

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 80 01809

⑤④ Procédé de décarburation des fontes au chrome, pour l'élaboration d'aciers inoxydables, par jet d'oxygène supersonique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 22 C 38/40; C 21 C 5/32
// C 22 C 38/44, 38/52.

②② Date de dépôt..... 24 janvier 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

⑦① Déposant : UGINE ACIERS, résidant en France.

⑦② Invention de : Georges Marizy.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Jean-Pierre Givord,
28, rue de Bonnel, 69433 Lyon Cedex 03.

- 1 -

PROCEDE DE DECARBURATION DES FONTES AU CHROME

Le procédé qui fait l'objet de l'invention concerne la décarburation des fontes au chrome ou au chrome nickel, contenant de l'ordre de 1,5 à 8 % de carbone, de 10 à 30 % de Cr, jusqu'à 30 % de Ni, et éventuellement des additions de Co, Mn et Mo.

5

On connaît de nombreux procédés permettant de réaliser la décarburation des fontes par action de l'oxygène, seul ou en mélange avec d'autres gaz, à la pression atmosphérique ou sous pression réduite. L'oxygène ou le mélange gazeux peut être mis en contact avec le métal liquide par exemple
10 par injection par le fond d'un convertisseur, ou bien, au contraire, être apporté en surface au-dessus du niveau du métal.

En particulier, dans le procédé LD, la fonte à décarburer est traitée dans un convertisseur vertical au moyen d'une lance disposée au-dessus du
15 niveau de la fonte liquide. Cette lance envoie un jet d'oxygène qui frappe la surface du bain métallique liquide.

Les études faites récemment sur ce procédé permettent de mieux comprendre l'action du jet d'oxygène sur le bain métallique et le laitier qui le
20 recouvre.

Ainsi, l'article de J. SCHOOP, W. RESCH et G. MAHN : "Reactions occurring during the oxygen top blown process and calculation of metallurgical control parameters" (Ironmaking and steelmaking, 1978, n° 2, pages 72-79)
25 décrit le mécanisme de la déphosphoration et de la décarburation d'une fonte par le procédé LD appliqué à un convertisseur de 200 T. Cet article montre que, dans ce procédé, les réactions entre l'oxygène et le métal liquide ont lieu principalement grâce à la présence de gouttelettes de métal liquide dans le laitier. Le débit de métal liquide projeté en
30 gouttelettes à travers le laitier est fonction de la force d'impact du jet d'oxygène sur le métal liquide. Ce débit de métal peut atteindre et même dépasser une tonne par seconde. Dans ces conditions, on multiplie par 100 les surfaces de contact entre le métal liquide et le laitier. Il y a formation d'une véritable émulsion entre le métal liquide, le laitier
35 et le mélange gazeux, dont le volume dépend non seulement de la force

- 2 -

d'impact du jet d'oxygène mais aussi des caractéristiques de fluidité du laitier. Selon cet article, pour des forces d'impact faibles, le phosphore est enlevé préférentiellement; au contraire, pour de grandes forces d'impact, c'est le carbone qui est enlevé préférentiellement.

Les analyses effectuées ont montré que, dans les conditions favorables à la déphosphoration, la teneur en P des gouttelettes est 100 fois plus faible que celle du bain métallique. Un accroissement de la force d'impact du jet d'oxygène sur le bain métallique favorise la réaction de décarburation car il entraîne un accroissement du débit de gouttelettes projetées qui peut alors dépasser, comme on l'a dit plus haut, la tonne par seconde. La décarburation très rapide qui a lieu alors est favorisée par l'éclatement des gouttelettes métalliques qui résulte de la formation des bulles de CO.

L'article de A. CHATTERJEE, N.O. LINDFORS et J.A. WESTER : "Process metallurgy of LD steelmaking" (Ironmaking and Steelmaking (1976) n° 1) décrit plus particulièrement le processus de décarburation des fontes dans le procédé LD. Il montre clairement que le jet d'oxygène, supersonique à la sortie de la tuyère, provoque par son impact une émulsion entre le métal liquide, le laitier et une très importante phase gazeuse contenant en proportions variables l'oxygène et les oxydes de carbone. Le volume de l'émulsion dépend beaucoup de la viscosité du laitier. Les laitiers riches en FeO, très fluides, donnent lieu à la formation d'émulsions dont le volume atteint 3 à 4 fois celui du métal liquide en fin de soufflage. Au sein de l'émulsion, la décarburation des gouttelettes de métal liquide est causée par deux processus concurrents : l'oxydation du carbone par l'oxygène contenu dans la phase gazeuse et l'oxydation du carbone par le FeO contenu dans le laitier.

