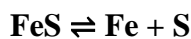


## **4 : Désulfuration de l'acier**

### 4.1 Le soufre dans l'acier

Le soufre est l'une des impuretés les plus nuisibles présentes dans les aciers. Bien qu'il soit généralement introduit à partir des minerais, des combustibles ou des ferroalliages, même en très faible quantité (quelques centièmes de pour cent), il peut fortement altérer les propriétés mécaniques et la qualité métallurgique du produit fini.

Sous forme dissoute dans le fer liquide, le soufre est chimiquement actif et tend à former des composés stables avec le fer ou certains éléments d'addition. À température élevée, il se trouve principalement sous forme atomique ou combinée avec le fer selon l'équilibre :



La solubilité du soufre dans le fer liquide augmente avec la température et diminue fortement en présence d'éléments à grande affinité pour le soufre, tels que le manganèse, le calcium, le magnésium ou les terres rares.

Sur le plan métallurgique, le soufre a plusieurs effets indésirables :

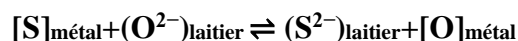
- Il favorise la **fragilité à chaud**, en formant des films de FeS fusibles aux joints de grains.
- Il diminue la ductilité et la ténacité, particulièrement lors du laminage à chaud.
- Il nuit à la soudabilité et à la résistance à la fatigue.

Cependant, dans certains cas particuliers, une faible teneur en soufre peut être tolérée, voire recherchée (par exemple dans les aciers de décolletage), car elle favorise la formation de sulfures dispersés (MnS) qui améliorent l'usinabilité.

Néanmoins, pour les aciers de haute qualité, les normes industrielles imposent des teneurs en soufre inférieures à **0,010 %**, et souvent  $\leq$  **0,005 %** dans les aciers inoxydables ou spéciaux.

### 4.2 La répartition du soufre entre le métal et le laitier

La désulfuration repose sur la capacité du **laitier** à fixer le soufre présent dans le métal sous forme d'oxydes ou de sulfures stables. Le processus de transfert peut s'exprimer par la réaction d'équilibre suivante :



Cette réaction montre que la désulfuration est favorisée :

- par une **faible activité en oxygène** dans le métal,
- par une **forte basicité** du laitier (présence d'oxydes basiques tels que CaO, BaO, MgO),
- et par une température élevée.

