



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007566A6

NUMERO DE DEPOT : 09301068

Classif. Internat. : G01N

Date de délivrance le : 08 Août 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Octobre 1993 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE Association sans but lucratif - Vereniging zonder winstoogmerk
rue Montoyer 47, B-1040 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : LACASSE Lucien, CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES A.S.B.L.,
Rue Ernest Solvay, 11 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE DETERMINATION DU CONTENU INCLUSIONNAIRE OXYDE D'UN METAL.

INVENTEUR(S) : Muller Victor, rue de la Boverie 370, B-4100 Seraing (BE); Tusset Vittorino, rue du Roi Albert 42, B-4680 Oupeye (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 08 Août 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Procédé de détermination du contenu inclusionnaire oxydé d'un métal.

- 5 La présente invention concerne un procédé de détermination du contenu inclusionnaire oxydé d'un métal, en particulier d'un acier.

On sait que les procédés d'élaboration de certains métaux, comme l'acier et le cuivre, donnent naissance à des impuretés, principalement des oxydes
10 tels que l'alumine (Al_2O_3). Ces impuretés, que l'on appelle généralement inclusions, ne sont pas fusibles à la température de fusion du métal; elles se trouvent de ce fait à l'état de particules solides dans le métal fondu et elles se dispersent dans le métal lorsque celui-ci se solidifie.

- 15 Pour fixer les idées, la présente description se réfèrera plus spécialement à la détermination du contenu inclusionnaire oxydé total d'un acier, et en particulier à l'examen de types d'inclusions très fréquents, présents pratiquement dans tous les aciers, tels que l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 déjà cité, l'oxyde de calcium CaO et l'oxyde de magnésium MgO .

20 La qualité d'un acier peut s'apprécier notamment par son degré de propreté inclusionnaire, et plus particulièrement par son contenu inclusionnaire oxydé. Elle peut par exemple être exprimée par le nombre d'inclusions par unité de volume de l'acier, ou par le nombre d'inclusions par unité de
25 surface d'une coupe pratiquée dans cet acier.

A cet égard, il est bien connu que des inclusions trop nombreuses ou trop concentrées peuvent donner lieu à des difficultés de laminage, pouvant conduire à la rupture de la bande laminée.

- 30 Il est dès lors important de pouvoir déterminer le degré de propreté inclusionnaire d'un produit métallique, afin d'orienter ce produit vers son utilisation la plus adéquate et de conduire le laminage en conséquence. Par exemple, les tôles fines requièrent que les inclusions soient
35 aussi peu nombreuses, aussi fines et aussi dispersées que possible. On peut par contre tolérer des inclusions plus grosses ou plus concentrées dans des produits plus épais.

Le degré de propreté inclusionnaire présente ainsi un seuil qui sépare les produits considérés comme propres de ceux qui ne le sont pas. Il faut néanmoins souligner que ce seuil est affecté d'une certaine incertitude, liée notamment à l'incertitude des mesures elles-mêmes. De plus, un tel
5 seuil ne constitue pas un critère absolu. Il s'agit au contraire d'un critère relatif, dont la valeur varie notamment avec le type de produit, suivant l'utilisation envisagée pour ce produit, éventuellement suivant le producteur ou l'utilisateur et quelquefois aussi en fonction des circonstances économiques.

10

Actuellement, le degré de propreté inclusionnaire d'un acier est principalement déterminé par des méthodes optiques, en particulier par l'analyse métallographique, ou par des méthodes chimiques, électrochimiques ou thermiques. Ces méthodes nécessitent souvent une longue préparation des
15 échantillons et imposent des examens longs et fastidieux; elles n'offrent donc pas la possibilité de contrôler la production du métal pendant son élaboration.

La spectrométrie d'émission permet au contraire d'effectuer rapidement une
20 analyse de la composition d'un métal; elle est déjà largement utilisée à cet effet dans les laboratoires des usines sidérurgiques. Le principe de la spectrométrie d'émission est dès lors généralement bien connu dans la technique et il suffira de le rappeler brièvement ici.

25 La spectrométrie d'émission est une méthode d'analyse dans laquelle on fait jaillir un arc électrique entre un échantillon du métal à analyser et une contre-électrode placée à faible distance; on vise l'arc à travers une fente étroite et on sépare les radiations correspondant aux différents éléments présents dans l'échantillon. L'arc électrique entre l'échantillon
30 et la contre-électrode est entretenu par une succession de cycles de charge-décharge d'un condensateur de faible capacité. De façon connue en soi, la radiation correspondant à l'élément que l'on désire doser est reçue sur un dispositif approprié, par exemple un photomultiplicateur, qui émet un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse qu'il
35 reçoit. Cette intensité lumineuse, et par conséquent la valeur du signal électrique émis, constitue une mesure de la concentration de l'élément considéré dans l'échantillon. L'enregistrement de ce signal électrique,

exprimé par exemple en millivolts (mV), permet de tracer un diagramme traduisant la variation, en fonction du temps, de l'intensité lumineuse de la radiation correspondant à l'élément choisi à doser.

