

(19)



(11)

**EP 1 575 724 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**01.08.2018 Bulletin 2018/31**

(51) Int Cl.:  
**B22D 13/10** <sup>(2006.01)</sup> **B22C 3/00** <sup>(2006.01)</sup>  
**B22D 1/00** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Numéro de dépôt: **03715029.9**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2003/000181**

(22) Date de dépôt: **21.01.2003**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2003/061878 (31.07.2003 Gazette 2003/31)**

(54) **PRODUITS POUR LA PROTECTION DES MOULES DE COULEE CONTINUE DES TUYAUX DE FONTE**

PRODUKTE ZUM SCHUTZ VON STRANGGUSSFORMEN FÜR GUSSEISERNE ROHRE

PRODUCTS FOR THE PROTECTION OF CONTINUOUS CAST MOULDS FOR CAST-IRON PIPES

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**RO**

(74) Mandataire: **Verriest, Philippe et al**  
**Cabinet Germain & Maureau**  
**12, rue Boileau**  
**69006 Lyon (FR)**

(30) Priorité: **25.01.2002 FR 0200947**

(56) Documents cités:  
**EP-A1- 0 930 113 FR-A- 2 612 097**  
**FR-A1- 2 612 097 GB-A- 930 391**  
**US-A- 5 193 604 US-A- 5 249 619**  
**US-A- 5 249 619**

(43) Date de publication de la demande:  
**21.09.2005 Bulletin 2005/38**

(73) Titulaire: **FERROPEM**  
**73000 Chambéry (FR)**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 02, 30 janvier 1998 (1998-01-30) -& JP 09 271922 A (TOYOTA MOTOR CORP; AISIN SEIKI CO LTD), 21 octobre 1997 (1997-10-21)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 172 (M-095), 31 octobre 1981 (1981-10-31) -& JP 56 099061 A (KUBOTA LTD), 10 août 1981 (1981-08-10)**

(72) Inventeur: **MARGARIA, Thomas**  
**74190 Passy (FR)**

**EP 1 575 724 B1**

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).

## Description

### Domaine de l'invention

**[0001]** L'invention concerne un produit sous forme de poudre, destiné à la protection des 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

**[0002]** 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.

**[0003]** 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 d'autre part un effet inoculant sur la fonte coulée de façon à contrôler la structure métallurgique du tuyau.

**[0004]** 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 thermique ultérieur qui peut s'avérer coûteux.

**[0005]** 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.

**[0006]** 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.

**[0007]** 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.

**[0008]** Le brevet FR 2612097 (Foseco) décrit l'utilisation comme agent de traitement d'alliages du type FeSi-Mg dont les particules sont chargées électriquement par frottement.

**[0009]** Ces mélanges se présentent sous la forme de

poudres de granulométrie toujours inférieure à 400  $\mu\text{m}$ , mais exemptes de fines. Une granulométrie comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$  est par exemple bien adaptée.

**[0010]** Selon US5249619A, on connaît un procédé de fabrication d'un élément de frein en fonte comprenant une étape de revêtement d'un moule avec un agent nodularisant qui comprend un alliage à base de ferro-silicium qui peut être combiné à un composé de magnésium, l'agent nodularisant étant destiné à favoriser la production de fonte ductile sur la surface de support.

**[0011]** EP0930113A1 divulgue un alliage inoculant à base de ferro-silicium qui peut comprendre, en plus du fer et du silicium, les métaux suivants : Mn, Zr, Ca, Ba, Sr et/ou Al, dans un procédé de coulée de fonte dans des moules.

### Objet de l'invention

**[0012]** L'invention a pour objet un produit en poudre pour la protection des moules de coulée centrifugée des tuyaux de fonte, comprenant un mélange de particules d'un alliage métallique inoculant, éventuellement de poudres minérales inertes, et de particules d'un métal fortement réducteur et volatil à la température de la fonte liquide, ledit métal étant choisi parmi le magnésium, le calcium et les alliages de magnésium et/ou de calcium qui contiennent moins de 10% de Fe.

### Description de l'invention

**[0013]** 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 fonte, pouvant faire apparaître des défauts de surface sur les tuyaux.