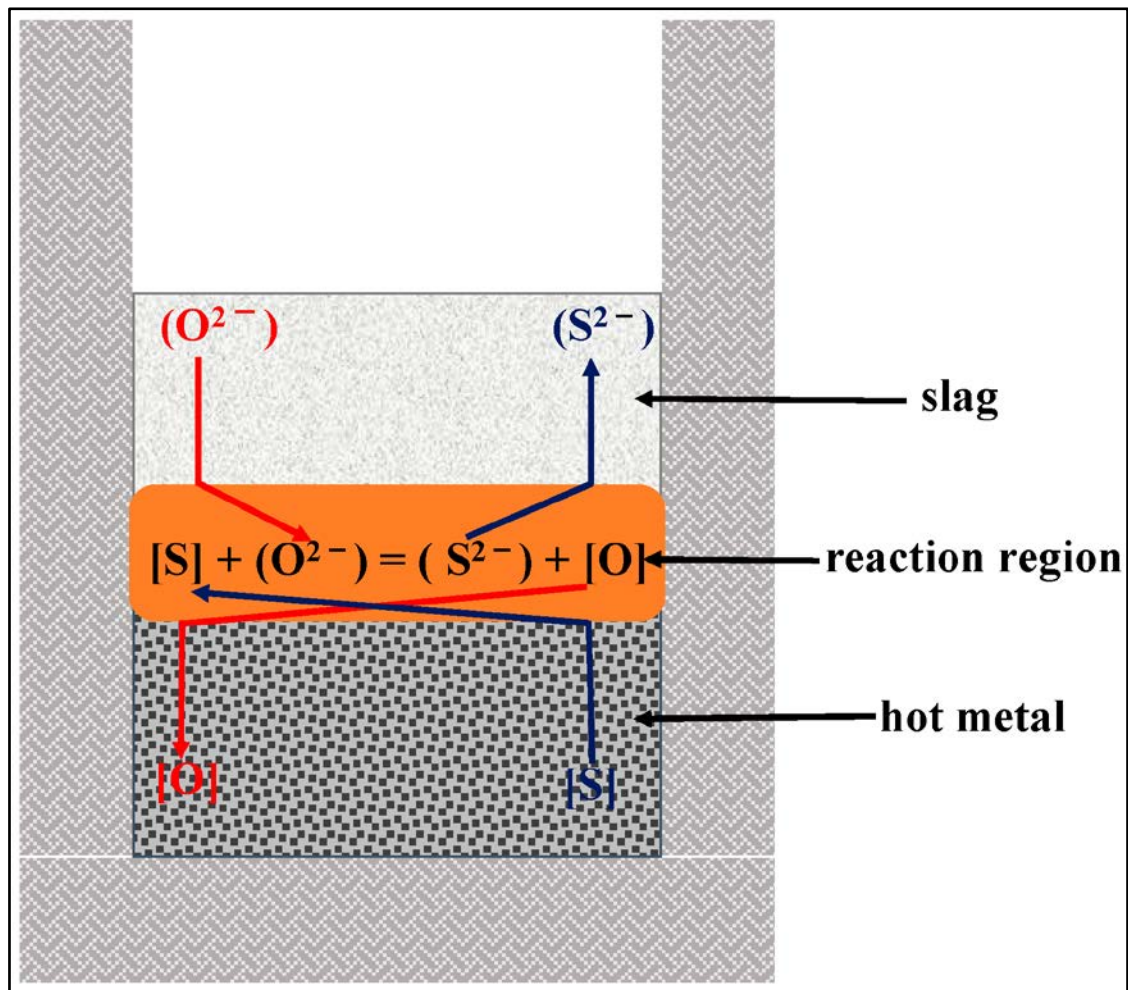
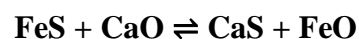


Figure 4.1 : Diagramme de répartition du soufre entre le métal et le laitier

La réaction de base peut être représentée par la combinaison suivante :



L'équilibre de cette réaction dépend du rapport des activités des oxydes et des sulfures, ainsi que de la température.

La constante d'équilibre  $K = a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{FeO}} / a_{\text{FeS}} \cdot a_{\text{CaO}}$  indique que la désulfuration est d'autant plus efficace que :

- le laitier est **pauvre en FeO** (c'est-à-dire réducteur),
- et **riche en CaO** (fortement basique).

On définit souvent le **coefficient de partage du soufre** entre le laitier et le métal :

$$L_s = (\%S)_{\text{laitier}} / (\%S)_{\text{métal}}$$

Un laitier très basique (CaO/SiO<sub>2</sub> élevé) et peu oxydant peut atteindre des valeurs de  $L_s$  supérieures à **100**, traduisant une désulfuration très efficace.

Les paramètres clés influençant la répartition du soufre sont :

- **La basicité du laitier** : facteur le plus déterminant.
- **La teneur en FeO** : une teneur trop élevée augmente l'oxydation et freine la désulfuration.
- **La température** : une température plus élevée favorise la cinétique d'élimination du soufre.
- **Le brassage du bain** : améliore les échanges métal–laitier.

### 4.3 Influence de la composition chimique du métal sur la désulfuration

La composition du métal liquide joue un rôle essentiel dans l'efficacité de la désulfuration.

Certains éléments favorisent ou inhibent le transfert du soufre vers le laitier.

#### 1. Effet du manganèse (Mn)

Le manganèse a une très forte affinité pour le soufre. Il forme un sulfure stable (MnS) selon :  $[Mn] + [S] \rightleftharpoons (MnS)$ .

