



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
22.01.92 Bulletin 92/04

⑤① Int. Cl.⁵ : **C21D 1/76, // C21D11/00**

②① Numéro de dépôt : **88402840.8**

②② Date de dépôt : **14.11.88**

⑤④ **Procédé de traitement thermique sous atmosphère gazeuse à base d'azote et d'hydrocarbure.**

③⑩ Priorité : **17.11.87 FR 8715860**

④③ Date de publication de la demande :
24.05.89 Bulletin 89/21

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
22.01.92 Bulletin 92/04

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB IT NL SE

⑤⑥ Documents cités :
GB-A- 2 016 698
GB-A- 2 044 804
US-A- 2 815 305
US-A- 3 201 290
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 77
(C-218)[1514], 10 avril 1984, page 91 C 218; &
JP-A-59 1626 (CHIYUUGAI RO KOGYO K.K.)
07-01-1984
"METALS HANDBOOK NINTH EDITION", vol.
4, "Heat Treating", 1983, pages 361-366, Ame-
rican Society for Metals, Metal Park, Ohio, US;
"Atmosphere control"

⑦③ Titulaire : **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)

⑦② Inventeur : **Baldo, Pascal**
6, avenue Georges Clémenceau
F-92330 Sceaux (FR)
Inventeur : **Duchateau, Eric**
28, rue Borgnis Desbordes
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)

EP 0 317 407 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

La présente invention concerne un procédé de traitement thermique d'aciers non alliés ou faiblement alliés à des températures supérieures à 600°C, tel que le recuit, le revenu, le chauffage avant trempe etc... le dit traitement s'effectuant dans une atmosphère contenant au moins de l'azote, un hydrocarbure C_xH_y , et éventuellement de l'hydrogène, ladite atmosphère étant engendrée par injection de ceux-ci dans le four.

Lors du traitement thermique d'aciers faiblement alliés à des températures supérieures à 600°C (recuit, revenu, chauffage avant trempe etc...) on utilise à des fins de protection de l'acier des atmosphères du type $N_2 (+ H_2) + C_xH_y$. Dans ce type de traitement le cahier des charges impose une limitation plus ou moins importante de la décarburation. Or il s'avère que des atmosphères du type décrit ci-dessus ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique dans les temps usuels de traitement, ce qui rend impossible tout calcul d'activité du carbone dans l'atmosphère et donc toute tentative de prévision de carburation ou de décarburation des pièces, ainsi que le pilotage a priori du traitement. Actuellement on détermine de manière empirique pour chaque four et type de traitement, une composition d'atmosphère telle que les limitations du cahier des charges puissent être respectées. Souvent le procédé utilisé est le suivant :

L'expérimentateur choisit arbitrairement un débit et une composition en N_2 , H_2 , C_xH_y . Il effectue un essai et modifie éventuellement le débit et la quantité de C_xH_y pour essayer d'obtenir un point de rosée inférieur à une valeur empirique (souvent $-25^\circ C$). Le dépouillement des échantillons métallurgiques traités lui montre si ses choix s'avèrent judicieux. Dans le cas contraire il recommence en essayant d'obtenir un point de rosée inférieur.

Le procédé actuellement utilisé en pratique résulte d'une démarche purement empirique dont les résultats sont valables uniquement pour un traitement précis.

Ces résultats sont conditionnés par une multitude de paramètres : temps, température, nuance de l'acier, étanchéité instantanée du four, conditionnement du four etc...

Pour chaque type de traitement et pour chaque four, l'expérimentateur doit recommencer ses essais. Toute modification ultérieure d'un traitement peut se traduire par de mauvais résultats métallurgiques.

La lourdeur du processus implique une non optimisation réelle des débits et de la composition de l'atmosphère qui peut rendre l'emploi des gaz synthétiques d'un coût prohibitif, conduisant ainsi à l'utilisation de générateurs endothermiques ou exothermiques.

Lorsqu'on utilise une atmosphère de type endothermique (riche essentiellement en N_2 , CO , H_2) on obtient un mélange des espèces gazeuses suivantes : N_2 , CO , CO_2 , H_2O , C_xH_y . Ce type d'atmosphère permet une cémentation des pièces, c'est-à-dire un enrichissement de carbone à la surface des dites pièces. Ces espèces sont généralement en équilibre thermodynamique entre elles sauf avec les hydrocarbures présents (principalement CH_4). Cette situation n'est pas préjudiciable à un contrôle de l'atmosphère sur les pièces traitées, fondé sur l'existence d'un équilibre thermodynamique, car ces hydrocarbures ne peuvent avoir d'action directe sur le métal en présence d'une quantité importante de CO (par exemple $CO/CH_4 > 25$). Dans ce cas en effet, les hydrocarbures ne participent pas au transfert de carbone du mélange gazeux à la surface du métal, mais réagissent uniquement en phase gazeuse. Donc seules les espèces gazeuses du mélange en équilibre thermodynamique gouvernent l'action de l'atmosphère sur les pièces traitées.

Dans l'emploi d'un mélange $N_2 (+ H_2) + C_xH_y$ pour des applications telles que celles décrites plus haut, on obtient les mêmes espèces gazeuses mais dans des proportions différentes ($0.05 < CO/CH_4 < 15$ — De préférence CO/CH_4 est sensiblement égale à 1, les teneurs respectives en CO et CH_4 étant préférentiellement voisines de 1%). Dans ce cas, le ou les hydrocarbures présents peuvent participer directement aux échanges de carbone avec le métal. Il n'est donc plus possible de considérer uniquement les équilibres thermodynamiques pour contrôler les transferts de carbone gaz-métal.

L'invention est basée sur une connaissance expérimentale des lois de transfert du carbone entre la surface d'un acier faiblement allié et un mélange gazeux appliqué à la protection. L'étude de ces lois a permis de conclure que le flux superficiel de carbone (tel qu'il est défini dans la 1^{ère} loi de FICK) dépend principalement de la température et des concentrations résiduelles (ou pressions partielles) des espèces CO , CH_4 et H_2O produites par l'injection dans un four d'un mélange $N_2 + C_xH_y$. (et éventuellement H_2).

Généralement, le cahier des charges impose une consigne de flux superficiel de carbone (à travers la surface de la pièce traitée) qui représente la tolérance de décarburation des pièces à traiter. Cette consigne de flux F , ainsi que la température, les teneurs résiduelles en CO et CH_4 mesurées dans le four sont introduites dans un calculateur qui calcule à partir d'une formule établie, à partir des lois expérimentales de transfert de carbone à l'interface gaz-métal, un point de rosée (grandeur physique). Cette nouvelle consigne de point de rosée (qui est donc variable, car fonction de la composition de l'atmosphère) s'applique à une régulation de type PID qui porte sur le débit de l'atmosphère injectée dans le four. De préférence, cette régulation fonctionne avec deux grandeurs réglables qui sont le débit d'azote et le débit d'hydrocarbure, de sorte que la teneur rési-

duelle en CH₄ permet de minimiser le débit d'azote.

