



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/04/13
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/10/21
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/02/11
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/10/13
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2010/050712
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/119223
 (30) Priorité/Priority: 2009/04/16 (FR09 52481)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C21C 7/00* (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 POULALION, ANDRE, FR;
 GERARDIN, SEBASTIEN, FR;
 MORESCHI, VINCENT, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 AFFIVAL, FR
 (74) Agent: NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA
 LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) Titre : POWDRE POUR FIL FOURRE AU SOUFRE, FIL FOURRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN FIL
 FOURRE L'UTILISANT
 (54) Title: POWDER FOR A WIRE CORED WITH SULFUR, CORED WIRE AND METHOD FOR MANUFACTURING A
 CORED WIRE USING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

Poudre pour fil fourré destiné à l'alliation d'un bain métallique liquide, formée de particules composées à au moins 95% de soufre, caractérisée en ce que sa population granulométrique est définie par : - $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 340 \mu\text{m}$; - $200 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2000 \mu\text{m}$; - $500 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2900 \mu\text{m}$. Fil fourré au soufre, caractérisé en ce qu'il renferme la poudre précédente et en ce que le taux de compaction de cette poudre à l'intérieur du fil est supérieur ou égal à 85%. Procédé de fabrication d'un fil fourré au soufre pour l'alliation de bains métalliques liquides.



(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
21 octobre 2010 (21.10.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/119223 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C21C 7/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/050712
- (22) Date de dépôt international :
13 avril 2010 (13.04.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
09 52481 16 avril 2009 (16.04.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
AFFIVAL [FR/FR]; 70 rue de l'Abbaye, F-59730
Solesmes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
POULALION, André [FR/FR]; Barbut, commune des
Bessons, F-48200 Saint Chely d'Apcher (FR).
GERARDIN, Sébastien [FR/FR]; Residence Europe, 31
rue du Saumon, F-62000 Arras (FR). MORESCHI,
Vincent [FR/FR]; 165 rue Victor Hugo, F-59330
Hautmont (FR).
- (74) Mandataires : JACOBSON, Claude et al.; Cabinet
Lavoix, 2 Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex
09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : POWDER FOR A WIRE CORED WITH SULFUR, CORED WIRE AND METHOD FOR MANUFACTURING A CORED WIRE USING SAME

(54) Titre : POUFRE POUR FIL FOURRÉ AU SOUFRE, FIL FOURRÉ ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN FIL FOURRÉ L'UTILISANT

(57) Abstract : The invention relates to a powder for a cored wire for alloying a liquid metal bath, made of particles consisting of at least 95% of sulfur, characterized in that the granulometric population is defined by: $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 340 \mu\text{m}$; $200 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2000 \mu\text{m}$; and $500 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2900 \mu\text{m}$. The invention also relates to a cored wire, characterized in that it contains the above-mentioned powder and in that the compaction rate of said powder inside the wire is greater than or equal to 85%. The invention further relates to a method for manufacturing a wire cored with sulfur for alloying liquid metal baths.

(57) Abrégé : Poudre pour fil fourré destiné à l'alliation d'un bain métallique liquide, formée de particules composées à au moins 95% de soufre, caractérisée en ce que sa population granulométrique est définie par : - $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 340 \mu\text{m}$; - $200 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2000 \mu\text{m}$; - $500 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2900 \mu\text{m}$. Fil fourré au soufre, caractérisé en ce qu'il renferme la poudre précédente et en ce que le taux de compaction de cette poudre à l'intérieur du fil est supérieur ou égal à 85%. Procédé de fabrication d'un fil fourré au soufre pour l'alliation de bains métalliques liquides.



WO 2010/119223 A1

Poudre pour fil fourré au soufre, fil fourré et procédé de fabrication d'un fil fourré l'utilisant.

L'invention concerne le domaine de la métallurgie, et plus précisément les fils fourrés au moyen desquels on réalise des additions de soufre dans les bains
5 de métal liquide, notamment d'acier et d'alliages métalliques.

Le fil fourré de poudre de soufre est injecté dans l'acier liquide pour améliorer l'usinabilité de l'acier final en favorisant la formation de copeaux cassants qui s'évacuent plus rapidement lors de l'usinage des pièces. Le soufre réduit, par ailleurs, l'usure des outils de coupe par l'effet de lubrification procuré
10 par les inclusions non-métalliques qui le contiennent, et améliore l'état de surface de ces outils. L'addition par fil fourré permet d'obtenir une précision satisfaisante sur la quantité de soufre ajoutée, notamment si celle-ci doit être relativement faible par rapport à la masse totale de métal liquide concernée.