Ainsi, une teneur suffisante en manganèse ( $\geq 0,3 \%$ ) permet d'éviter la formation de FeS fusible et améliore la résistance à chaud. Cependant, les inclusions de MnS restent dans le métal et ne sont pas éliminées ; la désulfuration réelle n'est donc pas complète.

#### 2. Effet de l'aluminium (Al) et du silicium (Si)

Ces éléments sont de puissants désoxydants. En diminuant l'activité de l'oxygène dissous, ils favorisent indirectement la désulfuration. Cependant, une désoxydation trop poussée peut réduire la fluidité du laitier et limiter la diffusion du soufre.

#### 3. Effet du calcium (Ca)

Le calcium, ajouté sous forme de fil de CaSi ou CaAl, réagit directement avec le soufre et l'oxygène pour former des inclusions sphériques stables ( $CaS$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3$ ), favorisant une désulfuration profonde et une meilleure propreté inclusionnaire.

#### 4. Effet de l'état d'oxydation du bain

Un métal trop oxydé (teneur élevée en [O]) empêche la réaction de désulfuration en inversant l'équilibre vers la gauche.

Ainsi, pour obtenir une désulfuration efficace, le bain doit être **réducteur**, c'est-à-dire après la phase de désoxydation complète.

### 4.4 Cored Wire Injection et Powder Injection dans la désulfuration

#### 4.4.1 Cored Wire Injection et désulfuration

Le **cored wire injection** (injection de fil fourré) est une technique moderne utilisée dans l'élaboration de l'acier liquide pour **introduire de manière contrôlée des éléments chimiques** destinés à modifier la composition du métal et du laitier.

Dans le cadre de la **désulfuration**, cette technique est particulièrement efficace pour **réduire la teneur en soufre du bain d'acier**.

##### ➤ Principe de fonctionnement

##### 1. Fil fourré :

- Il s'agit d'un fil métallique creux ou rempli d'un **mélange réactif**, généralement composé de :
  - **Calcium (Ca)** ou **calcium-silicium (CaSi)**
  - Additifs basiques comme **MgO**, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**
  - Parfois manganèse (Mn) selon la composition désirée.

##### 2. Injection dans le bain d'acier liquide :

- Le fil est introduit à travers un **canon ou tuyère** dans le bain d'acier à l'état liquide, souvent en **coulée continue** ou dans un **four électrique de ladle**.
- L'injection se fait **directement dans le métal**, ce qui garantit un contact immédiat entre les agents réactifs et le bain.

##### 3. Réaction chimique :

- Le calcium ou le calcium-silicium réagit avec le soufre dissous dans le fer liquide selon la réaction principale :  $[S] + Ca \rightarrow CaS$
- Le CaS formé est **peu soluble dans le métal** et migre rapidement vers le laitier, permettant ainsi **l'élimination du soufre** du bain.
- Cette méthode favorise également la **formation d'inclusions sphériques** stables, ce qui améliore la **propreté inclusionnaire** et les propriétés mécaniques de l'acier.

##### ➤ Avantages du cored wire injection pour la désulfuration

- **Efficacité élevée** : La réaction se produit rapidement et localement dans le métal liquide.
- **Contrôle précis de la composition** : La quantité d'agent réactif peut être ajustée en fonction de la teneur initiale en soufre.

- **Réduction des pertes de matériau** : Moins de réactifs sont nécessaires comparé à l'ajout direct dans le laitier.
- **Amélioration de la qualité** : Les inclusions formées sont sphériques et dispersées, réduisant les zones fragiles dans le métal.
- **Adaptabilité** : Peut être utilisé en **four électrique** ou **four à poêle** et compatible avec la coulée continue.

### ➤ Applications industrielles

- **Désulfuration des aciers ordinaires et spéciaux** avant laminage ou forge.
- **Affinage des aciers alliés** contenant Cr, Ni ou Mo.
- **Préparation des bains pour désoxydation sous vide**, où un faible taux de soufre est crucial pour éviter la formation de  $H_2S$ .

