



(11)

EP 4 090 779 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

28.02.2024 Bulletin 2024/09

(21) Numéro de dépôt: **21701066.9**

(22) Date de dépôt: **14.01.2021**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C21D 1/18 (2006.01) **B02C 17/20** (2006.01)
C21D 9/36 (2006.01) **C22C 38/02** (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) **C22C 38/22** (2006.01)
C22C 38/36 (2006.01) **C22C 38/38** (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) **C22C 38/56** (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C22C 38/02; B02C 17/20; C21D 1/18; C21D 9/36;
C22C 38/04; C22C 38/22; C22C 38/36;
C22C 38/38; C22C 38/44; C22C 38/56;
C22C 38/58; C21D 2211/001; C21D 2211/002;
C21D 2211/004; C21D 2211/008; (Cont.)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2021/050656

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2021/144347 (22.07.2021 Gazette 2021/29)

(54) **BOULETS DE BROyage FORGES POUR BROyEUR SEMI-AUTOGENE**

GESCHMIEDETE MAHLKUGELN FÜR HALBAUTOGENES MAHLWERK

FORGED GRINDING BALLS FOR SEMI-AUTOGENOUS GRINDER

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **16.01.2020 BE 202005031**

(43) Date de publication de la demande:

23.11.2022 Bulletin 2022/47

(73) Titulaire: **MAGOTTEAUX INTERNATIONAL S.A.**
4051 Vaux-sous-Chèvremont (BE)

(72) Inventeurs:

• **BABINEAU, Marc**
4052 Beaufays (BE)

• **BONNEVIE, Michel**
5081 Bovesse (BE)

(74) Mandataire: **AWA Benelux**

Parc d'affaires Zénobe Gramme - Bât. K
Square des Conduites d'Eau 1-2
4020 Liège (BE)

(56) Documents cités:

CN-A- 103 710 646 US-A- 3 961 994
US-A- 4 043 842 US-A- 4 221 612

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 4 090 779 B1

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)
C21D 2211/009

Description**Objet de l'invention**

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte à des boulets de broyage en fonte à haute teneur en chrome, destinés au broyage semi-autogène. Elle se rapporte également au procédé de fabrication desdits boulets.

Etat de la technique

- 10 **[0002]** Le broyage dans l'industrie minière est destiné à libérer les particules valorisables de minéraux métalliques hors de la gangue constituée de minéraux stériles mais souvent très abrasifs. Les usines sont constituées de stations de concassage, de broyage puis de sections de concentration généralement par flottation pour les minerais sulfurés tels que le cuivre ou le plomb et le zinc, souvent associés.

- 15 **[0003]** Dans la section de broyage de ces usines, le procédé actuel est basé sur un broyeur rotatif semi-autogène et un ou plusieurs broyeurs rotatifs à boulets. Une telle ligne de procédé peut être dupliquée suivant le débit souhaité ou les types de minerais existant dans la mine.

- [0004]** Le broyeur semi-autogène se caractérise par une conception originale. Le diamètre est très important, plus de cinq mètres en général, avec une longueur proportionnellement courte. On le caractérise par un rapport longueur sur diamètre généralement inférieur à 1, de préférence compris entre 0,5 et 1. L'alimentation en minerais, faite en continu, provient directement de la mine ou d'une section de concassage. Une quantité variable d'eau est ajoutée aux blocs de minerais de différentes dimensions. Les débits sont très importants, souvent très supérieurs à 1000 tonnes par heure.

- 20 **[0005]** Ces broyeurs sont protégés par des blindages permettant de soulever la matière à broyer. Les figures 1A et 1B montrent un broyeur semi-autogène 1. Ces broyeurs comportent des blindages 2 avec des parties protubérantes appelées releveurs 3, qui permettent un relevage très intensif. Lorsque le broyeur est en rotation autour de son axe horizontal, les morceaux de roches sont soulevés et retombent sur le lit de roches dans la partie inférieure. De plus, par un mouvement relatif entre blocs et les impacts liés à la rotation, la matière se réduit en dimension de manière importante, ce qui justifie le vocable « broyage autogène ».

- 25 **[0006]** Pour certains minerais très durs, la taille des roches ne se réduit plus lorsqu'elles atteignent une certaine dimension critique et s'accumulent dans le broyeur en diminuant son efficacité. Pour limiter cet effet, une petite quantité de gros boulets est ajoutée, occupant généralement entre 8 et 12% du volume disponible dans le broyeur. Ces boulets ont des dimensions supérieures à 100 mm, souvent 125 mm et parfois 160 mm et pèsent jusqu'à 16kg chacun. Entraînés par les releveurs, ils vont s'écraser dans le meilleur des cas, après une chute de 5 à 7 m, sur les roches et aider au concassage des blocs durs et difficiles à broyer. Cette méthodologie correspond à l'appellation de broyage semi-autogène. Le broyeur semi-autogène est décrit en détail aux pages internet suivantes :

- 35
- <https://www.911metallurgist.com/blog/sag-mill-ball-size-evaluator-evaluation-factors>
 - http://ffden-2.phys.uaf.edu/211_fall2002.web.dir/keith_palchikoff/grinding_mill_2.html

- 40 La matière suffisamment fine peut sortir du broyeur au travers d'une grille de décharge, et est envoyée vers les étapes suivantes de traitement.

- [0007]** Les boulets de broyage utilisés dans les broyeurs semi-autogènes doivent présenter une bonne résistance à l'impact ainsi qu'une bonne résistance à l'usure. En effet, les boulets utilisés dans le broyeur semi-autogène sont soumis à une usure importante par abrasion et à de nombreux impacts. Ceci est dû à l'action combinée de minéraux très durs sous forme de gros blocs et présentant souvent des arêtes coupantes et à une destruction par rupture et écaillage, en relation avec les conditions d'impacts à l'intérieur de cet équipement. Les boulets usés ou cassés de dimension plus réduites ne sont plus efficaces dans leur rôle de concassage des blocs de taille critique qui s'accumulent dans le broyeur. Ces petits boulets sortent d'ailleurs du broyeur par des orifices ouverts existant dans la grille de décharge du broyeur semi-autogène.

- 50 **[0008]** Pour combiner au mieux les propriétés de résistance à l'usure et de résistance à l'impact, on utilise généralement deux types de boulets.

- [0009]** Il y a, d'une part, les boulets en acier au carbone peu allié. Ces aciers comportent en poids de 0.4 à 0.9% de carbone, moins de 1% de manganèse, de chrome et de silicium ainsi que des éléments en plus faibles quantités tels que le molybdène, le vanadium, le titane, le niobium ainsi que des impuretés plus néfastes comme le soufre et le phosphore par exemple. Ces boulets sont mis en forme par forgeage d'une barre issue de la coulée.

- 55 **[0010]** Il y a, d'autre part, les boulets en fonte au chrome, avec une teneur en chrome supérieure ou égale à 5% en poids, qui sont directement mis en forme par coulée dans un moule en sable ou métallique. Ces alliages ont pour caractéristique de comporter des carbures de chrome, dits primaires, qui apparaissent lors de la solidification à la coulée.

Il s'agit de carbures de type M_7C_3 . Lors de la solidification, des cellules d'austénite vierges de carbures apparaissent en premier. Ensuite, des carbures en réseau se forment au point eutectique autour de ces cellules d'austénite. Les figures 2A et 2B représentent typiquement la répartition des carbures dans une fonte mise en forme par coulée dans un moule. On observe à la figure 2A la répartition en réseau des carbures 5 qui s'est formée entre les dendrites d'austénite lors de la solidification. La figure 2B représente schématiquement ces mêmes carbures en réseau. On observe ainsi un réseau de carbures 5 distribués au sein d'une matrice 4 dépourvue du réseau quasi continu de carbures primaires. Ces carbures permettent d'améliorer les propriétés d'usure par rapport aux aciers susmentionnés mais par contre leur répartition inhomogène et grossière détériore les propriétés de résistance à l'impact comparé à ces mêmes aciers.

[0011] La mise en forme par forgeage sur les alliages en fonte au chrome a par ailleurs toujours été proscrite car ces carbures grossiers initient la formation de fissures lors du forgeage. Les aciers peu alliés, dépourvus par définition de carbures de chrome, ne sont pas confrontés à ce problème, ce qui a permis d'élaborer des procédés de mise en forme par forgeage sur ces nuances.

[0012] On a ainsi, selon l'art antérieur, d'une part, des aciers peu alliés qui ont une bonne résistance à l'impact et une résistance à l'usure moyenne et, d'autre part, des fontes à haut chrome qui ont une bonne résistance à l'usure mais une résistance à l'impact moyenne.

[0013] Comme susmentionné ci-avant, à la suite de la section de broyage, il y a la section de concentration généralement par flottation pour les minerais sulfurés tels que le cuivre ou le plomb et le zinc. Il s'avère que l'enrichissement en chrome dans les boulets réalisés en fonte permet d'optimiser les étapes de flottation qui se déroulent lors de la récupération dans cette section. La présence de chrome permet d'obtenir une pulpe de meilleure qualité avec, pour corollaire, une réduction de la quantité de réactif nécessaire. La teneur en chrome doit cependant être parfaitement dosée pour éviter un surcoût lié à l'ajout de chrome. En parallèle, la teneur en carbures et donc en carbone doit également être parfaitement maîtrisée dans les fontes pour éviter une fragilisation du matériau par excès de carbures.

[0014] Des documents US 4 221 612, US 3 961 994 et CN 103 710 646, on connaît des boulets de broyage forgés en fonte blanche au chrome avec différentes teneurs en carbone et en chrome.

[0015] Ainsi, du document US 4 221 612, on connaît des boulets de broyage forgés en fonte blanche au chrome obtenus partant d'une barre fabriquée par moulage en coquille ou par coulée continue. Les boulets de broyage ont en poids une teneur en carbone comprise entre 1 et 3% et une teneur en chrome comprise entre 2 et 8%.

[0016] Du document US 3 961 994, on connaît des boulets de broyage forgés en fonte blanche à haute teneur en chrome obtenus partant d'une barre fabriquée par coulée continue. Les boulets de broyage ont en poids une teneur en carbone comprise entre 1.5 et 3% et une teneur en chrome comprise entre 8 et 25%.