Un tel fil fourré est composé d'une enveloppe métallique renfermant une
15 poudre à base de soufre compactée. La fabrication de ce fil, comme pour les fils fourrés renfermant d'autres types d'additifs tels que du silico-calcium, peut commencer classiquement par un écoulement gravitaire de soufre pulvérulent sur une bande métallique en défilement. La bande doit avoir une composition compatible avec celle du métal devant être additivé. Elle est en acier lorsque le
20 soufre doit être ajouté à un bain d'acier liquide. La bande est ensuite soudée ou repliée sur elle-même par profilage mécanique au moyen d'un dispositif à galets, pour obtenir un fil fourré qui est ensuite calibré au diamètre voulu. D'autres procédés de préparation de fil fourré sont connus, dont certains font appel à des techniques d'extrusion et de laminage à froid.

L'invention s'applique prioritairement aux fils fabriqués par profilage
25 mécanique, mais il n'est pas a priori exclu d'utiliser la poudre selon l'invention qui va être décrite pour fabriquer des fils fourrés par d'autres méthodes.

La fabrication du fil fourré fait intervenir plusieurs types de contraintes mécaniques, notamment des contraintes de cisaillement. La poudre de soufre
30 subit des déformations diverses lors de la fabrication du fil, et ce en fonction de ses caractéristiques mécaniques intrinsèques. Par l'application de ces contraintes, la poudre se densifie à froid à divers gradients.

L'origine et les procédés d'extraction du soufre sont très divers (extraction à l'état natif, à partir de minéraux, de produits pétroliers, etc.). Le soufre existe sous différentes variétés allotropiques cristallisées, notamment les sulfures orthorhombique α et monoclinique β . Le soufre qui compose le fil fourré utilisé en métallurgie, notamment pour l'acier et les alliages ferreux, a classiquement une pureté supérieure à 95%, généralement supérieure à 98%, voire à 99,5%. Un fil fourré de poudre de soufre a classiquement un diamètre externe de 5 à 25mm et une épaisseur d'enveloppe de 0,1 à 2mm.

La poudre de soufre contenue dans le fil fourré est issue de plusieurs opérations de broyage. Il en résulte une répartition granulométrique propre au procédé industriel d'obtention des poudres.

Pour l'utilisateur, il est intéressant que la masse linéique du soufre contenu dans le fil fourré soit la plus élevée possible. En effet, l'augmentation de la masse linéique du fil fourré apporte à l'utilisateur plusieurs avantages technico-économiques :

- une économie substantielle sur les coûts de fabrication du fil fourré, donc sur son prix d'achat ;
- une économie sur les frais de logistique lors du transport du fil fourré ;
- une économie sur l'espace de stockage des bobines de fil fourré ;
- une meilleure diffusion du matériau contenu dans le fil fourré au sein du métal liquide grâce la présence de fines particules ;
- une limitation de l'ajout de gaz injecté à l'intérieur des bains des métaux liquides pour réaliser l'agitation du bain favorisant la dilution des additifs ;
- une absence d'agent de liantage et/ou de lubrification du matériau d'origine.

A ce jour, à la connaissance du demandeur, l'optimisation du remplissage du fil fourré n'a pas fait l'objet de travaux spécifiques. Chaque fil fourré du commerce présente donc une masse linéique qui est fonction du procédé de fabrication et des caractéristiques physiques initiales des poudres.

Le but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication de fil fourré au soufre permettant une optimisation de la masse linéique du fil fourré.

A cet effet, l'invention a pour objet une poudre pour fil fourré destiné à l'alliation d'un bain métallique liquide, formée de particules composées à au moins

95% de soufre, caractérisée en ce que sa population granulométrique est définie par :

- $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 340 \mu\text{m}$;
- $200 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2000 \mu\text{m}$;
- $500 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2900 \mu\text{m}$.

Une variante préférée de cette poudre est caractérisée en ce que :

- $20 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 300 \mu\text{m}$;
- $800 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 1900 \mu\text{m}$;
- $2000 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2700 \mu\text{m}$.

