



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

**0 097 106
B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
25.09.85

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 C 38/58**

②① Numéro de dépôt: **83420086.7**

②② Date de dépôt: **24.05.83**

⑤④ **Acier réfractaire de moulage résistant à l'abrasion et à la déformation à très haute température en atmosphère contenant des oxydes de soufre.**

③⑩ Priorité: **26.05.82 FR 8209619**

⑦③ Titulaire: **UGINE ACIERS, 10, rue du Général Foy,
F-75008 Paris (FR)**

④③ Date de publication de la demande:
28.12.83 Bulletin 83/52

⑦② Inventeur: **Jacquemin, Claude, Les Charmettes,
F-73400 Ugine (FR)**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
25.09.85 Bulletin 85/39

Inventeur: **Poussardin, René, 11, route de Pallud,
F-73200 Albertville (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE GB IT

⑦④ Mandataire: **Séraphin, Léon et al, PECHINEY 28, rue de
Bonnell, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)**

⑤⑥ Documents cités:
**FR - A - 666 789
GB - A - 461 534
GB - A - 852 316
SU - A - 177 080
US - A - 2 892 703
US - A - 3 561 953**

EP 0 097 106 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'acier réfractaire, qui fait l'objet de l'invention, est un acier de moulage de structure austénitique, qui concerne l'ensemble des applications dans lesquelles on recherche une très bonne tenue à l'oxydation à très haute température pendant de très longues durées pouvant dépasser 10 000 h, combinée avec une grande résistance à la déformation par fluage, une grande résistance à l'abrasion et une grande stabilité thermique.

L'acier suivant l'invention s'applique, en particulier, à la réalisation de pièces de fours telles que des sôles fixes ou mobiles ou d'autres dispositifs pour fours ou tous autres appareils thermiques qui sont portés pendant de très longues durées à des températures de 800 à 1200°C en atmosphère oxydante et qui sont soumis à l'action abrasive de matières solides portées à des températures qui dépassent souvent 1000°C et peuvent atteindre jusqu'à 1400°C.

L'invention concerne également l'application de cet acier réfractaire de moulage à la réalisation de grilles ou d'éléments de grilles fixes ou mobiles, utilisés dans des dispositifs de transfert de chaleur entre une phase solide, sous forme de particules ou de grains, portée à très haute température et une phase gazeuse qu'on se propose de préchauffer par contact avec ladite phase solide.

L'acier de moulage suivant l'invention s'applique de façon particulièrement satisfaisante à la réalisation d'éléments de grilles fixes ou mobiles utilisés pour la réception, le refroidissement et l'évacuation du clinker au sortir des fours tournants de cimenterie. Il est bien connu de l'homme de l'art que les grains de clinker qui tombent, après cuisson, de l'orifice d'extrémité d'un four tournant de cimenterie sont à une température de l'ordre de 1200 à 1400°C environ. Ces grains, en général d'un diamètre de 1 à 3 cm, tombent sur des éléments de grille disposés dans un couloir d'évacuation le plus souvent horizontal. Ces éléments de grille sont alternativement fixes et mobiles. Les éléments mobiles sont animés d'un mouvement alternatif et, grâce à une forme adaptée, provoquent un déplacement en translation des grains, le long du couloir d'évacuation. De l'air est injecté de bas en haut à travers les grilles et parcourt le couloir en sens inverse du clinker. Il s'échauffe au contact de celui-ci et pénètre, ensuite, dans le four où il permet la combustion du combustible utilisé, qui est le plus souvent un hydrocarbure liquide ou gazeux, ou du charbon pulvérisé, ou encore un mélange de ces deux types de combustibles.

On utilise, de préférence, pour la réalisation de ces éléments de grilles, des aciers réfractaires au CrNi, dont les teneurs en Cr et Ni sont ajustées en fonction de la température à laquelle ils sont portés dans les conditions d'utilisation. C'est ainsi que, dans les zones les plus chaudes, c'est-à-dire celles où les éléments de grille reçoivent directement sur leur face supérieure les grains de clinker qui tombent du four à une température de 1200 à 1400°C, il est recommandé d'utiliser des aciers réfractaires de moulage austénitiques tels que l'acier

Z40 CNW 25-20 (norme AFNOR) qui contient environ en % en masse: C 0,40; Cr 25; Ni 20; W 2,75. Un tel acier présente, d'une part, une grande dureté à chaud à cause de sa haute teneur en carbure de chrome, une excellente résistance à l'oxydation à haute température due à ses teneurs élevées en Cr et Ni et, enfin, une grande résistance au fluage à haute température grâce à sa teneur en W.