[0017] Du document CN 103 710 646, on connaît des boulets de broyage obtenus par moulage. Les boulets de broyage ont en poids une teneur en carbone comprise entre 1.7 et 2.15% et une teneur en chrome comprise entre 5.3 et 8%.

Buts de l'invention

[0018] La présente invention propose un boulet de broyage présentant les avantages des aciers peu alliés ainsi que les avantages des fontes au chrome, c'est-à-dire présentant aussi bien une bonne résistance à l'impact qu'une bonne résistance à l'usure tout en ayant une teneur en chrome optimisée pour la section de concentration. Pour se faire, selon l'invention, la composition et le procédé de fabrication sont optimisés. La présente invention propose ce type de boulet en particulier pour une utilisation dans le cadre d'un procédé de broyage semi-autogène.

Résumé de l'invention

[0019] La présente invention est définie dans les revendications annexées, et se rapporte à un boulet de broyage comprenant en poids:

- du carbone avec une teneur comprise entre 1.1 et 1.4%,
- du chrome avec une teneur comprise entre 10 et 14%,
- du manganèse avec une teneur comprise entre 0.8 et 1.5%,
- du silicium avec une teneur comprise entre 0.6 et 1%,
- du molybdène avec une teneur inférieure à 1 %,
- du nickel avec une teneur inférieure à 1%,
- des impuretés éventuelles avec une teneur totale inférieure à 0.5%,
- la balance pour obtenir 100% étant du fer,

ledit boulet de broyage comprenant une répartition discrète de carbures de chrome par opposition à une répartition en réseau, ce qui confère au boulet des propriétés de résistance à l'impact améliorées.

[0020] La teneur en carbone est maintenue dans la gamme 1.1-1.4% en poids pour obtenir la quantité suffisante mais pas trop importante de carbures afin d'éviter de fragiliser le boulet. Conjointement, la teneur en chrome est maintenue dans la gamme 10-14% pour obtenir une matrice suffisamment riche en chrome pour une meilleure récupération après le broyage tout en évitant un surcoût lié à l'ajout de chrome. De préférence, la teneur en carbone et la teneur en chrome sont corrélées selon les inéquations suivantes :

$$2.55 \leq \text{Cr} - 5.42 \cdot \text{C} \leq 7.67 \text{ et } 41.76 \leq \text{Cr} + 28.66 \cdot \text{C} \leq 53.69.$$

[0021] En outre, les carbures sont finement répartis au sein de la microstructure du boulet. Préférentiellement, ils ont un diamètre équivalent inférieur à 100 μm , plus préférentiellement inférieur à 50 μm et encore plus préférentiellement inférieur à 20 μm .

[0022] La microstructure comprend une matrice dans laquelle sont répartis les carbures de chrome. Dans l'invention, la microstructure comprend de la martensite avec un pourcentage supérieur à 50%, de l'austénite résiduelle avec un pourcentage compris entre 7 et 25%, une fraction totale de perlite et de bainite comprise entre 2 et 10%, la balance étant constituée des carbures de chrome avec un pourcentage inférieur ou égal à 22%.

[0023] La présente invention se rapporte également au procédé de fabrication de ce boulet de broyage comportant les étapes suivantes :

- Elaboration par coulée continue d'une barre ayant la composition chimique précitée pour obtenir la répartition discrète de carbures de chrome,
- Mise en forme par déformation en une ou plusieurs séquences de la barre pour obtenir une ébauche de la forme du boulet de broyage,
- Traitement thermique en un ou plusieurs cycles de l'ébauche pour obtenir le boulet de broyage avec une microstructure majoritairement martensitique.

Brève description des figures

[0024]

La figure 1A représente une vue schématique d'un broyeur semi-autogène.

La figure 1B illustre le mécanisme de broyage au sein du broyeur semi-autogène.

La figure 2A est une métallographie optique d'un boulet en fonte à haut chrome mis à forme par coulée dans un moule selon l'art antérieur. La figure 2B est une représentation schématique de la répartition des carbures de la figure 2A.

La figure 3A représente deux métallographies optiques d'un boulet en fonte à haut chrome mis à forme par forgeage après la coulée continue selon l'invention. La figure 3B est une représentation schématique de la répartition des carbures de la figure 3A.

Les figures 4A et 4B illustrent la méthode de mesure du nombre de grains mesurés respectivement selon l'axe X et l'axe Y permettant d'évaluer la taille moyenne des grains.

La figure 5 est une représentation schématique de l'étape de coulée continue mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

La figure 6 illustre schématiquement à la suite de la figure 5 l'étape optionnelle de laminage de la barre issue de la coulée continue.

La figure 7 illustre schématiquement à la suite de la figure 5 ou de la figure 6 l'étape de forgeage de la barre issue de la coulée continue ou du laminage.

La figure 8 illustre plus en détail l'étape de forgeage.

La figure 9 illustre l'effet conjoint du carbone et du chrome sur la composition de la matrice et sur la teneur en carbures.

Légende

[0025]

1. Broyeur semi-autogène
2. Blindage
3. Releveur
4. Matrice

5. Carburé
6. Four à induction

- a. de coulée
- b. de réchauffage

7. Four à arc
8. Poche de coulée
9. Coquille
10. Système d'extraction
11. Système de brassage magnétique
12. Barre

- a. Partie liquide

13. Equipement de découpe
14. Four poussant
15. Laminé
16. Presse de forgeage

- a. Partie fixe
- b. Partie mobile

17. Couteau
18. Lopin
19. Boulet de broyage

Description détaillée de l'invention

[0026] La présente invention se rapporte au procédé de fabrication des boulets de broyage et aux boulets de broyage plus spécifiquement destinés à une application dans un broyeur semi-autogène. Typiquement, il s'agit de boulets ayant un diamètre compris entre 90 mm et 150 mm.

[0027] Le boulet de broyage est réalisé dans une fonte à haut chrome ayant la composition suivante en poids (exclue de l'invention):

- du carbone avec une teneur comprise entre 1 et 2%,
- du chrome avec une teneur comprise entre 7 à 16%,
- du manganèse avec une teneur comprise entre 0.5 et 3%,
- du silicium avec une teneur comprise entre 0.2 à 1.5%,
- du molybdène avec une teneur inférieure à 1.5%,
- du nickel avec une teneur inférieure à 1.5%,
- des impuretés/contaminations éventuelles telles que le vanadium, le niobium et le titane avec une teneur totale inférieure à 0.5%,
- la balance pour obtenir 100% étant du fer.

[0028] Tel que revendiqué, il a la composition suivante en poids :

- du carbone avec une teneur comprise entre 1.1 et 1.4%,
- du chrome avec une teneur comprise entre 10 et 14%,
- du manganèse avec une teneur comprise entre 0.8 et 1.5%,
- du silicium avec une teneur comprise entre 0.6 et 1%,
- du molybdène avec une teneur inférieure à 1%,
- du nickel avec une teneur inférieure à 1%,
- des impuretés éventuelles telles que le vanadium, le niobium et le titane avec une teneur totale inférieure à 0.5%,
- la balance pour obtenir 100% étant du fer.

[0029] Plus préférentiellement, il a la composition suivante en poids :

- carbone : 1.2%,
- chrome : 12%,
- manganèse : 1.1%,
- silicium : 0.8%,
- 5 - molybdène : < 1.5%,
- nickel : < 1.5%,
- impuretés éventuelles avec une teneur totale inférieure à 0.5%,
- la balance pour obtenir 100% étant du fer.

10 **[0030]** Selon l'invention, la teneur en chrome et la teneur en carbone sont conjointement et respectivement maintenues dans la gamme 10-14% et 1.1-1.4%. En effet, comme schématisé à la figure 9, la teneur en carbone et la teneur en chrome sont étroitement liées. Les lignes pointillées, dites conodes, sont des lignes représentant des alliages ayant la même composition de la matrice, c'est-à-dire, entre autres, la même teneur en chrome dans la matrice. Passer d'une conode à une autre en suivant la flèche en trait continu se traduit par une augmentation de la teneur en chrome dans la matrice. Par contre, en se déplaçant le long d'une conode, la composition de la matrice reste inchangée mais la teneur en carbures évolue et augmente à mesure que l'on se déplace en direction de la flèche en traits pointillés. En effet, presque perpendiculairement aux conodes, il y a des lignes d'équi-teueur en carbures également représentées à la figure 9. En suivant une ligne d'équi-teueur en carbures, la teneur en carbures de chrome est inchangée mais au fur et à mesure que l'on se déplace parallèlement à la flèche en trait continu, la matrice s'enrichit en chrome. Les lignes d'équi-teueur en carbures et les conodes ne sont pas parallèles aux axes C et Cr. Ça signifie que modifier uniquement la teneur en C ou uniquement la teneur en Cr va modifier la teneur en carbures et également la teneur en chrome dans la matrice. On voit ainsi sur la figure 9 qu'à teneur égale en carbone dans la composition globale du matériau pour l'exemple 'Ex', une augmentation de la teneur en chrome dans la composition globale s'accompagne d'une augmentation de la teneur en chrome dans la matrice et d'une augmentation de la teneur en carbures dans la matrice. Il y a donc lieu de trouver un compromis entre les teneurs en carbone et en chrome pour obtenir la quantité suffisante mais pas trop importante de carbures et de chrome dans la matrice. Ce compromis est trouvé avec les gammes susmentionnées de 10-14% et 1.1-1.4% en poids pour respectivement le chrome et le carbone. De préférence, les teneurs en carbone et en chrome sont corrélées suivant les deux inéquations: $2.55 \leq \text{Cr} - 5.42 \cdot \text{C} \leq 7.67$ et $41.76 \leq \text{Cr} + 28.66 \cdot \text{C} \leq 53.69$.