**[0014]** 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.

**[0015]** 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 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, qui est le calcium, ou le magnésium, ou un alliage 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%.

**[0016]** 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 comprise entre 4 et 14%.

**[0017]** 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% 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.

**[0018]** Les quantités respectives des différents constituants dans le mélange final ont été évaluées en fonction des défauts que peuvent faire apparaître des surdosages.

**[0019]** 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%.

**[0020]** La granulométrie des produits est inférieure à 400  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieure à 250  $\mu\text{m}$ . Les fines particules inférieures à 40  $\mu\text{m}$ , et de préférence inférieures à 50  $\mu\text{m}$ , sont exclues pour éviter les émissions de poussières lors de l'utilisation.

Exemples

#### Exemple N°1

**[0021]** On a préparé un mélange selon l'art antérieur à partir des constituants suivants : 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  $\mu\text{m}$ , et 15% de spath fluor de granulométrie comprise entre 10 et 150  $\mu\text{m}$ .

**[0022]** 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 microns. On a noté par contre une légère attaque des coquilles.

#### Exemple N°2

**[0023]** On a préparé un mélange selon l'invention à partir des constituants suivants :

5 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  $\mu\text{m}$ , et 45% d'un mélange constitué de 1/3 de spath fluor entre 10 et 150  $\mu\text{m}$ , et 2/3 de silicure de calcium à 60,1% de Si, 31,7% de Ca et 4,3% de Fe.

10 **[0024]** Utilisé en « dry spray », ce produit a donné des résultats satisfaisants ; les tuyaux se sont démoulés après 45 secondes de refroidissement et sur les tuyaux ainsi fabriqués on a mesuré une épaisseur de fonte ferritique de 25  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, on n'a pas noté d'attaque visible des coquilles.

15 **[0025]** Ce type de produit donne donc des résultats meilleurs que le produit cité à l'exemple N°1.

#### Exemple N°3

20 **[0026]** On a préparé un mélange de 50% de magnésium en poudre en granulométrie comprise entre 50 et 250  $\mu\text{m}$ , 25% de fluorure de magnésium en granulométrie comprise entre 40 et 250  $\mu\text{m}$ , et 25% de spath fluor en granulométrie comprise entre 40 et 250  $\mu\text{m}$ .

25 **[0027]** 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  $\mu\text{m}$ .

30 **[0028]** 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 après 37 secondes de refroidissement et sur les tuyaux ainsi fabriqués, on a noté une épaisseur de fonte ferritique de 30  $\mu\text{m}$ . L'état de surface des pièces a été jugé excellent.

#### Exemple N°4

40 **[0029]** 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  $\mu\text{m}$  provenant du même lot que le ferro-silicium utilisé dans l'exemple précédent.
- 29,5% d'un alliage de type FeSiMg en granulométrie comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ , 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 200  $\mu\text{m}$ , contenant 98,6% de Si.
- 55 - 0,75% de fluorure de magnésium en granulométrie comprise entre 40 et 250  $\mu\text{m}$ ,
- 0,75% de spath fluor en granulométrie comprise entre 40 et 250  $\mu\text{m}$ .

[0030] 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  $\mu\text{m}$ , et l'apparition, à la surface des pièces, de piqûres tout à fait inacceptables, d'une densité de l'ordre de 25 par  $\text{m}^2$ .

### Revendications

1. Produit en poudre pour protection des moules de coulée centrifugée utilisés dans la fabrication des tuyaux de fonte, **caractérisé en ce qu'il** comprend un mélange de particules d'un alliage inoculant à base de ferro-silicium et de particules d'un métal à la fois fortement réducteur et volatil à la température de la fonte liquide qui est choisi parmi le magnésium, le calcium, les alliages de magnésium et/ou de calcium, lesdits alliages contenant moins de 10% de Fe.
2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'alliage inoculant utilisé est un mélange de plusieurs alliages inoculants.
3. Produit selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le métal réducteur et volatil utilisé constitue 0,3 à 18% en poids du produit.
4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alliage non ferreux est un alliage SiCa contenant (en poids) : Si : 58-65%, Ca : 27-35%, Fe : 2-7%, Al : 0,4-2%.
5. Produit selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'il** contient entre 15 et 40% en poids d'alliage SiCa.
6. Produit selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient entre 0,5 et 2% de magnésium.
7. Produit selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient 0,2 à 15% de poudre minérale inerte.
8. Produit selon la revendication 7, **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.
9. Procédé de fabrication du produit selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** les métaux réducteurs et volatils sont introduits dans le mélange sous forme de pré-mélange avec les poudres minérales inertes.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce**

