

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 561 262

(21) N° d'enregistrement national : **85 03676**

(51) Int Cl⁴ : C 22 C 33/04; F 27 B 3/08.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13 mars 1985.

(30) Priorité : DE, 14 mars 1984, n° P 34 09 311.7.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : GFE GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROMETALLURGIE MBH, société de droit allemand de la RFA. — DE.

(72) Inventeur(s) : Rudolf Fichte, Friedrich Breuer, Reinhard Hähn et Hans-Joachim Retelsdorf.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Barnay.

(54) Procédé pour la fabrication carbothermique d'un alliage de ferrobore ou d'un alliage de fer-bore-silicium, et alliage de ferrobore et alliage de fer-bore-silicium obtenus selon ce procédé.

(57) Selon ce procédé mis en œuvre dans un four électrique contenant un lit de fusion formé de matières premières à base de bore à grains fins, d'oxydes de fer à grains fins et/ou d'oxyde de silicium à grains fins ainsi que de porteurs de carbone qui est formé au-dessus de la zone de réduction, on travaille avec un lit de fusion dont les porteurs de carbone sont constitués par du bois en morceaux d'une taille comprise entre 5 et 250 mm, et une quantité de 35 à 65 % en poids en valeur rapportée globalement à la quantité de porteurs de carbone, et que l'on conserve pour le lit de fusion une épaisseur de couche, dans laquelle le bois est cokéfié à sec pour former du charbon de bois.

Application notamment à la fabrication de verres métalliques.

A1

FR 2 561 262

L'invention concerne un procédé pour la fabrication carbothermique d'un alliage de ferrobore ou d'un alliage de fer-bore-silicium moyennant la réduction de matières premières à base de bore sous forme d'oxydes dans un four électrique à cuve de dépôt comportant une chambre intérieure, des électrodes pouvant être introduites d'une manière réglable en hauteur dans la chambre intérieure et une sole, et dans lequel à proximité et au-dessus de la sole du four se trouve formée une zone de réduction dans laquelle pénètrent les électrodes et dans lequel on insère, dans la chambre intérieure du four, un lit de fusion constitué par des matières premières à base de bore à grains fins, de l'oxyde de fer à grains fins et/ou de l'oxyde de silicium à grains fins, ainsi que des porteurs de carbone, et qui forme, au-dessus de la zone de réduction, une couche formant lit de fusion, perméable pour les gaz et dans lequel un alliage de ferrobore ou un alliage de fer-bore-silicium est collecté et prélevé au niveau de la sole du four.

La désignation "à grains fins" désigne, dans le cadre de l'invention, une granulation correspondant plus ou moins à l'état pulvérulent, se situant dans la gamme de 0 à 5 mm. Le réglage en hauteur des électrodes s'effectue, de façon connue, en fonction de la consommation de puissance, compte tenu de la conductivité du lit de fusion, auquel cas on travaille d'une manière générale avec une régulation automatique.

Le ferrobore est aujourd'hui fabriqué la plupart du temps par voie aluminothermique. Selon cette méthode on réduit et on fait fondre les matières premières contenant du bore sous forme d'oxyde, et de l'oxyde de fer avec de l'aluminium. On obtient un ferrobore contenant de l'aluminium et qui comporte par exemple 15 à 18 % en poids de bore, jusqu'à 4 % en poids d'aluminium, au maximum 1,0% de silicium, au maximum 0,10 % en poids de carbone, le reste étant constitué par du fer et par des additifs ou impuretés usuels, ou bien 18 à 20 % en poids de bore, jusqu'à 2 % en poids d'aluminium, au maximum 2 % de silicium, au maximum 0,10 % en poids de carbone, le reste étant constitué par du fer et par des

quantités usuelles d'impuretés. Pour la fabrication de verres métalliques, il est extrêmement nuisible d'avoir une teneur en aluminium étant donné que l'aluminium s'oxyde aisément et que ces oxydes perturbent la mécanique des liaisons lors de la fabrication de verres métalliques. Les conditions intervenant lors de la fabrication de l'alliage de fer-bore-silicium sont affectées de façon analogue. Grâce à une réduction carbothermique des matières premières contenant du bore sous forme d'oxyde, on peut fabriquer un alliage de ferrobore ou 10 un alliage de fer-bore-silicium pauvre en aluminium.