30 **[0031]** En termes de microstructures, le boulet selon l'invention présente une microstructure majoritairement martensitique, c.à.d. avec un pourcentage de martensite supérieur à 50%, avec une fine et homogène répartition de carbures de chrome, dits carbures primaires, de type M_7C_3 au sein de la matrice. Préférentiellement, les carbures primaires ont un diamètre équivalent de taille inférieure à 100 μm , plus préférentiellement inférieure à 50 μm et encore plus préférentiellement inférieure à 20 μm . Les carbures ne sont pas parfaitement circulaires. Pour calculer le diamètre équivalent, l'aire A des carbures est mesurée par analyse d'images et un diamètre équivalent D_{eq} pour un carbure circulaire de même aire est déterminé sur base de la formule $D_{\text{eq}} = \sqrt{2 \cdot (A/\pi)}$. La moyenne des diamètres équivalents est réalisée sur base de mesures prises sur au minimum trois images. Typiquement, pour la gamme de tailles de carbures selon l'invention, les mesures sont, par exemple, prises sur des images ayant une taille de 660 μm x 495 μm . La taille des carbures est sensiblement homogène entre la surface et le coeur du boulet avec le procédé de fabrication décrit ci-après.

40 **[0032]** Le procédé de fabrication du boulet de broyage selon l'invention comporte les étapes suivantes :

- Une étape de coulée continue d'une barre, qu'on qualifiera aussi de billette, de la composition précitée permettant d'obtenir cette fine répartition des carbures primaires.
- Une étape de mise en forme de la barre par déformation en une ou plusieurs séquences, pour obtenir une ébauche de la forme du boulet de broyage.
- 45 - Une étape de traitement thermique de l'ébauche, en un ou plusieurs cycles, pour obtenir le boulet de broyage avec la microstructure majoritairement martensitique.

50 **[0033]** L'étape de coulée continue est illustrée à l'aide de la figure 5, plus spécifiquement pour une coulée continue horizontale. Cette technique favorise la solidification à grains fins par un refroidissement rapide dans une coquille 9 refroidie par une circulation d'eau.

[0034] L'installation comprend un réservoir de métal liquide, dit poche de coulée 8, servant de tampon entre l'équipement de fusion qui est un four à induction 6a ou un four à arc 7, et la coulée continue horizontale. La solidification (la partie liquide est référencée 12a) est initiée dans la coquille 9 en alliage de cuivre alliant une bonne conductibilité thermique et une bonne résistance à l'usure par frottement, suivie éventuellement d'une partie en graphite englobée dans une enveloppe de cuivre refroidie à l'eau et éventuellement suivie par un refroidissement secondaire par jets d'eau. La morphologie interne de cette coquille en cuivre ou composite tient compte de la contraction spécifique liée à la composition de l'alliage qui va passer de l'état liquide à l'état solide.

[0035] La barre 12 ou billette, généralement de forme ronde, commence à se solidifier dans cette partie de l'équipement

et continue ensuite à se solidifier vers le centre dans l'air ambiant avec un mouvement exercé par un système d'extraction 10. Parfois, certains mouvements courts à contre sens de l'extraction sont possibles pour améliorer la qualité de la surface de la billette. La barre 12 est ensuite soumise à un système de brassage magnétique 11 avant l'équipement de découpe 13 qui sectionne la barre 12 à la longueur choisie. On précisera que plusieurs systèmes de brassage magné-

5 [0036] En outre, différents moyens peuvent être mis en oeuvre en fonction de l'alliage afin d'assurer une absence de porosité liée à la solidification (retassure ou soufflure de gaz).

[0037] Un premier paramètre, bien connu de l'homme de l'art, est la température de coulée qui doit être la plus proche possible de la température de solidification mais compatible avec une production industrielle. Une surchauffe de 5 à 10 40°C au-dessus de la température de solidification sera la règle, en préférant cependant une surchauffe de 10 à 15°C. Cette technique permet d'assurer une bonne santé interne de la billette en réduisant le retrait dans le métal liquide. Les jets d'eau seront pilotés pour accélérer la solidification tout en évitant la formation de fissures en surface.

[0038] En outre, la vitesse d'extraction et le pas d'extraction hors de la coquille devront être adaptés à l'alliage coulé. La programmation de la vitesse d'extraction peut être complexe avec des arrêts et des à-coups, voire des accélérations et des freinages. A titre d'exemple, le pas d'extraction pour une billette ronde de 90 mm sera compris entre 4 et 12 mm 15 et préférablement vers 7 à 8 mm. La vitesse d'extraction sera comprise entre 50 et 250 pas par minute et préférablement vers 150 pas par minute.

[0039] En outre, des brasseurs magnétiques peuvent être placés à différents endroits pour assurer la santé interne de la barre. En effet, la solidification est du type dendritique et se développe à partir de la surface initialement en contact 20 avec la coquille de cuivre. Ensuite, les dendrites continuent à croître vers le centre, celles correspondant au bas de la billette croîtront plus rapidement compte tenu de la gravité ; des gradients de températures peuvent aussi se créer dans le volume non encore solidifié de la billette en solidification, ce qui augmente parfois le risque de défaut central. Un premier brasseur électromagnétique peut être positionné autour de la coquille permettant une température de coulée relativement basse mais homogène. Un deuxième brasseur peut être positionné en fin de coulée quand l'épaisseur solidifiée sera de 20 mm environ. Il permettra, outre une homogénéisation de température du métal liquide, l'élimination 25 de dendrites trop longues qui pourraient empêcher d'obtenir la structure interne désirée. A titre d'exemple, pour une billette de 90 mm de diamètre, on pourra placer le brasseur électromagnétique à une distance correspondant à la fin de solidification de ladite billette soit à 7 m environ de la coquille.

[0040] A l'issue de l'étape de coulée continue selon l'invention, la structure comporte une fine répartition de carbures de chrome, dits carbures primaires, de type M_7C_3 , qui apparaissent lors de la solidification eutectique. Deux microscopies optiques et leurs représentations schématisées sont données respectivement aux figures 3A et 3B (après forgeage). Contrairement aux structures de solidification selon l'art antérieur pour une fonte à haut chrome coulée à dimension dans un moule (figures 2A et 2B), les carbures 5 ne se présentent pas sous forme de réseau mais plutôt avec une répartition discrète au sein de la matrice. Ces carbures primaires, répartis de manière ponctuelle ou en d'autres mots 35 discrète par opposition à une répartition en réseau, confèrent une résistance à l'abrasion améliorée sans détériorer les propriétés de résistance à l'impact. On notera que les carbures peuvent présenter une certaine orientation qui est donnée par les séquences de déformation ultérieures.

[0041] Par ailleurs, la taille du grain de solidification est réduite grâce à la solidification rapide et dirigée de l'étape de coulée continue selon l'invention ainsi que par l'utilisation du ou des brasseurs magnétiques. Cette finesse de grains 40 contribue également, mais dans une moindre mesure, à l'amélioration de la résistance à l'impact.

[0042] Pour l'évaluation de la taille des grains, on utilise la méthode de l'interpolation. Pour une longueur connue, on compte le nombre de grains traversés dans le sens X comme décrit sur la figure 4A. Une longueur de référence est choisie arbitrairement, soit 200 μm par exemple. Les chiffres sur le côté droit donnent le nombre d'intersections. Cette méthode est répétée dans l'autre direction Y. Dans l'exemple illustré, une valeur moyenne de 35 μm est obtenue en X 45 et de 100 μm en Y, soit une moyenne générale de 67 μm .

[0043] Selon l'invention, pour une barre ayant un diamètre ou une épaisseur supérieure à 85 mm, la taille du grain de solidification est inférieure à 90 μm , de préférence inférieure à 80 μm et de manière particulièrement préférée comprise entre 30 et 70 μm surtout dans les 15 premiers millimètres sous la surface, de préférence les 20 mm, voire 25 mm sous la surface. En comparaison, la taille de grain obtenue par fonderie en moule de sable est de 100 à 400 μm et de 100 à 50 200 μm en moule métallique.

[0044] Après la coulée continue, vient l'étape de mise en forme qui peut être réalisée par laminage et/ou forgeage. Elle est illustrée à l'aide des figures 6 à 8. Elle peut être réalisée par laminage dans un train de cylindres cannelés formant progressivement le boulet. Plus souvent, elle est réalisée par forgeage dans une presse 16 d'un lopin 18 découpé dans la barre 12 tel qu'illustré aux figures 7 et 8. Il est également envisageable de réaliser un premier laminage pour 55 réduire le diamètre de la barre tel qu'illustré à la figure 6 et ensuite de mettre en forme de boulet dans la presse de forgeage les lopins issus de la barre. Il est également envisageable de réaliser à la suite du forgeage dans la presse une séquence de laminage pour parfaire la sphéricité du boulet issu de la presse.

[0045] Durant la séquence optionnelle de laminage à la figure 6, la barre 12 est réchauffée dans un four poussant 14

ou au travers d'une série de fours à induction 6b dans le domaine austénitique avant d'être laminée dans les cages de laminage 15, pour réduire l'épaisseur de la barre et refermer les éventuelles porosités. Ensuite, la barre laminée 12 est à nouveau réchauffée dans ces mêmes types de fours 14, 6b dans le domaine austénitique avant d'être introduite dans la presse de forgeage 16 (figure 7). Typiquement le réchauffage est réalisé à une température comprise entre 950 et 1250°C. La barre 12 est ensuite coupée par le couteau 17 en un lopin 18 qui est introduit dans la presse 16 comprenant dans l'exemple illustré une partie fixe 16a et une partie mobile 16b. Le lopin 18 est déformé en une ébauche ayant la forme du boulet 19 par la partie mobile 16b déplacée vers la partie fixe 16a. Optionnellement, comme mentionné précédemment, la sphéricité de l'ébauche peut ensuite être améliorée en la faisant passer entre deux cylindres ayant une forme proche d'une vis d'Archimède.

[0046] L'ébauche sous forme de boulet est ensuite soumise à un traitement thermique en un ou plusieurs cycles pour obtenir le produit final. Il y a un premier cycle d'austénitisation et de trempe destiné à former la microstructure majoritairement martensitique. L'austénitisation est réalisée dans une gamme de température comprise entre 880 et 1075°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 3 heures. Eventuellement, ce cycle peut être réalisé en plusieurs paliers avec un premier palier de maintien à une température comprise entre 620 et 730°C pendant un temps compris entre 15 minutes et deux heures suivi du second maintien entre 880 et 1075°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 3 heures. Ensuite, l'ébauche est soumise à une trempe jusqu'à une température inférieure à 220°C pour former la martensite. La trempe peut être réalisée dans de l'huile, de l'eau, de l'air soufflé, dans un polymère, etc. Ce cycle d'austénitisation et de trempe peut être suivi d'un revenu de détente à une température comprise entre 150 et 400°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 6 heures. Ce revenu de détente a pour objet de réduire légèrement les tensions internes générées par la transformation de l'austénite en martensite.