- 5 L'arc électrique se compose donc d'un certain nombre de décharges, qui provoquent autant d'étincelles; celles-ci se traduisent dans le diagramme enregistré par des pics de l'intensité lumineuse. Le nombre de ces étincelles, ou de ces pics, dépend à la fois de la fréquence et de la durée de l'arc. Ces étincelles n'apparaissent pas toutes en un même point de la
10 surface de l'échantillon; au contraire, elles sont réparties de façon aléatoire sur cette surface.

Dans une proposition antérieure, qui fait l'objet de la demande de brevet BE-A-08901061, le même demandeur a défini un indice de propreté inclusion-
15 naire, à déterminer pour chaque type de produit. Cet indice est obtenu à partir de l'intensité lumineuse totale de la radiation correspondant à l'élément examiné, rapportée à la concentration de cet élément déterminée par une méthode classique, par exemple par une méthode chimique à voie humide.

20 La détermination de cet indice est basée sur l'analyse de l'intensité globale d'un certain nombre d'étincelles qui frappent une plage de la surface de l'échantillon. Le résultat obtenu constitue une moyenne de la propreté inclusionnaire de l'échantillon. La méthode ne permet cependant
25 pas de déceler la présence d'inclusions oxydées de dimensions différentes.

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé rapide et fiable de détermination du contenu inclusionnaire oxydé d'un métal, utilisable au cours du processus d'élaboration de ce métal. Ce procédé doit
30 permettre de déceler la présence d'inclusions complexes, qui influencent notamment certaines propriétés de coulabilité du métal, en particulier des aciers de haute qualité tels que les aciers de type ULC (Ultra Low Carbon).

35 Le procédé de l'invention fait appel à l'analyse de la distribution des étincelles, ou PDA (= Pulse Distribution Analysis) qui constitue un développement récent de la spectrométrie d'émission. Cette méthode d'analyse

permet d'examiner un arc électrique étincelle par étincelle.

Conformément à la présente invention, un procédé de détermination du contenu inclusionnaire oxydé d'un métal par spectrométrie d'émission, dans lequel on soumet un échantillon dudit métal à N décharges électriques à caractère d'étincelle, est caractérisé en ce que l'on mesure l'intensité lumineuse individuelle de n étincelles ($n \leq N$) pour la longueur d'onde correspondant à au moins un élément, en ce que l'on calcule la valeur moyenne de l'intensité lumineuse desdites n étincelles, en ce que l'on détermine le nombre p d'étincelles ($p < n$) dont l'intensité lumineuse individuelle est au moins égale à ladite valeur moyenne augmentée d'un coefficient propre audit élément, en ce que l'on calcule l'intensité lumineuse totale desdites p étincelles et l'intensité lumineuse totale desdites n étincelles, et en ce que l'on en déduit une mesure du contenu inclusionnaire oxydé dans le métal dudit échantillon.

Selon des mises en oeuvre intéressantes, on utilise des décharges dont la fréquence est comprise entre 100 et 400 Hz, et la durée totale de l'arc est telle qu'il comprend au moins 1500 décharges.

Suivant une caractéristique particulière, on détermine pour au moins un élément un facteur α , caractéristique de l'émergence des pics d'intensité lumineuse correspondant audit élément, au-dessus du fond continu d'émission spectrométrique de l'échantillon, et on en déduit une mesure du contenu inclusionnaire oxydé du métal dudit échantillon.

Ce facteur α tient compte du nombre p de pics d'intensité lumineuse dépassant ladite valeur moyenne, ainsi que de l'intensité lumineuse totale relative de ces p pics par rapport à celle de l'ensemble des n pics détectés pendant la période de mesure.

Le taux de dépassement à prendre en considération doit être fixé au préalable, de manière expérimentale, pour chaque élément, car il doit être supérieur à la dispersion naturelle de la distribution des pics d'intensité lumineuse correspondant à cet élément. Il peut être exprimé par le produit " $x \cdot \sigma$ ", dans lequel " σ " représente la dispersion naturelle précitée et " x " le coefficient à fixer pour que le pic considéré soit signi-

ficativement distinct de la zone de dispersion.