La poudre peut résulter du mélange homogène de deux populations granulométriques 1 et 2, la population granulométrique 1 représentant entre 50 et 90% en masse du mélange et la population 2 représentant entre 10 et 50% en masse du mélange, lesdites populations étant définies par :

Population 1:

- $350 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 1400 \mu\text{m}$
- $650 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2200 \mu\text{m}$
- $1000 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 3000 \mu\text{m}$

Population 2:

- $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$
- $50 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 500 \mu\text{m}$
- $100 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 800 \mu\text{m}$

d_{10} , d_{50} et d_{90} étant les diamètres équivalents des particules pour lesquels les valeurs des distributions cumulées sont respectivement de 10, 50 et 90% en masse.

La population 1 représente optimalement 65 à 75% en masse du mélange et la population 2 représente optimalement 25 à 35% en masse du mélange.

L'invention a également pour objet un fil fourré au soufre destiné à l'alliation d'un bain métallique, caractérisé en ce qu'il renferme une poudre du type précédent, et en ce que le taux de compaction de cette poudre à l'intérieur du fil est supérieur ou égal à 85%.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un fil fourré au soufre pour l'alliation de bains métalliques liquides, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

4

- préparation d'une poudre du type précédent ;
- écoulement gravitaire de ladite poudre sur une bande métallique ;
- soudage ou repliage mécanique de ladite bande sur elle-même pour former le fil et profilage de ce fil au diamètre choisi, de manière à obtenir un fil dont la compacité de la poudre est supérieure ou égale à 85%.

Comme on l'aura compris, l'invention repose sur une constitution particulière de la poudre, en ce que celle-ci possède une répartition granulométrique précise, résultant ou pouvant résulter d'un mélange dans des proportions déterminées de deux populations granulométriques définies et différenciées, même s'il n'est pas strictement exclu qu'elles puissent parfois présenter un certain recouvrement.

L'intérêt de l'invention est d'introduire un maximum de masse de poudre au sein de ce fil fourré, à section constante. Cela permet de réduire la porosité intergranulaire du mélange compact final.

Un ensemble granulaire peut être caractérisé par son aptitude aux réarrangements suite à un écoulement ou une vibration. Cet ensemble se réarrange plus ou moins bien et ce, en fonction des caractéristiques physiques des particules et du lit de particules : la taille de particule, la densité vraie du matériau pulvérulent, la morphologie des particules, la compressibilité de l'ensemble granulaire, la répartition en taille des particules.

La qualité de l'empilement granulaire après un écoulement et/ou une vibration influence le niveau de remplissage du fil fourré. Le réarrangement granulaire est plus ou moins aléatoire. Il dépend principalement de la morphologie, de la taille et de l'aspect de surface des particules. L'innovation apportée par l'invention consiste en l'optimisation et l'amélioration de cet empilement afin d'obtenir le meilleur niveau de remplissage possible tout en conservant les caractéristiques mécaniques finales du fil. Il faut également tenir compte des propriétés intrinsèques du matériau de remplissage, qui font que celui-ci réagira de façon particulière aux contraintes auxquelles il sera soumis lors de la fabrication du fil, notamment lors des étapes de fermeture et de soudage ou profilage de l'enveloppe. Pour cette raison notamment, le problème de l'optimisation de la masse linéique du fil fourré final ne peut avoir une solution

unique, valable quel que soit le matériau de remplissage. Cette optimisation doit être finement ajustée en fonction de la nature exacte du matériau.

Par une succession d'expériences et de différentes analyses des résultats obtenus, les inventeurs ont déterminé ce qu'ils pensent être la meilleure répartition granulométrique pour un remplissage optimal du fil fourré par des particules de soufre. Cette répartition granulométrique développe un empilement dense, tout en procurant un écoulement aisé du lit de poudre pendant le dépôt de la poudre sur la bande métallique lors de la fabrication du fil. La coulabilité de cet ensemble granulaire est caractérisée par l'indice d'Hausner et l'indice de compressibilité.

La compressibilité d'un milieu granulaire est liée aux propriétés d'écoulement, car elle est représentative des forces intergranulaires et donc, indirectement de la cohésion du milieu. Plus les forces inter-particulaires sont importantes, plus le milieu aura la possibilité de se comprimer à condition que les chocs appliqués soient suffisamment énergétiques.