[0047] On précisera que le procédé décrit ci-dessus peut être réalisé en continu de manière à éviter ou du moins limiter les phases de réchauffage entre la coulée et la mise en forme par exemple ou encore entre la mise en forme et le traitement thermique.

[0048] A l'issue du procédé de fabrication, on obtient une microstructure avec une matrice comprenant de la martensite dans un pourcentage supérieur à 50%, de préférence compris entre 60 et 80%, de l'austénite résiduelle avec un pourcentage compris entre 7 et 25% et de préférence entre 10 et 20%, et une fraction de perlite et de bainite comprise au total entre 2 et 10%. Hormis les structures précitées, la microstructure comporte les carbures primaires répartis dans la matrice et éventuellement quelques carbures secondaires de type $M_{23}C_6$, formés lors des cycles de traitement thermique. La microstructure comporte ainsi pour un pourcentage total de 100%, les structures précitées avec une balance constituée par les carbures de chrome avec un pourcentage pouvant atteindre 22%. La fraction d'austénite résiduelle est mesurée par diffraction RX selon la norme ASTM E975-13 et les fractions des autres phases sont mesurées par analyse d'images. Les propriétés finales sont une dureté de 54 à 65 Rc et plus généralement proche de 60 Rc, la dureté Rockwell C étant mesurée selon la norme ISO6508-1:2016.

[0049] Les boulets de broyage selon l'invention ont ainsi une excellente résistance à l'usure conférée de manière connue par la dureté élevée de l'alliage obtenue grâce à la présence de martensite et des carbures de chrome. Par contre, de manière surprenante, cette excellente résistance à l'usure est conjuguée à de très bonnes propriétés de résistance à l'impact grâce à la fine distribution de carbures primaires ainsi qu'à la taille réduite des grains de solidification.

[0050] Les propriétés de résistance à l'impact ont été testées et comparées avec celles de boulets de broyage en fonte à haute chrome mis en forme par coulée selon l'art antérieur. Le test est basé sur un article technique du US Bureau of Mines (R. Blickensderfer and J.H. Tylczak, Minerals & Metallurgical processing, May 1989, pp 60-66). Le test consiste à laisser tomber pour chacun des deux types de boulets, 46 boulets d'un diamètre de 125 mm depuis une hauteur de 10 m. Le test est réalisé par cycle avec chacun des boulets lâché successivement et puis réintégré dans la boucle pour être lâché à nouveau. Les boulets sont régulièrement pesés. Si la perte de poids est supérieure à 50%, le test est stoppé. Pour un acier au carbone mis en forme par forgeage, la spécification de base est de minimum 60000 impacts. Pour les boulets de broyage en fonte à haute chrome mis en forme par coulée, le test a été arrêté après 47000 impacts, ce qui est un résultat médiocre. Pour les boulets de broyage de même composition mis en forme par forgeage selon l'invention, le cap des 200000 impacts a été dépassé sans que le critère de perte de poids de 50% n'ait été atteint.

[0051] Les boulets de broyage selon l'invention présentent ainsi une excellente résistance à l'usure avec des propriétés de résistance à l'impact au moins égales à celles des aciers au carbone forgés conventionnels.

Revendications

1. Boulet de broyage (19) comprenant en poids:

- du carbone avec une teneur comprise entre 1.1 et 1.4%,
- du chrome avec une teneur comprise entre 10 et 14%,
- du manganèse avec une teneur comprise entre 0.8 et 1.5%,

- du silicium avec une teneur comprise entre 0.6 et 1%,
- du molybdène avec une teneur inférieure à 1%,
- du nickel avec une teneur inférieure à 1%,
- des impuretés éventuelles avec une teneur totale inférieure à 0.5%,
- la balance pour obtenir 100% étant du fer,

ledit boulet de broyage (19) comprenant une répartition discrète de carbures de chrome (5) et ayant une microstructure comprenant de la martensite dans un pourcentage supérieur à 50%, de l'austénite résiduelle avec un pourcentage compris entre 7 et 25%, une fraction totale de perlite et de bainite comprise entre 2 et 10% et des carbures de chrome avec un pourcentage inférieur ou égal à 22%.

2. Boulet de broyage (19) selon la revendication 1, comprenant en poids :

- du carbone avec une teneur de 1.2%,
- du chrome avec une teneur de 12%,
- du manganèse avec une teneur de 1.1%,
- du silicium avec une teneur de 0.8%,
- du molybdène avec une teneur inférieure à 1.5%,
- du nickel avec une teneur inférieure à 1.5%,
- des impuretés éventuelles avec une teneur totale inférieure à 0.5%,
- la balance pour obtenir 100% étant du fer.

3. Boulet de broyage (19) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la teneur en carbone et la teneur en chrome suivent les relations qui sont $2.55 \leq \text{Cr} - 5.42 \cdot \text{C} \leq 7.67$ et $41.76 \leq \text{Cr} + 28.66 \cdot \text{C} \leq 53.69$.

4. Boulet de broyage (19) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les carbures de chrome (5) ont un diamètre équivalent de taille inférieure à 100 μm , de préférence inférieure à 50 μm , plus préférentiellement inférieure à 20 μm avec le diamètre équivalent D_{eq} déterminé sur base de la formule $D_{\text{eq}} = 2 \cdot (A/\pi)^{1/2}$ avec A qui est l'aire des carbures mesurée par analyse d'images.

5. Boulet de broyage (19) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il a** une microstructure comprenant de la martensite dans un pourcentage compris entre 60 et 80%, de l'austénite résiduelle avec un pourcentage compris entre 10 et 20%, et une fraction totale de perlite et de bainite comprise entre 2 et 10%.

6. Boulet de broyage (19) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il a** une dureté Rockwell C comprise entre 54 à 64, la dureté Rockwell C étant mesurée selon la norme ISO6508-1:2016.

7. Boulet de broyage (19) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il a** un diamètre compris entre 90 mm et 150 mm.

8. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon l'une des revendications 1 à 7 comportant les étapes suivantes :

- Elaboration par coulée continue d'une barre (12) ayant une composition chimique selon l'une des revendications 1 à 2, l'élaboration par coulée continue permettant d'obtenir la répartition discrète de carbures de chrome (5),
- Mise en forme par déformation en une ou plusieurs séquences de la barre (12) pour obtenir une ébauche de la forme du boulet de broyage (19),
- Traitement thermique en un ou plusieurs cycles de l'ébauche pour obtenir le boulet de broyage (19) avec une microstructure majoritairement martensitique, l'étape de traitement thermique comportant un cycle d'austénitisation à une température comprise entre 880 et 1075°C pendant un temps compris entre 30 minutes et 3 heures suivi d'une trempe jusqu'à une température inférieure à 220°C pour transformer l'austénite au moins partiellement en martensite.

9. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que**, pour une barre (12) ayant un diamètre ou une épaisseur supérieure à 85 mm, la taille du grain de solidification à l'issue de l'étape d'élaboration de la barre (12) par coulée continue est inférieure à 80 μm dans les 15 premiers millimètres sous la surface de la barre (12), la taille des grains étant évaluée avec une méthode d'interpolation : pour une longueur de référence choisie arbitrairement, le nombre de grains traversés dans une direction X et dans une

direction Y est compté, une valeur moyenne de la taille de grain est obtenue pour les directions X et Y et la moyenne desdites valeurs moyennes dans les directions X et Y est égale à la taille de grain.

10. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la taille du grain de solidification est comprise entre 20 et 75 μm dans les 15 premiers millimètres sous la surface de la barre (12).
11. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la taille du grain de solidification est comprise entre 30 et 70 μm dans les 15 premiers millimètres sous la surface de la barre (12).
12. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** la coulée continue est réalisée à une température de 5 à 40°C, de préférence 10 à 15°C, au-dessus de la température de solidification.
13. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon l'une des revendications 8 à 12, **caractérisé en ce que** la solidification de la barre (12) est initiée dans une coquille (9) au moins partiellement métallique et refroidie.
14. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon l'une des revendications 8 à 13, **caractérisé en ce que** la solidification de la barre (12) est initiée en présence d'un ou plusieurs brasseurs magnétiques (11).
15. Procédé de fabrication du boulet de broyage (19) selon l'une des revendications 8 à 14, **caractérisé en ce que** l'étape de mise en forme est réalisée par laminage et/ou forgeage.
16. Procédé de broyage de roches dans un broyeur semi-autogène (1) comportant l'utilisation d'un boulet de broyage (19) selon l'une des revendications 1 à 7.

Patentansprüche

1. Mahlkugel (19), die Folgendes umfasst:

- einen Kohlenstoffgehalt zwischen 1,1 und 1,4 Gew.-%,
- einen Chromgehalt zwischen 10 und 14 Gew.-%,
- einen Mangangehalt zwischen 0,8 und 1,5 Gew.-%,
- einen Siliziumgehalt zwischen 0,6 und 1 Gew.-%,
- einen Molybdängehalt unter 1 Gew.-%,
- einen Nickelgehalt unter 1 Gew.-%,
- eventuelle Verunreinigungen in einem Gehalt, der insgesamt unter 0,5 Gew.-% liegt,
- wobei der Rest, um 100 Gew.-% zu erhalten, Eisen ist.

wobei die Mahlkugel (19) eine diskrete Verteilung von Chromkarbiden (5) umfasst und eine Mikrostruktur hat, die über 50 % Martensit, zwischen 7 und 25 % Restaustenit, eine Gesamtfraktion von Perlit und Bainit zwischen 2 und 10 % sowie 22 % oder weniger Chromkarbide umfasst.

2. Mahlkugel (19) nach Anspruch 1, die Folgendes umfasst:

- einen Kohlenstoffgehalt von 1,2 Gew.-%,
- einen Chromgehalt von 12 Gew.-%,
- einen Mangangehalt von 1,1 Gew.-%,
- einen Siliziumgehalt von 0,8 Gew.-%,
- einen Molybdängehalt unter 1,5 Gew.-%,
- einen Nickelgehalt unter 1,5 Gew.-%,
- eventuelle Verunreinigungen in einem Gehalt, der insgesamt unter 0,5 Gew.-% liegt,
- wobei der Rest, um 100 Gew.-% zu erhalten, Eisen ist.