Ce procédé développé initialement pour la décarburation des fontes ordinaires a été utilisé pour le traitement des fontes au chrome, par exemple de la façon décrite dans l'article de CARLSON et SHAW : "Stainless steel by BOF Process". (Iron and Steel Eng., Août 1972, pages 53-58). Cet article montre qu'une fonte synthétique au Cr, obtenue par mélange de fonte d'acier ordinaire et de ferrochrome carburé, contenant environ 4 % de carbone et environ 15 à 16 % de chrome, est décarburée par insufflation d'oxygène jusqu'à une teneur finale en C de 0,05 %. En fin de décarburation,

- 3 -

la température dépasse 1900° C. Dans ce procédé, il se forme, principalement au début du soufflage, des quantités importantes d'oxydes de Cr et de Fe, par action de l'oxygène sur la fonte, qui passent dans le laitier. Lorsque la concentration de ces oxydes dans le laitier devient suffisamment élevée, ils réagissent à leur tour sur le carbone contenu dans le bain métallique et le CO formé se dégage. Une partie de l'oxyde de chrome formé au début de la réaction est entraînée par les gaz chauds sous la forme de poussières. Une autre partie reste dans le laitier et peut, au cours d'une opération ultérieure de réduction par silicothermie, être réduite et récupérée.

Il s'agit donc d'un procédé comportant plusieurs étapes qui nécessite un retraitement relativement coûteux du laitier pour récupérer une partie du chrome, par ailleurs, l'oxyde de chrome entraîné dans les gaz chauds est difficilement récupérable. De plus, dans ce procédé, la présence nécessaire d'un laitier riche en oxyde de Cr pour réaliser la décarburation, ne présente pas que des avantages. En effet, ce laitier réduit l'efficacité de l'impact du jet d'oxygène sur le bain métallique et, donc, ralentit le brassage de celui-ci. Il en résulte que la décarburation est freinée et que, au contraire, les pertes en Cr par oxydation s'accroissent.

On a recherché la possibilité d'accélérer la décarburation des fontes au chrome, en réalisant la décarburation directe de ces fontes par l'oxygène, et en évitant au maximum d'utiliser pour décarburer le contact entre la fonte et un laitier riche en Cr_2O_3 , lequel conduit à des pertes de Cr_2O_3 soit dans le laitier lui-même, soit par entraînement dans les fumées.

Le procédé suivant l'invention s'applique aux fontes au chrome contenant : C 1,5 à 8 %, Cr 10 à 30 %, Ni 0 à 30 %, Co + Mn + Mo 0 à 20 %, Si < 4 % ainsi que les impuretés habituelles. Il consiste à effectuer la décarburation au moyen d'un jet d'oxygène comportant une zone supersonique qui est dirigé vers la surface de la fonte liquide et qui, au moins dans la phase finale de la décarburation provoque la formation d'une émulsion gaz-fonte au sein de laquelle le carbone est oxydé directement par l'oxygène, cette phase finale débutant lorsque la teneur en carbone de la fonte au chrome est égale à C_D/n , n étant compris entre 1,5 et 2,5, et C_D étant la teneur initiale en carbone de la fonte.

- 4 -

De façon plus détaillée, on introduit une fonte liquide contenant C 1,5 à 8 %, Cr 10 à 30 %, Ni 0 à 30 %, Co + Mn + Mo 0 à 20 %, Si < 4 %, et les impuretés habituelles, dans un convertisseur vertical d'un type comparable à ceux utilisés pour la décarburation par le procédé LD.

5

Ce convertisseur comporte un garnissage basique résistant aux très hautes températures. On peut utiliser, en particulier, des briques du type magnésie chrome.

