

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 010 484**B1**

(12)

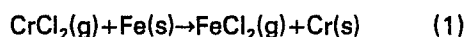
FASCICULE DE BREVET EUROPEEN(45) Date de publication du fascicule du brevet: **08.09.82**(51) Int. Cl.³: **C 23 F 17/00, C 21 D 1/18,
C 23 C 9/02, C 23 C 11/16**(21) Numéro de dépôt: **79400724.5**(22) Date de dépôt: **08.10.79**(54) **Perfectionnement dans la chromisation des aciers par voie gazeuse.**(30) Priorité: **25.10.78 FR 7830308**(43) Date de publication de la demande:
30.04.80 Bulletin 80/9(45) Mention de la délivrance du brevet:
08.09.82 Bulletin 82/36(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE GB IT NL SE(56) Documents cités:
**DE - A - 1 521 325
FR - A - 1 410 647
FR - A - 1 555 534
FR - A - 1 590 009
FR - E - 95 448
US - A - 1 902 503
US - A - 2 046 638
US - A - 3 256 818****SOVIET INVENTION ILLUSTRATED, Derwent
publication, London, 1966, juin: 7, metallurgy,
page 8.**(73) Titulaire: **CREUSOT-LOIRE
42 rue d'Anjou
F-75008 Paris (FR)**(72) Inventeur: **Leveque, Robert
40 rue du Champ de Mars
F-42700 Firminy (FR)**(74) Mandataire: **Leroy, Pierre et al,
CREUSOT-LOIRE 15 rue Pasquier
F-75383 Paris Cedex 08 (FR)**

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).

Perfectionnements dans la chromisation des aciers par voie gazeuse

La présente invention concerne un perfectionnement à la chromisation par voie gazeuse des aciers à plus de 0,2% de carbone, plus spécialement les aciers de construction et les aciers à outils; ce perfectionnement permet d'accroître très notablement l'épaisseur de la couche chromisée, ainsi que sa ténacité.

La chromisation des aciers par voie gazeuse est bien connue. La formation d'alliages de diffusion à base de chrome sur la surface des aciers a déjà été décrite dans de nombreux brevets d'invention. Le transport de chrome jusqu'à la surface du matériau à traiter se fait au moyen d'halogénures, qui sont les seuls composés au chrome se trouvant à l'état de vapeur aux températures de diffusion. Le passage du chrome en solution solide dans le métal se fait par échange entre l'halogénure de chrome et le fer suivant une réaction qui, dans le cas des chlorures, peut s'écrire:



Pour obtenir une diffusion suffisante, la réaction doit s'effectuer à haute température et dans le domaine austénitique, c'est à dire au-delà de 850°C pour les aciers usuels. Dans les aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,2%, la réaction superficielle du carbone et du chrome entraîne d'une part la formation d'une pellicule de carbures de chrome, d'autre part une diffusion du carbone vers la surface. La pellicule superficielle est constituée de deux types de carbures, M_{23}C_6 , plus riche en chrome vers la surface et M_7C_3 , plus pauvre en chrome, vers le substrat métallique.

Dans ce qui précède et dans ce qui suit, M désigne un métal tel que le fer (Fe), le chrome (Cr), le nickel (Ni), etc. . .

La pellicule superficielle a une épaisseur comprise entre 12 et 18 micromètres, et un niveau de dureté compris entre 1200 et 1800 dans l'échelle de dureté Vickers. Le chrome diffuse ainsi dans l'acier sur une profondeur en général voisine de 15 micromètres. Dans les procédés connus, cette profondeur de chromisation ne dépasse jamais 20 micromètres.

L'affinité du chrome pour le carbone est telle qu'il se forme très rapidement, au cours de la montée en température de traitement, une pellicule de carbures du type M_7C_3 sur la surface des pièces. Cette pellicule gêne la pénétration du chrome à l'intérieur de l'acier par diffusion; il en résulte:

1) la formation du deuxième type de carbures M_{23}C_6 .

2) l'obtention de couches superficielles de carbures relativement minces.