L'invention a donc pour objet un procédé tel que défini dans la revendication 1.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, donnés à titre non limitatif, conjointement avec des figures qui représentent :

- 5 — la fig. 1, une courbe du profil de concentration en carbone d'une pièce après traitement.
- la fig. 2, un schéma d'un dispositif de contrôle d'un four.

La connaissance des échanges de carbone entre la surface d'une pièce en acier et un mélange gazeux d'une atmosphère de protection N₂ + C_xH_y (avec une addition éventuelle de H₂) reposent sur l'exploitation statistique des résultats d'un plan d'expérience. Ce plan d'expérience permet de mesurer un profil de concentration en carbone dans des pièces d'acier faiblement allié (moins de 5% en élément d'alliage métallique) traitées dans un four, et ainsi de calculer un ensemble de flux superficiels de carbone avec des atmosphères de composition échantillonnées à l'intérieur de limites établies à l'avance. Bien entendu, il est possible d'utiliser tout autre mode de calcul (qu'un plan d'expérience) des flux superficiels, d'une façon théorique, qui sort du cadre de la présente invention ou par l'utilisation de formules empiriques.

15 A titre d'exemple, les limites de ce plan d'expérience peuvent être les suivantes :

$$680^{\circ}\text{C} < T < 1050^{\circ}\text{C}$$

$$\text{teneur résiduelle en CH}_4 < 2.5\%$$

$$\text{teneur résiduelle en CO} < 2.0\%$$

$$40\text{ppm} < \text{teneur résiduelle en H}_2\text{O} < 1600 \text{ ppm (soit } -50^{\circ}\text{C} < \text{point de rosée} < -15^{\circ}\text{C)}$$

20 teneur résiduelle en hydrogène < 5%

$$\text{teneur résiduelle en CO}_2 < \text{teneur résiduelle en H}_2\text{O}$$

Par teneur résiduelle d'un composé (ou pression partielle de ce composé) on entend la teneur de ce composé mesurée en point du four où la décomposition des espèces injectées s'est déjà produite.

Le flux superficiel de carbone représente l'inconnue à la surface dans la résolution des équations de FICK.

25 L'obtention par approximations successives d'un profil carbone calculé par résolution des équations de FICK superposable au profil carbone obtenu par analyse métallurgique de la pièce traitée permet de trouver ce paramètre de flux inconnu. L'expression des équations de FICK à une dimension est la suivante :

$$30 \quad \begin{array}{l} \text{1}^{\text{ère}} \text{ Loi de FICK} \\ J = -D \frac{dc}{dx} \end{array} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Egalité des flux de surface} \\ \text{et de diffusion en surface} \end{array} \right)$$

$$35 \quad \begin{array}{l} \text{2}^{\text{ème}} \text{ Loi de FICK} \\ \frac{dc}{dt} = - \frac{dF}{dx} \end{array}$$

$$40 \quad \text{avec } F = \text{flux de diffusion} = -D \frac{dc}{dx}$$

c : teneur en carbone (% massique)

45 x : distance à la surface

D : coefficient de diffusion du carbone dans la pièce métallique en acier faiblement allié.

La conduite d'un tel plan d'expérience est décrite par le tableau suivant :

50

55

	:	Za	:	Zb	:	Zc	:	Zd	:
5	:	Température	:	CO	:	CH ₄	:	H ₂ O	:
	:	-	:	-	:	-	:	-	:
	:	+	:	-	:	-	:	-	:
10	:	-	:	+	:	-	:	-	:
	:	-	:	-	:	+	:	-	:
	:	-	:	-	:	-	:	+	:
15	:	+	:	+	:	-	:	-	:
	:	+	:	-	:	+	:	-	:
20	:	+	:	-	:	-	:	+	:
	:	-	:	+	:	+	:	-	:
	:	-	:	+	:	-	:	+	:
25	:	-	:	-	:	+	:	+	:
	:	+	:	+	:	+	:	-	:
30	:	+	:	+	:	-	:	+	:
	:	+	:	-	:	+	:	+	:
	:	-	:	+	:	+	:	+	:
35	:	+	:	+	:	+	:	+	:

Les signes + et - désignent respectivement pour chaque facteur Za, Zb, Zc, Zd (respectivement la température et les teneurs résiduelles en CO, CH₄, H₂O (point de rosée)) une valeur haute Za⁺, Zb⁺, Zc⁺, Zd⁺ et une valeur basse Z a⁻, Zb⁻, Zc⁻, Zd⁻ telles que Za⁻ < Za < Za⁺ (etc...), avec Za⁻ et Za⁺ comprises dans les limites fixées plus haut pour les paramètres de l'atmosphère (température et teneurs résiduelles en CO, CH₄, H₂O).

Chaque ligne du tableau donne les paramètres d'une atmosphère dans laquelle une expérience est réalisée. Cette expérience consiste à reproduire cette atmosphère dans un four, et y maintenir pendant un temps donné un échantillon d'acier faiblement allié. Ensuite, l'analyse spectrographique de la pièce traitée (spectrographie à étincelle, spectrographie par décharge lumineuse...) fournit le profil de concentration en carbone (Fig. 1 points discrets (A)) ; celui-ci est reproduit par le calcul (Fig. 1 courbe continue (B)) en résolvant les équations de FICK qui correspondent à l'expérience, par approximations successives de la valeur de la condition à la limite que constitue la surface de l'acier traité. Cette valeur correspond au flux superficiel de carbone recherché à l'interface gaz-métal. (ci-après dénommé flux de consigne Fc)

L'application de l'algorithme de YATES (YATES, F., "DESIGN AND ANALYSIS OF FACTORIAL EXPERIMENTS", IMPERIAL BUREAU OF SOIL SCIENCE (LONDON 1937) à ce plan d'expérience 2⁴ mène à l'expression de la combinaison linéaire suivante qui décrit analytiquement le flux superficiel de carbone F d'une pièce en fonction des facteurs température, et teneurs résiduelles dans le four en CH₄, CO et H₂O :

$$F = P_0 + P_1 \cdot X_a + P_2 \cdot X_b + P_3 \cdot X_c + P_4 \cdot X_d + P_5 \cdot X_a \cdot X_b + P_6 \cdot X_a \cdot X_c + P_7 \cdot X_a \cdot X_d + P_8 \cdot X_b \cdot X_c + P_9 \cdot X_b \cdot X_d + P_{10} \cdot X_c \cdot X_d + P_{11} \cdot X_a \cdot X_b \cdot X_c + P_{12} \cdot X_a \cdot X_b \cdot X_d + P_{13} \cdot X_a \cdot X_c \cdot X_d + P_{14} \cdot X_b \cdot X_c \cdot X_d + P_{15} \cdot X_a \cdot X_b \cdot X_c \cdot X_d$$

$$X_a = \frac{Z_a^- + Z_a^+}{2} - \frac{Z_a^+ - Z_a^-}{2}$$

20 Xb, Xc et Xd étant définis respectivement de la même façon par rapport à Zb⁺, Zb⁻ ; Zc⁺, Zc⁻ ; Zd⁺, Zd⁻ ; respectivement.