10 On recouvre le métal d'une quantité limitée d'un laitier à base de chaux.

La décarburation est effectuée par injection d'oxygène à haute pression au moyen d'une lance qui pénètre dans le convertisseur par la partie supérieure. Cette lance comporte une tuyère dite supersonique qui émet, en direction de la surface du bain métallique, un jet d'oxygène qui comporte une petite zone dans laquelle la vitesse de ce gaz est effectivement supersonique.

Cette zone s'étend le long de l'axe du jet sur une longueur qui est fonction de la pression d'oxygène et du diamètre de la tuyère au col, c'est-à-dire à l'endroit où son diamètre est le plus réduit. Le jet est orienté de façon sensiblement verticale et la distance entre l'extrémité de la tuyère et la surface initiale du bain métallique est ajustée à une valeur sensiblement égale à celle atteinte par l'extrémité de la zone supersonique du jet d'oxygène. Dans la pratique, la distance lance-bain varie entre 5 et 30 fois le diamètre du col de la tuyère. Par ailleurs, le débit spécifique d'oxygène, par tonne de fonte liquide, doit être d'environ $3 \text{ Nm}^3/\text{mn}$ sous une pression variant entre 8 et 12 bars relatifs.

30 On observe, dans ces conditions, une première phase de réaction au cours de laquelle la couche de laitier est progressivement expulsée de la surface du bain par le jet gazeux, en même temps qu'une oxydation rapide des éléments les plus oxydables contenus dans la fonte se produit. Dans cette période, c'est principalement le chrome qui est oxydé. Dans le même temps, la température du métal s'élève rapidement. Dans une seconde phase, le chrome oxydé à l'amorçage est réduit par le carbone présent à une teneur encore élevée dans le bain métallique. Au cours de cette période de réduction de l'oxyde de chrome, la température continue à s'élever. Au delà d'une tem-

- 5 -

pérature d'environ 1700 à 1800° C, une troisième phase de réaction s'amorce, au cours de laquelle l'ébullition provoquée par la réaction de l'oxygène sur le carbone du bain ne se produit plus seulement en surface, mais aussi au sein même du bain de fonte. Il se forme alors une émulsion entre la phase gazeuse et le métal liquide dont le niveau s'élève progressivement et qui vient entourer la lance d'injection. Au sein de cette émulsion, l'oxygène est en contact direct avec le métal liquide pratiquement sans intervention de laitier. On constate, dans ces conditions, un processus de décarburation directe extrêmement rapide du métal sans formation intermédiaire d'oxyde de chrome. L'émulsion gaz/métal qui s'est formée et dont le niveau est monté au-dessus de la surface initiale du bain métallique joue le rôle d'un filtre qui retient les particules solides d'oxydes de fer, chrome ou autre métal qui pourraient éventuellement se former.

Grâce à la mise en contact permanente d'une fraction du volume du métal liquide qui peut largement dépasser 25 %, avec la phase gazeuse, l'efficacité de la décarburation est accrue dans de larges proportions. Pour la même raison, la montée en température du métal liquide est beaucoup plus rapide et, toutes choses égales par ailleurs, on constate qu'il est possible de décarburer une fonte au Cr par ce procédé de façon très rapide et avec une vitesse sensiblement constante. Enfin, l'émulsion gaz/métal joue le rôle de calorifuge et réduit de façon très importante les pertes thermiques.

L'expérience a montré qu'il est possible de maintenir de façon stable l'émulsion gaz métal au cours de cette troisième phase de réaction, la décarburation se poursuivant de façon très rapide, et à vitesse sensiblement constante, jusqu'à une teneur finale en carbone proche de 0,2 %. Il est possible d'abaisser encore davantage cette teneur en carbone en prolongeant le soufflage d'oxygène, mais on obtient à partir de ce moment là une réoxydation du chrome, la diffusion du carbone limitant la cinétique de réaction. Il est alors bien préférable, si on désire réduire encore la teneur en carbone, de mettre le convertisseur sous pression réduite, par exemple en le recouvrant d'un couvercle étanche, comportant une canalisation d'évacuation des gaz reliée à des pompes capables d'abaisser la pression dans le convertisseur jusqu'à des niveaux de l'ordre d'une dizaine de torrs ou un peu moins, avec une éventuelle introduction complé-

- 6 -

mentaire d'oxygène et/ou de gaz neutre.