3. Mahlkugel (19) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kohlenstoffgehalt und der Chromgehalt den Verhältnissen $2,55 \leq \text{Cr}-5,42^\circ\text{C} \leq 7,67$ und $41,76 \leq \text{Cr}+28,66^\circ\text{C} \leq 53,69$ entsprechen.

4. Mahlkugel (19) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Chromkarbide (5) einen äquivalenten Durchmesser unter 100 μm , vorzugsweise unter 50 μm , am meisten bevorzugt unter 20 μm haben, wobei der äquivalente Durchmesser D_{eq} gemäß der Formel $D_{\text{eq}} = 2 \cdot (A/\pi)^{1/2}$ bestimmt wird, wobei A der Flächeninhalt der Karbide ist, welcher durch Bildanalyse gemessen wird.
5. Mahlkugel (19) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Mikrostruktur hat, die zwischen 60 und 80 % Martensit, zwischen 10 und 20 % Restaustenit und eine Gesamtfraktion von Perlit und Bainit zwischen 2 und 10 % umfasst.
6. Mahlkugel (19) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Rockwell-C-Härte zwischen 54 bis 64 hat, wobei die Rockwell-C-Härte gemäß der Norm ISO 6508-1:2016 gemessen wird.
7. Mahlkugel (19) nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Durchmesser zwischen 90 mm und 150 mm hat.
8. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches die folgenden Schritte umfasst:
 - Erzeugung, durch kontinuierliches Gießen, eines Barrens (12) mit einer chemischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die Erzeugung durch kontinuierliches Gießen es ermöglicht, die diskrete Verteilung von Chromkarbiden (5) zu erhalten,
 - Formgebung, durch Verformung in einer oder mehrerer Sequenzen, des Barrens (12), um einen Rohling in der Form der Mahlkugel (19) zu erhalten,
 - thermische Behandlung, in einem oder mehreren Zyklen, des Rohlings, um die Mahlkugel (19) mit einer überwiegend martensitischen Mikrostruktur zu erhalten, wobei der Schritt der thermischen Behandlung einen Austenitisierungszyklus bei einer Temperatur zwischen 880 und 1075 °C während einer Zeit zwischen 30 Minuten und 3 Stunden umfasst, gefolgt von einem Tempern bis auf eine Temperatur unter 220 °C, um den Austenit mindestens zum Teil in Martensit umzuwandeln.
9. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** für einen Barren (12) mit einem Durchmesser oder einer Dicke über 85 mm, die Größe des Erstarrungskorns in den 15 ersten Millimetern unter der Oberfläche des Barrens (12) nach Abschluss des Erzeugungsschritts des Barrens (12) durch kontinuierliches Gießen kleiner als 80 μm ist, wobei die Größe der Körner mit einem Interpolationsverfahren ermittelt wird: für eine willkürlich gewählte Referenzlänge wird die Anzahl der durchquerten Körner in einer Richtung X und in einer Richtung Y gezählt, für die Richtungen X und Y wird ein Mittelwert der Korngröße erhalten und das Mittel der Mittelwerte in den Richtungen X und Y ist gleich der Korngröße.
10. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Größe des Erstarrungskorns in den 15 ersten Millimetern unter der Oberfläche des Barrens (12) zwischen 20 und 75 μm liegt.
11. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach dem vorangehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Größe des Erstarrungskorns in den 15 ersten Millimetern unter der Oberfläche des Barrens (12) zwischen 30 und 70 μm liegt.
12. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kontinuierliche Gießen bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C, vorzugsweise 10 bis 15 °C, oberhalb der Erstarrungstemperatur durchgeführt wird.
13. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erstarrung des Barrens (12) in einer mindestens teilweise metallischen und gekühlten Kokille (9) initiiert wird.
14. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erstarrung des Barrens (12) in Gegenwart von einem oder mehreren Magnetrührern (11) initiiert wird.
15. Verfahren zur Herstellung der Mahlkugel (19) nach einem der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt der Formgebung durch Walzen und/oder Schmieden durchgeführt wird.

16. Verfahren zum Mahlen von Gestein in einer Semiautogenmühle (1), welches die Verwendung einer Mahlkugel (19) nach einem der Ansprüche 1 bis 7 aufweist.

5 Claims

1. A grinding ball (19) comprising, by weight:

- 10
- a carbon content comprised between 1.1 and 1.4%,
 - a chromium content comprised between 10 and 14%,
 - a manganese content comprised between 0.8 and 1.5%,
 - a silicon content comprised between 0.6 and 1%,
 - a molybdenum content of less than 1%,
 - a nickel content of less than 1%,
 - 15 - any impurities with a total content of less than 0.5%,
 - the balance to obtain 100% being iron,

20 said grinding ball (19) comprising a discrete distribution of chromium carbides (5) and having a microstructure comprising martensite with a percentage greater than 50%, residual austenite with a percentage comprised between 7 and 25%, a total fraction of perlite and bainite comprised between 2 and 10%, and chromium carbides with a percentage of less than or equal to 22%.

2. The grinding ball (19) according to claim 1, comprising, by weight:

- 25
- a carbon content of 1.2%,
 - a chromium content of 12%,
 - a manganese content of 1.1%,
 - a silicon content of 0.8%,
 - a molybdenum content of less than 1.5%,
 - 30 - a nickel content of less than 1.5%,
 - any impurities with a total content of less than 0.5%,
 - the balance to obtain 100% being iron.

- 35 3. The grinding ball (19) according to one of the preceding claims, **characterized in that** the carbon content and the chromium content correspond to the following relations: $2.55 \leq \text{Cr} - 5.42 \cdot \text{C} \leq 7.67$ and $41.76 \leq \text{Cr} + 28.66 \cdot \text{C} \leq 53.69$.

- 40 4. The grinding ball (19) according to one of the preceding claims, **characterized in that** the chromium carbides (5) have an equivalent diameter of less than 100 μm , more preferably less than 50 μm , still more preferably less than 20 μm , with the equivalent diameter D_{eq} determined based on the formula $D_{\text{eq}} = 2 \cdot (A/\pi)^{1/2}$ with A being the area of the carbides measured by image analysis.

- 45 5. The grinding ball (19) according to one of the preceding claim, **characterized in that** it has a microstructure comprising martensite with a percentage comprised between 60 and 80%, residual austenite with a percentage comprised between 10 and 20%, and a total fraction of perlite and bainite comprised between 2 and 10%.

6. The grinding ball (19) according to one of the preceding claims, **characterized in that** it has a Rockwell C hardness comprised between 54 and 64, the Rockwell C hardness being measured according to standard ISO6508-1:2016.

- 50 7. The grinding ball (19) according to one of the preceding claims, **characterized in that** it has a diameter comprised between 90 mm and 150 mm.

8. A method for manufacturing the grinding ball (19) according to one of claims 1 to 7, including the following steps:

- 55
- Producing, by continuous casting, a bar (12) having a chemical composition according to one of claims 1 to 2, the production by continuous casting making it possible to obtain the discrete distribution of chromium carbides (5),
 - Shaping the bar (12) by deforming it in one or several steps so as to obtain a blank having the shape of the grinding ball (19),

- Heat treatment in one or several cycles of the blank to obtain the grinding ball (19) with a primarily martensitic microstructure, the heat treatment step including an austenitizing cycle at a temperature comprised between 880 and 1075°C for a time period of between 30 minutes and 3 hours, followed by quenching up to a temperature of less than 220°C to transform the austenite at least partially into martensite.

- 5 9. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to the preceding claim, **characterized in that**, for a bar (12) having a diameter or a thickness greater than 85 mm, the solidification grain size at the end of the production step of the bar (12) by continuous casting is of less than 80 μm in the first 15 millimeters below the surface of the bar (12), the grain size being evaluated with an interpolation method : for a reference length chosen arbitrarily, the number of grains passed through in a X direction and a Y direction is counted, an average value of the grain size is obtained for the direction X and the direction Y and the average of said average values in the directions X and Y is equal to the grain size.
- 10 10. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to the preceding claim, **characterized in that** the solidification grain size is comprised between 20 and 75 μm in the first 15 millimeters below the surface of the bar (12).
11. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to the preceding claim, **characterized in that** the solidification grain size is comprised between 30 and 70 μm in the first 15 millimeters below the surface of the bar (12).
- 20 12. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to one of claims 8 to 11, **characterized in that** the continuous casting is done at a temperature of 5 to 40°C, preferably 10 to 15°C, above the solidification temperature.
13. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to one of claims 8 to 12, **characterized in that** the solidification of the bar (12) is initiated in a chill mold (9) that is at least partially metallic and cooled.
- 25 14. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to one of claims 8 to 13, **characterized in that** the solidification of the bar (12) is initiated in the presence of one or several magnetic stirrers (11).
15. The method for manufacturing the grinding ball (19) according to one of claims 8 to 14, **characterized in that** the shaping step is done by rolling and/or forging.
- 30 16. A method for grinding rocks in a semi-autogenous grinder (1), including the use a grinding ball (19) according to one of claims 1 to 7.