X_a, X_b, X_c, X_d sont les coordonnées centrées réduites des paramètres de l'atmosphère (température CO, CH₄, H₂O), comprises entre - 1 et + 1.

- 25 a représente l'indice de température T
- b représente l'indice de CO
- c représente l'indice de CH₄
- d représente l'indice de H₂O

30 Les coefficients Po à P15 de la combinaison linéaire sont les effets moyens de chaque facteur et de leurs interactions. On entend par effet moyen, pour chaque combinaison de facteur, la moyenne des 16 réponses pondérées par le produit des niveaux + 1 ou - 1 pris par les facteurs de la combinaison dans chacune des atmosphères relatives aux réponses.

L'application d'une analyse de la variance aux résultats du plan d'expérience permet de vérifier si tous les effets sont significatifs. Ceux qui ne le sont pas sont négligés.

Le plan d'expérience peut être réalisé à partir d'échantillons quelconques en acier non allié ou faiblement allié et permet de déterminer l'équation de flux superficiel de carbone F qui peut être applicable ensuite à différents types de pièces à traiter dans le four. La nature des échantillons du plan d'expérience n'est pas liée à celle des pièces traitées ultérieurement dans le four.

40 Le flux de carbone superficiel est donc une fonction de la température et des concentrations résiduelles en CO, H₂O, et CH₄ et cette fonction provient de l'exploitation des résultats du plan d'expérience mentionné ci-dessus.

A partir de cette équation, plusieurs types de pilotage sur des espèces résiduelles s'avèrent possibles.

45 Le point de rosée est la grandeur qui influe le plus sur le flux de carbone. Une augmentation du point de rosée augmente la décarburation de la pièce ; une diminution de point de rosée diminue la décarburation de la pièce.

En revanche on a constaté que l'action des espèces CO et CH₄ résiduel dans le mélange gazeux n'est pas univoque, et peut tendre à augmenter ou diminuer la décarburation dans des conditions différentes.

50 Pour contrôler le flux superficiel de carbone (carburation ou décarburation ou protection), la grandeur à régler est donc le point de rosée.

Le mode préférentiel de régulation de l'atmosphère choisi est le suivant :

Le cahier des charges impose une consigne de flux F_c (du carbone à travers la surface de la pièce) introduite dans un calculateur ; Cette consigne F_c est calculée comme indiqué précédemment.

55 L'analyse permanente de l'atmosphère du four indique la température et les teneurs résiduelles en CH₄ et en CO qui sont enregistrées automatiquement par le calculateur ; (ainsi que la concentration en H₂O, c'est-à-dire le point de rosée mesuré PR_m).

L'expression du flux F = f (T, CH₄, CO, H₂O), contenue dans la mémoire du calculateur est appliquée pour calculer la valeur du point de rosée PR_c (équivalent à X_d lorsqu'on écrit F = F_c) qui donnerait un flux F égal au

flux de consigne F_c . La consigne de flux fixée est donc transformée en une consigne de point de rosée PR_c qui varie avec la composition de l'atmosphère, régulièrement échantillonnée.

La valeur de la mesure du point de rosée PR_m fournie par l'analyse permanente de l'atmosphère du four est comparée à la valeur PR_c régulièrement calculée, généralement après chaque échantillonnage. Le résultat de cette comparaison provoque grâce à l'action d'un régulateur de type PID,

- soit le maintien du débit de $N_2 + xH_y$ si $PR_c = PR_m$;
- soit l'augmentation de ce débit si $PR_c < PR_m$;
- soit la diminution de ce débit si $PR_c > PR_m$.

On a constaté que l'on pouvait contrôler le point de rosée par une variation du débit d'azote. L'azote élimine l'eau dans le four par dilution (loi du type $c = c_0 e^{(-dV/v)}$ avec c_0 la concentration en eau initiale, c la concentration en eau au temps t , d le débit gazeux, t la durée et v le volume du four), sans avoir d'effet contraire. Une variation du débit d'azote permet donc de contrôler le point de rosée du four.

En revanche, on a constaté que le point de rosée n'était pas contrôlé par une variation du débit d'hydrocarbure C_xH_y injecté. En effet, l'hydrocarbure réagit sur l'eau et assèche le four mais il réagit aussi sur les oxydes présents dans le four et forme de l'eau. Ces réactions concurrentes ne permettent pas une régulation de l'atmosphère par une variation du débit de C_xH_y ;

Mais la commande du débit d'azote influe sur la valeur du point de rosée PR_c qui représente la consigne de flux F_c . En effet une variation du débit d'azote injecté dans le four provoque une dilution ou une concentration des teneurs résiduelles en CH_4 et CO prises en compte dans l'expression $F_c = f(T, CH_4, CO, H_2O)$ qui sert à convertir la consigne de flux F_c en point de rosée PR_c .

On peut donc limiter cette variation du point de rosée de consigne PR_c en imposant des conditions telles que la teneur en CH_4 résiduel varie peu en fonction du débit d'azote.

Pour ce faire, il existe deux solutions préférentielles :

- une première solution consiste à ajuster les proportions de C_xH_y en fonction du débit d'azote de telle sorte que l'on ait un CH_4 résiduel sensiblement constant. Par exemple, on déterminera les proportions de C_xH_y pour les débits d'azote faible et fort et on interpolera pour les débits d'azote intermédiaires ;
- une seconde variante consiste à effectuer une régulation de type PID sur la concentration en CH_4 résiduel, en imposant une valeur de consigne pour la concentration en CH_4 résiduel. On peut trouver, avec l'équation de flux :

$$F = f(T, CO, CH_4, H_2O),$$

une concentration en CH_4 résiduel qui, pour une consigne de flux donnée F_c , permet de calculer un point de rosée de consigne PR_c maximum : la régulation de l'atmosphère autour de cette consigne permet de minimiser le débit d'azote injecté dans le four.

La fixation de cette valeur de consigne de CH_4 résiduel s'effectue soit manuellement par l'opérateur soit, de préférence, par calcul par le calculateur qui recherche la valeur de consigne de CH_4 résiduel qui donne le point de rosée calculé le plus élevé.