Dans bien des cas, la quantité d'oxygène présente dans la fonte et le laitier résiduel est suffisante pour oxyder le carbone résiduel et on arrive facilement à une teneur finale en carbone inférieure à 0,03 %.

Dans ces conditions, le rendement global en chrome est excellent et voisin de 98 %.

L'exemple non limitatif ci-après décrit un mode de mise en oeuvre de l'invention.

On élabore une fonte ayant la composition suivante : Cr 17 %, C 6 %, Si 0,3 %, Mn 0,3 %, S < 0,03 %, P < 0,03 %.

On porte à 1430° C une quantité de 60 kg de cette fonte dans un four comportant un chauffage par induction, la surface de la fonte liquide étant recouverte d'environ 0,5 kg de chaux. On injecte alors de l'oxygène au moyen d'une lance verticale avec un débit de 168 Nl/mn sous une pression de 9 bars relatifs. Le diamètre au col de la buse est de 2 mm et la distance verticale entre l'extrémité de la lance et le bain de 30 mm. L'oxygène ainsi injecté entre en réaction avec le bain et on peut observer trois phases successives de réaction.

Dans une première phase, l'oxygène réagit principalement à la surface du bain de fonte en oxydant de préférence Cr, Si et Fe; au fur et à mesure que les oxydes formés qui contiennent en majeure partie du Cr_2O_3 s'accumulent à la surface du bain, une réaction secondaire de réduction de ces oxydes par le carbone s'amorce. La vitesse de cette réaction de réduction s'accroît peu à peu en même temps que la température s'élève jusqu'à environ 1650° C vers la dixième minute. Le CO formé se dégage pendant ce temps et brûle en donnant des flammes.

Dans une deuxième phase, à partir de la onzième minute, la réduction des oxydes principalement de l'oxyde de chrome par le carbone devient plus rapide que la formation de ces oxydes. Dans cette période de vive réaction, la température s'élève encore, de façon cependant moins rapide. A partir de la quinzième minute environ, la vitesse de décarburation se stabilise : la teneur en carbone qui est alors d'environ 4 % va continuer à décroître

- 7 -

au rythme d'à peu près 0,3 % par minute et en même temps on observera une réduction correspondante de l'oxyde de chrome. Ce mécanisme va se poursuivre jusqu'à la vingtième minute; la température du bain atteint alors environ 1750° C tandis que la teneur en C s'est abaissée à environ 2,9 %. A la fin de cette deuxième phase, les oxydes métalliques formés initialement sont presque complètement réduits.

Vers la 20ème minute, les conditions sont réunies pour le démarrage d'une troisième phase qui permettra d'abaisser la teneur en carbone au-dessous de 0,3 % et pratiquement jusqu'à 0,2 %. Au début de cette troisième phase, la température du bain de fonte est très élevée. Dans ces conditions, en maintenant inchangées les conditions de débit d'oxygène et de distance entre l'extrémité de la lance et le bain de fonte, on observe la formation, à partir du bain de fonte lui-même, d'une émulsion entre gaz et fonte qui recouvre rapidement la surface du bain puis se développe en épaisseur jusqu'à doubler le volume initial de la fonte. Tout se passe comme si la fonte elle-même, sous l'action du jet d'oxygène et de la formation de CO, par réaction directe de l'oxygène avec le carbone contenu dans cette fonte, entrainé en ébullition dans toute sa masse, grâce aux conditions physico-chimiques réalisées. Au sein de l'émulsion ainsi formée, les vitesses de réaction sont élevées ce qui permet la poursuite de la décarburation à un rythme rapide jusqu'à une teneur finale en carbone d'environ 0,2 % qui est atteinte à la 29ème minute. La température est alors de 1860° C environ et on arrête le soufflage d'oxygène.

La décarburation finale est ensuite effectuée, de façon connue par mise sous vide du four au moyen de pompes permettant d'atteindre une pression résiduelle d'environ 2 torr en une vingtaine de minutes. Au cours de cette opération, la teneur en carbone est abaissée jusqu'à 0,02 %, uniquement grâce à l'oxygène présent dans la fonte liquide et le laitier résiduel. A l'issue de cet essai, on constate que le rendement en chrome est de 98 %.