L'indice de compressibilité est déterminé par le rapport des densités aérée et tassée :

$$\text{Compressibilité} = (\rho_{\text{tassée}} - \rho_{\text{aérée}}) / \rho_{\text{tassée}}$$

où :

$\rho_{\text{tassée}}$ est la masse volumique apparente tassée,

$\rho_{\text{aérée}}$ est la masse volumique apparente non tassée,

L'indice d'Hausner I_H , toujours supérieur à 1, augmente quand la vitesse d'écoulement diminue, donc quand les frictions inter-particulaires s'amplifient. Il est sensible à la morphologie, l'aspect, la taille, la densité de la poudre et à l'humidité résiduelle. Il est défini par :

$$I_H = \rho_{\text{tassée}} / \rho_{\text{aérée}}$$

Lors d'un réarrangement granulaire aléatoire il en résulte après l'écoulement gravitaire une réduction de la porosité inter-granulaire.

Les populations granulométriques composant le mélange résultant de l'invention sont définies comme indiqué ci-après :

- $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 340 \mu\text{m}$;
- $200 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2000 \mu\text{m}$;
- $500 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2900 \mu\text{m}$.

Une variante préférentielle de ce mélange est définie par :

- $20 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 300 \mu\text{m}$;
- $800 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 1900 \mu\text{m}$;
- $2000 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2700 \mu\text{m}$.

5 La masse volumique à l'état tassé résultant de cet ensemble granulaire est de l'ordre de $1,0$ à $1,70 \text{ g/cm}^3$. La morphologie des particules de soufre peut aussi bien être sphérique qu'arrondie, de type aiguille, fibre ou polyèdre. Le taux de compaction au sein de ce fil fourré est habituellement de l'ordre de 75 à 80% , alors que dans l'invention on atteint un taux de compaction d'au moins 85% .

10 Préférentiellement, cette poudre est obtenue par une association optimisée de plusieurs populations granulométriques distinctes de particules de soufre de pureté d'au moins 95% , de préférence supérieure à 98% , dont les tailles sont comprises dans l'intervalle $[0 - 5000 \mu\text{m}]$, appliquée au fil fourré. Cette association est un mélange homogène de diverses proportions massiques précises, de
15 chaque population, obtenu de façon classique à l'aide d'un dispositif de brassage granulaire à cuve tournante. Les répartitions granulométriques des populations de l'invention sont définies par les indices d_{10} , d_{50} , d_{90} .

- l'indice d_{10} définit le diamètre équivalent pour lequel la valeur de la distribution cumulée est de 10% en masse ;

20 - l'indice d_{50} définit le diamètre équivalent pour lequel la valeur de la distribution cumulée est de 50% en masse ;

- l'indice d_{90} définit le diamètre équivalent pour lequel la valeur de la distribution cumulée est de 90% en masse.

25 A partir de mélanges de ces populations granulométriques, on obtient typiquement une hausse du niveau de remplissage variant de 10 à 70% de la masse linéique par rapport à un fil de même diamètre utilisant la même enveloppe et fabriqué dans les mêmes conditions à l'aide d'une seule quelconque de ces populations. Le taux de compaction de ces fils fourrés au soufre après la fabrication du fil est, selon l'invention, supérieur ou égal à 85% pour parvenir à une masse linéique optimale.

30 Les populations granulométriques dont les inventeurs ont déterminé qu'elles correspondent à une version préférée de l'invention, dans laquelle deux populations 1 et 2 sont utilisées, sont décrites de la manière suivante :

Population 1:

- $350 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 1400 \mu\text{m}$
- $650 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2200 \mu\text{m}$
- $1000 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 3000 \mu\text{m}$

Population 2:

- 5 - $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$
- $50 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 500 \mu\text{m}$
- $100 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 800 \mu\text{m}$

10 Le protocole expérimental appliqué en laboratoire est dans un premier temps de mélanger des populations à répartition granulométrique donnée dans des proportions massiques précises. Ensuite, les caractéristiques physiques des différents mélanges, telles que la répartition en taille de grains et la densité, sont mesurées. Ces données permettent ainsi de mettre en place une modélisation comportementale et phénoménologique du système.

15 Les modèles obtenus indiquent des associations de proportions massiques et granulométriques idéales. Une sélection granulaire est alors réalisée en amont afin de répartir astucieusement les classes granulométriques. La répartition granulométrique optimale est finalement composée d'une association de plusieurs classes de taille.