Dans le cas d'un four discontinu, il est préférable de conditionner celui-ci préalablement. On peut, par injection d'hydrogène à une température inférieure à celle à laquelle C_xH_y commence à réagir sur l'eau, conditionner le four de telle sorte qu'il y ait le moins possible d'oxydes dans le four lors de l'injection de CH_4 , ce qui réduit donc les risques de formation d'eau par réduction de C_xH_y .

La figure 2 représente le schéma de principe d'une régulation d'atmosphère permettant de mettre en oeuvre le procédé de l'invention. L'analyseur infra-rouge 1 a pour fonction d'analyser les teneurs résiduelles en CH_4 et CO ; la température est mesurée par un thermocouple 2. Les analyseurs et le thermocouple sont reliés à un calculateur 4 qui fait une acquisition périodique de la température du mélange gazeux et des valeurs des concentrations résiduelles en CH_4 et CO . L'équation $F = f(T, CH_4, CO, H_2O)$ mise en mémoire dans le calculateur permet, avec les mesures de T , CH_4 , et CO , de calculer le point de rosée PR_c qui donne un flux égal au flux de consigne. Ce point de rosée de consigne PR_c est comparé à la valeur du point de rosée PR_m mesuré dans le four par un hygromètre 3. Le signal d'erreur est envoyé dans un régulateur de type PID qui commande deux électrovannes 5 et 6 et calcule leurs durées d'ouverture respectives. Le tableau de distribution de l'azote et de l'hydrocarbure C_xH_y fonctionne selon un double débit, un débit faible, qui peut être nul et un débit fort. Lorsque les électrovannes 5 et 6 sont fermées, les débits faibles d'azote et de C_xH_y sont réglés par l'intermédiaire des vannes 7 et 8. Il est possible d'ajuster pour un débit faible d'azote la proportion de C_xH_y injectée pour obtenir une teneur résiduelle en CH_4 fixée. Lorsque les électrovannes 5 et 6 sont ouvertes des débits complémentaires d'azote et d'hydrocarbure C_xH_y sont ajustés par les vannes 9 et 10. On peut alors ainsi régler la proportion en C_xH_y injecté de façon à obtenir la teneur résiduelle en CH_4 fixée pour un débit fort d'azote. La lecture des débits d'azote et de C_xH_y se fait par les rotamètres 11 et 12. Les détendeurs 13 et 14 permettent

de régler la pression dans les rotamètres pour une lecture correcte des débits. La teneur résiduelle en CH₄ dans le four peut aussi être maintenue constante par une régulation PID. La teneur résiduelle en CH₄ (ou la consigne de CH₄ résiduel) est imposée manuellement par l'opérateur ou engendrée par le calculateur de façon à minimiser le débit d'azote injecté dans le four, comme cela a été décrit auparavant.

5 On notera que le dispositif selon l'invention comporte des électrovannes 5 et 6 commandées par le calculateur 4 et des vannes 7, 8, 9 et 10 commandées manuellement. En effet, on cherche, selon l'invention à maintenir un taux résiduel constant de CH₄ dans l'atmosphère du four. On s'est rendu compte que cela n'était pas toujours possible lorsque le débit d'azote et d'hydrocarbure CxHy injecté dans le four variait avec un rapport (CxHy)/(N₂) constant. Il peut donc, dans certains cas, s'avérer utile ou nécessaire de pouvoir faire varier le rapport (CxHy)/(N₂) pour conserver en toutes circonstances une concentration constante en CH₄ résiduel.

Deux variantes sont possibles selon l'invention :

— une première variante dans laquelle on fixe une valeur de CH₄ résiduel, manuellement, sans régulation sur le CH₄ résiduel : pour cela on procède à un premier réglage manuel des débits faibles à l'aide des vannes 7 et 8, compte tenu d'un calcul préalable ou d'une estimation empirique du CH₄ résiduel à obtenir dans le four. Le réglage du rapport (CxHy)/(N₂) dans le cas du débit faible est terminé lorsque le CH₄ résiduel mesuré atteint environ la valeur souhaitée. On procède alors à un deuxième réglage manuel des débits forts à l'aide des vannes 9 et 10, en fonction du CH₄ résiduel à maintenir (comme précédemment). Le réglage du rapport (CxHy)/(N₂) dans le cas du débit fort est terminé lorsque le CH₄ résiduel mesuré atteint environ la valeur souhaitée. Les rapports (CxHy)/(N₂) ne sont pas nécessairement les mêmes par les débits faible et fort. Cependant, ils sont réglés une fois pour toute.

20 Dans cette première variante, il n'y a pas de régulation sur le CH₄ résiduel (pas de CH₄ consigne — voir figure).

L'ouverture et la fermeture des électrovannes 5 et 6 est, dans cette variante simultanée.

— une seconde variante dans laquelle on fixe une valeur de consigne "CH₄ consigne" à partir de laquelle une deuxième boucle de régulation est réalisée, commandée par le calculateur. Celui-ci compare la valeur mesurée de CH₄ résiduel à la valeur de consigne :

— si CH₄ résiduel < CH₄ consigne : le calculateur commande une augmentation du temps d'ouverture de l'électrovanne 6 (augmentation du débit de CxHy injecté, car augmentation de la durée du débit fort de CxHy) ;

30 — si CH₄ résiduel = CH₄ consigne, on maintient les temps d'ouverture ;

— si CH₄ résiduel > CH₄ consigne, on diminue le temps d'ouverture de l'électrovanne 6 (donc diminution de la durée du débit fort).

Le contrôle du point de rosée (PRm = PRc) s'effectue de manière semblable sur la seule voie Azote à l'aide de l'électrovanne 5, dont la durée d'ouverture est plus ou moins longue, selon que l'on veut augmenter ou diminuer la durée du débit fort d'azote.

35 L'ouverture et la fermeture des deux électrovannes 5 et 6 ne sont donc plus nécessairement simultanées.

EXEMPLE

40 On montre ci-après la manière dont est mise en oeuvre l'invention lorsqu'on se trouve face à un problème technique posé par un utilisateur.

Celui-ci définit un cahier des charges duquel on déduit les limites du plan d'expérience défini ci-avant, afin de déterminer l'équation de flux qui sera ensuite mise dans la mémoire du calculateur. Bien entendu le plan d'expérience mentionné ci-avant n'est qu'un exemple possible de détermination de l'équation de flux. Tout autre moyen simplifié, approché ou théorique est bien entendu possible. En particulier, on pourra également déterminer cette équation soit de manière empirique, soit de manière purement théorique.

