

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/061878 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B22D 13/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00181

(22) Date de dépôt international :
21 janvier 2003 (21.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/00947 25 janvier 2002 (25.01.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
PECHINEY ELECTROMETALLURGIE [FR/FR];
235, avenue Alsace Lorraine, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **MARGARIA, Thomas** [FR/FR]; 45, impasse des Clos de Bouan, F-74190 Passy (FR).

(74) Mandataire : **PECHINEY**; Jean-Claude Mougeot, 217, Cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PRODUCTS FOR THE PROTECTION OF CONTINUOUS CAST MOULDS FOR CAST-IRON PIPES

(54) Titre : PRODUITS POUR LA PROTECTION DES MOULES DE COULÉE CONTINUE DES TUYAUX DE FONTE

(57) Abstract: The invention relates to a powder which is used to protect spin cast moulds for cast-iron pipes. The inventive product comprises: an inoculant metal alloy; optionally, mineral powders; and a metal which is highly reducing and volatile at the temperature of the liquid iron. According to the invention, the use of said products prevents mould fouling and improves the surface condition of cast-iron pipes.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un produit en poudre pour la protection des moules de coulée centrifugée des tuyaux de fonte, comprenant un alliage métallique inoculant et éventuellement des poudres minérales, ainsi qu'un métal fortement réducteur et volatil à la température de la fonte liquide. L'utilisation des produits selon l'invention évite l'encrassement des moules et améliore l'état de surface des tuyaux de fonte.



WO 03/061878 A2

Produits pour la protection des moules de coulée continue des tuyaux de fonte

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne un produit sous forme de poudre, destiné à la protection des
10 moules de coulée des tuyaux de fonte fabriqués par coulée centrifugée ; les moules
de coulée utilisés sont communément désignés sous le nom de « coquilles ».

Etat de la technique

15 Les revêtements utilisés pour la protection des coquilles de coulée centrifugée des
tuyaux de fonte ont d'abord été constitués d'inoculants et de matériaux réfractaires
en poudre, ainsi que de mélanges de silice et de bentonite, mis en place par
projection d'une suspension aqueuse. De tels revêtements sont décrits par exemple
dans le brevet US 4.058.153 de Pont-à-Mousson.

20 Par la suite, ces produits ont été remplacés par des poudres projetées à sec sur la
coquille avant coulée de la fonte, technique désignée sous le nom de « dry spray ».
Quelle que soit la technique utilisée pour leur mise en place, ces produits sont
utilisés pour obtenir d'une part un effet de barrière thermique limitant la montée en
température de la coquille et contribuant ainsi à augmenter sa durée de vie, et
25 d'autre part un effet inoculant sur la fonte coulée de façon à contrôler la structure
métallurgique du tuyau.

Il est bien connu qu'une inoculation insuffisante entraîne dans la fonte la formation
de carbures, un retrait important au refroidissement et un démoulage rapide, gage
d'une productivité élevée. Mais les pièces ainsi obtenues nécessitent un traitement
30 thermique ultérieur qui peut s'avérer coûteux.

On peut, selon les cas, préférer inoculer davantage, quitte à ralentir la cadence de
production pour éviter le traitement thermique final, ou au contraire inoculer peu,
pousser la productivité, et traiter thermiquement la pièce en fonte en aval.

Le pouvoir inoculant du « dry spray » peut donc se positionner dans des limites assez larges, par contre les autres effets demandés au produit sont l'objet d'exigences plus constantes.

5 Les produits utilisés comme « dry spray » sont donc en général constitués d'un mélange de plusieurs composants, dont un inoculant d'efficacité plus ou moins forte, qui peut constituer de 30 à 100% du produit, par exemple un ferro-silicium contenant de 0,1 à 3% d'aluminium et de calcium, et une charge minérale inerte, par exemple de la silice ou du spath fluor, qui peut constituer de 0 à 70% du produit.

10 Le brevet FR 2612097 (Foseco) décrit l'utilisation comme agent de traitement d'alliages du type FeSiMg dont les particules sont chargées électriquement par frottement.

Ces mélanges se présentent sous la forme de poudres de granulométrie toujours inférieure à 400 µm, mais exemptes de fines. Une granulométrie comprise entre 50
15 et 200 µm est par exemple bien adaptée.

Objet de l'invention

20 L'invention a pour objet un produit en poudre pour la protection des moules de coulée centrifugée des tuyaux de fonte, comprenant un alliage métallique inoculant et éventuellement des poudres minérales inertes, ainsi qu'un métal fortement réducteur et volatil à la température de la fonte liquide.