Ces couches minces et biphasées présentent l'inconvénient d'être relativement fragiles, en raison de l'état des contraintes qui se trouvent dans les phases carbures après traitement

thermique. Le carbure M_7C_3 , de structure colonnaire, se trouve notamment en état de contraintes d'extension, ce qui entraîne la formation de fissures qui sont souvent à l'origine des écaillages observés.

D'autre part, des traitements successifs de nitruration gazeuse (à des températures supérieures à 830°C) et de chromisation par diffusion gazeuse, comme décrits par exemple dans le brevet français no. 1.410.647, ont bien permis d'augmenter la dureté des couches chromisées, mais les épaisseurs des revêtements réalisés, constitués par des nitrures et par des carbures de chrome, donc biphasés, étaient aussi faibles que celles des couches précédemment décrites, obtenues par une chromisation non précédée d'une nitruration gazeuse.

Le but principal de la présente invention est de trouver un moyen permettant d'obtenir en surface un seul type de carbures, et ceci dans une couche de plus grande épaisseur. Un passage rapide de la pièce à traiter en phase austénitique pourrait constituer une solution pour deux raisons:

1) La diffusion du carbone vers la surface est ralentie; en effet, le coefficient de diffusion du carbone en volume dans la phase austénitique du fer est de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à 900°C, alors qu'il est voisin de $2.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ à la même température dans la phase ferritique. Il en résulte donc une réduction de la vitesse de formation des carbures en surface et une accentuation de la diffusion du chrome en profondeur.

2) Le carbure M_{23}C_6 , de structure cubique à faces centrées a une maille a de 10,6 Å, pratiquement trois fois plus grande que celle de l'austénite ($a=3,6 \text{ Å}$). Ce carbure précipite donc beaucoup plus facilement dans la structure austénitique que le carbure M_7C_3 de structure hexagonale.

Donc, une première solution pour l'augmentation de l'épaisseur et de la ténacité des couches de carbures peut être constituée par une phase initiale de traitement consistant en une montée rapide en température, notamment dans le domaine 600—900°C où précipitent habituellement les carbures M_7C_3 dans la structure ferritique. Toutefois, une telle solution présenterait des risques au niveau des amorçages de fissuration et de tapures au cours du chauffage, notamment pour des pièces en aciers relativement alliés présentant des géométries peu adaptées aux fortes contraintes d'origine thermique qui résulteraient d'un tel cycle de chauffage.

La présente invention, tout en appliquant le principe de chromiser la pièce en phase austénitique, évite les risques mentionnés ci-dessus en réalisant au préalable une couche nitrurée, mais sans couche de combinaison, c'est à dire de manière telle qu'il n'y ait en aucune façon

formation d'une couche superficielle de nitrures de fer et de chrome. En effet, une couche superficielle de nitrures de fer resterait relativement stable, même à des températures élevées, et constituerait une véritable barrière s'opposant à la diffusion du chrome, cette barrière étant renforcée par la formation des nitrures de chrome liée à un apport supplémentaire d'azote.

Ainsi, l'absence de couche de combinaison sur la surface des pièces à traiter ensuite par chromisation est une condition nécessaire à une bonne diffusion du chrome en profondeur, et cette condition est réalisée dans la présente invention.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de chromisation des aciers sur une profondeur e supérieure à 40 micromètres, utilisable pour des aciers ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,2%, notamment pour des aciers de construction et pour des aciers à outils, constitué par trois traitements successifs, à savoir: un traitement de nitruration, un traitement de chromisation par voie gazeuse et un traitement thermique, et caractérisé en ce que le traitement de nitruration est constitué par une nitruration ionique d'une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 100 et 350 micromètres, réalisée dans une atmosphère constituée par un mélange d'azote et d'hydrogène, à une température comprise entre 450°C et 650°C, pendant une durée comprise entre 5 et 40 heures, de façon à obtenir entre 1,5% et 2,5% d'azote dans la couche nitrurée, en ce que la chromisation par voie gazeuse formatrice de carbures de chrome, d'une durée comprise entre 5 et 30 heures, est réalisée à des températures comprises entre 850°C et 1.100°C, et en ce que le traitement thermique comprend une trempe à l'huile de la pièce chromisée suivie d'un revenu à une température comprise entre 600°C et 650°C, d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures selon la dimension de la pièce traitée.