Après la détermination de cette équation de flux $F = f(T, CH_4, CO, H_{20})$, on détermine un flux de consigne Fc qui représente une tolérance de décarburation moyenne qui est acceptable pour le traitement des pièces de l'utilisateur. Ce flux de consigne est déterminé par approximation successive en résolvant les équations de Fick. Le calculateur détermine alors le point de rosée de consigne PRc (correspondant à la valeur X_d dans l'équation de flux). Le point de rosée PRm mesuré dans le four où sont traitées les pièces est alors comparé au point de rosée de consigne PRc. On montre ci-après pourquoi seule une variation globale du débit d'azote et d'hydrocarbure permet d'obtenir à la fois un flux imposé Fc et un débit minimisé de l'atmosphère injectée dans le four. Le cahier des charges de l'utilisateur impose une atmosphère de composition suivante, permettant de définir les paramètres Za, Zb, Zc et Zd tels que définis auparavant :

900°C < température < 925°C

0.2% < teneur résiduelle en CO < 0.4%

0.5% < teneur résiduelle en CH₄ < 1.0%

- 45°C (70 ppm) < point de rosée < - 35°C (220 ppm)
 teneur en H₂ < 5%
 teneur résiduelle en CO₂ < teneur résiduelle en H₂O

5 Des expériences sont menées selon le tableau ci-après sur des disques d'acier faiblement allié de nuance
 XC38 (1038) dans un four d'essai qui est généralement différent du ou des fours industriels dans lesquels
 seront mis en oeuvre le procédé selon l'invention (ceci est un avantage du procédé selon l'invention que de
 ne pas lier la régulation de l'atmosphère à un type de four particulier mais uniquement à la concentration de
 certaines espèces de l'atmosphère, quel que soit le four). Chaque traitement de pièces a une durée identique,
 généralement de l'ordre de une heure.

10

	Température	CO	CH ₄	H ₂ O	Flux de carbone
					10 ⁹ .mol.cm ⁻² .s ⁻¹
	-	-	-	-	-1.78
	+	-	-	-	-1.79
20	-	+	-	-	-0.57
	-	-	+	-	3.01
25	-	-	-	+	-7.12
	+	+	-	-	-0.44
	+	-	+	-	4.28
30	+	-	-	+	-8.52
	-	+	+	-	1.73
	-	+	-	+	-5.98
35	-	-	+	+	-3.58
	+	+	+	-	2.93
40	+	+	-	+	-7.51
	+	-	+	+	-4.51
	-	+	+	+	-4.29
45	+	+	+	+	-4.95

50 La colonne de droite indique le résultat du calcul du flux selon les indications données auparavant. Pour
 chaque expérience, on trace une courbe de profil carbone mesuré sur les pièces traitées et on calcule le flux
 correspondant, solution des équations de Fick donnant le même profil — voir figure 1. Par application de l'algo-
 rithme de YATES, l'équation du flux s'écrit dans le cas présent :

55

$$F = - 2,51 + 1,75X_c - 0,51X_cX_b - (3,41 + 0,45X_a) X_d (10^9 \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Cette équation est mise en mémoire dans le calculateur qui va piloter le procédé de traitement thermique
 selon l'invention en calculant le paramètre Xd (point de rosée PRC) à partir des valeurs Xa, Xb et Xc mesurées

dans le four (ou plus exactement Za, Zb, Zc transformés dans le calculateur en Xa, Xb, Xc) et de la valeur de flux de consigne imposée Fc. Le calculateur réalise un échantillonnage à intervalles de temps réguliers pour mesurer Xa, Xb et Xc. Cet intervalle d'échantillonnage, généralement fixe, est déterminé par l'expérience, pour un four donné.

5 La mise en oeuvre de l'invention concerne un traitement thermique de recuit de tubes en acier XC 22 (1022) dans un four continu à rouleaux.

La tolérance de décarburation acceptée par l'utilisateur pour lesdits tubes est caractérisée par un flux de consigne tel que $F_c = - 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ soit une spécification de non recarburation et de décarburation partielle acceptable sur une épaisseur de 0,1 mm pendant une durée de 30 minutes. Ce flux a été calculé suivant la même procédure que celle des flux du plan d'expérience (c'est le flux superficiel tel que le profil carbone expérimental d'un tube soit solution des équations de FICK — voir figure 1).

On injecte dans le four un débit fort de 100 Nm³/h comportant 98.5% de N₂ et 1.5% de gaz naturel et un débit faible de 50 Nm³/h d'un mélange de 98,8% d'azote et de 1,2% d'hydrocarbure (gaz naturel) pour obtenir 1% de CH₄ résiduel (valeur fixée par l'utilisateur — première variante ci-dessus). Ceci correspond à 98,8 Nm³/h de N₂ et 1,2 Nm³/h de CxHy en débit fort et 49,25 Nm³/h de N₂ (vanne 7) et 0,75 Nm³/h de Cx Hy (vanne 8) en débit faible. Ces deux débits ceux qui sont commandés par la régulation de type PID (proportionnel, intégrale, différentielle) en réponse à l'information que lui communique le calculateur concernant la comparaison du point de rosée de consigne PRc et du point de rosée mesurée PRm.

Lorsque PRc est inférieur à PRm, on augmente le débit total d'azote et de gaz naturel en activant le débit fort de la régulation PID.

Lorsque PRc = PRm, on maintient le débit existant (fort ou faible).

Lorsque PRc est supérieur à PRm, on diminue le débit total d'azote et de gaz naturel en activant le débit faible de la régulation PID.

On constate en pratique, en régime stabilisé, que le débit fort est injecté environ 70% du temps et le débit faible environ 30% du temps, soit un débit moyen dans le four de l'ordre de 85 Nm³/h. Les pièces traitées répondent au cahier des charges imposé, en particulier en ce qui concerne la décarburation maximale fixée.

Le tableau ci-après donne un certain nombre d'exemples de situations qui ont été relevées au cours du traitement des pièces susmentionnées dans le four et qui illustrent l'action de la régulation selon le procédé de l'invention :

30

	Température:	%CH ₄	%CO	PR(°C)	PR(°C)	F ₉	
	(°C)	:	:	consigne	mesuré	(10 ⁹ mol.cm ⁻² .s ⁻¹)	:
35	A :	910	0,7	0,3	- 38,5	- 38,5	-3,0
	B :	910	1,0	0,3	- 36,0	- 36,0	-3,0
	C :	910	1,0	0,3	- 36,0	- 35,0	-4,1
40	D :	910	0,7	0,3	- 38,5	- 36,0	-5,1
	E :	910	1,0	0,3	- 36,0	- 36,0	-3,0
45	F :	910	1,0	0,4	- 36,6	- 36,0	-3,5
	G :	910	1,0	0,4	- 36,6	- 36,6	-3,0

50 Etat A : relevé dans le four avant optimisation :

L'utilisateur a fixé arbitrairement un (CH₄) résiduel de 0.7%.

La mesure A indique que l'atmosphère est réglée c'est-à-dire que le point de rosée mesuré PRm est égal au point de rosée de consigne PRc. Cependant, le calculateur indique (équation de flux) que le point de rosée n'est pas maximal dans le domaine de variation possible du CH₄ résiduel. Il indique un maximum pour (CH₄) résiduel = 1,0%. (équation de flux).