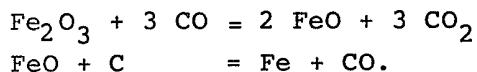
Dans le cas du procédé conforme à l'invention du type connu (d'après la pratique), on fabrique l'alliage de ferrobore ou l'alliage de fer-bore-silicium par voie carbothermique. On travaille également avec un lit de fusion, 15 dont le porteur en carbone est également à grains fins et est constitué par exemple par du charbon broyé ou par du coke broyé. Etant donné que la couche formant lit de fusion doit être perméable aux gaz, son épaisseur doit être maintenue à une valeur inférieure à 500 mm et elle ne reste plus sèche 20 au cours du procédé. Assurément on obtient de cette manière un alliage de ferrobore ou même un alliage de fer-bore-silicium pratiquement exempt de teneurs nuisibles en aluminium et qui comporte par exemple encore seulement une teneur en aluminium de 0,07 % en poids, mais la teneur en bore est très 25 faible et le rendement est mauvais. Dans le cas de la fabrication d'un alliage de ferrobore, la teneur en bore se situe par exemple à 10 %. Dans le cas de la fabrication d'un alliage de fer-bore-silicium, la teneur en bore est égale par exemple à 3 %, pour une teneur en silicium de 3 %. Rien ne change 30 dans ces résultats lorsque, dans le cadre des dispositions connues, on fabrique tout d'abord, à partir du mélange formant le lit de fusion, des boulettes en forme de gros morceaux et que l'on maintient dans la chambre intérieure du four une épaisseur de couche supérieure pour le lit de fusion 35 formé des boulettes.

L'invention a pour but de fournir un procédé du type indiqué plus haut, tel que l'alliage de ferrobore ou l'alliage de fer-bore-silicium, pauvre en aluminium, pos-

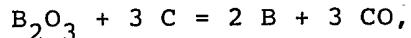
sède une teneur en bore nettement supérieure, et ce avec un rendement nettement accru et moyennant une consommation d'énergie nettement plus faible. L'alliage de ferrobore ou l'alliage de fer-bore-silicium fabriqué doit être utilisé notamment pour la fabrication de verres métalliques.

5 Ce problème est résolu conformément à l'invention grâce au fait que l'on travaille avec un lit de fusion dont les porteurs de carbone sont constitués par du bois en morceaux d'une taille comprise entre 5 et 250 mm, en une 10 quantité de 35 à 65 % en poids en valeur rapportée globalement à la quantité de porteurs de carbone, et que l'on conserve pour le lit de fusion une épaisseur de couche, dans laquelle le bois est cokéfié à sec pour former du charbon de bois.

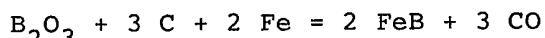
15 L'invention part du fait selon lequel pour résoudre le problème posé, il est nécessaire d'avoir une mise en oeuvre opératoire particulière : l'oxyde de fer doit déjà être réduit par CO et C à de basses températures (théoriquement à partir de 720°C), ce qui intervient dans le cas du 20 procédé conforme à l'invention dans la zone supérieure de la couche du lit de fusion dont l'épaisseur est suffisamment importante pour que l'on puisse également parler d'une colonne formant lit de fusion. On obtient par conséquent ici, dans une zone de réduction sèche située à un niveau supérieur, 25 du fer métallique conformément aux relations



Dans la zone de réduction pour les matières premières à base de bore sous forme d'oxyde, l'oxyde de bore 30 est alors réduit avec du C conformément à la réaction



qui commence théoriquement à environ 1600°C. Etant donné que le fer métallique déjà finement divisé parvient avec la colonne formant lit de fusion dans cette zone de réduction, 35 la réduction est facilitée par la formation de ferrobore conformément à la réaction