Le facteur α pourra s'écrire:

$$\alpha = p \cdot \frac{\sum I_p}{\sum I_n}$$

5

où p est le nombre de pics dont l'intensité lumineuse individuelle I_p est au moins égale à la valeur moyenne de l'intensité lumineuse des n pics détectés pendant la période de mesure augmentée du produit " $x \cdot \sigma$ " précité, c.à.d. les pics pour

10

$$I_p \geq (\bar{I}_n + x \cdot \sigma)$$

I_p est l'intensité lumineuse d'un pic "p"

I_n est l'intensité lumineuse d'un pic "n".

15

Il s'est notamment avéré intéressant de déterminer le contenu inclusionnaire oxydé total du métal en mesurant le facteur α de l'élément oxygène de ce métal, représentatif de la perturbation de l'étincelle due à la présence de précipités oxydés.

20

Suivant une caractéristique supplémentaire, concernant la mesure du contenu inclusionnaire oxydé total d'un métal, on mesure pour plusieurs échantillons dudit métal le contenu inclusionnaire oxydé total, par une méthode d'analyse connue en soi, on détermine le facteur α pour l'élément oxygène dans lesdits échantillons, on trace un diagramme caractéristique de l'élément oxygène dans ledit métal, on détermine le facteur α pour l'élément oxygène dans un échantillon inconnu dudit métal et on en déduit la valeur du contenu inclusionnaire oxydé total dudit échantillon inconnu.

25

Il est également possible de considérer le contenu inclusionnaire oxydé sous l'angle de la teneur en oxygène total du métal, et de rapporter à

30

cette teneur en oxygène total le nombre p de pics correspondant à un élément ou encore le facteur α de l'élément dans l'échantillon.

Suivant une autre mise en oeuvre particulière, concernant la mesure de la
5 teneur en inclusions oxydées d'un élément dans un métal, on mesure pour
plusieurs échantillons dudit métal le contenu inclusionnaire oxydé corres-
pondant à cet élément, par une méthode d'analyse connue en soi, on déter-
mine le facteur α pour ledit élément dans lesdits échantillons, on trace
un diagramme caractéristique dudit élément oxydé dans ledit métal, on dé-
10 termine le facteur α pour ledit élément dans un échantillon inconnu dudit
métal et on en déduit la teneur en inclusions oxydées dudit élément dans
ledit échantillon inconnu.

En pratique, il suffit de consulter le diagramme caractéristique approprié
15 pour, à partir d'un facteur α mesuré, soit évaluer directement le contenu
inclusionnaire oxydé soit connaître la teneur en oxygène total du métal
et en déduire son contenu inclusionnaire oxydé.

L'invention sera maintenant expliquée en détail au moyen d'exemples de
20 mise en oeuvre portant sur la détermination rapide d'une part du contenu
inclusionnaire oxydé, d'autre part des inclusions d'oxyde d'aluminium dans
des aciers de coulée continue. Ces exemples sont illustrés par les des-
sins annexés, dans lesquels la

Fig. 1 montre le diagramme de référence donnant le contenu inclusionnaire
25 oxydé total en fonction du facteur α de l'oxygène; la

Fig. 2 montre le diagramme caractéristique liant la teneur en oxygène
total d'un type d'acier et le nombre de pics supérieurs à la moyen-
ne correspondant à l'élément aluminium; et la

Fig. 3 présente, pour le même type d'acier, le diagramme liant la teneur
30 en oxygène total et le facteur α de l'aluminium.

Ces diagrammes ont été tracés à partir d'échantillons dits "spemis",
c'est-à-dire d'échantillons destinés à la spectrométrie d'émission, dont
les teneurs en inclusions d'oxydes d'une part et en oxygène total d'autre
35 part ont été déterminées en laboratoire respectivement par une analyse
métallographique et par une analyse chimique.

- La Fig. 1 concerne la détermination directe de la teneur totale en inclusions oxydées $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{MnO})$ des échantillons examinés, en fonction du facteur α de l'élément oxygène. Les valeurs mesurées de ces teneurs Σ , exprimées en ppm, sont portées en abscisses, tandis que les valeurs mesurées du facteur α pour l'élément oxygène sont portées en ordonnées. Le facteur α pour l'élément oxygène est représentatif de la perturbation de l'étincelle, et donc du pic correspondant, due à la présence des divers précipités oxydés.
- 10 Il est ainsi possible d'évaluer le contenu inclusionnaire oxydé total en déterminant le facteur α de l'oxygène et en le comparant à une courbe de référence appropriée. Cette courbe peut être tracée, pour un acier donné, en déterminant d'une part le contenu inclusionnaire oxydé total par une analyse métallographique conventionnelle et d'autre part le facteur α de l'oxygène, pour une série d'échantillons de cet acier.

