

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 492 407

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 19676**

-
- (54) Procédé de déphosphoration, de désulfuration et de dénitrification de fonte contenant du chrome.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 21 C 7/00; C 22 C 37/06.
- (22) Date de dépôt..... 20 octobre 1981.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 21 octobre 1980, n° 146351/80.*
-
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1982.
-
- (71) Déposant : Société dite : NISSHIN STEEL COMPANY, LTD, résidant au Japon.
- (72) Invention de : Takashi Yamauchi, Shigeaki Maruhashi et Morihiro Hasegawa.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.
-

L'invention concerne un procédé de déphosphoration, de désulfuration et de dénitration de fonte contenant du chrome.

Dans le fer et l'acier, le phosphore, le soufre et l'azote (N) sont des ingrédients nuisibles et il est bien connu que dans les aciers inoxydables, si l'on diminue la teneur en ces ingrédients, on peut obtenir des matières ayant d'excellentes propriétés. Mais on considérait que la déphosphoration des aciers inoxydables, plus généralement des alliages de fer contenant du chrome, est extrêmement difficile : en particulier, on pensait que leur déphosphoration par oxydation est presque impossible. Aussi, lorsqu'on a l'intention de fabriquer des aciers inoxydables à faible teneur en phosphore, on utilise des matières spécialement choisies, pauvres en phosphore, au lieu d'effectuer un affinage de déphosphoration. Ces matières spécialement choisies sont bien entendu coûteuses.

En ce qui concerne la déphosphoration de la fonte simple, on a proposé assez récemment d'utiliser des laitiers fondants contenant des oxydes et/ou des carbonates de métaux alcalins pour la déphosphoration et la désulfuration, voir par exemple la demande de brevet japonais n° 28511/78 ainsi que "Tetsu-to-Hagane", volume 63, page 157, 1977.

La demanderesse a en outre mis au point un procédé de déphosphoration de fonte contenant du chrome (appelée ci-après "fonte Cr") utilisant un laitier comprenant 30 à 80 % en poids d'au moins un fluorure ou chlorure de métaux alcalino-terreux, 0,4 à 30 % en poids d'au moins un oxyde ou carbonate de lithium, 5 à 50 % en poids d'un oxyde de fer et/ou d'oxyde de nickel, et moins de 40 % en poids d'au moins un oxyde ou carbonate de métaux alcalino-terreux (voir la demande de brevet japonais n° 5910/81).

Bien que le procédé donne une haute qualité d'affinage, on ne peut tout de même pas dire qu'il soit économique car on utilise un laitier contenant un composé de lithium qui est coûteux, volatil et donc utilisé avec

un faible rendement. D'autre part, dans la réaction de déphosphoration qui se produit dans l'affinage de l'acier ordinaire au carbone, il semble que le produit de déphosphoration soit un phosphate de calcium ne contenant pas de fluor et, en fait, la déphosphoration se produit même lorsque la concentration de CaF_2 est faible. Dans le cas de la fonte Cr, il est bien connu que la déphosphoration se produit difficilement avec un laitier CaO-oxyde de fer contenant une très faible concentration de CaF_2 .

On a étudié la déphosphoration de la fonte Cr afin de trouver un procédé de déphosphoration ou un laitier de déphosphoration qui soient économiques et d'élucider le mécanisme de déphosphoration avec utilisation de laitiers de diverses compositions. On a tenté d'identifier le produit de déphosphoration à l'aide de la diffractométrie de rayons X et on est arrivé à cette conclusion que, dans le produit de déphosphoration, il existe du $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ en plus ou au lieu de Li_3PO_4 que l'on considérait précédemment comme le principal produit de déphosphoration.

L'invention concerne un procédé de déphosphoration, de désulfuration et de dénitration de fonte Cr, consistant à mettre en contact la fonte Cr fondue avec un laitier comprenant au moins 10 % et moins de 40 % de CaO, au moins 5 % et au maximum 40 % d'oxydes de fer, plus de 40 % et au maximum 80 % de CaF_2 et dans lequel la proportion de SiO_2 comme impureté ne dépasse pas 10 % et le rapport %CaO/% SiO_2 est d'au moins 3. Dans la description, l'expression "fonte Cr" s'étend à une fonte qui contient à la fois du chrome et du nickel.