Suivant une caractéristique particulière de la présente invention, la nitruration ionique formant le premier des trois traitements et effectuée sous atmosphère d'azote et d'hydrogène est réalisée sous une pression partielle d'azote au plus égale à 150 Pascals, et sous une pression gazeuse totale comprise entre 200 et 1000 Pascals.

Suivant une autre caractéristique particulière de la présente invention, la chromisation formant le second des trois traitements, réalisée par la technique connue des ciments sous atmosphère réductrice à base d'hydrogène, utilise un mélange pulvérulent à base de ferro-chrome et de chlorure d'ammonium ce dernier ne représentant en poids que 0,4% à 1% du mélange pulvérulent, la poudre de ferro-chrome présentant de préférence une teneur en chrome comprise entre 50% et 75% et une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et

4 millimètres, sans liant alumineux ni magnésien.

Dans tout ce qui précède et dans tout ce qui suit, il faut entendre par "nitruration ionique" un traitement thermo-chimique d'une surface métallique par bombardement ionique en gaz raréfié, réalisant une nitruration superficielle de la pièce métallique placée en cathode sous atmosphère d'azote et d'hydrogène à une température comprise entre 450°C et 650°C.

L'intérêt principal de la nitruration ionique est qu'elle rend possible l'exploitation de toutes les éventualités offertes par les diagrammes d'équilibre entre les éléments constituant l'acier traité et l'azote. En effet, les traitements thermo-chimiques de surfaces métalliques par bombardements ioniques, et plus particulièrement la nitruration, sont basés sur les propriétés de la décharge électrique dans les gaz raréfiés, en l'occurrence des mélanges d'azote et d'hydrogène avec éventuellement des hydrocarbures. L'atmosphère gazeuse réactive peut être choisie indépendamment de la nécessité de son crackage pyrolytique puisque son activation est obtenue par ionisation. Il est donc possible de régler la pression partielle d'azote de telle sorte que l'on forme superficiellement la ou les phases prévues par le diagramme d'équilibre binaire fer-azote. C'est ainsi que pour les pressions d'azote les plus faibles, on forme uniquement une couche de diffusion, solution solide d'azote dans le fer α à des températures généralement comprises entre 450° et 570°C. Dans ce même domaine de température, une augmentation de la pression partielle d'azote conduit tout d'abord à la formation d'une couche de combinaison de nitrures γ' (Fe_4N), puis de nitrures γ' et ϵ ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$).

Il est possible d'obtenir dans le cas des aciers à plus de 0,2% de carbone, et plus spécialement les aciers de construction et les aciers à outils, des couches de diffusion d'azote d'épaisseurs comprises entre 100 et 350 micromètres, cette nitruration ionique étant réalisée dans une atmosphère constituée par un mélange d'azote et d'hydrogène, à une température comprise entre 450 et 570°C, pendant une durée comprise entre 5 et 40 heures de façon à obtenir par exemple sur des profondeurs de 50 à 200 micromètres à partir de la surface des teneurs en azote en solution solide comprises entre 1,5 et 2,5%.

Comme on le comprend, l'un des principaux avantages de l'invention consiste, grâce à la nitruration ionique, à obtenir une couche nitrurée sans couche de combinaison, c'est à dire sans nitrures de fer et de chrome, d'une manière fiable et répétitive par ajustement de la pression partielle d'azote en fonction de la température de traitement et de la composition chimique de l'acier. Alors, sans risque de tapures, l'acier en surface peut passer rapidement en phase austénitique à température modérée, à cause d'une teneur en azote de l'ordre de 1,5% à 2,5%.