Etat B :

le (CH₄) résiduel a été fixé par l'opérateur à 1.0%. Le point de rosée de consigne PRc est maximal (- 36°C)
 — Le débit d'atmosphère est diminué. Il est minimal du fait que le PRc est maximal.

5

Etat C :

La mesure C a été réalisée après la mesure B qui représente un état stable minimisé que l'on cherche à atteindre en permanence. Cette mesure montre l'apparition d'une perturbation dans l'atmosphère du four (par exemple introduction de pièces, entrées d'air, etc...) car le point de rosée mesuré augmente (- 35°C) traduisant une augmentation de l'humidité de l'atmosphère du four. La régulation selon l'invention va donc agir pour induire un retour à l'état B, par une variation du débit global de l'atmosphère injectée (en agissant sur le débit fort jusqu'au retour à l'état E, identique à l'état B).

10

Etat D :

A titre de comparaison, on a réalisé au cours du traitement des pièces dans le four, une tentative de régulation en augmentant uniquement le débit d'azote.

Dans ce cas (CH₄) résiduel est diminué par dilution. Le point de rosée de consigne PRc diminue (- 38,5°C), ce qui entraîne une instabilité de la régulation : le régulateur cherche toujours à rattraper la consigne PRc en augmentant le débit d'azote.

20

Ceci montre la nécessité d'une régulation uniquement sur le débit global d'azote et d'hydrocarbure.

Etat E : identique à l'état B.

25

Etat F :

L'état F indique une autre perturbation engendrée au cours du procédé, due à une augmentation de la concentration en CO dans l'atmosphère du four (0,4 au lieu de 0,3). Ceci entraîne une variation du flux mesuré (- 3,5)10⁻⁹mol · cm⁻²s⁻¹ qui n'est plus conforme à la valeur Fc. Par conséquent, une nouvelle valeur de consigne PRc (- 36,6°C) est calculée (à partir de l'équation en mémoire) et le débit global est ajusté de manière à retourner dans l'état stable G, différent de B.

30

A titre comparatif, on a réalisé dans le même four un traitement de tubes ayant les mêmes caractéristiques après recuit, à l'aide d'une atmosphère engendrée par un générateur exothermique. Le traitement est effectué à la même température, avec la même durée mais le débit d'atmosphère dans le four est de 160 Nm³/h.

35

L'invention permet donc à durée de traitement égale et à qualité identique de pièces, une diminution importante du débit de l'atmosphère injectée dans le four, cette diminution étant dans le cas présent de 47%.

Bien entendu, on peut faire en sorte que les débits d'azote et d'hydrocarbure soient effectués en fonction de l'amplitude de l'écart entre le point de rosée mesuré PRm et le point de rosée de consigne PRc.

40

Revendications

1. Procédé de traitement thermique de pièces en acier faiblement allié à des températures supérieures à 600°C, tel que le recuit, le chauffage avant trempe, etc..., ledit traitement s'effectuant selon un cahier des charges qui fixe notamment les tolérances de décarburation desdites pièces, dans une atmosphère de protection produite par injection notamment d'azote, d'un hydrocarbure CxHy et éventuellement d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on détermine avant le traitement thermique et à partir du cahier des charges un flux de consigne Fc de diffusion du carbone entre la pièce et l'atmosphère de traitement, à travers la surface de la pièce, ainsi que l'équation de flux $F = f(T, (CH_4), (CO), (H_2O))$ en fonction de la température T et des concentrations résiduelles de (CH₄), (CO) et (H₂O) dans l'atmosphère du four, et pendant le traitement thermique on mesure à intervalles de temps réguliers la température T les concentrations résiduelles en (CH₄), (CO), et (H₂O) dans le four, on calcule le point de rosée de consigne PRc, à partir de l'égalité $F = Fc$, au plus pour chaque ensemble de mesures effectuées à l'étape précédente, on mesure le point de rosée PRm dans le four, on compare le point de rosée mesuré PRm au point de rosée de consigne PRc, de sorte que :

55

- lorsque PRc < PRm, on augmente le débit total d'azote et d'hydrocarbure CxHy injecté dans le four,
- lorsque PRc = PRm, on maintient le débit total d'azote et d'hydrocarbure CxHy injecté dans le four,
- lorsque PRc > PRm, on diminue le débit total d'azote et d'hydrocarbure CxHy injecté dans le four.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les variations de débit d'azote et d'hydrocarbure sont effectuées par passage d'un débit faible à un débit fort ou vice-versa, la valeur moyenne du débit étant déterminée par les durées respectives des débits faible et fort.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les rapports des concentrations $(C_{xHy})/(N_2)$ est différent selon que le débit est faible ou fort.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'azote et l'hydrocarbure comportent chacun une commande de débit faible et une commande de débit fort.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le passage d'un débit faible à un débit fort ou vice-versa de l'azote et de l'hydrocarbure est effectué simultanément.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le passage d'un débit faible à un débit fort ou vice-versa de l'azote est effectué indépendamment de celui de l'hydrocarbure et vice-versa.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on fixe une valeur de consigne du CH_4 résiduel afin de réguler le débit d'injection d'hydrocarbure C_{xHy} dans le four tandis que la valeur du point de rosée de consigne PRc permet de réguler le débit d'azote seul.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on calcule le point de rosée de consigne PRc maximal en résolvant l'équation $F = Fc$, à partir des valeurs mesurées de T et de (CO) , ce qui permet de déterminer la valeur optimale de (CH_4) résiduel, la valeur mesurée de (CH_4) résiduel étant alors amenée à cette valeur optimale par variation des débits d'azote et/ou d'hydrocarbure C_{xHy} .

9. Procédé selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce que la valeur optimale de (CH_4) résiduel est la valeur de consigne du CH_4 résiduel.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la détermination de l'équation de flux s'effectue au préalable, pour un cahier des charges donné.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les variations de débit d'azote et d'hydrocarbure sont effectuées en fonction de l'amplitude de l'écart entre le point de rosée mesuré PRm et le point de rosée de consigne PRc .