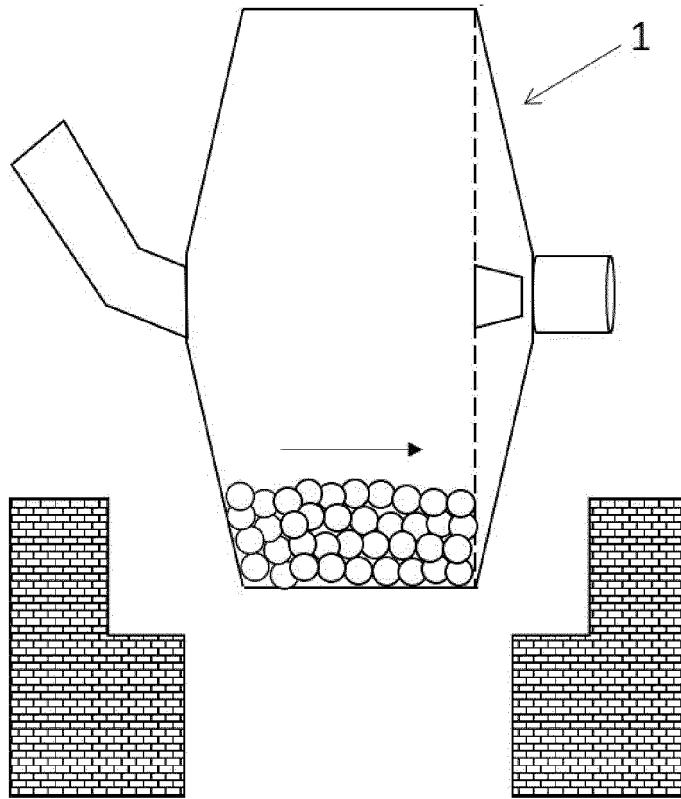


FIG. 1A (Art antérieur)

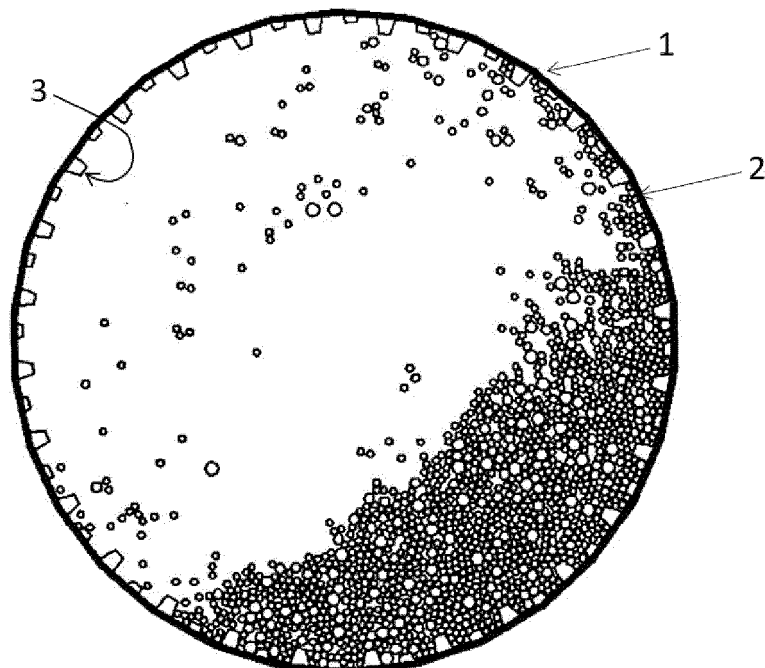


FIG. 1B (Art antérieur)

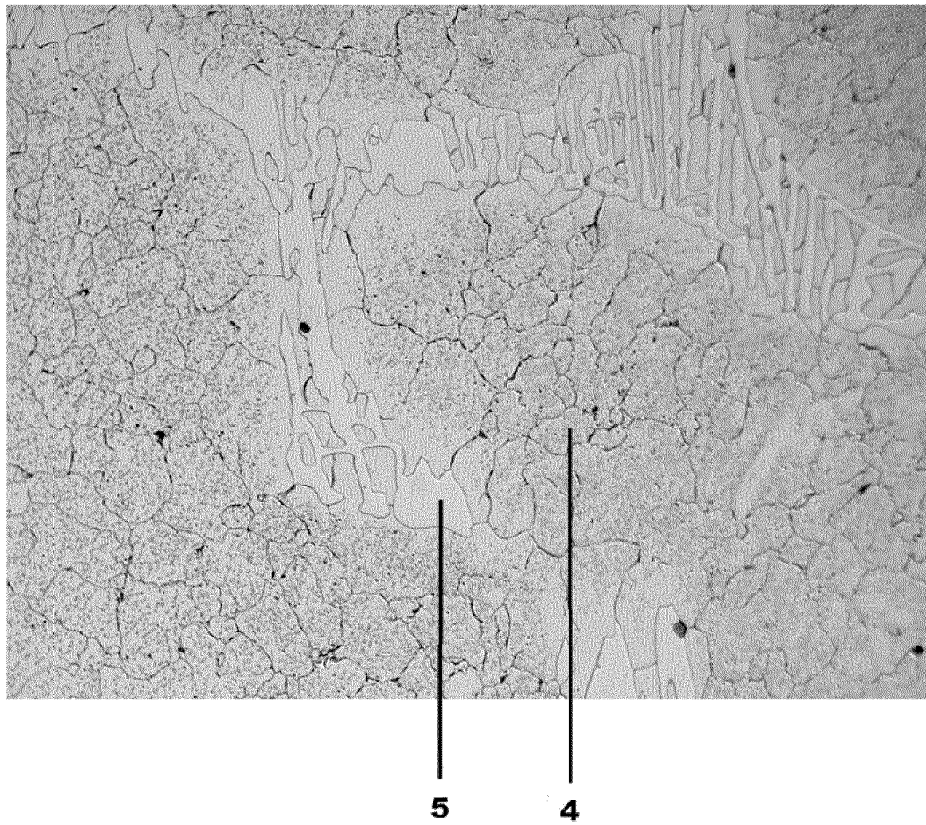


FIG.2A (Art antérieur)

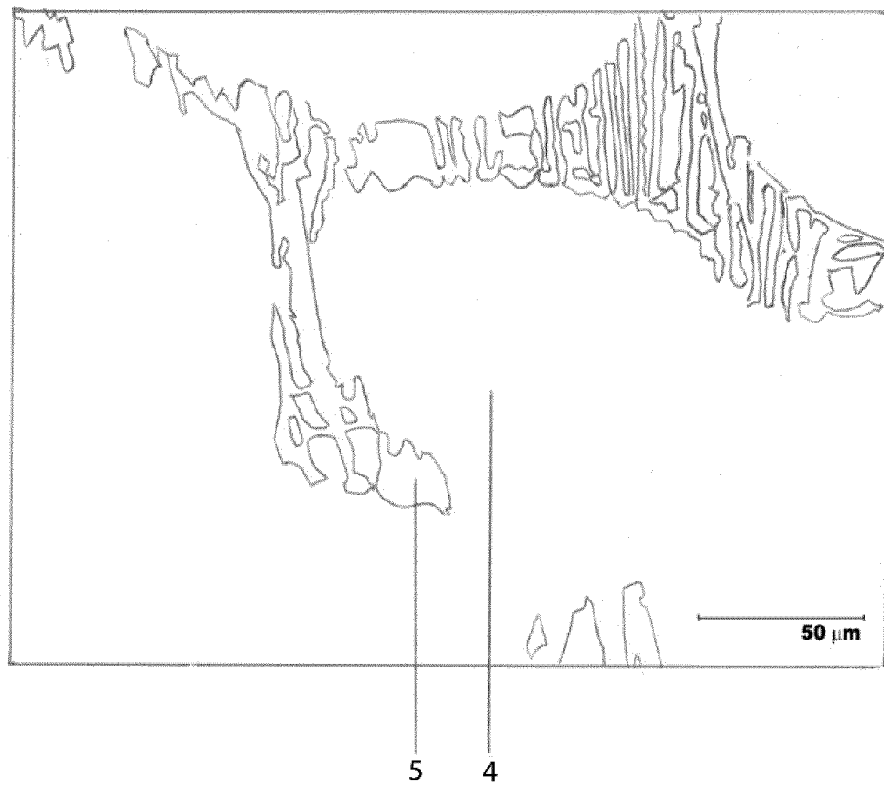


FIG.2B (Art antérieur)

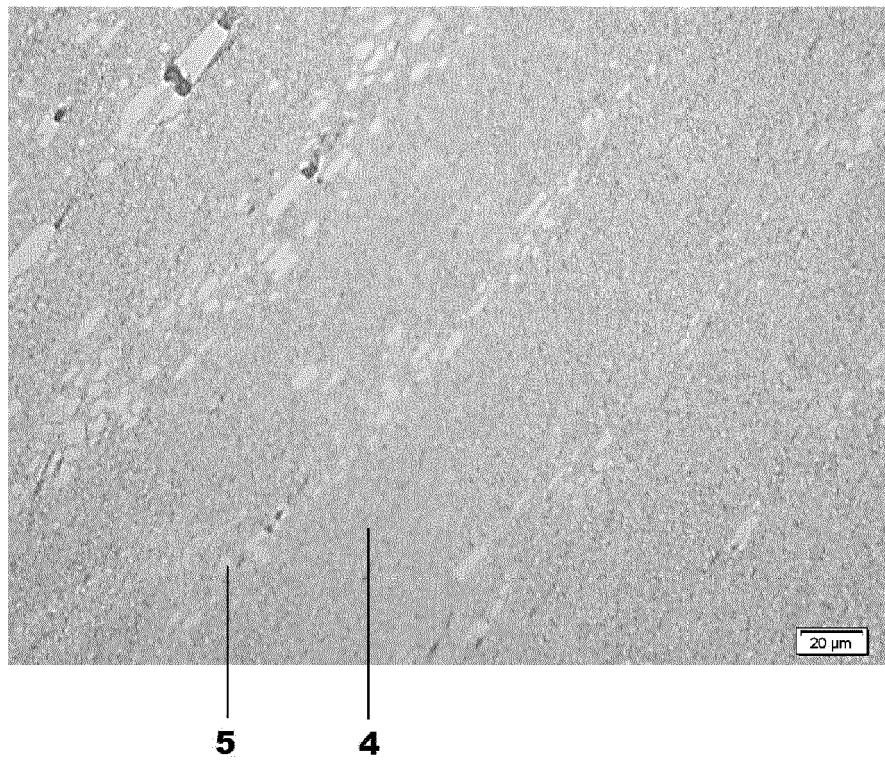
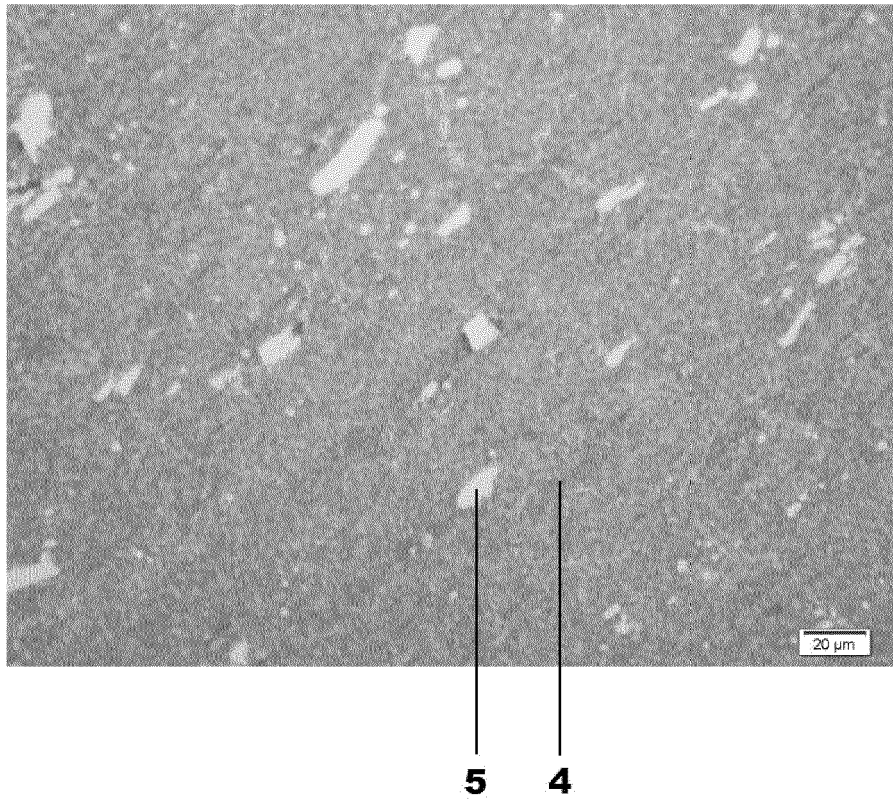


