



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 348 505 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
01.10.2003 Bulletin 2003/40

(51) Int Cl.7: **B22D 41/54**

(21) Numéro de dépôt: **02447051.0**

(22) Date de dépôt: **29.03.2002**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **Vesuvius Crucible Company**
Wilmington, DE 19803 (US)

(72) Inventeurs:
• **Hanse, Eric**
59750 Feignies (FR)

• **Delvoye, Fran-ois**
59600 Maubeuge (FR)
• **Laval, Philippe**
5032 Bossi-re (BE)

(74) Mandataire: **Debled, Thierry**
Vesuvius Group S.A.
Intellectual Property Department
Rue de Douvrain, 17
7011 Ghlin (BE)

(54) **Pièce de coulée résistant au choc thermique et son procédé de fabrication**

(57) La présente invention concerne une pièce pour la coulée d'un métal liquide, comprenant un corps de base en matériau réfractaire, ledit corps comprenant une surface externe et une surface interne définissant un chenal pour la coulée du métal liquide. Cette pièce est caractérisée en ce qu'au moins une partie de sa surface interne est revêtue d'un enduit isolant formant, au

contact du métal liquide, une couche imperméable aux gaz.

Une telle pièce possède une excellente résistance au choc thermique qui lui permet d'être utilisée sans préchauffage. Par après, il se forme une couche réduisant avantageusement sa perméabilité aux gaz.

EP 1 348 505 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à une pièce réfractaire utilisée pour le transfert d'un métal en fusion. Un cas particulier dans lequel l'invention se révèle très avantageuse est un tube réfractaire pour le transfert de l'acier au départ d'une poche vers un répartiteur et spécialement un tel tube qui est utilisé sans préchauffage.

[0002] Les pièces réfractaires utilisées lors de la coulée d'un métal en fusion sont sensibles, de par leur nature, aux chocs thermiques. Les pièces subissent lors de leur utilisation, au contact du métal, des chocs thermiques importants qui engendrent la formation de fissures et ce d'autant plus que leur température est basse avant utilisation. Par conséquent, la durée de vie des pièces est réduite. De plus, les fissures peuvent permettre les entrées d'air, ce qui entraîne une détérioration de la qualité du métal coulé.

[0003] Afin d'améliorer la tenue aux chocs thermiques des pièces, une technique largement répandue consiste à préchauffer les pièces à des températures avoisinant le plus possible la température d'utilisation. Cependant, cette technique nécessite de disposer d'une zone de préchauffage à proximité de la zone d'utilisation des pièces, et consomme de l'énergie, elle est par conséquent coûteuse. De plus, il existe un temps minimum de préchauffage avant lequel la pièce n'est pas suffisamment préchauffée pour surmonter le choc thermique et un temps de préchauffage maximum après lequel la pièce commence à se détériorer. Cette méthode manque également de flexibilité puisqu'elle ne permet pas de faire face aux imprévus ni aux écarts trop important par rapport aux prévisions de fabrication.

[0004] Une autre technique bien connue de l'homme du métier et combinée avec celle décrite ci-dessus est l'utilisation de fibres isolantes qui sont soit collées soit cimentées sur l'extérieur de la pièce réfractaire. Dans ce cas, le revêtement extérieur permet de garder plus longtemps la chaleur acquise lors du préchauffage et d'augmenter son efficacité. Cependant, les fibres qui supportent les températures élevées ($> 1000^{\circ}\text{C}$) nécessaires dans ces applications sont toxiques et leur utilisation est de moins en moins permise.

[0005] Le document DE 38 05 334 A1 décrit une autre méthode permettant d'améliorer la tenue aux chocs thermiques de telles pièces. Cette méthode consiste à introduire dans l'orifice de coulée de la pièce un manchon en matériau céramique fibreux ou mousseux. Cette méthode présente plusieurs inconvénients. Dans le cas de l'utilisation de matériau céramique mousseux, il est nécessaire pour les former d'employer des agents moussants ou tensioactifs qui ne sont généralement pas compatibles avec les pièces réfractaires en particulier si elles sont constituées d'un matériau lié au carbone. Il est aussi difficile de contrôler la mousse afin de former une couche d'épaisseur plus ou moins constante et présentant des propriétés isolantes reproductibles. L'isolation obtenue n'est donc pas homogène et peut