Après quoi la chromisation par voie gazeuse peut s'effectuer à plus grande profondeur, par exemple jusqu'à 50 micromètres et même davantage, et avec formation en surface d'un seul type de carbonitrures, en $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$, ce qui entraîne une augmentation sensible de la ténacité du revêtement.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va décrire ci-après, à titre d'exemple non limitatif, un mode de réalisation du perfectionnement selon l'invention, dans lequel on traite un acier au chrome-molybdène-vanadium, de type 35 CDV 12, donc à 0,35% de carbone, en vue d'obtenir une profondeur de chromisation de 50 micromètres.

La nitruration ionique qui constitue le premier des trois traitements successifs selon l'invention est effectuée ici dans une enceinte métallique munie de boucliers thermiques et refroidie par circulation d'eau, laquelle enceinte constitue l'anode reliée à la terre. Les paramètres électriques sont choisis de telle manière que le courant augmente avec la tension continue produite par le générateur et que l'échantillon à nitrurer qui constitue la cathode soit recouvert par l'effluve correspondant au régime de décharge anormale. A proximité de la surface cathodique, les ions gazeux sont formés et accélérés vers l'échantillon et provoquent son échauffement, que l'on poursuit jusqu'à la température choisie pour réaliser le traitement thermochimique. La régulation de température est obtenue à l'aide d'un thermocouple protégé par une gaine en alumine et placé dans l'échantillon dans des conditions qui permettent d'éviter l'amorçage d'arcs.

La pression à laquelle le traitement thermochimique est réalisé est généralement comprise entre 250 et 800 Pascals; une pompe primaire est suffisante pour faire le vide initial, puis pour permettre le renouvellement du gaz nitrurant à proximité de l'échantillon. Le mélange gazeux nitrurant est composé d'azote et d'hydrogène. Les pressions partielles d'azote P_N pour lesquelles on obtient une solution solide d'azote dans le réseau de la ferrite sont comprises entre 10 et 50 Pascals. La température est réglée en moyenne à 520°C et ne s'écarte pas du domaine compris entre 510 et 530°C. En laissant de côté la montée en température et la mise en basse pression de l'atmosphère, la durée de la nitruration ionique à bonne pression et à bonne température est de 25 heures. Par ce premier traitement, la teneur moyenne en azote de l'acier entre 50 et 200 micromètres de profondeur atteint 2,1%, et la couche nitrurée ne contient pas de nitrures de fer, ni de nitrures de chrome.

La pièce métallique en acier 35 CDV 12 ainsi nitrurée est alors extraite du four de nitruration ionique et introduite dans une caisse de cémentation qui va effectuer le deuxième traitement selon l'invention, qui est une chromisation par voie gazeuse.

L'agent de cémentation utilisé est une

poudre constituée pour 99,5% de ferro-chrome à 60/70% de chrome et pour 0,5% de chlorure d'ammonium, sans alumine ni magnésie. Cette poudre présente une granulométrie comprise entre 0,5 et 4 mm, avec une dimension moyenne voisine de 2,7 mm. Cette poudre est disposée dans le fond de la caisse de cémentation, qui a la forme d'un cylindre vertical, et elle se trouve recouverte par un cloisonnement sur lequel est placée la pièce d'acier à chromiser. A la partie supérieure de la caisse de cémentation se trouve dans un panier une réserve de ferro-chrome servant à la régénération directe de la vapeur active de chlorure de chrome CrCl_2 . De l'hydrogène introduit crée une atmosphère réductrice.

L'enceinte est portée à une température moyenne de 950°C, ne s'écartant pas du domaine 920°C—980°C, pendant une durée de 20 heures.

Dans la caisse de cémentation se produisent les phénomènes suivants:

Au chauffage, le chlorure d'ammonium se dissocie. L'ion chlore ainsi libéré agit sur le chrome du ferro-chrome pour former du chlorure de chrome CrCl_2 à l'état de vapeur, qui produit la chromisation superficielle selon la réaction (1) mentionnée ci-dessus.

Les vapeurs de chlorure ferreux issus de la réaction (1) réagissent sur la réserve de chrome placée à la partie supérieure de la caisse, ce qui régénère du chlorure de chrome CrCl_2 gazeux qui participe à la chromisation selon (1).