FIG. 3A

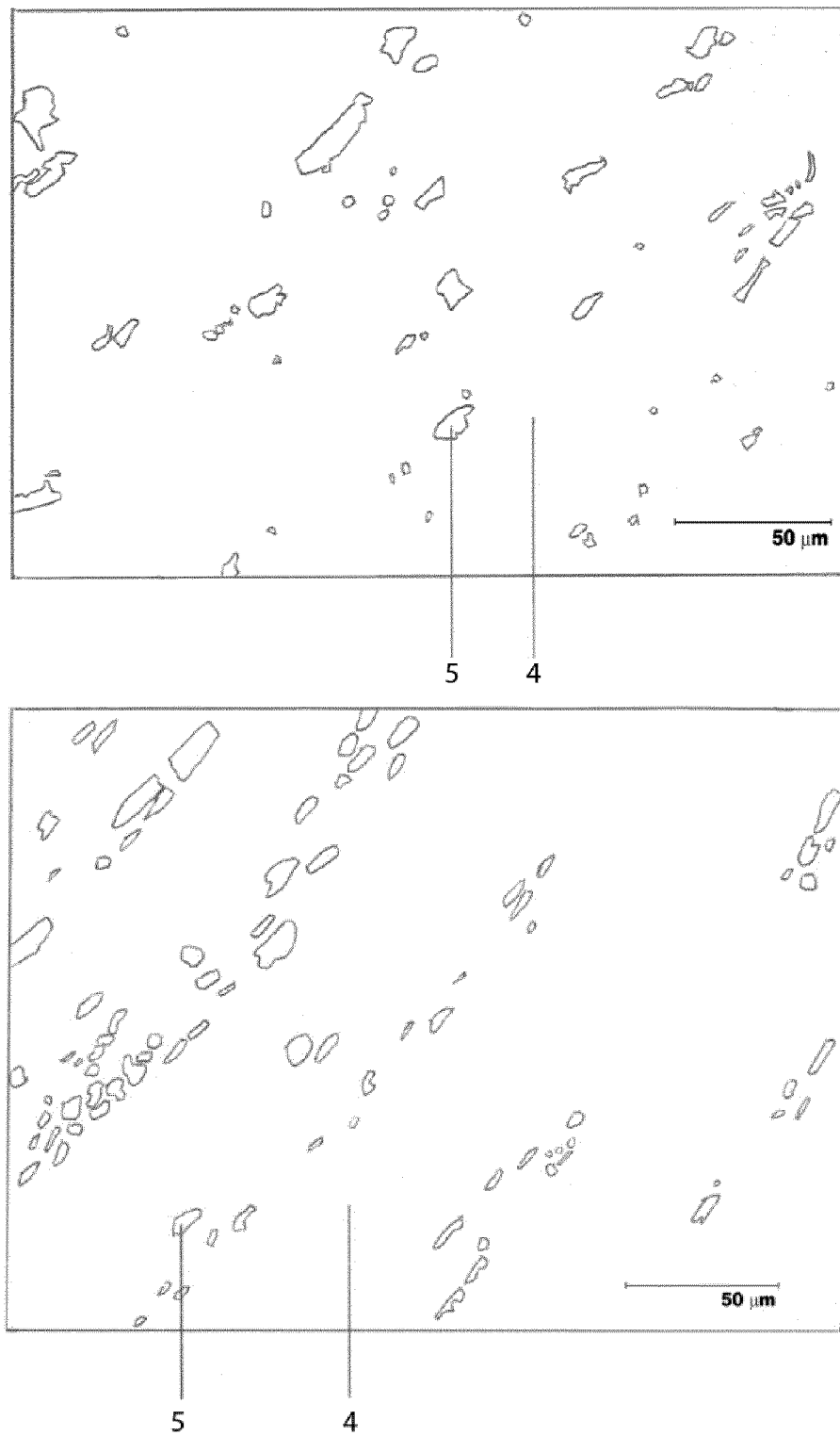


FIG.3B

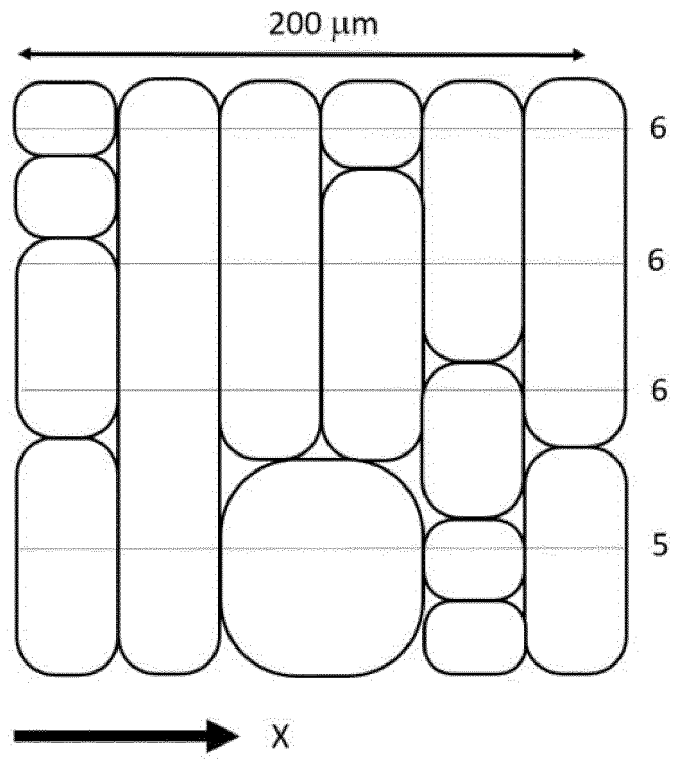


FIG. 4A

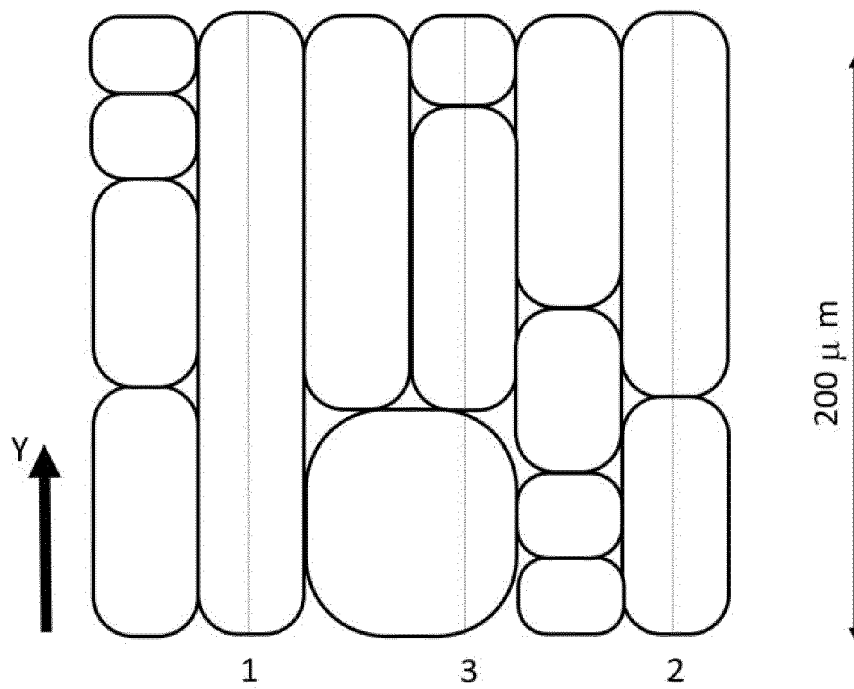


FIG. 4B

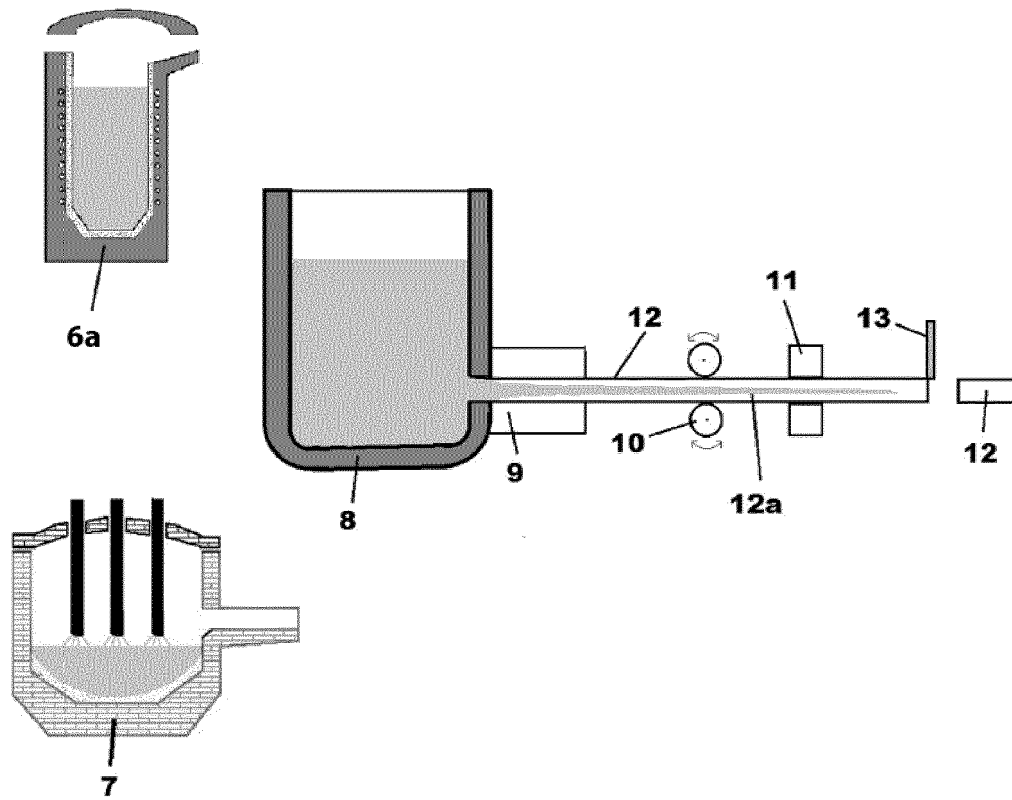


FIG. 5

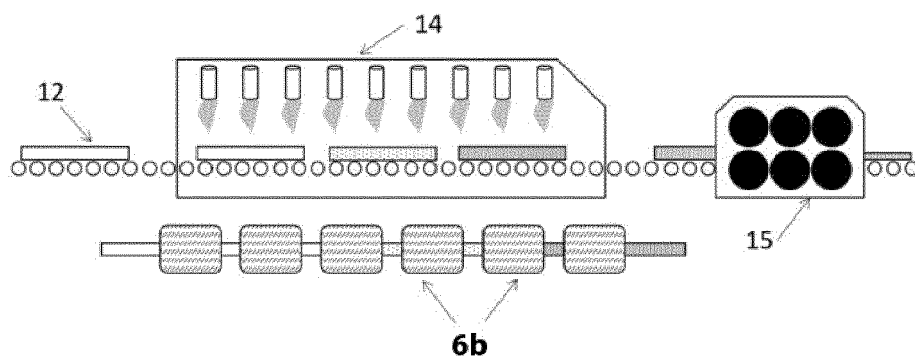


FIG. 6

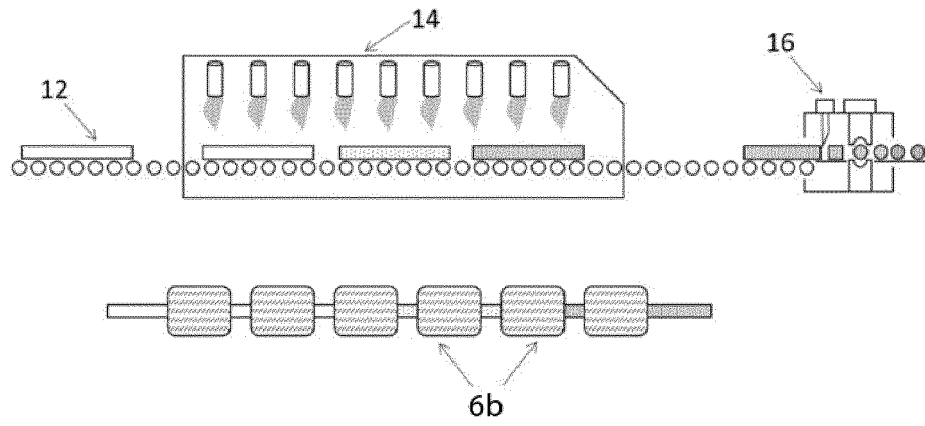


FIG. 7

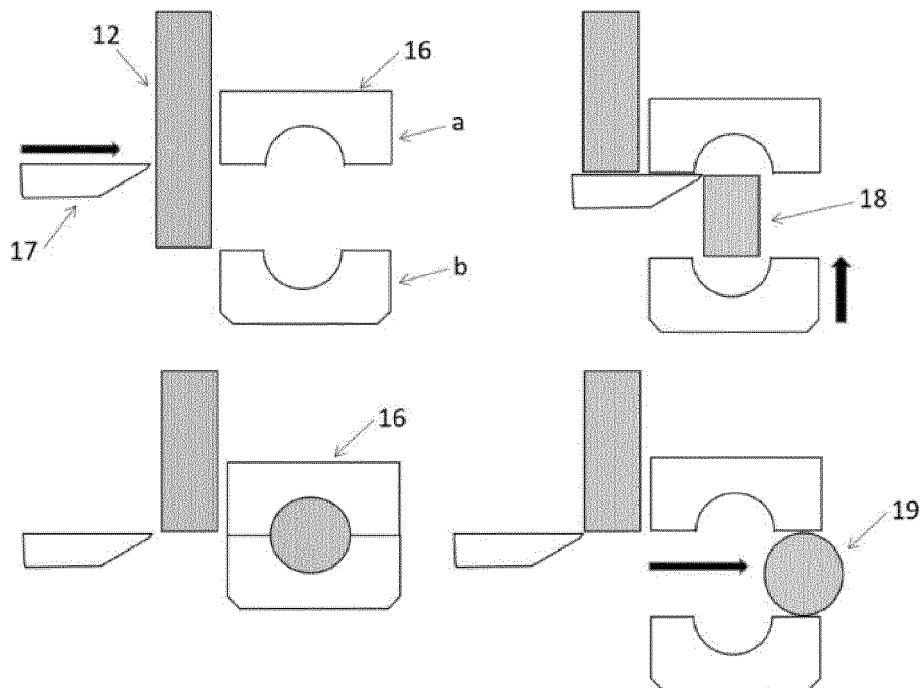