12. Procédé selon les revendications 1 à 7, et 11, caractérisé en ce que la régulation s'effectue sur une consigne de point de rosée PRc fixée.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung von Teilen aus niedrig legiertem Stahl bei Temperaturen oberhalb $600^\circ C$, wie das Glühen, das Erhitzen vor dem Abschrecken usw., wobei diese Behandlung nach einer Spezifikation erfolgt, die insbesondere die Entkohlungstoleranzen dieser Teile festlegt, in einer durch Einblasen insbesondere von Stickstoff, eines Kohlenwasserstoffes C_{xHy} und gegebenenfalls von Wasserstoff erzeugten Schutzatmosphäre, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Wärmebehandlung und anhand der Spezifikation einen Einstellfluß F_c der Kohlenstoffdiffusion zwischen dem Teil und der Behandlungsatmosphäre quer durch die Oberfläche des Teils sowie die Flußgleichung $F = f [T, (CH_4), (CO), (H_2O)]$ in Funktion der Temperatur T und der Restkonzentrationen an (CH_4) , (CO) und (H_2O) in der Ofenatmosphäre bestimmt und während der Wärmebehandlung in regelmäßigen Zeitabständen die Temperatur T und die Restkonzentrationen an (CH_4) , (CO) und (H_2O) in dem Ofen mißt, den Einstelltaupunkt PRc anhand der Gleichwertigkeit $F = F_c$ höchstens für jede Gesamtheit der Messungen, die in der vorausgehenden Stufe erfolgten, berechnet, den Taupunkt PRm in dem Ofen mißt und den gemessenen Taupunkt PRm mit dem Einstelltaupunkt PRc vergleicht, wobei man derart vorgeht, daß

— wenn $PRc < PRm$, man den Gesamtdurchsatz an in den Ofen eingeblasenem Stickstoff und Kohlenwasserstoff C_{xHy} steigert,

— wenn $PRc = PRm$, man den Gesamtdurchsatz an in den Ofen eingeblasenem Stickstoff und Kohlenwasserstoff C_{xHy} beibehält und

— wenn $PRc > PRm$, man den Gesamtdurchsatz an in den Ofen eingeblasenem Stickstoff und Kohlenwasserstoff C_{xHy} vermindert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Veränderungen des Durchsatzes von Stickstoff und Kohlenwasserstoff durch Übergang von geringem Durchsatz zu starkem Durchsatz und umgekehrt bewirkt, wobei der Mittelwert des Durchsatzes durch die jeweilige Dauer der geringen und starken Durchsätze bestimmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der Konzentrationen $(C_{xHy})/(N_2)$ je nachdem, ob der Durchsatz gering oder stark ist, verschieden ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Stickstoff und der Kohlenwasserstoff jeweils eine Steuerung des geringen Durchsatzes und eine Steuerung des starken Durch-

satzes gestatten.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Übergang von geringem Durchsatz zu starkem Durchsatz und umgekehrt für den Stickstoff und den Kohlenwasserstoff gleichzeitig bewirkt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Übergang von einem geringen Durchsatz zu einem starken Durchsatz und umgekehrt für den Stickstoff unabhängig von jenem für den Kohlenwasserstoff und umgekehrt bewirkt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Einstellwert für Rest-CH₄ festlegt, um den Durchsatz des Einblasens von Kohlenwasserstoff C_xH_y in den Ofen zu regulieren, während der Wert des Einstelltaupunktes PR_c es gestattet, den Stickstoffdurchsatz allein zu regulieren.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den maximalen Einstelltaupunkt PR_c unter Auflösung der Gleichung $F = F_c$ aus den gemessenen Werten für T und (CO) berechnet, was die Bestimmung des Optimalwertes von Rest-(CH₄) gestattet, wobei der gemessene Wert von Rest-(CH₄) dann durch Veränderung der Durchsätze von Stickstoff und/oder Kohlenwasserstoff C_xH_y auf diesen Optimalwert gebracht wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Optimalwert für Rest-(CH₄) der Einstellwert für Rest-(CH₄) ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bestimmung der Flußgleichung vorher für eine bestimmte Spezifikation erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Veränderungen des Durchsatzes von Stickstoff und Kohlenwasserstoff in Funktion der Größe der Abweichung zwischen dem gemessenen Taupunkt PR_m und dem Einstelltaupunkt PR_c erfolgen.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7 und 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Regulierung auf einem festgelegten Einstellwert des Taupunktes PR_c erfolgt.

Claims

1. Thermal treatment process for slightly alloyed steel pieces at temperatures above 600°C, such as annealing, heating before hardening, etc..., the said treatment being carried out in accordance with a specifications sheet which sets, in particular, the decarburization tolerances of the said pieces, in a protective atmosphere produced by injection, in particular of nitrogen, a hydrocarbon C_xH_y and possibly hydrogen, **characterised in that**, before the thermal treatment and from the specifications sheet, a desired flow F_c of carbon diffusion is determined between the piece and the treatment atmosphere, through the surface of the piece, as well as the flow equation $F = f(T, (CH_4), (CO), (H_2O))$ in dependence upon the temperature T and residual concentrations of (CH₄), (CO) and (H₂O) in the atmosphere of the furnace, and, during the thermal treatment, at regular intervals of time the temperature T, the residual concentrations of (CH₄), (CO) and (H₂O) are measured in the furnace, the desired dew point PR_c is calculated from the equality $F = F_c$, at the most for each set of measurements carried out in the preceding step, the dew point PR_m is measured in the furnace, the measured dew point PR_m is compared with the desired dew point PR_c, so that :

— when PR_c < PR_m, the total delivery rate of nitrogen and hydrocarbon C_xH_y injected into the furnace is increased,

— when PR_c = PR_m, the total delivery rate of nitrogen and hydrocarbon C_xH_y injected into the furnace is maintained,

— when PR_c > PR_m, the total delivery rate of nitrogen and hydrocarbon C_xH_y injected into the furnace is reduced.

2. Process according to claim 1, **characterised in that** variations in the delivery rate of nitrogen and hydrocarbon are carried out by changing from a low delivery rate to a high delivery rate or vice versa, the average value of the delivery rate being determined by the respective durations of the low and high delivery rates.

3. Process according to claim 2, **characterised in that** the ratios of the concentrations (C_xH_y)/(N₂) differ according to whether the delivery rate is low or high.

4. Process according to one of claims 2 or 3, **characterised in that** the nitrogen and the hydrocarbon are each provided with a low delivery rate control and a high delivery rate control.

5. Process according to claim 4, **characterised in that** the change from a low delivery rate to a high delivery rate, or vice versa, of nitrogen and of hydrocarbon, is carried out simultaneously.

6. Process according to claim 4, **characterised in that** the change from a low delivery rate to a high delivery rate, or vice versa, of nitrogen, is carried out independently of that of hydrocarbon, and vice versa.

7. Process according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** a desired value is set for the residual CH₄ in order to regulate the injection rate of hydrocarbon C_xH_y into the furnace, while the value of the desired

dew point PRc enables the delivery rate of nitrogen to be regulated on its own.

8. Process according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** the maximum desired dew point PRc is calculated by solving the equation $F = F_c$, from the measured values of T and (CO), which enables the optimum value of residual (CH₄) to be determined, the measured value of residual (CH₄) then being brought to this optimum value by varying the delivery rates of nitrogen and/or hydrocarbon C_xH_y.