### ➤ Conclusion

Le **cored wire injection** est une technique clé de la métallurgie secondaire, particulièrement pour la **désulfuration de l'acier**. Elle permet une **réduction efficace et rapide du soufre**, améliore la propreté du métal et contribue à la qualité mécanique finale de l'acier, tout en offrant un contrôle précis sur les ajouts métallurgiques.

### 4.4.2 Powder Injection et désulfuration de l'acier

Le **powder injection** (injection de poudre) est une technique utilisée en métallurgie secondaire pour **introduire directement des agents chimiques réactifs dans le bain d'acier liquide**, afin de **réduire la teneur en soufre** et d'améliorer la propreté du métal.

#### ➤ Principe de fonctionnement

##### 1. Poudre réactive :

- La poudre utilisée contient généralement :
  - **Calcium (Ca)** ou **calcium-silicium (CaSi)**
  - **Magnésium (Mg)** ou composés basiques comme **MgO**
  - Parfois des oxydes de cérium ou d'aluminium selon les besoins.
- La taille des particules est très fine pour **favoriser la réactivité** et la dispersion rapide dans le bain.

##### 2. Injection dans le bain d'acier :

- La poudre est **injectée sous forme de jet ou via un gaz porteur (argon ou azote)** directement dans le métal liquide.
- Cette technique peut être réalisée dans un **four électrique**, un **ladle furnace** ou pendant la **coulée continue**.

### 3. Réaction chimique :

- Le calcium et autres agents réactifs se combinent avec le soufre dissous :  
$$[S] + Ca \rightarrow CaS$$
- Le **CaS formé est peu soluble dans le fer**, et il migre vers le laitier, éliminant ainsi le soufre.
- La finesse de la poudre favorise la **formation d'inclusions sphériques stables**, ce qui améliore la propreté et la qualité mécanique de l'acier.

#### ➤ Avantages du powder injection pour la désulfuration

- **Réactivité rapide** : La poudre fine réagit immédiatement avec le soufre.
- **Contrôle précis** : La quantité de poudre injectée peut être ajustée en fonction du taux de soufre initial.
- **Meilleure dispersion** : La poudre se mélange uniformément dans le bain, ce qui permet une désulfuration homogène.
- **Réduction des pertes** : Moins de réactifs sont nécessaires comparé à l'ajout massif dans le laitier.
- **Formation d'inclusions sphériques** : Améliore la propreté du métal et les propriétés mécaniques.

#### ➤ Applications industrielles

- Désulfuration des **aciers ordinaires et spéciaux** avant laminage ou forge.
- Affinage des aciers contenant **éléments d'alliage sensibles** (Cr, Ni, Mo).
- Préparation des bains métalliques pour des procédés de **désoxydation ou coulée continue**.

#### ➤ Conclusion

Le **powder injection** est une méthode efficace et flexible pour la **désulfuration de l'acier**. Elle permet d'éliminer rapidement le soufre dissous, de former des inclusions stables et de maintenir la qualité métallurgique de l'acier, tout en offrant un **contrôle précis des ajouts métallurgiques**.