Dans les Fig. 2 et 3, les échantillons ont été groupés par familles, en fonction de leur teneur en oxygène; ils forment ainsi trois familles, contenant respectivement 10, 24 et 34 ppm (parties par million = 10^{-4} %) d'oxygène. Les teneurs en oxygène sont portées en abscisses.

Pour déterminer le facteur α , on a soumis des échantillons de ces aciers à 1500 étincelles, dont on a enregistré les intensités lumineuses individuelles pour la longueur d'onde correspondant à l'aluminium.

Dans la Fig. 2, on a porté en ordonnées le nombre (p) de ces étincelles (pics) dont l'intensité lumineuse était au moins deux fois supérieure à la moyenne des 1500 étincelles. La droite résultante traduit une bonne corrélation entre les deux méthodes, avec un coefficient de corrélation $R = 0,96$.

Pour tracer la Fig. 3, on a calculé le facteur α selon la relation donnée plus haut et on a porté en ordonnées la valeur de ce facteur pour les différentes familles d'échantillons. Le diagramme traduit également une bonne corrélation, puisque le coefficient de corrélation vaut $R = 0,93$.

Le diagramme de la Fig. 3 présente une grande similitude avec celui de la Fig. 2. Une telle similitude n'est pas surprenante, car le facteur α est fortement influencé par les pics dont l'intensité lumineuse est largement supérieure à la moyenne générale des 1500 étincelles.

5

Ces résultats confirment qu'il est possible, par une mesure du nombre et de l'intensité lumineuse des pics correspondant à un élément déterminé, d'évaluer la teneur en oxygène total du métal examiné. A partir de celle-ci, on peut ensuite, par une méthode connue en soi, évaluer le contenu
10 inclusionnaire oxydé du métal considéré.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir très rapidement, à savoir en moins d'une minute, une évaluation du contenu inclusionnaire oxydé d'un métal tel qu'un acier. Cette méthode très rapide permet de contrôler la
15 production du métal au cours même de son élaboration, et facilite dès lors l'orientation du produit vers son utilisation optimale.

REVENDICATIONS

1. Procédé de détermination du contenu inclusionnaire oxydé d'un métal par spectrométrie d'émission, dans lequel on soumet un échantillon dudit
5 métal à N décharges électriques à caractère d'étincelle, caractérisé en ce que l'on mesure l'intensité lumineuse individuelle de n étincelles ($n \leq N$) pour la longueur d'onde correspondant à au moins un élément, en ce que l'on calcule la valeur moyenne de l'intensité lumineuse desdites n étincelles, en ce que l'on détermine le nombre p
10 d'étincelles ($p < n$) dont l'intensité lumineuse individuelle est au moins égale à ladite valeur moyenne augmentée d'un coefficient propre audit élément, en ce que l'on calcule l'intensité lumineuse totale desdites p étincelles et l'intensité lumineuse totale desdites n étincelles, et en ce que l'on en déduit une mesure du contenu inclusionnaire oxydé dudit élément dans le métal dudit échantillon.
15
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des décharges dont la fréquence est comprise entre 100 et 400 Hz.
- 20 3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la durée totale de l'arc est telle qu'il comprend au moins 1500 décharges.
- 25 4. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on détermine pour au moins un élément dudit métal un facteur α , dit facteur d'émergence, et en ce que l'on en déduit une mesure du contenu inclusionnaire oxydé dudit métal.
- 30 5. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on mesure pour plusieurs échantillons dudit métal le contenu inclusionnaire oxydé total, par une méthode d'analyse connue en soi, en ce que l'on détermine le facteur α pour l'élément oxygène dans lesdits échantillons, en ce que l'on trace un diagramme caractéristique de l'élément oxygène dans ledit métal, en ce que l'on détermine le
35 facteur α pour l'élément oxygène dans un échantillon inconnu dudit métal et en ce que l'on en déduit la valeur du contenu inclusionnaire oxydé total dudit échantillon inconnu.

6. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on mesure pour plusieurs échantillons dudit métal le contenu inclusionaire oxydé correspondant à un élément, par une méthode d'analyse connue en soi, en ce que l'on détermine le facteur α pour ledit élément dans lesdits échantillons, en ce que l'on trace un diagramme caractéristique dudit élément oxydé dans ledit métal, en ce que l'on détermine le facteur α pour ledit élément dans un échantillon inconnu dudit métal et en ce que l'on en déduit la teneur en inclusions oxydées dudit élément dans ledit échantillon inconnu.

