

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 723 828 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

31.07.1996 Bulletin 1996/31

(51) Int Cl.⁶: **B22D 11/10**

(21) Numéro de dépôt: **96400191.1**

(22) Date de dépôt: **26.01.1996**

(84) Etats contractants désignés:

AT BE DE DK ES FR GB IT LU NL PT SE

(30) Priorité: **27.01.1995 FR 9500915**

(71) Demandeurs:

- **SOLLAC (Société Anonyme)**
F-92800 Puteaux (FR)
- **DENAIN-ANZIN MINERAUX**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Debiesme, Bernard**
F-59240 Dunkerque (FR)
- **Radot, Jean-Paul**
F-59240 Dunkerque (FR)

• **Coulombet, Denis**

F-5970 Grande Synthe (FR)

• **Lefebvre, Claude**

F-59240 Dunkerque (FR)

• **Roux, Yves**

F-80100 Abbeville (FR)

• **Damerval, Corinne**

F-80100 Abbeville (FR)

• **Pontoire, Jean-Noel**

F-57310 Guenange (FR)

(74) Mandataire: **Bonnetat, Christian**

CABINET BONNETAT

23, Rue de St. Pétersbourg

75008 Paris (FR)

(54) **Poudre de couverture de lingotière de coulée continue de l'acier, notamment d'aciers à très basse teneur en carbone**

(57) L'invention a pour objet une poudre de couverture de lingotière de coulée continue de l'acier, notamment d'acier à ultra-basse teneur en carbone, du type comportant une poudre de base et des particules d'au moins un nitrure métallique, caractérisée en ce que sa teneur en carbone libre (%C_{libre}) est comprise entre 0 et 1 % en poids, en ce qu'elle est fabriquée par atomi-

sation, et en ce qu'elle se présente sous forme de granules de diamètre compris entre 20 et 800 µm.

Selon un exemple de mise en oeuvre de l'invention, ledit nitrure est le nitrure de silicium, et sa teneur en poids (%Si₃N₄) est égale à:

$$\%Si_3N_4 = 0,5 - 0,28 \times \%C_{libre} \pm 0,10$$

EP 0 723 828 A1

Description

L'invention concerne la coulée continue de l'acier. Plus précisément, elle concerne le domaine des laitiers ou poudres de couverture que l'on dépose sur la surface de l'acier liquide présent dans la lingotière de coulée continue, dans le but d'empêcher la réoxydation par l'air ambiant et le refroidissement par rayonnement du métal, de capter les inclusions non-métalliques qui ont décanté, et d'assurer la lubrification des parois de la lingotière lors de l'extraction du produit coulé.

On rappelle que ces poudres de couverture sont composées d'une poudre de base comprenant notamment des oxydes tels que de la silice, de la chaux, de l'alumine, de la magnésie, et de divers additifs. Parmi ceux-ci, on peut citer l'oxyde de sodium, le spath fluor, des carbonates, etc. Elles sont déposées sur la surface de l'acier liquide en lingotière pour former une couche de quelques cm d'épaisseur. Au voisinage de l'interface poudre-métal, la poudre devient liquide, ce qui lui permet de s'infiltrer entre la paroi de la lingotière et la peau en cours de solidification du produit coulé, et de jouer ainsi son rôle de lubrifiant. Au fur et à mesure que la poudre est consommée, elle est renouvelée manuellement ou à l'aide de dispositifs automatiques, tels que celui décrit dans le document FR2635029. Dans ce dernier cas, il est préférable que la poudre n'ait pas une granulométrie trop fine, afin de limiter les risques de colmatage des conduites qui l'amènent dans la lingotière. C'est ainsi que, bien souvent, on utilise des poudres dont les particules sont constituées par des sphères creuses de granulométrie moyenne relativement grossière (supérieure à 100 µm) fabriquées par atomisation. Même si, en toute rigueur, ces matériaux ne peuvent plus tout à fait être qualifiés de pulvérulents, on les désignera eux aussi dans la suite du texte par le terme "poudre", comme les praticiens le font habituellement.