9. Process according to claims 7 and 8, **characterised in that** the optimum value of residual (CH₄) is the desired value of the residual CH₄.

10. Process according to one of claims 1 to 9, **characterised in that** determination of the flow equation is carried out beforehand, for a given specifications sheet.

11. Process according to claim 1, **characterised in that** variations in the delivery rate of nitrogen and hydrocarbon are carried out in dependence upon the size of the difference between the measured dew point PRm and the desired dew point PRc.

12. Process according to claims 1 to 7 and 11, **characterised in that** regulation is carried out on a fixed desired value of dew point PRc.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

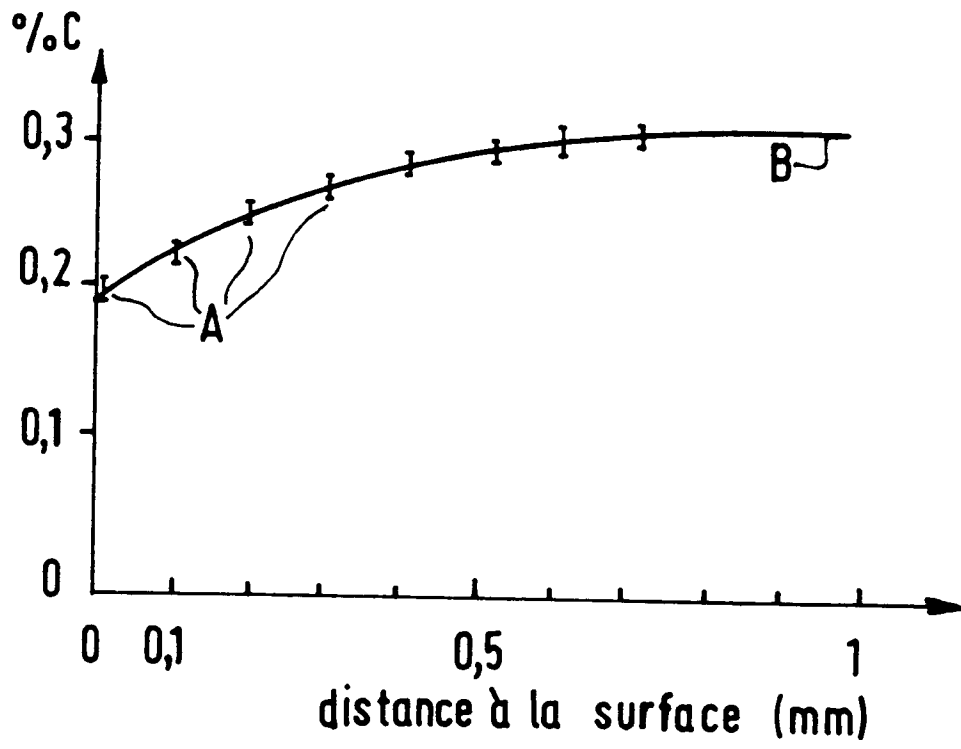


FIG.1

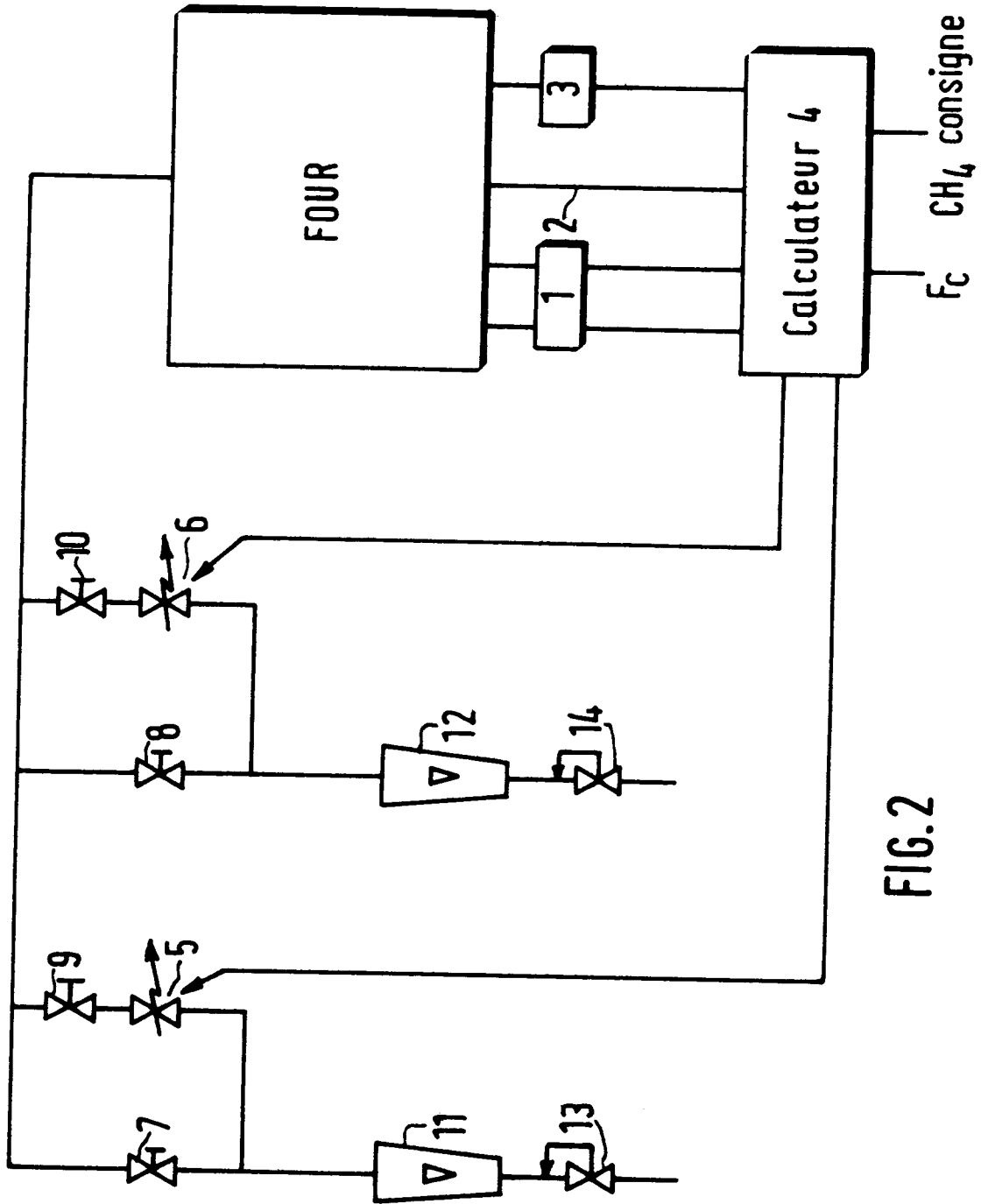


FIG. 2