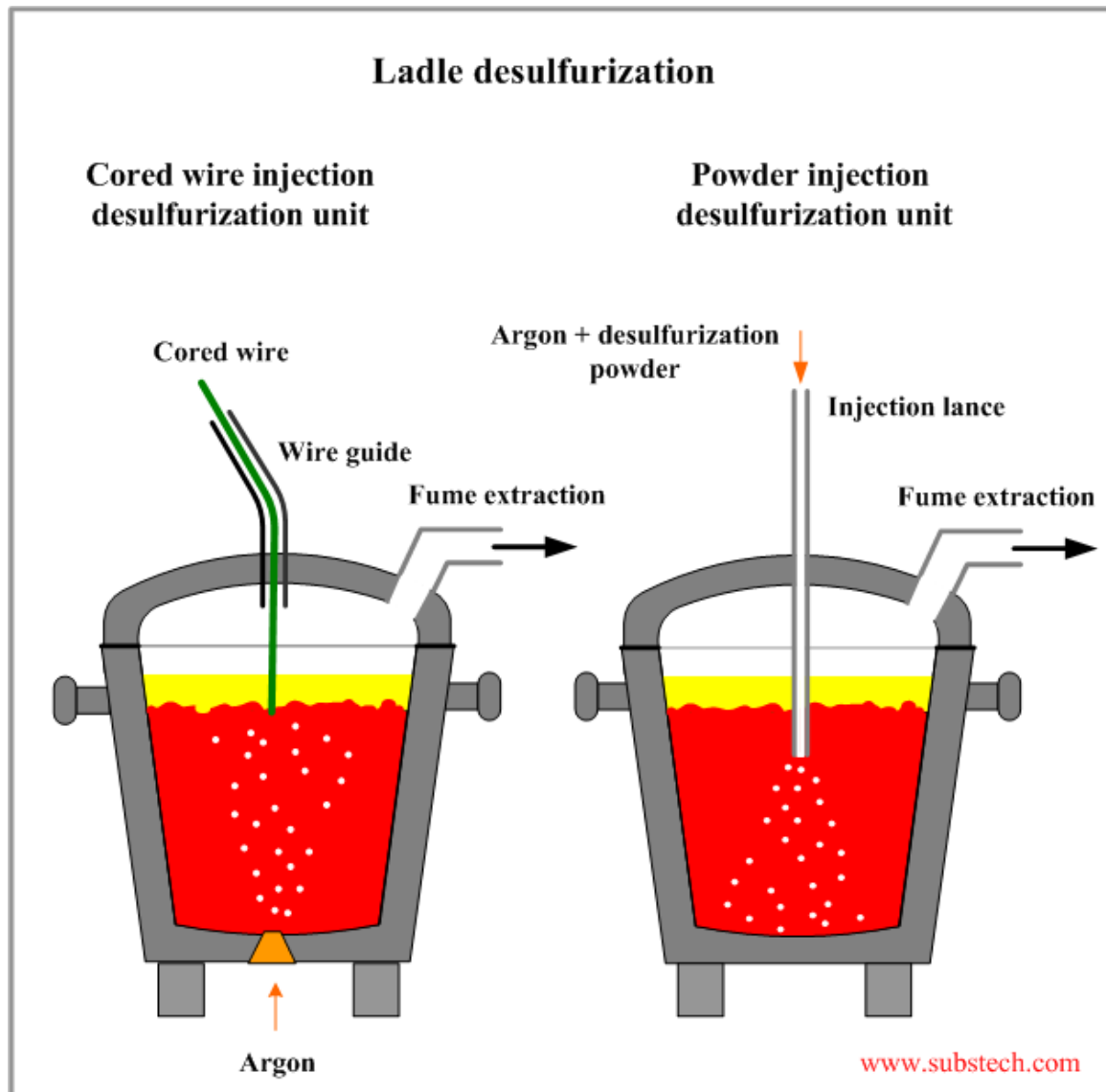


Figure 4.2: Cored Wire Injection et Powder Injection dans la désulfuration

### 4.5 Conclusion

La désulfuration de l'acier est une opération essentielle de la métallurgie secondaire. Elle vise à réduire la teneur en soufre à des niveaux extrêmement faibles afin d'améliorer la ductilité, la ténacité et la résistance à chaud des aciers.

Elle repose sur un **contrôle simultané** :

- de la **composition et de la basicité du laitier**,
- de la **composition chimique et de l'état d'oxydation du métal**,
- et de la **température et du brassage du bain**.

L'efficacité de cette étape conditionne directement la qualité finale des aciers élaborés par voie électrométallurgique.