Dans le but de limiter la vitesse de fusion de la poudre, donc la rapidité de sa consommation, on mélange à ses constituants du carbone libre, sous forme par exemple de graphite ou de noir de fumée. Les teneurs en carbone libre (par opposition au carbone combiné inclus dans d'autres constituants de la poudre, tels que les carbonates) sont généralement de l'ordre de quelques % en poids. On constate qu'une partie de ce carbone passe de la poudre dans le métal liquide, qui voit donc sa teneur en carbone augmenter. Dans les cas les plus courants, cette augmentation n'est pas gênante pour la qualité du produit coulé. Toutefois, on a assisté ces dernières années à un accroissement important des besoins en aciers à ultra-basse teneur en carbone, c'est à dire inférieure à 50 ppm, voire encore moins. A ce niveau d'exigence, on ne peut plus négliger les recarburations du métal liquide d'environ 4 à 10 ppm que l'on constate habituellement lorsqu'on utilise des poudres contenant même seulement 1 à 2% en poids de carbone libre. Il serait donc très important de mettre à la disposition des aciéristes des poudres de couverture n'entraî-

nant plus de recarburation du métal, ou une recarburation significativement moindre qu'avec les poudres habituelles, et qui conserveraient néanmoins une fusion suffisamment lente, tout en demeurant d'un coût supportable.

Dans le document FR2314000, il a été proposé d'utiliser des poudres exemptes de carbone libre, et dans lesquelles celui-ci est remplacé par des particules de nitrures métalliques, tels que les nitrures de bore, de silicium, de manganèse, de chrome, de fer, d'aluminium, de titane, de zirconium. Préférentiellement, la teneur en nitrure est comprise entre 2 et 10 % en poids de la poudre. Cette teneur doit donc être relativement importante pour qu'une telle poudre exempte de carbone retrouve des propriétés équivalentes à celles des poudres carbonées usuelles. Mais la présence de nitrure en quantité importante risque de provoquer une reprise notable d'azote par l'acier coulé. Or, les applications des aciers à ultra-basse teneur en carbone exigent assez fréquemment le maintien de la teneur en azote à des niveaux également très faibles (moins de 30 ppm par exemple), et cette reprise d'azote peut être aussi gênante que la reprise de carbone que l'on voulait éviter. La granulométrie moyenne de ces poudres était par ailleurs relativement fine, donc peu adaptée à leur distribution automatique. Enfin, les nitrures sont des composés coûteux, dont l'addition en quantités importantes grève notablement le prix de revient de la poudre. Pour ces raisons, il ne semble pas que ces poudres aient connu un important développement industriel.

Le but de l'invention est de procurer aux aciéristes, notamment à ceux coulant des aciers à ultra-basse teneur en carbone et éventuellement en azote, des poudres de couverture n'entraînant pas de recarburations et de renitrurations réductrices du métal, tout en conservant des propriétés lubrifiantes satisfaisantes et un coût raisonnable.

A cet effet, l'invention a pour objet une poudre de couverture de lingotière de coulée continue de l'acier, notamment d'acier à ultra-basse teneur en carbone, du type comportant une poudre de base et des particules d'au moins un nitrure métallique, caractérisée en ce que sa teneur en carbone libre (%C_{libre}) est comprise entre 0 et 1 % en poids, en ce qu'elle est fabriquée par atomisation, et en ce qu'elle se présente sous forme de granules de diamètre compris entre 20 et 800 µm.

Selon un exemple de mise en oeuvre de l'invention, ledit nitrure est le nitrure de silicium, et sa teneur en poids (%Si₃N₄) est égale à:

$$\%Si_3N_4 = 0,5 - 0,28 \times \%C_{libre} \pm 0,10$$

Comme on l'aura compris, l'invention consiste à utiliser comme composé assurant le réglage de la vitesse de fusion de la poudre non plus du carbone seul ou un nitrure seul à des teneurs élevées, mais un mélange de carbone et d'un ou de plusieurs nitrures métalliques, notamment de nitrure de silicium, ou éventuellement un ou des nitrures seuls mais toujours avec des teneurs

relativement faibles. Cela est rendu possible par le fait que la poudre est fabriquée par un procédé d'atomisation.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit.