Après 20 heures de maintien à 920°C—980°C, la pièce chromisée subit le troisième traitement selon l'invention, c'est à dire qu'elle est extraite de la caisse de cémentation, elle est immédiatement trempée à l'huile, puis elle est introduite dans un four de revenu maintenu à une température de l'ordre de 625°C, pendant 2 heures.

Après revenu, on observe:

- que la couche superficielle contenant les carbonitrures de chrome a une épaisseur voisine de 50 micromètres,
- que les carbonitrures de chrome de cette couche superficielle sont à peu près exclusivement du type $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$,
- que la dureté de cette couche est comprise entre 1800 et 2000 dans l'échelle de Vickers,
- qu'elle se fissure sous une charge de 1 kilogramme-force.

Le revêtement chromisé ainsi obtenu dans le présent exemple selon l'invention est à comparer avec celui d'une chromisation de type connu, non précédée d'une nitruration ionique. Dans ce cas de type connu:

- la couche superficielle contenant les carbures de chrome a une épaisseur voisine de 15 micromètres,
- on y observe deux phases de carbures de

- chrome, l'une en $M_{23}C_6$, surtout en surface, l'autre en M_7C_3 , vers le substrat métallique,
- la dureté de la couche superficielle est comprise entre 1200 et 1800 dans l'échelle de Vickers, avec des hétérogénéités liées à des porosités superficielles,
 - la charge à partir de laquelle apparaissent les fissures aux angles des empreintes Vickers est de 300 grammes-force.

Il est bien entendu que l'on peut, sans sortir du cadre de l'invention, imaginer des variantes et perfectionnements de détails, de même qu'envisager l'emploi de moyens équivalents.

Revendications

1. Procédé de chromisation des aciers sur une profondeur e supérieure à 40 micromètres, utilisable pour des aciers ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,2%, constitué par trois traitements successifs, à savoir: un traitement de nitruration, un traitement de chromisation par voie gazeuse et un traitement thermique, et caractérisé en ce que le traitement de nitruration est constitué par une nitruration ionique d'une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 100 et 350 micromètres, réalisée dans une atmosphère constituée par un mélange d'azote et d'hydrogène, à une température comprise entre 450°C et 650°C, pendant une durée comprise entre 5 et 40 heures, de façon à obtenir entre 1,5% et 2,5% d'azote dans la couche nitrurée, en ce que la chromisation par voie gazeuse formatrice de carbures de chrome, d'une durée comprise entre 5 et 30 heures, est réalisée à des températures comprises entre 850°C et 1.100°C, et en ce que le traitement thermique comprend une trempe à l'huile de la pièce chromisée suivie d'un revenu à une température comprise entre 600°C et 650°C, d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures selon la dimension de la pièce traitée.

2. Procédé de chromisation des aciers selon la revendication 1, caractérisé en ce que la nitruration ionique formant le premier des trois traitements et effectuée sous atmosphère d'azote et d'hydrogène est réalisée sous une pression partielle d'azote au plus égale à 150 Pascals, et sous une pression gazeuse totale comprise entre 200 et 1000 Pascals.

3. Procédé de chromisation des aciers selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la chromisation formant le second des trois traitements est réalisée par la technique connue des ciments, sous atmosphère réductrice à base d'hydrogène, et utilise comme ciment un mélange pulvérulent à base de ferro-chrome et de chlorure d'ammonium, caractérisé en ce que le mélange pulvérulent contient entre 0,4% et 1% de chlorure d'ammonium, et en ce que la poudre de ferro-chrome présente une teneur en chrome