La réaction se déroule d'une manière plus complète et la con-

sommation en énergie est plus faible. En outre l'invention part du fait selon lequel, pour obtenir une teneur élevée en bore, l'oxyde de bore devenant liquide lors du procédé est collecté et doit être réintroduit dans le processus. Ceci 5 s'effectue d'une manière autogène dans le cadre de l'invention. Conformément à l'invention le lit de fusion travaille dans une certaine mesure en tant que filtre et condenseur. Il peut assumer cette fonction étant donné que le bois est cokéfié sous la forme de charbon de bois, auquel cas la 10 colonne de bore tendant à se liquéfier est absorbée, éventuellement, dans la partie inférieure, par les pores du charbon de bois, ce qui empêche un collage du lit de fusion. Le four électrique à cuve de dépôt peut ainsi travailler à sec dans le cadre de l'invention et le bois est transformé à l'état 15 sec en charbon de bois.

Selon un mode d'exécution préféré de l'invention, on conserve, au-dessus de la zone de réduction, une épaisseur de couche (ou une hauteur de colonne) d'au moins 500 mm pour la couche formant lit de fusion et le charbon 20 de bois est cokéfié dans cette couche. Mais dans une couche formant lit de fusion possédant l'épaisseur indiquée, on peut également mettre en oeuvre, avec un fonctionnement sûr, le mode opératoire particulier explicité précédemment, bien que l'on travaille avec des matières premières à base de bore 25 à grains fins, de l'oxyde de fer à grains fins et/ou de l'oxyde de silicium à grains fins, ainsi que, hormis le bois, des porteurs de carbone à grains fins. Selon un mode d'exécution préféré, on conserve une épaisseur comprise entre 800 et 1200 mm et de préférence environ à 1000 mm pour la 30 couche formant lit de fusion (dans le cas d'un four ayant une consommation de puissance de 500 à 1500 kVA). Il entre dans le cadre de l'invention de travailler avec un lit de fusion dont le porteur de carbone est constitué par ailleurs par des menus de charbon de bois, d'une granulation inférieure 35 à 3 mm. Mais on peut également travailler dans une certaine mesure avec d'autres porteurs de carbone à grains fins. Il entre en outre dans le cadre de l'invention de former le lit de fusion en partie par des composants agglomérés.

Exemple de réalisation :

Dans un four électrique triphasé à cuve de dépôt d'une puissance de 300 kW (habillé par une masse damée de carbone) et un foyer ayant une surface de 0,785 m² et une cuve d'une hauteur de 800 mm, on a chargé en continu un lit de fusion constitué par

5 100 kg d'acide borique à H₃BO₃, avec un pourcentage de 57,1 % de B₂O₃

10 93,5 kg d'oxyde de fer (Fe₃O₂) avec 69,9 % de Fe

15 51,5 kg de menus de charbon de bois, 1-3 mm, avec 73,36 % de C_{fixe}

20 50 kg de copeaux de bois.

Pendant une période de fonctionnement de 40 heures, on a prélevé toutes les 3-4 heures, au total 1358 kg de ferrobore 15 contenant en moyenne 19,6 % de B (11 prélèvements). La consommation totale de courant a été également nettement plus faible que dans le cas de l'état de la technique. Le rendement en bores était égal à environ 95 %.

L'invention porte également sur les alliages 20 de ferrobore et sur les alliages de fer-bore-silicium mentionnés ci-après :