L'une des conditions essentielles pour qu'une poudre de couverture puisse jouer son rôle de manière satisfaisante est que les particules qui assurent le réglage de sa vitesse de fusion y soient réparties de manière homogène. Les inventeurs ont constaté qu'avec les poudres selon l'art antérieur contenant des nitrures et exemptes de carbone, fabriquées par des procédés classiques, tels que le compactage, le bouletage, le broyage, l'extrusion, et qui présentaient une granulométrie relativement fine (300 µm au maximum et généralement 45 µm en moyenne), cette homogénéité n'aurait pu être garantie. Il était alors nécessaire de compenser ses déficiences par un ajout de nitrures plus important qu'il n'aurait été nécessaire en théorie. On était ainsi sûr que toute fraction de la poudre aurait une teneur en nitrures suffisante pour lui procurer une vitesse de fusion au moins acceptable. Une fois cette constatation faite, il fallait trouver un moyen de garantir une homogénéité satisfaisante de la poudre, moyen grâce auquel on aurait pu se permettre de diminuer les quantités de nitrures à introduire. Les inventeurs se sont alors aperçu que le procédé de fabrication de la poudre par atomisation permettait de parvenir au résultat recherché.

Le principe de ce procédé, appliqué aux poudres selon l'invention est le suivant. On réalise d'abord une pesée et un mélangeage à sec des principales matières premières de la poudre. Puis le mélange est introduit dans une cuve de dispersion avec un certain pourcentage d'eau et d'adjuvants d'atomisation pour former une pulpe appelée barbotine. Les nitrures, et éventuellement le carbone libre entrant dans la composition de la poudre selon l'invention sont ajoutés lors de cette étape, conjointement aux adjuvants d'atomisation. Cette barbotine est introduite dans une cuve de transfert, puis pulvérisée dans une tour d'atomisation par une pompe haute pression. Le brouillard ainsi obtenu est séché dans un courant d'air à 600 °C, et les gouttelettes pulvérisées deviennent des granules, autour desquels les particules de carbone et de nitrure sont réparties de manière homogène.

Les différents paramètres de fonctionnement de l'installation, conjugués aux caractéristiques propres de la barbotine, permettent de régler la granulométrie de la poudre. Dans le cas de l'invention, le diamètre moyen des granules doit être préférentiellement de l'ordre de 300 à 500 µm, et on ne retiendra pour constituer la poudre destinée à être ajoutée dans la lingotière que les granules dont le diamètre est compris entre 20 et 800 µm. Un autre avantage de cette obtention par atomisation est que les granules sont, du fait de leur taille, parfaitement aptes à être ajoutés dans la lingotière au moyen de dispositifs automatiques.

L'excellente homogénéité de la répartition des ni-

trures qui assurent la vitesse de fusion désirée à la poudre a pour conséquence qu'à performances égales, un moindre ajout de nitrures que dans les poudres de l'art antérieur est nécessaire. Il est ainsi possible, pour un coût supplémentaire acceptable, de se passer totalement de l'ajout de carbone libre, dont on a dit qu'il était souhaitable de le limiter autant que possible lorsque la poudre est destinée à la coulée d'aciers à ultra-basses teneur en carbone. Afin de trouver le meilleur compromis possible entre les différentes exigences techniques et économiques (sachant que les risques de renituration du métal liquide et le prix de revient de la poudre augmentent avec la teneur en nitrures), on choisira le plus souvent de ne pas se passer totalement d'un ajout de carbone libre, et de ne lui substituer qu'en partie un ajout de nitrures, en une quantité suffisante pour maintenir la vitesse de fusion de la poudre à la valeur désirée. On peut, à cet égard, fixer la teneur maximale admissible en carbone libre à 1 % en poids.

Les nitrures métalliques utilisables seuls ou en mélange dans les poudres selon l'invention sont essentiellement les nitrures de bore BN, de silicium Si_3N_4 , d'aluminium AlN, de titane TiN, de manganèse MnN, de zirconium ZrN, de fer Fe_4N , de chrome Cr_2N . Il apparaît toutefois que, parmi ces composés, c'est le nitrure de silicium qui présente globalement les propriétés les plus favorables en terme de coûts et de performances. En particulier, le passage de son élément métallique dans l'acier liquide lors de la décomposition de la poudre n'a, dans la majorité des cas d'utilisation, qu'une influence métallurgique insignifiante, ce qui ne serait pas toujours le cas, par exemple, pour le nitrure de bore.