Description de l'invention

25

Les produits de l'art antérieur utilisés comme « dry spray » dans la fabrication des tuyaux de fonte par coulée centrifugée présentent quelques inconvénients. La charge minérale inerte ajoutée au mélange contribue à augmenter les risques d'encrassement des moules et de formation d'inclusions minérales inertes dans la
30 fonte, pouvant faire apparaître des défauts de surface sur les tuyaux.

Par ailleurs la demanderesse a constaté que, si l'ajout d'un agent fortement réducteur tel que l'aluminium améliore la protection des coquilles et leur durée de

vie, il peut, dans certains cas, augmenter le risque d'apparition de piqûres à la surface des tuyaux, défaut considéré comme inacceptable.

L'objectif de la demanderesse a donc consisté à mettre au point des produits mettant l'utilisateur à l'abri de ces inconvénients. Ces produits comprennent un
5 alliage inoculant, par exemple à base de ferro-silicium, ou un mélange d'alliages inoculants, éventuellement une charge minérale, et un agent réducteur, à une teneur comprise entre 0,3 et 18%, constitué d'un métal volatil à la température de la fonte liquide, pouvant être un métal de la colonne 2 de la classification de Mendeleiev, et de préférence un métal de la colonne 2a, de la classification périodique des
10 éléments. Les métaux préférés sont le calcium, ou le magnésium, ou les alliages contenant l'un au moins de ces métaux. Les alliages de silicium conviennent particulièrement bien, notamment les alliages de type CaSi. On peut ainsi utiliser avantageusement des alliages de composition (en poids) :

Si : 58 - 65%, Ca : 27 - 35%, Fe : 2 - 7%, Al : 0,4 - 2%.

15 Le produit contient, de préférence,

- soit de 0,3 à 4% en poids de magnésium, et de préférence de 0,5 à 2%. Au delà de 4%, on constate un début d'encrassement du moule de coulée sous forme de traces blanchâtres de MgO.

- soit de 15 à 40% en poids d'alliage CaSi, ce qui représente une teneur en calcium
20 comprise entre 4 et 14%.

Les essais effectués par la demanderesse ont montré par contre que les alliages ferreux, contenant typiquement plus de 10% de fer, du type FeSiCa, souvent dénommés « CaSiFer » et contenant (en poids) :

Si : 51 - 58% Ca : 16 - 20% Fe : 23 - 27% Al : 0,3 - 1,5%

25 ainsi que les alliages du type FeSiMg contenant (en poids) :

Si : 47 - 53% Fe : 35 - 48% Mg : 2 - 12% Al : 0,2 - 1,5% Ca : 0,1 - 1,5% terres rares : 0 - 2%,

donnent au contraire des résultats décevants, nettement en retrait de ceux obtenus avec les mélanges selon l'invention.

30 Les quantités respectives des différents constituants dans la mélange final ont été évaluées en fonction des défauts que peuvent faire apparaître des surdosages.

Par ailleurs, pour des raisons de sécurité liées à la préparation des produits, les métaux ou alliages réducteurs utilisés ne sont pas utilisés seuls, mais sous forme

d'un pré-mélange avec une substance inerte, de préférence le fluorure de calcium, le fluorure de magnésium ou un mélange de ces deux fluorures. Pour un maximum d'efficacité, la teneur en métal ou alliage métallique fortement réducteur dans le pré-mélange se situe de préférence entre 15 et 60%.

- 5 La granulométrie des produits est inférieure à 400 μm , et de préférence inférieure à 250 μm . Les fines particules inférieures à 40 μm , et de préférence inférieures à 50 μm , sont exclues pour éviter les émissions de poussières lors de l'utilisation.

Exemples

10

Exemple N°1

On a préparé un mélange selon l'art antérieur à partir des constituants suivants :

- 15 85% de ferro-silicium à 75,2% de Si, 1,3% de Ca et 0,45% d'Al, à une granulométrie comprise entre 50 et 200 μm , et 15% de spath fluor de granulométrie comprise entre 10 et 150 μm .

Utilisé en « dry spray » à titre d'essai de référence, ce produit a donné des résultats satisfaisants ; les tuyaux se sont démoulés après 55 secondes de refroidissement et sur les tuyaux ainsi fabriqués, on a mesuré une épaisseur de fonte ferritique de 35
20 microns. On a noté par contre une légère attaque des coquilles.

Exemple N°2

On a préparé un mélange selon l'invention à partir des constituants suivants :

- 25 55% de ferro-silicium à 75,2% de Si, 1,3% de Ca et 0,45% d'Al de granulométrie comprise entre 50 et 200 μm , et 45% d'un mélange constitué de 1/3 de spath fluor entre 10 et 150 μm , et 2/3 de siliciure de calcium à 60,1% de Si, 31,7% de Ca et 4,3% de Fe.