comprise entre 50% et 75% et une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, sans liant alumineux ni magnésien.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Inchromierung von Stählen auf eine Tiefe e von mehr als 40 Mikrometern, das auf Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,2% anwendbar ist und durch drei aufeinanderfolgende Behandlungsvorgänge gebildet ist, nämlich durch eine Nitrierungs-Behandlung, eine Inchromierungs-Behandlung über die Gasphase und eine Wärme-Behandlung, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrierungs-Behandlung in einer ionischen Nitrierung einer Oberflächen-Schicht in einer Dicke zwischen 100 und 350 Mikrometern besteht, welche in einer Atmosphäre aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff innerhalb eines Temperaturbereiches zwischen 450 und 650°C und eines Zeitraums zwischen 5 und 40 Stunden durchgeführt wird, so daß in der nitrierten Schicht ein Gehalt zwischen 1,5 und 2,5% Stickstoff erhalten wird, daß die Inchromierung über die Gasphase zur Bildung von Chromkarbiden innerhalb eines Zeitraums zwischen 5 und 30 Stunden und eines Temperaturbereichs zwischen 850 und 1100°C durchgeführt wird und daß die Wärmebehandlung eine Öl-Härtung des inchromierten Werkstückes, gefolgt von einer Vergütung bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs zwischen 600 und 650°C, und je nach den Abmessungen des behandelten Werkstücks innerhalb eines Zeitraums zwischen 30 Minuten und 10 Stunden umfaßt.

2. Verfahren zur Inchromierung von Stählen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ionische Nitrierung, welche den ersten der drei Behandlungsvorgänge darstellt und in einer Atmosphäre aus Stickstoff und Wasserstoff durchgeführt wird, bei einem Stickstoff-Partialdruck von höchstens gleich 150 Pascal und einem Gas-Gesamt druck innerhalb eines Bereichs zwischen 200 und 1000 Pascal vorgenommen wird.

3. Verfahren zur Inchromierung von Stählen nach einem der Ansprüche 1 und 2, bei welchem die Inchromierung, welche den zweiten der drei Behandlungsvorgänge darstellt, nach der bekannten Zementations-Technik in einer reduzierenden Atmosphäre auf Basis von Wasserstoff Vorgenommen und als Zement eine pulverförmige Mischung auf der Basis von Ferrochrom und Ammoniumchlorid eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmige Mischung zwischen 0,4 und 1% Ammoniumchlorid enthält, daß das Ferrochrompulver einen Chrom-Gehalt im Bereich zwischen 50 und 75% und eine Korngrößen-Verteilung im Bereich zwischen 0,5 und 4 mm aufweist und weder ein Aluminium- noch eine Magnesium-Bindemittel vorhanden ist.

Claims

1. Process for the chromising of steels to a depth e of more than 40 micrometres, which can be used for steels having a carbon content equal to at least 0.2%, consisting of three successive treatments, namely: a nitrogen hardening treatment, a chromising treatment by a gaseous method and a heat treatment, and characterised in that the nitrogen hardening treatment consists of ionic nitrogen hardening of a surface layer with a thickness of between 100 and 350 micrometres, carried out in an atmosphere consisting of a mixture of nitrogen and hydrogen, at a temperature between 450°C and 650°C, for a period of between 5 and 40 hours, so as to obtain between 1.5% and 2.5% of nitrogen in the layer subjected to nitrogen hardening, in that the chromising by a gaseous method, forming chromium carbides and lasting between 5 and 30 hours, is carried out at temperatures between 850°C and 1,100°C, and in that the heat treatment comprises oil-quenching of the article subjected to chromising, followed by tempering at a temperature between 600°C and 650°C,

lasting between 30 minutes and 10 hours, depending on the size of the article treated.

2. Process for the chromising of steels, according to Claim 1, characterised in that the ionic nitrogen hardening, forming the first of the three treatments and carried out under an atmosphere of nitrogen and hydrogen, is carried out under a partial nitrogen pressure equal to at most 150 Pascals and under a total gas pressure of between 200 and 1,000 Pascals.

3. Process for the chromising of steels, according to either one of Claims 1 and 2, in which the chromising, forming the second of the three treatments, is carried out by the technique known for cementation agents, under a hydrogen-based reducing atmosphere, and uses as the cementation agent a pulverulent mixture based on ferro-chromium and ammonium chloride, characterised in that the pulverulent mixture contains between 0.4% and 1% of ammonium chloride and in that the ferro-chromium powder has a chromium content of between 50% and 75% and a particle size of between 0.5 millimetre and 4 millimetres, with no alumina binder and no magnesia binder.

30

35

40

45

50

55

60

65