Dans le laitier utilisé dans le procédé de l'invention, CaO est essentiel comme réactif de déphosphoration. Comme produit de déphosphoration, l'existence de $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ a été confirmée et on considère donc que la réaction par laquelle il se forme est :

$3\text{P} + 9/2\text{CaO} + 1/2\text{CaF}_2 + 15/2\text{FeO} = \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 15/2\text{Fe}$ (1). Si l'on utilise CaCO_3 au lieu de CaO, il se produit le même effet. Afin de réaliser une réaction de déphosphora-

tion suffisante et de maintenir la basicité (le rapport %CaO/%SiO₂) à au moins 3, il faut au moins 10 % de CaO. Mais si la quantité de CaO dépasse 40 %, la température de fusion du laitier devient trop élevée, ce qui n'est 5 pas désirable. Si la basicité est inférieure à 3, CaO se consomme en se combinant avec SiO₂ et, donc, le système réactionnel devient déficient en CaO pour la réaction (1).

Comme on le voit sur l'équation (1) ci-dessus, de même que CaO, CaF₂ est un constituant essentiel pour 10 la déphosphoration. On utilise classiquement CaF₂ comme adjuvant de formation de laitier. Toutefois, on ne peut pas utiliser ce composé en quantité inutilement grande car il attaque les matières réfractaires. On l'utilise habituellement à raison de 10 à 40 %. Avant l'invention, il 15 n'a pas été question d'utiliser un spath-fluor de haute qualité, pauvre en silice, à une forte concentration dans le laitier pour l'affinage par oxydation comme dans l'invention. Comme on l'a dit plus haut, dans la réaction de déphosphoration, lors de l'affinage d'acier au carbone 20 simple, il semble que le produit de déphosphoration soit un phosphate de calcium qui ne contient pas de fluor et que, par conséquent, une grande quantité de CaF₂ ne soit pas utilisée. Dans l'invention précédente déjà citée, on incorporait du CaF₂ au laitier à une concentration atteignant 30 à 80 % sans en connaître la raison. Ensuite, ce 25 pendant, la demanderesse a poursuivi les études et trouvé qu'il fallait au moins 40 % de CaF₂ pour exécuter avec succès la réaction (1). Comme indiqué plus haut, si l'on utilise CaF₂ dans le réactif de déphosphoration de la présente invention, c'est dans un tout autre but que comme 30 adjuvant classique de formation de laitier. C'est la raison pour laquelle la quantité de CaF₂ utilisée dans le procédé de la présente invention est notablement plus grande que dans la fabrication classique de l'acier. La 35 limite supérieure de la quantité de CaF₂ est de 80 %, compte tenu de la teneur en autres ingrédients.

Comme réactif donnant le même résultat que

CaF_2 dans la présente invention, on a signalé CaCl_2 dans la demande de brevet japonais n° 77214/79 précitée. Toutefois, sur la base d'expériences, CaF_2 est beaucoup plus efficace dans la déphosphoration de la fonte Cr que CaCl_2

5 et ce dernier est fortement hygroscopique, ce qui nécessite des récipients fermant hermétiquement pour le stockage. D'autre part, CaCl_2 est très corrosif et attaque les matériaux en fer s'ils entrent en contact avec ce corps.

De plus, CaCl_2 forme une grande quantité de fumées à température élevée et il n'est donc pas facile à manipuler de sorte que l'opération dans laquelle on l'utilise est délicate à conduire. Par contre, CaF_2 est chimiquement stable et engendre beaucoup moins de fumées. Ainsi, CaF_2 est évidemment supérieur à CaCl_2 en tant que matière de

10 formation de laitier de déphosphoration pour la fabrication de l'acier.

15

On peut utiliser les oxydes de fer sous n'importe quelle forme telle que FeO , Fe_2O_3 ou des écailles d'oxyde. Comme on le voit par l'équation (1), ces matières jouent le rôle d'oxydant et sont nécessaires à raison d'au moins 5 %. Par contre, une quantité d'oxydes de fer supérieure à 40 % nuit à la fluidité du laitier. Comme oxydant, on peut aussi utiliser l'oxyde de nickel. Dans le procédé de l'invention, SiO_2 , Al_2O_3 et Cr_2O_3 , qui sont considérés comme des impuretés accidentelles, déstabilisent les produits de déphosphoration, causant ce qu'on appelle une rephosphoration. Il faut donc que la teneur en ces ingrédients soit aussi faible que possible. Spécialement, la teneur en SiO_2 ne doit pas être supérieure à 10 % et le rapport $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$ ne doit pas être inférieur à 3.