Cependant, en dehors du prix très élevé de cet acier dû à sa haute teneur en Ni et à l'addition de W, cet acier ne donne pas entièrement satisfaction pour une telle utilisation. L'expérience a montré, en effet, qu'il résiste mal à l'abrasion à chaud due au frottement du clinker sur la surface des éléments de grille, et qu'il présente aussi une certaine tendance à la fragilisation au cours des maintiens prolongés à très haute température. Il convient de remarquer que les éléments de grilles utilisés dans les fours de cimenterie sont soumis à des conditions thermiques particulièrement sévères. En effet, leur surface supérieure entre en contact avec les grains de clinker portés à une température de l'ordre de 1000 à 1400°C, tandis que leur surface inférieure est en contact avec un courant d'air dont la température initiale est voisine de l'ambiante. En cours d'utilisation, il se produit donc au sein de ces grilles des tensions importantes dues aux différences de températures. On doit noter également que, bien souvent, une fraction des gaz de combustion, relativement riches en oxydes de soufre, entre en contact avec la surface supérieure des grilles. Ces oxydes de soufre tendent à attaquer la surface de celles-ci et cette attaque est facilitée par la haute teneur en nickel. Enfin, malgré cette haute teneur en nickel, il est possible que la fragilisation observée, dans certains cas, résulte de la formation de très petites quantités de phase σ dans des zones localisées des éléments de grilles qui se trouvent portées à des températures de l'ordre de 750 à 850°C.

On a donc recherché la possibilité de réaliser un acier réfractaire de moulage présentant une résistance à l'oxydation comparable à celle du Z 40 CNW 25-20 et une résistance au fluage comparable, mais qui aurait une meilleure tenue à l'abrasion, une meilleure résistance aux atmosphères contenant des oxydes de soufre et qui, enfin, ne serait pas fragilisé par les maintiens de très longue durée dans tout le domaine de températures compris entre 750 et 1100°C.

Le nouvel acier réfractaire de moulage, qui fait l'objet de l'invention, contient en % en masse:

C: 0,30 à 0,70

Cr: 24 à 29

Ni: 11 à 15

Mn: 7 à 11

Si: 1 à 2

Fe: reste

et les impuretés habituelles, notamment Al, S, P, N.

Un domaine de composition préférentiel de l'acier suivant l'invention est le suivant (% en masse):

C: 0,4 à 0,6

Cr: 25 à 27

Ni: 12 à 14

Mn: 8 à 10

Si: 1,3 à 1,8

Fe: reste

Cet acier peut, par ailleurs, contenir $Al \leq 0,20$; $S \leq 0,05$; $P \leq 0,10$; $N \leq 0,20$ et les impuretés inévitables.

Les essais effectués ont montré que l'introduction d'une teneur en Mn de 7 à 11%, de préférence comprise entre 8 et 10%, permettait de limiter la teneur en Ni, tout en donnant à l'alliage une très bonne résistance au fluage à haute température. L'effet le plus important de cette addition de manganèse est l'amélioration remarquable de la tenue de cet acier à la corrosion à haute température, par rapport aux autres aciers réfractaires austénitiques à haute teneur en Ni, dans les atmosphères contenant des oxydes de soufre tels que SO_2 . On constate également que la substitution d'une partie du nickel par du manganèse améliore de façon très notable la résistance à la fragilisation au cours du maintien à très haute température pendant des durées qui peuvent atteindre 10 000 h et bien davantage. Cette résistance à la fragilisation est due à la très grande stabilité conférée à l'acier suivant l'invention par ses hautes teneurs en Ni + Mn. Enfin, l'acier suivant l'invention présente une résistance à l'abrasion élevée comparable à celle d'un acier du type Z 40 CNW 25-20.

Cet ensemble de propriétés de l'acier réfractaire de moulage suivant l'invention le rend particulièrement apte à la réalisation de pièces moulées destinées à être utilisées à haute température dans des atmosphères oxydantes et pouvant contenir des oxydes de soufre. Cet acier convient particulièrement bien pour la réalisation de pièces pour sôles mobiles de fours de traitement à haute température, grâce à sa résistance à la déformation à haute température, à son absence de fragilité et à sa résistance à l'usure.

Enfin, grâce à son ensemble de propriétés et, plus particulièrement, grâce à sa résistance à l'abrasion à chaud, à l'oxydation par les atmosphères contenant des oxydes de soufre et à son absence de fragilité, l'acier de moulage suivant l'invention convient tout spécialement à la réalisation des éléments de grilles fixes ou mobiles utilisés dans les dispositifs de transfert de chaleur entre une phase solide divisée et une phase fluide. La phase solide peut être constituée par des particules ou des grains portés à très haute température. La phase fluide est, le plus souvent, un gaz tel que l'air qui est préchauffé par contact avec cette phase solide. On peut ainsi réaliser au moyen de l'acier suivant l'invention les éléments de grilles fixes ou mobiles des dispositifs de refroidissement et d'évacuation des clinkers des fours tournants de cimenterie. Ces éléments de grilles, réalisés par moulage à partir de l'acier réfractaire suivant l'invention, présentent un ensemble de performances et, essentiellement, une durée de vie nettement supérieures à celles des éléments de grilles réalisés au moyen d'aciers réfractaires beaucoup plus coûteux tel que l'acier Z 40 CNW 25-20.