20 Ces mélanges testés sur le procédé industriel de fabrication du fil fourré permettent de confirmer la phase de modélisation de l'expérience en laboratoire. Par exemple, le mélange optimum est composé de 65 à 75% en masse de la population 1, mélangé de façon homogène avec 25 à 35 % en masse de la population 2. Un mélange est considéré comme optimal lorsqu'il présente les facultés d'écoulement et les compacités les plus élevés.

25 Ces mélanges sont créés à l'aide d'un mélangeur à cuve tournante d'un type classique du commerce. Les parois internes du mélangeur sont composées d'augets fixés judicieusement afin de limiter l'hétérogénéité granulaire. Ils permettent ainsi aux matériaux d'être brassés délicatement sans modification sensible de la taille des particules du lit de poudre. L'homogénéité du mélange est assurée pour un temps de brassage de 1 à 10 minutes.

30 Le taux de compaction des poudres au sein du fil fourré est déterminé par la caractérisation physique de plusieurs échantillons représentatifs par la technique de porosimétrie à intrusion de mercure. Cette analyse destructive

8

permet de mesurer la répartition en taille de pores de la porosité ouverte intra et intergranulaire. En parallèle, la densité théorique d'un matériau pulvérulent est mesurée par pycnométrie à hélium. Cela permet ainsi d'évaluer le taux de compaction et d'évaluer le taux de porosité de l'ensemble granulaire au sein du fil fourré.

Le fil fourré est caractérisé techniquement notamment par sa masse linéique, dépendant de son degré de remplissage. Ce degré de remplissage est une résultante de la densité de la population pulvérulente ou granulaire qui le compose. Le fil fourré au soufre traditionnel à enveloppe d'acier, de diamètre externe compris entre 13 et 14 mm, possède une masse linéique comprise dans l'intervalle [180 g/m - 205 g/m]. La répartition granulométrique usuelle de la poudre qu'il contient est comprise dans l'intervalle [0 μ m - 5000 μ m].

On va à présent décrire des exemples de fils fourrés au soufre de référence connus et de fils fourrés au soufre selon l'invention, qui mettront en évidence les avantages de l'invention. Ces fils ont été fabriqués par le procédé privilégié dans l'invention de dépôt de la poudre sur une bande métallique, soudage ou repliage de ladite bande sur elle-même pour former le fil et profilage du fil pour l'amener à son diamètre nominal.

Exemple 1 de référence : fabrication d'un fil fourré de poudre de soufre standard et connu d'un diamètre externe de 13,1 mm avec un feuillard d'épaisseur 0,39 mm

Pour une population A dont la répartition granulométrique et les caractéristiques sont données ci-après :

Classe de taille (mm)	Pourcentage
< 0,045	0,2
0,045 – 0,075	0,2
0,075 – 0,100	0,2
0,100 – 0,150	0,3
0,150 – 0,200	0,2
0,200 – 0,250	0,2
0,250 – 0,300	0,1

9

0,300 – 0,425	0,5
0,425 – 0,500	0,1
0,500 – 0,630	1,3
0,630 – 0,800	3,4
0,800 – 1,000	4,3
1,000 – 1,250	10,0
1,250 – 1,400	8,6
1,400 – 1,600	0,1
1,600 – 2,000	34,9
2,000 – 2,360	28,6
2,360 – 2,800	6,3
2,800 – 3,350	0,5

Tableau n°1 : Répartition granulométrique de la population A selon la norme ASTM E11-01

- 5 Pureté de la population : $S = 99,95\%$;
Masse volumique pycnométrique : $2,02 \text{ g/cm}^3$
Masse volumique tassée : $1,18 \text{ g/cm}^3$;
Masse volumique aérée : $1,09 \text{ g/cm}^3$;
Indice de compressibilité : $7,62\%$;
- 10 Indice d'Hausner : $1,08$;
d10 compris entre $0,800$ et $1,000 \text{ mm}$;
d50 compris entre $1,600$ et $2,000 \text{ mm}$;
d90 compris entre $2,000$ et $2,360 \text{ mm}$.
- 15 La masse linéique développée au sein du fil fourré fabriqué à partir de cette seule population A, dont le d10 est trop élevé pour qu'elle soit conforme à l'invention, est de 189 g/m avec un taux de compaction de 78% .