20

25

30

Le laitier utilisé dans le procédé de l'invention contient facilement comme impureté du SiO_2 provenant du laitier résiduel de l'étape précédente. Des matières qui constituent le laitier utilisé dans le procédé de l'invention, le spath-fluor, qui est la source de CaF_2 , contient habituellement du SiO_2 comme impureté. Si l'on tient compte du SiO_2 provenant de l'étape précédente, il est néces-

35

saire d'utiliser un spath-fluor dont la teneur en SiO_2 ne dépasse pas 8 % environ. Afin de diminuer la teneur en SiO_2 il faut exécuter l'écumage avec soin à la fin de l'étape précédente et utiliser un spath-fluor à faible teneur en SiO_2 .

La différence entre la présente invention et le procédé de déphosphoration proposé précédemment (demande de brevet japonais n° 5910/81) est que le laitier utilisé dans l'invention précédente contient des composés de métaux alcalins. L'utilisation d'un composé de métal alcalin tel que Li_2CO_3 est efficace parce qu'il se combine avec P en formant un composé tel que Li_3PO_4 et qu'il se combine avec SiO_2 et Cr_2O_3 qui sont nuisibles à la déphosphoration de sorte que leurs effets indésirables sont diminués. D'autre part, les composés de métaux alcalins abaissent le point de fusion du laitier et augmentent sa fluidité, augmentant ainsi la vitesse de réaction. Bien que l'addition d'un composé de métal alcalin soit efficace comme on l'a dit ci-dessus, elle est coûteuse, de façon bien connue. D'autre part, même si le laitier ne contient pas de composés de métaux alcalins, la réaction de déphosphoration se produit dans une certaine mesure, comme on l'a déjà expliqué. Outre la déphosphoration, la désulfuration et la dénitrification se produisent aussi dans une mesure considérable. Autrement dit, les caractéristiques du laitier utilisé dans la présente invention sont qu'il a un bas prix de revient bien qu'il soit légèrement inférieur au laitier contenant un composé de métal alcalin, en ce qui concerne l'efficacité dans la déphosphoration et les autres réactions d'affinage. Donc, on utilise efficacement ce laitier lorsque des conditions d'affinage moins strictes sont permises dans le travail à l'échelle industrielle.

Aux fins de la déphosphoration, il est préférable de ramener la teneur en Si de la fonte à 0,2 % au maximum et de maintenir une teneur en carbone d'au moins 4 % avant elle. Pour la désulfuration et la dénitrification,

la teneur en carbone doit de préférence être maintenue à au moins 4 %. La quantité appropriée de laitier à utiliser dans le procédé de l'invention est de 10 à 150 kg par tonne de métal. La température de l'alliage de fer fondu à traiter n'est pas critique, mais une température de 1400 à 1650°C est appropriée.

L'effet d'affinage est satisfaisant à une concentration de CaF_2 de plus de 40 %. Toutefois, une concentration relativement basse de CaF_2 est préférable du moment que l'effet d'affinage est assuré, parce que CaF_2 à forte concentration tend à attaquer les matières réfractaires. D'autre part, la concentration de Si dans l'alliage de fer fondu doit de préférence être aussi faible que possible car Si s'oxyde de préférence à P, gênant ainsi la déphosphoration. D'autre part, la concentration de C doit de préférence être aussi élevée que possible, car C inhibe l'oxydation de Cr et augmente donc l'effet d'affinage.

Donc, un laitier préféré comprend au moins 20 % et moins de 40 % de CaO, au moins 15 % et au maximum 35 % d'oxydes de fer, plus de 40 % et au maximum 60 % de CaF_2 dont la teneur en SiO_2 comme impureté ne dépasse pas 10 % et le rapport %CaO/% SiO_2 est d'au moins 3. Un autre laitier préféré comprend au moins 25 % et au maximum 35 % de CaO, au minimum 20 % et au maximum 30 % d'oxydes de fer et plus de 40 % et au maximum 50 % de CaF_2 dont la teneur en SiO_2 comme impureté ne dépasse pas 10 %, le rapport %CaO/% SiO_2 étant d'au moins 3.

