(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 281 485**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **17.10.90**

(51) Int. Cl.[5]: **C21C 7/00**, C21C 7/064, C21C 1/02

(21) Numéro de dépôt: **88420033.8**

(22) Date de dépôt: **03.02.88**

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

(30) Priorité: **03.02.87 FR 8701433**

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

(45) Mention de la délivrance du brevet:
17.10.90 Bulletin 90/42

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

(56) Documents cités:
FR-A- 2 433 584
LU-A- 31 206
US-A- 3 921 700
US-A- 4 137 446

(73) Titulaire: **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, 130 rue de Silly BP 413, F-92103 Boulogne-Billancourt Cédex(FR)**

EP 0 281 485 B1

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).

Description

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 connait 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 qui 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 livéré 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 livéré 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 dûe 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 contennu 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 na-

ture 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_3, Na_2CO_3, Ca C_2 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 produite 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 intermédiaire 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 fonciton des volumes respectifs des matières qu'on se propse 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 contenu 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 diamère 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 compostie 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 caracterisé 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 magnesium 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_3, Na_2 CO_3, Ca C_2.

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, $CaCO_3$, CaC_2, Na_2 CO_3 .

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.

Patentansprüche

1. Verbundprodukt mit rohrförmiger metallischer Hülle großer Länge, in deren Innerem das oder die pulverförmigen oder körnigen Stoffe untergebracht sind, die für die Behandlung von Metallbädern verwendet werden, in deren Inneres dieses Verbundprodukt eingeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß es im Inneren der rohrförmigen Hülle

eine wenigstens einen ersten pulverförmigen oder körnigen Stoff enthaltende Axialzone, die von einer rohrförmigen metallischen Zwischenwand umgeben ist, und eine zwischen der rohrförmigen Zwischenwand und der Hülle befindliche Ringzone aufweist, die auch wenigstens einen zweiten pulverförmigen oder körnigen Stoff enthält.

2. Verbundprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle eine Kreisform hat.

3. Verbundprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle aus einem Metall gefertigt ist, dessen Schmelztemperatur wenigstens gleich der des Metalls ist, aus dem die Zwischenwand besteht.

4. Verbundprodukt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle und die Zwischenwand aus dem gleichen Metall gefertigt sind.

5. Verbundprodukt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle und die Zwischenwand aus einem unterschiedlichen Metall gefertigt sind.

6. Verbundprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens die Axialzone wenigstens ein Element enthält, das unter dem Calcium und dem Magnesium, legiert oder nicht legiert, gewählt ist.

7. Verbundprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite pulverförmige oder körnige Stoff insgesamt oder teilweise die gleiche Zusammensetzung wie der erste pulverförmige oder körnige Stoff hat.

8. Verbundprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringzone einen oder mehrere unter MgO, CaO, CaC_3, Na_2CO_3, CaC_2 gewählte Stoffe enthält.

9. Verfahren zur Behandlung der Metallbäder durch Einführen eines Verbundprodukts mit rohrförmiger metallischer Hülle großer Länge, in deren Innerem das oder die pulverförmigen oder körnigen Stoffe untergebracht sind, in diese Bäder, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Verbundprodukt eine Axialzone, die von einer rohrförmigen metallischen Zwischenwand umgeben ist, und eine zwischen dieser Wand und der Hülle befindliche Ringzone aufweist, wobei jede dieser Zonen wenigstens einen pulverförmigen oder körnigen Stoff enthält, und daß die Axialzone, wenigstens zum größeren Teil, den oder die flüchtigeren Stoffe enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall der Entschwefelungsbehandlung der Stähle und der Gußeisen die Axialzone des eingesetzten Verbundprodukts im legierten oder unlegierten Zustand wenigstens ein Metall der das Magnesium und das Calcium umfassenden Gruppe enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringzone des eingesetzten Verbundprodukts einen oder mehrere eine Entschwefelungsergänzung sichernden Stoffe, wie z.B. MgO, CaO, $CaCO_3$, CaC_2, Na_2CO_3, enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die die Entschwefelungsergänzung sichernden Stoffe mit Aluminium in körniger oder nichtkörniger Form verbunden ist bzw. sind.

Claims

1.) Composite formed body with metallic tubular casing of great length, inside which are accommodated pulverulent or granular material or materials used for the treatment of molten metal baths, into which this composite formed body is introduced, characterized in that it comprises, inside the tubular casing, an axial zone containing at least a first pulverulent or granular material surrounded by an intermediate metallic tubular wall, and an annular zone, contained between the intermediate tubular wall and the casing, containing also at least one second pulverulent or granular material.

2. Composite formed body according to claim 1, characterized in that the casing has a circular shape.

3. Composite formed body according to claims 1 or 2, characterized in that the casing is made of a metal whose melting point is at least equal to that of the metal of which the intermediate wall is made.

4. Composite formed body according to claim 3, characterized in that the casing and the intermediate wall are made of the same metal.

5. Composite formed body according to claim 3, characterized in that the casing and the intermediate wall are made of different metals.

6. Composite formed body according to one of claims 1 to 5, characterized in that at least the axial zone contains at least one element chosen from alloyed or, non-alloyed calcium and magnesium.

7. Composite formed body according to one of claims 1 to 5, characterized in that the second pulverulent or granular material has in total or in part the same composition as the first pulverulent or granular material.

8. Composite formed body according to one of claims 1 to 6, characterized in that the annular zone contains one or more materials chosen from MgO, CaO, $CaCO_3$, Na_2CO_3 and CaC_2.

9. Process for treatment of molten metal baths by introduction into these baths of a composite formed body with metallic tubular casing of great length inside which are accommodated pulverulent or granular material or materials, characterized in that the composite formed body used comprises an axial zone surrounded by an intermediate metallic tubular wall and an annular zone contained between this wall and the casing, each of these zones containing at least one pulverulent or granular material and in that the axial zone contains, at least for the most part, the more volatile material or materials.

10. Process according to Claim 9, characterized in that in the case of desulphurization treatment of steels and cast irons the axial zone of the composite formed body used contains in the alloyed or non-alloyed state at least one metal of the group comprising magnesium and calcium.

11. Process according to claim 10, characterized in that the annular zone of the composite formed body used contains one or more materials ensuring a supplementary desulphurization, such as for example MgO, CaO, $CaCO_3$, CaC_2 and Na_2CO_3.

12. Process according to claim 11, characterized in that the material or materials ensuring the supplementary desulphurization is or are associated with aluminium in granular or non-granular form.

Figure unique