Exemple 2, correspondant à l'invention : fabrication d'un fil fourré de poudre de soufre d'un diamètre externe de $13,1 \text{ mm}$ avec un feillard d'épaisseur $0,39 \text{ mm}$

10

Une autre population B de poudre est utilisée, dont la répartition granulométrique et les caractéristiques sont données ci-après:

Classe de taille (mm)	Pourcentage
< 0,045	3,8
0,045 – 0,075	7,8
0,075 – 0,100	9,9
0,100 – 0,150	12,9
0,150 – 0,200	14,7
0,200 – 0,250	12,9
0,250 – 0,300	10,9
0,300 – 0,425	23,1
0,425 – 0,500	3,6
0,500 – 0,630	0,3
0,630 – 0,800	0,1
0,800 – 1,000	0,1
1,000 – 1,250	0,1
1,250 – 1,400	0,0
1,400 – 1,600	0,0
1,600 – 2,000	0,0
2,000 – 2,360	0,0
2,360 – 2,800	0,0
2,800 – 3,350	0,0

5 Tableau n°2 : Répartition granulométrique de la population B selon la norme ASTM E11-01.

Pureté de la population : $S = 99,95\%$;

Masse volumique pycnométrique : $2,02 \text{ g/cm}^3$;

10 Masse volumique tassée : $1,13 \text{ g/cm}^3$;

Masse volumique aérée : $0,90 \text{ g/cm}^3$;

Indice de compressibilité : $20,35\%$;

Indice d'Hausner : $1,25$;

11

d10 compris entre 0,045 et 0,075 mm ;

d50 compris entre 0,200 et 0,250 mm ;

d90 compris entre 0,300 et 0,425 mm.

5 Les indices d'écoulement de cette poudre étant médiocres (indice de compressibilité et indice d'Hausner élevés), cette poudre seule, dont le d90 est trop bas pour qu'elle soit conforme à l'invention, ne permet pas d'obtenir un fil fourré de masse linéique régulière dans des conditions de fabrication normales.

10 Pour un mélange formant une population C constituée de 70% en masse du lot A et 30% en masse du lot B, dont la répartition granulométrique et les caractéristiques sont données ci-après :

Classe de taille (mm)	Pourcentage
< 0,045	0,0
0,045 – 0,075	2,5
0,075 – 0,100	2,9
0,100 – 0,150	4,8
0,150 – 0,200	5,2
0,200 – 0,250	4,2
0,250 – 0,300	3,6
0,300 – 0,425	7,5
0,425 – 0,500	2,2
0,500 – 0,630	2,3
0,630 – 0,800	3,3
0,800 – 1,000	3,2
1,000 – 1,250	8,0
1,250 – 1,400	1,2
1,400 – 1,600	2,9
1,600 – 2,000	23,2
2,000 – 2,360	18,4
2,360 – 2,800	4,4
2,800 – 3,350	0,2

Tableau n°3 : Répartition granulométrique de la population C selon la norme ASTM E11-01

Masse volumique pycnométrique : 2,02 g/cm³ ;

5 Masse volumique tassée : 1,47 g/cm³ ;

Masse volumique aérée : 1,25 g/cm³ ;

Indice de compressibilité : 14,96% ;

Indice d'Hausner : 1,17 ;

d10 compris entre 0,100 et 0,150 mm ;

10 d50 compris entre 1,250 et 1,400 mm ;

d90 compris entre 2,000 et 2,360 mm.

On obtient un fil avec une masse linéique de 237 g/m et un taux de compaction de 88%. La masse linéique est supérieure de 25% à celle d'un fil similaire de même diamètre externe 13,1 mm et une épaisseur de feuillard de 0,39 mm fabriqué dans les mêmes conditions à partir de la seule population A, bien que cette population A ait été mélangée à la population B qui, prise séparément, n'aurait pas conduit à des résultats satisfaisants du fait de sa mauvaise coulabilité.