D'autre part, en ce qui concerne la composition de l'alliage de fer fondu, de préférence, sa teneur en Si ne dépasse pas 0,1 % et sa teneur en C est d'au moins 4,5 % et, de préférence encore, la teneur en Si ne dépasse pas 0,06 % et la teneur en C est d'au moins 5,0 %.

Selon l'invention, dans les conditions ci-dessus, on peut éliminer le phosphore à raison d'environ 40%, le soufre à raison d'environ 80 % et l'azote à raison d'environ 70 %.

Les exemples non limitatifs suivants sont don-

nés en vue d'illustrer l'invention.

On fond chaque alliage de fer à 17 % de Cr et 8 % de Ni (10 kg) dans un creuset en graphite et on le maintient à 1500°C. On ajoute 700 g d'un laitier tel qu'
5 indiqué au Tableau 1 et on maintient le bain pendant 25 minutes sous agitation en insufflant de l'argon. On analyse les échantillons avant et après le traitement. Les résultats sont indiqués au Tableau 1. Les résultats d'exemples comparatifs exécutés de la même façon sont
10 aussi récapitulés au Tableau 1.

L'invention fournit un nouveau procédé efficace et économique de déphosphoration, de désulfuration et de dénitration de la fonte Cr et apporte une grande contribution à la technologie de fabrication de l'acier.

Tableau 1

N° exem- ple	Composition du laitier				Moment de l'analyse		Composition de l'alliage de fer, %			
	CaO	CaF ₂	FeO	SiO ₂	C	Si	P	S	N	
1	10	80	10	0	avant tr.	5,90	< 0,05	0,031	0,030	0,020
					après tr.	5,94	"	0,019	0,006	0,007
2	38	42	20	0	avant tr.	6,01	"	0,029	0,026	0,022
					après tr.	6,02	"	0,017	0,005	0,007
3	10	50	40	0	avant tr.	5,88	"	0,032	0,029	0,019
					après tr.	5,86	"	0,019	0,006	0,007
4	20	50	25	5	avant tr.	5,92	"	0,028	0,028	0,018
					après tr.	5,93	"	0,017	0,006	0,006
5	30	45	25	0	avant tr.	6,05	"	0,029	0,031	0,020
					après tr.	6,03	"	0,017	0,006	0,005
1	45	35	20	0	avant tr.	5,95	"	0,029	0,026	0,019
					après tr.	5,93	"	0,027	0,013	0,010
2	38	45	5	12	avant tr.	5,96	"	0,028	0,028	0,019
					après tr.	5,98	"	0,025	0,013	0,011
3	17	50	25	8	avant tr.	5,83	"	0,027	0,029	0,018
					après tr.	5,85	"	0,027	0,020	0,015

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de déphosphoration, de désulfuration et de dénitration de fonte contenant du chrome, caractérisé en ce que l'on met le bain en contact avec un laitier comprenant au minimum 10 % et moins de 40 % de CaO, au minimum 5 % et au maximum 40 % d'oxydes de fer, et plus de 40 % et au maximum 80 % de CaF_2 , la teneur en SiO_2 comme impureté ne dépassant pas 10 % et le rapport %CaO/% SiO_2 étant d'au moins 3.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le laitier comprend au minimum 20 % et moins de 40 % de CaO, au minimum 15 % et au maximum 35 % d'oxydes de fer, et plus de 40 % et au maximum 60 % de CaF_2 .
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le laitier comprend au minimum 25 % et au maximum 35 % de CaO, au minimum 20 % et au maximum 30 % d'oxydes de fer, et plus de 40 % et au maximum 50 % de CaF_2 .
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les oxydes de fer du laitier sont remplacés partiellement par de l'oxyde de nickel.
- 25 5. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on ramène la teneur en Si de la fonte en fusion à 0,2 % ou en-dessous avant le contact avec le laitier.
- 30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on ramène la teneur en Si à 0,1 % ou en-dessous.
7. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on maintient la teneur en carbone à au moins 4 % avant le contact avec le laitier.
- 35 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on maintient la teneur en carbone de la fonte en fusion à au moins 4,5 % avant le contact avec le laitier.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on maintient la teneur en carbone de la fonte en fusion à au moins 5,0 %.

10. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la fonte contenant du chrome contient aussi du nikel.

11. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on remplace partiellement ou totalement CaO par une quantité correspondante de CaCO_3 .