
60

65

5

0281485

Figure unique





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	LU-A- 31 206 (MAX-PLANCK-INSTITUT) * Revendications 1,2 * ---	1-12	C 21 C 7/00 C 21 C 7/064
Y	US-A-4 137 446 (BLANPAIN et al.) * Abrégé; figures 2,4 * ---	1-12	C 21 C 1/02
A	US-A-3 921 700 (FRANTZREB, Sr. et al.) * Revendication 7 * ---	1	
A,D	FR-A-2 433 584 (ARBED) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 21 C B 22 D B 23 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-05-1988	Examineur OBERWALLENEY R.P.L.I.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> 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	