- Utilisé en « dry spray », ce produit a donné des résultats satisfaisants ; les tuyaux se
30 sont démoulés après 45 secondes de refroidissement et sur les tuyaux ainsi fabriqués on a mesuré une épaisseur de fonte ferritique de 25 μm . Par ailleurs, on n'a pas noté d'attaque visible des coquilles.

5

Ce type de produit donne donc des résultats meilleurs que le produit cité à l'exemple N°1.

Exemple N°3

5

On a préparé un mélange de 50% de magnésium en poudre en granulométrie comprise entre 50 et 250 μm , 25% de fluorure de magnésium en granulométrie comprise entre 40 et 250 μm , et 25% de spath fluor en granulométrie comprise entre 40 et 250 μm .

10 Ensuite on a préparé un mélange selon l'invention formé de 3% du mélange précédent et 97% de ferro-silicium à 75,2% de Si, 1,3% de Ca et 0,45% d'Al de granulométrie comprise entre 50 et 200 μm .

Utilisé à titre d'essai en « dry spray », ce produit a donné des résultats jugés meilleurs que ceux obtenus aux exemples N°1 et N°2; les tuyaux se sont démoulés
15 après 37 secondes de refroidissement et sur les tuyaux ainsi fabriqués, on a noté une épaisseur de fonte ferritique de 30 μm . L'état de surface des pièces a été jugé excellent.

Exemple N°4

20

On a préparé un mélange selon l'art antérieur, équivalent en composition au mélange de l'exemple 3, mélange constitué (en poids) de:

- 43% de ferro-silicium à 75,2% de Si, 1,3% de Ca et 0,45% d'Al dans une granulométrie comprise entre 50 et 200 μm provenant du même lot que le ferro-silicium utilisé dans l'exemple précédent.
- 25 - 29,5% d'un alliage de type FeSiMg en granulométrie comprise entre 50 et 200 μm , ayant donné à l'analyse 50,7% de Si, 42,0% de fer, 5,2% de Mg, 1,2% de Ca, 0,35% d'Al,
- 26% de poudre de silicium métallurgique en granulométrie comprise entre 50 et
30 200 μm , contenant 98,6% de Si.
- 0,75% de fluorure de magnésium en granulométrie comprise entre 40 et 250 μm ,
- 0,75% de spath fluor en granulométrie comprise entre 40 et 250 μm .

6

Utilisé à titre d'essai en dry spray, ce produit a donné des résultats en net retrait par rapport à ceux obtenus à l'exemple 3; les tuyaux se sont démoulés après 50 secondes de refroidissement et, sur les tuyaux ainsi fabriqués, on a noté une épaisseur de fonte ferritique de 35 μm , et l'apparition, à la surface des pièces, de

5 piqûres tout à fait inacceptables, d'une densité de l'ordre de 25 par m^2 .

Revendications

- 5 1) Produit en poudre pour protection des moules de coulée centrifugée utilisés dans la fabrication des tuyaux de fonte, comprenant un alliage inoculant éventuellement additionné de poudres minérales inertes, caractérisé en ce qu'il contient également un métal à la fois fortement réducteur et volatil à la température de la fonte liquide.
- 10 2) Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage inoculant utilisé est un mélange de plusieurs alliages inoculants.
- 15 3) Produit selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal réducteur et volatil est un élément de la colonne 2 de la classification de Mendeleiev.
- 20 4) Produit selon la revendication 3, caractérisé en ce que le métal réducteur et volatil est un élément du sous-groupe 2a de la classification périodique des éléments.
- 5) Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce que le métal réducteur et volatil utilisé est le magnésium ou le calcium.
- 25 6) Produit selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le métal réducteur et volatil utilisé constitue 0,3 à 18% en poids du produit.
- 30 7) Produit selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le métal réducteur utilisé est introduit sous forme d'un ou de plusieurs alliages non-ferreux, contenant typiquement moins de 10% de fer.
- 8) Produit selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'alliage non ferreux est un alliage SiCa contenant (en poids) :

8

Si : 58 - 65%, Ca : 27 - 35%, Fe : 2 - 7%, Al : 0,4 - 2%.

9) Produit selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il contient entre 15 et 40% en poids d'alliage SiCa.

5

10) Produit selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il contient entre 0,5 et 2% de magnésium.

10

11) Produit selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il contient 0,2 à 15% de poudre minérale inerte.

12) Produit selon la revendication 11, caractérisé en ce que la poudre minérale inerte utilisée est un fluorure de calcium, un fluorure de magnésium ou un mélange de ces deux fluorures.

15

13) Procédé de fabrication du produit selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les métaux réducteurs et volatils sont introduits dans le mélange sous forme de pré-mélange avec les poudres minérales inertes.

20

14) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les métaux constituent de 15 à 60% en poids du pré-mélange.