- alliages de ferrobore pour la fabrication de verre métalliques, contenant une teneur en aluminium inférieure à 0,2 % en poids, caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués d'après le 25 procédé mis en oeuvre de la manière décrite précédemment et qui comporte une teneur en bore comprise entre 15 et 25 % en poids, le reste étant constitué par du fer et par des quantités ajoutées, ne dépassant pas 0,2 % en poids, d'éléments du groupe II de la classification périodique des éléments 30 ou de mélanges de tels éléments ;
- alliages de ferrobore, caractérisés en ce que la teneur en bore est égale à environ 19 % en poids ;
- alliages de fer-bore-silicium, caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués d'après le procédé mis en oeuvre de la manière décrite précédemment et contient une teneur en bore comprise entre 35 3 et 15 % en poids, une teneur en silicium comprise entre 40 et 10 % en poids, le reste étant constitué par du fer et par des quantités supplémentaires, ne dépassant pas 0,2 %

en poids, d'éléments du groupe II de la classification périodique des éléments ou de mélanges de tels éléments ; et
- alliages de fer-bore-silicium, caractérisés en ce que la teneur en bore est égale à environ 10 % en poids et que la 5 teneur en silicium est égale à environ 24 % en poids.

7
REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication carbothermique d'un alliage de ferrobore ou d'un alliage de fer-bore-silicium moyennant la réduction de matières premières à base de bore sous forme d'oxydes dans un four électrique à cuve de dépôt comportant une chambre intérieure, des électrodes pouvant être introduites d'une manière réglable en hauteur dans la chambre intérieure et une sole, et dans lequel à proximité et au-dessus de la sole du four se trouve formée une zone de réduction dans laquelle pénètrent les électrodes, et dans lequel on insère, dans la chambre intérieure du four, un lit de fusion constitué par des matières premières à base de bore à grains fins, de l'oxyde de fer à grains fins et/ou de l'oxyde de silicium à grains fins, ainsi que des porteurs de carbone, et qui forme, au-dessus de la zone de réduction, une couche formant lit de fusion, perméable pour les gaz et dans lequel un alliage de ferrobore ou un alliage de fer-bore-silicium est collecté et prélevé au niveau de la sole du four, caractérisé en ce que l'on travaille avec un lit de fusion dont les porteurs de carbone sont constitués par du bois en morceaux d'une taille comprise entre 5 et 250 mm, en une quantité de 35 à 65 % en poids en valeur rapportée globalement à la quantité de porteurs de carbone, et que l'on conserve pour le lit de fusion une épaisseur de couche, dans laquelle le bois est cokéfié à sec pour former du charbon de bois.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche formant lit de fusion est conservée à une valeur égale à au moins 500 mm au-dessus de la zone de réduction et qu'à l'intérieur de cette couche, le bois est cokéfié pour former du charbon de bois.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on conserve une couche formant lit de fusion possédant une épaisseur comprise entre 800 et 1200 mm, de préférence égale à environ 1000 mm, pour des fours d'une puissance comprise entre 500 kVA et 1500 kVA.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on travaille avec

un lit de fusion dont le porteur de carbone est constitué par ailleurs par des menus de charbon de bois d'une granulation inférieure à 3 mm.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on travaille avec un lit de fusion qui est constitué en partie par des composants agglomérés.

6. Alliage de ferrobore pour la fabrication de verres métalliques, contenant une teneur en aluminium inférieure à 0,2 % en poids, caractérisé en ce qu'il est fabriqué d'après le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et comporte une teneur en bore comprise entre 15 et 25 % en poids, le reste étant constitué par du fer et par des impuretés ajoutées, ne dépassant pas 0,2 % en poids, 15 d'éléments du groupe II de la classification périodique des éléments ou de mélanges de tels éléments.

7. Alliage de ferrobore selon la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur en bore est égale à environ 19 % en poids.

20 8. Alliage de fer-bore-silicium pour la fabrication de verres métalliques qui contiennent une teneur en aluminium inférieure à 0,2 % en poids, caractérisé en ce qu'il est fabriqué d'après le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et contient une teneur en bore comprise entre 3 et 15 % en poids, une teneur en silicium comprise entre 40 et 10 % en poids, le reste étant constitué par du fer et par des impuretés supplémentaires, ne dépassant pas 0,2 % en poids, d'éléments du groupe II de la classification périodique des éléments ou de mélanges de tels éléments.

30 9. Alliage de fer-bore-silicium selon la revendication 8, caractérisé en ce que la teneur en bore est égale à environ 10 % en poids et que la teneur en silicium est égale à environ 24 % en poids.