De très nombreuses autres applications de l'acier réfractaire de moulage suivant l'invention sont possibles. Cet acier s'applique, en effet, à la

réalisation de pièces moulées qui peuvent être utilisées jusqu'à des températures atteignant $1200^\circ C$ et même davantage. Sa très grande stabilité à chaud permet de l'utiliser dans toutes les applications qui nécessitent des maintiens de très longue durée en température. Son absence de fragilité lui permet aussi de supporter sans fissuration les contraintes créées par les chocs thermiques, les gradients thermiques ou le cyclage thermique.

Revendications

1. Acier réfractaire de moulage, caractérisé en ce qu'il contient (% en masse):

C: 0,30 à 0,70

Cr: 24 à 29

Ni: 11 à 15

Mn: 7 à 11

Si: 1 à 2

Fe: reste

et les impuretés habituelles, notamment Al, S, P, N.

2. Acier réfractaire de moulage suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient (% en masse):

C: 0,40 à 0,60

Cr: 25 à 27

Ni: 12 à 14

Mn: 8 à 10

Si: 1,3 à 1,8

Al $\leq 0,20$

S $\leq 0,05$

P $\leq 0,10$

N $\leq 0,20$

Fe: reste

et autres impuretés inévitables.

3. Application de l'acier réfractaire de moulage suivant l'une des revendications 1 ou 2, à la réalisation de pièces utilisées à des températures de 800 à $1200^\circ C$.

4. Application suivant la revendication 3, caractérisée en ce que les pièces sont des éléments de sôles fixes ou mobiles, ou d'autres appareils thermiques.

5. Application suivant la revendication 3, caractérisée en ce que les pièces sont des éléments de grilles fixes ou mobiles utilisés pour des dispositifs de transfert de chaleur entre une phase solide et une phase gazeuse.

6. Application suivant la revendication 5, caractérisée en ce que les pièces sont des éléments de grilles fixes ou mobiles utilisés pour la réception, le refroidissement et l'évacuation des clinkers au sortir des fours tournants de cimenterie.

Claims

1. A refractory casting steel, characterised in that it contains in percent by weight:

C: 0.30 to 0.70

Cr: 24 to 29

Ni: 11 to 15

Mn: 7 to 11

Si: 1 to 2

Fe: balance

and the usual impurities, in particular Al, S, P and N.

2. A refractory casting steel according to Claim 1, characterised in that it contains in percent by weight:

C: 0.40 to 0.60

Cr: 25 to 27

Ni: 12 to 14

Mn: 8 to 10

Si: 1.3 to 1.8

Al $\leq$ 0.20

S $\leq$ 0.05

P $\leq$ 0.10

N $\leq$ 0.20

Fe: balance

and other inevitable impurities.

3. Use of the refractory casting steel according to Claim 1 or Claim 2, for the production of members which are used at temperatures of 800 to 1200°C.

4. Use according to Claim 3, characterised in that the members are fixed or movable hearth base elements or other thermal devices.

5. Use according to Claim 3, characterised in that the members are fixed or movable grid elements used for arrangements for the transfer of heat between a solid phase and a gaseous phase.

6. Use according to Claim 5, characterised in that the members are fixed or movable grid elements used for receiving, cooling and discharging clinker at the discharge of rotary cement making furnaces.

Patentansprüche

1. Hitzebeständiger Gussstahl, dadurch gekennzeichnet, dass er in Gewichtsprozent enthält:

C: 0,30 bis 0,70

Cr: 24 bis 29

Ni: 11 bis 15

Mn: 7 bis 11

Si: 1 bis 2

Fe: Rest

5 und die üblichen Verunreinigungen, insbesondere Al, S, P, N.

2. Hitzebeständiger Gussstahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er in Gewichtsprozent enthält:

10 C: 0,40 bis 0,60

Cr: 25 bis 27

Ni: 12 bis 14

Mn: 8 bis 10

Si: 1,3 bis 1,8

15 Al $\leq$ 0,20

S $\leq$ 0,05

P $\leq$ 0,10

N $\leq$ 0,20

Fe: Rest

20 und weitere übliche Verunreinigungen.

3. Anwendung des hitzebeständigen Gussstahls nach Anspruch 1 oder 2 bei der Herstellung von bei Temperaturen von 800 bis 1200°C verwendeten Teilen.

25 4. Anwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teile Elemente von feststehenden oder beweglichen Herden oder von anderen thermischen Geräten sind.

30 5. Anwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teile Elemente von feststehenden oder beweglichen Rosten für Vorrichtungen für den Wärmeübergang zwischen einer festen Phase und einer gasförmigen Phase sind.

35 6. Anwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Teile Elemente von feststehenden oder beweglichen Rosten sind, die für die Aufnahme, Kühlung und Entleerung von Klinkern am Ausgang von Zementdrehöfen verwendet werden.

40

45

50

55

60

65

4