Dans le cas de l'utilisation de nitrure de silicium, la teneur pondérale de la poudre en cet élément " $\%\text{Si}_3\text{N}_4$ " doit, de préférence, obéir à la relation suivante, " $\%\text{C}_{\text{libre}}$ " désignant la teneur en carbone libre:

$$\%\text{Si}_3\text{N}_4 = 0,5 - 0,28 \%\text{C}_{\text{libre}} \pm 0,10$$

A titre d'exemple, on peut citer le cas d'une poudre de couverture qui aurait, en pourcentages pondéraux, la composition suivante (le complément à 100 % étant constitué de matières volatiles):

$$\text{SiO}_2: 33,5 \% \pm 2,5$$

$$\text{CaO totale}: 31,5 \pm 2,5$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 4,8 \% \pm 1,5$$

$$\text{F}: 7,2 \% \pm 1,7$$

$$\text{Na}_2\text{O}: 11,9 \% \pm 2,0$$

$$\text{MgO}: 1,2 \% \pm 1,0$$

$$\text{C libre}: 0,60 \% \text{ sous forme de noir de fumée}$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4: 0,35 \%$$

Les particules de nitrure de silicium ajoutées aux autres composants de la poudre ont de préférence un diamètre moyen inférieur ou égal à 5 µm et une surface spécifique de 2,5 à 3,5 g/m².

Ces additions de carbone et de nitrure de silicium confèrent à la poudre une vitesse de fusion de 5 mg/s environ (mesurée à 1300 °C dans un four tubulaire sous atmosphère oxydante contrôlée), soit équivalente à celle qu'aurait une poudre classique de référence qui comporterait 1,8 % de carbone libre et pas de nitrure de silicium, et aurait par ailleurs une composition identique à la poudre selon l'invention qui vient d'être décrite.

Avec cette poudre de référence, on observe des recarburations de l'acier liquide de l'ordre de 4 à 8 ppm. Avec la poudre selon l'invention que l'on vient de décrire, les recarburations maximales observées ne dépassent pas 4 ppm, et sont souvent en deçà des limites de précision de l'analyse. Par ailleurs, on n'observe pas de renituration significative de l'acier avec cette poudre selon l'invention, non plus que de reprise en silicium.

Bien entendu, l'application de ces poudres de couverture selon l'invention n'est nullement limitée à la coulée d'aciers à ultra-basse teneur en carbone: elles peuvent être utilisées pour la coulée d'autres types d'aciers. De même, sans sortir de l'esprit de l'invention, on peut ajouter à la poudre d'autres composants destinés à remplir des fonctions particulières, tels que des agents réducteurs (aluminium, silico-calcium, ...), dans la mesure où leur présence n'affecte pas défavorablement les capacités lubrifiantes de la poudre.

$$\%Si_3N_4 = 0,5 - 0,28 \times \%C_{\text{libre}} \pm 0,10$$

5. Poudre de couverture selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que lesdites particules de nitrure métallique ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 5 µm et une surface spécifique de 2,5 à 3,5 g/m².

Revendications

1. Poudre de couverture de lingotière de coulée continue de l'acier, notamment d'acier à ultra-basse teneur en carbone, du type comportant une poudre de base et des particules d'au moins un nitrure métallique, caractérisée en ce que sa teneur en carbone libre (%C_{libre}) est comprise entre 0 et 1 % en poids, en ce qu'elle est fabriquée par atomisation, et en ce qu'elle se présente sous forme de granules de diamètre compris entre 20 et 800 µm.
2. Poudre de couverture selon la revendication 1, caractérisée en ce que le diamètre moyen desdits granules est compris entre 300 et 500 µm.
3. Poudre de couverture selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit nitrure est choisi parmi les nitrures de bore, de silicium, d'aluminium, de titane, de manganèse, de zirconium, de fer et de chrome.
4. Poudre de couverture selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit nitrure est le nitrure de silicium, et en ce que sa teneur en poids (%Si₃N₄) est égale à:



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0191

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y,D	FR-A-2 314 000 (NIPPON STEEL CORP) 7 Janvier 1977 * revendications; exemples *	1-3,5	B22D11/10
Y	GB-A-2 201 108 (SHINAGAWA REFRACTOR CO LTD) 24 Août 1988 * revendications; exemples *	1-3,5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 190 (C-037), 26 Décembre 1980 & JP-A-55 128526 (NIPPON KOKAN KK ;OTHERS: 01), 4 Octobre 1980, * abrégé *	3,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B22D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 Mai 1996	Examineur Wittblad, U
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C02)