15

Exemple 3, correspondant à l'invention : fabrication d'un fil fourré de poudre

20 de soufre de diamètre externe de 13,1 mm avec un feuillard d'épaisseur 0,39 mm

Une poudre de soufre constitue une population D et présente la répartition granulométrique et les caractéristiques suivantes :

Classe de taille (mm)	Pourcentage
< 0,045	0,1
0,045 – 0,075	0,2
0,075 – 0,100	0,2
0,100 – 0,150	0,2
0,150 – 0,200	0,2
0,200 – 0,250	0,2
0,250 – 0,300	0,2
0,300 – 0,425	0,9
0,425 – 0,500	0,9

13

0,500 – 0,630	2,3
0,630 – 0,800	4,3
0,800 – 1,000	6,6
1,000 – 1,250	12,1
1,250 – 1,400	7,2
1,400 – 1,600	0,5
1,600 – 2,000	31,6
2,000 – 2,360	20,1
2,360 – 2,800	11,9
2,800 – 3,350	0,2

Tableau n°4 : Répartition granulométrique de la population D selon la norme ASTM E11-01

- 5 Pureté de la population : $S = 99,95\%$;
Masse volumique pycnométrique : $2,02 \text{ g/cm}^3$;
Masse volumique tassée : $1,14 \text{ g/cm}^3$;
Masse volumique aérée : $1,03 \text{ g/cm}^3$;
Indice de compressibilité : $9,64\%$;
- 10 Indice d'Hausner : 1,10
d10 compris entre 0,800 et 1,000 mm ;
d50 compris entre 1,600 et 2,000 mm ;
d90 compris entre 2,360 et 2,800 mm.
- 15 L'utilisation de cette population D seule, dont le d10 est plus élevé que ce qu'exige l'invention, permet d'obtenir un fil fourré de diamètre externe 13,1 mm avec un feillard de 0,39 mm dont la masse linéique est de 181 g/m avec un taux de compaction de 76%.

20 On réalise un mélange formant une population E constituée de 60% en masse de la population D et de 40% en masse de la population B, et qui présente la répartition granulométrique et les caractéristiques suivantes :

14

Classe de taille (mm)	Pourcentage
< 0,045	3,8
0,045 – 0,075	5,5
0,075 – 0,100	3,5
0,100 – 0,150	5,3
0,150 – 0,200	4,7
0,200 – 0,250	3,6
0,250 – 0,300	3,4
0,300 – 0,425	5,8
0,425 – 0,500	0,4
0,500 – 0,630	1,3
0,630 – 0,800	0,7
0,800 – 1,000	2,5
1,000 – 1,250	2,8
1,250 – 1,400	2,6
1,400 – 1,600	0,2
1,600 – 2,000	17,7
2,000 – 2,360	24,9
2,360 – 2,800	11,0
2,800 – 3,350	0,1

Tableau n°5 : Répartition granulométrique de la population E selon la norme ASTM E11-01

- 5 Masse volumique pycnométrique : $2,02 \text{ g/cm}^3$;
Masse volumique tassée : $1,43 \text{ g/cm}^3$;
Masse volumique aérée : $1,16 \text{ g/cm}^3$;
Indice de compressibilité : 18,80% ;
Indice d'Hausner : 1,23
- 10 d10 compris entre 0,075 et 0,100 mm ;
d50 compris entre 1,600 et 2,000 mm ;
d90 compris entre 2,360 et 2,800 mm

15

L'utilisation de cette population E permet d'obtenir un fil fourré de masse linéique égale à 225 g/m, supérieure de 24% à celle obtenue avec la population D seule et un taux de compaction égal à 86%. Là encore, le mélange de la population D à la population B dans les proportions données a permis d'obtenir un fil fourré de 13,1 mm avec un feillard de 0,39 mm fabriqué dans les mêmes conditions, de bien meilleures caractéristiques que ce que la seule utilisation de la population D aurait permis.

On notera cependant que la compacité et la masse linéique de ce fil fourré sont un peu inférieures à celles du fil de l'exemple 2. Cela est attribuable au fait que le d90 de la population E est plus élevé que celui de la population C, et ne tombe pas forcément dans la gamme préférée de l'invention.

Exemple 4 de référence : fabrication d'un fil fourré de poudre de soufre d'un diamètre externe de 9,2 mm avec une épaisseur de feillard de 0,20 mm

Une poudre de soufre constitue une population F dont la répartition granulométrique et les caractéristiques sont les suivantes :

Classe de taille (mm)	Pourcentage
< 0,045	0,0
0,045 – 0,075	0,0
0,075 – 0,100	0,0
0,100 – 0,150	0,1
0,150 – 0,200	0,1
0,200 – 0,250	0,7
0,250 – 0,300	1,4
0,300 – 0,425	3,8
0,425 – 0,500	3,0
0,500 – 0,630	6,2
0,630 – 0,800	10,1
0,800 – 1,000	13,0
1,000 – 1,250	20,5
1,250 – 1,400	10,0
1,400 – 1,600	9,4