**que** les métaux constituent de 15 à 60% en poids du pré-mélange.

### 5 Patentansprüche

1. Produkt aus Pulver zum Schutz von Zentrifugalgussformen, die bei der Herstellung von gusseisernen Rohren verwendet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Mischung von Partikeln einer Impfliegierung auf der Grundlage von Ferrosilicium und Partikeln eines Metalls umfasst, gleichzeitig stark reduzierend und flüchtig bei der Temperatur des geschmolzenen Gusseisens, das ausgewählt ist aus Magnesium, Calcium, Legierungen von Magnesium und/oder Calcium, wobei die Legierungen weniger als 10 % Fe enthalten.
2. Produkt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verwendete Impfliegierung eine Mischung aus mehreren Impfliegierungen ist.
3. Produkt nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwendete reduzierende und flüchtige Metall 0,3 bis 18 Gew% des Produkts darstellt.
4. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nichteisenlegierung eine SiCa-Legierung ist, die (in Gewicht) Folgendes enthält:  
Si: 58-65 %, Ca: 27-35 %, Fe: 2-7 %, Al: 0,4-2 %.
5. Produkt nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zwischen 15 und 40 Gew% SiCa-Legierung enthält.
6. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zwischen 0,5 und 2 % Magnesium enthält.
7. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,2 bis 15 % inertes Mineralpulver enthält.
8. Produkt nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwendete inerte Mineralpulver ein Calciumfluorid, ein Magnesiumfluorid oder eine Mischung dieser zwei Fluoride ist.
9. Verfahren zur Herstellung des Produkts nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reduzierenden und flüchtigen Metalle in die Mischung in Form einer Vormischung mit den inertem Mineralpulvern eingeführt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle von 15 bis 60 Gew% der

Vormischung darstellen.

## Claims

- 5
1. Powder product for the protection of centrifugal casting moulds used for the manufacture of cast iron pipes, **characterized in that** it comprises a mix of particles of an inoculating alloy which is based on ferro-silicon and particles of a strongly reducing metal that is volatile at the temperature of the liquid cast iron which is selected from the group consisting of magnesium, calcium and magnesium and/or calcium alloys, said alloys containing less than 10% of Fe. 10
  2. Product according to claim 1, **characterized in that** the inoculating alloy used is a mix of several inoculating alloys. 15
  3. Product according to claim 1 or 2, **characterized in that** the reducing and volatile metal used comprises 0.3 to 18% by weight of the product. 20
  4. Product according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the non-ferrous alloy is a SiCa alloy containing the following (by weight):  
Si 58-65%; Ca 27-35%; Fe 2-7%; Al 0.4-2%. 25
  5. Product according to claim 4, **characterized in that** it contains between 15 and 40% by weight of SiCa alloy. 30
  6. Product according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** it contains between 0.5 and 2% of magnesium. 35
  7. Product according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains between 0.2 and 15% of inert mineral powder. 40
  8. Product according to claim 7, **characterized in that** the inert mineral powder used is a calcium fluoride, a magnesium fluoride or a mix of these two fluorides. 45
  9. Process for manufacturing a product according to any one of claims 1 to 8, **characterized in that** the reducing and volatile metals are added into the mix in the form of a premix with inert mineral powders. 50
  10. Process according to claim 13, **characterized in that** the metals constitute 15 to 60% by weight of the premix. 50

55

**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 4058153 A [0002]
- FR 2612097, Foseco [0008]
- US 5249619 A [0010]
- EP 0930113 A1 [0011]