FIG. 8

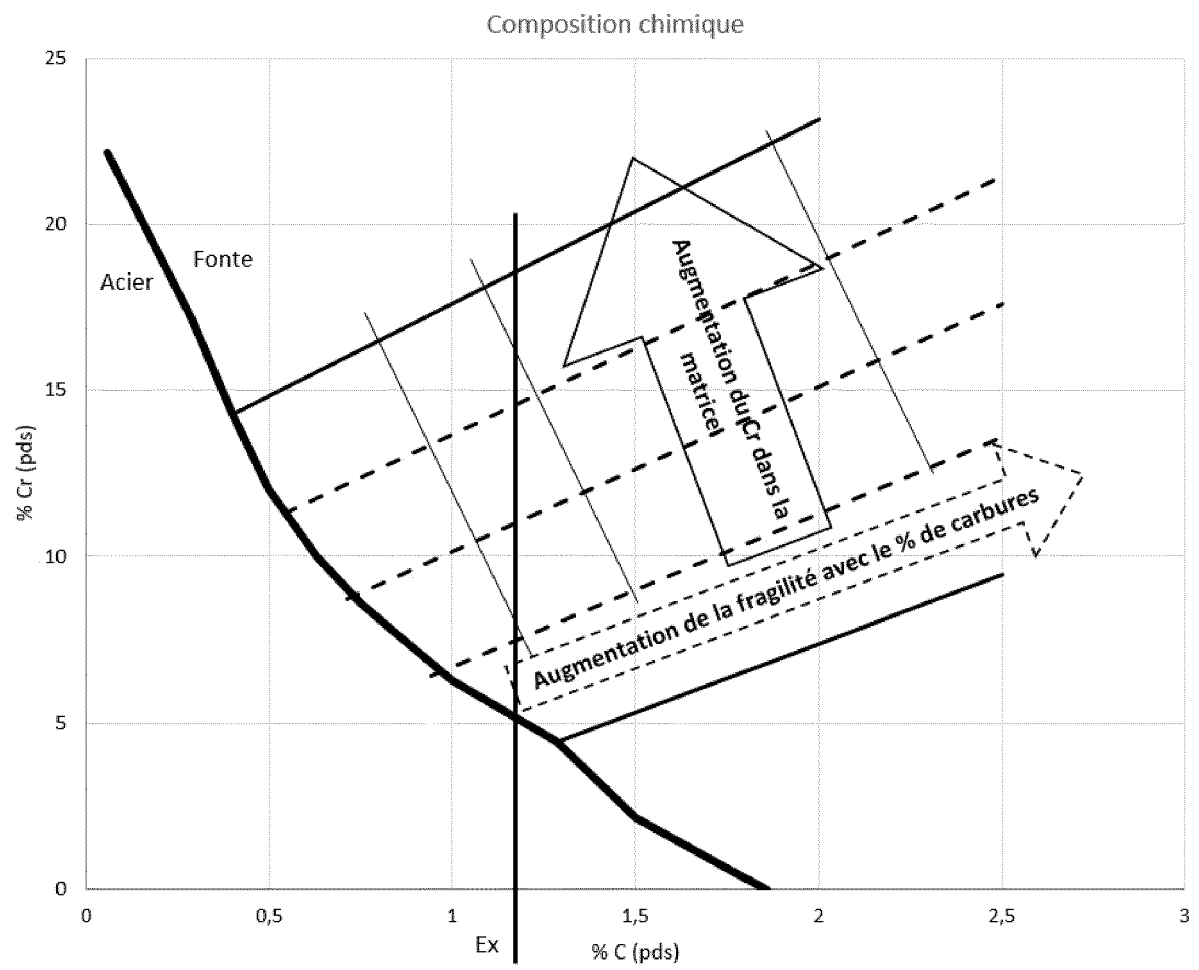


FIG.9

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4221612 A [0014] [0015]
- US 3961994 A [0014] [0016]
- CN 103710646 [0014] [0017]

Littérature non-brevet citée dans la description

- R. BLICKENS DERFER ; J.H. TYLCZAK. *Minerals & Metallurgical processing*, Mai 1989, 60-66 [0050]