16

1,600 – 2,000	20,7
> 2,000	1,0

Tableau n°6 : Répartition granulométrique de la population F selon la norme ASTM E11-01

5 Pureté de la population : $S = 99,95\%$;
 Masse volumique pycnométrique : $2,02 \text{ g/cm}^3$;
 Masse volumique tassée : $1,14 \text{ g/cm}^3$;
 Masse volumique aérée : $1,01 \text{ g/cm}^3$;
 Indice de compressibilité : $11,40\%$

10 Indice d'Hausner : $1,13$;
 d10 compris entre $0,500$ et $0,630 \text{ mm}$;
 d50 compris entre $1,000$ et $1,250 \text{ mm}$;
 d90 compris entre $1,600$ et $2,000 \text{ mm}$.

15 L'utilisation de cette population F seule, dont le d10 est plus élevé que ce qu'exige l'invention, permet d'obtenir un fil fourré de diamètre $9,2 \text{ mm}$ avec une épaisseur de feuillard de $0,20 \text{ mm}$ dont la masse linéique est de 82 g/m avec un taux de compaction de 75% .

20 Exemple 5 selon l'invention : fabrication d'un fil fourré de poudre de soufre d'un diamètre externe de $9,2 \text{ mm}$ avec une épaisseur de feuillard de $0,20 \text{ mm}$

On réalise un mélange constitué de 70% en masse de la population A et de 30% en masse de la population B, conformément à la population C décrite dans l'exemple 2.

25 L'utilisation de cette population C pour fabriquer un fil fourré de diamètre externe de $9,2 \text{ mm}$ avec une épaisseur de feuillard de $0,20 \text{ mm}$ comme dans l'exemple de référence 4 et dans les mêmes conditions, permet d'obtenir un fil présentant une masse linéique égale à 109 g/m , supérieure de 29% à celle de l'exemple de référence 4 réalisé à partir de la seule population F, et un taux de compaction de 89% .

REVENDEICATIONS :

1. Poudre pour fil fourré destiné à l'alliation d'un bain métallique liquide, formée de particules composées à au moins 95% de soufre, caractérisée en ce que sa population granulométrique est définie par:

- $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 340\mu\text{m}$;
- $200 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2000 \mu\text{m}$;
- $500 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2900 \mu\text{m}$; et

d_{10} , d_{50} et d_{90} étant les diamètres équivalents des particules pour lesquels les valeurs des distributions cumulées sont respectivement de 10, 50 et 90% en masse.

2. Poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa population granulométrique est définie par :

- $20 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 300 \mu\text{m}$;
- $800 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 1900 \mu\text{m}$;
- $2000 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 2700 \mu\text{m}$.

3. Poudre selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle résulte du mélange homogène de deux populations granulométriques 1 et 2, la population granulométrique 1 représentant entre 50 et 90% en masse du mélange et la population 2 représentant entre 10 et 50% en masse du mélange, lesdites populations étant définies par :

Population 1 :

- $350 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 1400 \mu\text{m}$;
- $650 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 2200 \mu\text{m}$;
- $1000 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 3000 \mu\text{m}$;

Population 2 :

- $1 \mu\text{m} \leq d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$;
- $50 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 500 \mu\text{m}$;
- $100 \mu\text{m} \leq d_{90} \leq 800 \mu\text{m}$.

4. Poudre selon la revendication 3, caractérisée en ce que la population 1 représente 65 à 75% en masse du mélange et la population 2 représente 25 à 35% en masse du mélange.

5. Fil fourré au soufre destiné à l'alliation d'un bain métallique, caractérisé en ce qu'il renferme une poudre selon l'une des revendications 1 à 4, et en ce que le taux de compaction de cette poudre à l'intérieur du fil est supérieur ou égal à 85%.

6. Procédé de fabrication d'un fil fourré au soufre pour l'alliation de bains métalliques liquides, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- préparation d'une poudre selon l'une des revendications 1 à 4;
- écoulement gravitaire de ladite poudre sur une bande métallique;
- soudage ou repliage mécanique de ladite bande sur elle-même pour former le fil et profilage de ce fil au diamètre choisi, de manière à obtenir un fil dont la compacité de la poudre est supérieure ou égale à 85%.