Etant donné la faible quantité de fonte mise en oeuvre dans cet essai, il est nécessaire de compenser les pertes thermiques trop importantes. Pour cela on maintient pendant toute la durée de l'opération un chauffage d'appoint par induction, à puissance sensiblement constante, de façon à compenser au mieux les pertes thermiques. Un tel chauffage d'appoint n'est rendu nécessaire que par l'échelle réduite de l'essai. Il est évident

qu'à l'échelle industrielle, ce chauffage serait superflu.

Parmi les conditions qui favorisent la formation de l'émulsion entre la phase gazeuse et la fonte au chrome liquide, on a constaté qu'il était
5 important, pour pouvoir déclencher la formation de l'émulsion gaz/métal, que la température initiale du bain métallique satisfasse l'inégalité
 $T_D + 65 C_D \geq 1740$.

Dans cette relation :

- 10 T_D = température initiale de la fonte au chrome en degrés Celsius, à l'instant du début du soufflage d'oxygène.
 C_D = teneur initiale en carbone de la fonte en %

On voit que, si la teneur en carbone de la fonte au chrome est de 6 %, la température de celle-ci doit être supérieure à $1740 - 390 = 1350^\circ \text{C}$
15 au moment du début du soufflage de l'oxygène. L'expérience a montré que plus la température réelle est élevée par rapport à la valeur critique ainsi déterminée, plus les conditions favorables à l'établissement d'une émulsion entre phase gazeuse et métal liquide apparaîtront tôt au cours du
20 processus de décarburation. Ceci veut dire que la durée des deux premières phases du processus de décarburation, au cours desquelles l'élimination du carbone se fait principalement par réduction des oxydes métalliques formés, sera d'autant plus réduite au profit de la troisième phase de décarburation directe de la fonte liquide grâce à la formation d'une
25 émulsion gaz métal.

Il convient de remarquer que le procédé peut s'appliquer non seulement à des fontes au Cr sans autres additions importantes, mais aussi à des fontes au Cr comportant des additions d'autres métaux tels que Ni, Co,
30 Mn ou Mo. Il est donc possible d'obtenir directement par ce procédé, à partir d'une fonte au Cr ou au NiCr, ayant subi des additions convenables, des aciers inoxydables ferritiques, semi-ferritiques, austénitiques ou austénoferritiques.

35 L'expérience a montré qu'un des facteurs importants qui garantissent la tenue de la tuyère d'injection d'oxygène à l'intérieur du convertisseur est l'auto-garnissage qui se forme à la surface de cette tuyère pendant l'opération. Cette tuyère est, de préférence, en cuivre refroidi par cir-

- 9 -

culation d'eau et sa surface se recouvre par projection d'une couche d'oxydes très réfractaires. Cette couche joue un double rôle de calorifuge et de protection de la tuyère contre les risques de percée et donc de fuite d'eau.

REVENDEICATIONS DE BREVET

- 1/ Procédé de décarburation d'une fonte au chrome contenant : C 1,5 à 8 %, Cr 10 à 30 %, Ni 0 à 30 %, Co + Mn + Mo 0 à 20 %, Si < 4 % et les impuretés habituelles, au moyen d'un jet d'oxygène, comportant une zone supersonique qui est dirigée vers la surface de la fonte liquide, caractérisé en ce que au moins la phase finale de la décarburation, qui débute à partir d'une teneur en carbone C_D/n , C_D étant la teneur en carbone initiale et n un nombre compris entre 1,5 et 2,5, est effectuée par action directe de l'oxygène sur la fonte au sein d'une émulsion gaz/fonte liquide.
- 2/ Procédé suivant revendication 1, caractérisé en ce que la décarburation par action directe de l'oxygène sur la fonte liquide est poursuivie jusqu'à une teneur en carbone inférieure à 0,3 %.
- 3/ Procédé suivant revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, afin de permettre la formation de l'émulsion gaz/fonte, la teneur en carbone de la fonte et sa température doivent satisfaire l'inégalité $T_D + 65 C_D \gg 1740$, T_D étant la température initiale en degrés Celsius de la fonte à l'instant du début du soufflage d'oxygène et C_D étant la teneur initiale en carbone de la fonte.