créer des gradients de température néfastes au sein de la pièce. Lorsque les pièces présentent des géométries complexes, ce qui est de plus en plus courant en vue de l'amélioration de la qualité du métal coulé, la fabrication et le positionnement du manchon est particulièrement difficile; en particulier, pour assurer un contact continu entre le manchon et la pièce. Le manchon ne faisant pas partie intégrante de la pièce, il peut se déplacer voire se détacher lors de la manipulation de la pièce ou de sa mise en service au contact du métal. Des morceaux de manchon peuvent obstruer la pièce, former un bouchon ou du moins rendre difficile le passage du métal en fusion, le métal ne pouvant s'écouler normalement dans le récipient métallurgique inférieur, il peut alors sortir par les joints reliant les pièces réfractaires entre elles.

[0006] Dans le cas particulier des tubes réfractaires de protection de jet, destinés au transfert d'un métal en fusion depuis une poche de coulée vers un répartiteur, ceux-ci étant en général des tubes en matériau à base de graphite et liés carbone (alumine/graphite, magnésie/graphite, ...), la méthode la plus utilisée est certainement celle consistant à pré-oxyder la surface intérieure du tube afin de former une couche sans ou à faible pourcentage en carbone. Cette couche oxydée à faible teneur en carbone, est une couche qui présente un faible coefficient de conductivité thermique par rapport au corps du tube. Elle sert de barrière lors du démarrage de la coulée du métal et permet au tube réfractaire de supporter le choc thermique du premier contact avec le métal fondu. Cette méthode, bien que généralement satisfaisante, présente toutefois quelques inconvénients. La couche oxydée est obtenue lors de la cuisson en atmosphère oxydante du tube réfractaire. Il est donc assez difficile d'obtenir une couche homogène d'épaisseur uniforme sur toute la longueur de la pièce. Les épaisseurs de couche oxydée peuvent donc varier de façon significative (2 à 10 mm) d'un tube à l'autre ou d'une zone à l'autre d'un même tube. Ceci ne permet pas d'avoir des propriétés isolantes homogènes. De plus, cette couche qui a perdu son liant carbone, est lavée en quelques minutes au contact du métal fondu. L'épaisseur du tube est donc rapidement réduite de l'épaisseur de la couche, ceci diminue sensiblement la résistance mécanique et sa durée de vie.

[0007] La présente invention a pour objet une pièce de coulée dont la résistance au choc thermique est accrue et ne présentant pas les inconvénients des techniques relatées ci-dessus. En outre, il serait souhaitable de proposer une pièce réfractaire possédant des propriétés améliorées, en particulier une perméabilité au gaz sensiblement réduite par rapport aux pièces de l'état de la technique.

[0008] La pièce de coulée selon l'invention comprend un corps de base en matériau réfractaire. Ce corps de base comprend lui-même une surface externe et une surface interne définissant un chenal au travers duquel un métal liquide peut s'écouler.

[0009] La présente invention est basée sur l'observation que les propriétés de résistance au choc thermique sont surtout très utiles au début de l'utilisation de la pièce non préchauffée. Il est en effet nécessaire qu'une telle pièce puisse subir un choc thermique considérable (passage de la température ambiante à la température du métal fondu) en une période extrêmement courte (quelques secondes). Par après, la pièce étant utilisée à sa température de régime, elle n'est plus exposée à d'aussi importantes variations de température et sa résistance au choc thermique devient moins cruciale. On notera qu'un arrêt temporaire de la coulée (par exemple lors de l'opération de changement de poche de coulée) ne laissant pas le temps à la pièce de se refroidir au delà d'un seuil critique ne donnera plus lieu à d'importants chocs thermiques. D'autre part, une fois le régime de température atteint, il serait souhaitable de tenir compte d'autres facteurs de qualité de la pièce de coulée tels que la non perméabilité au gaz. En particulier, il serait hautement souhaitable d'assurer une bonne résistance au choc thermique de la pièce au début de son utilisation à froid et une bonne imperméabilité aux gaz pour la suite de son utilisation.

[0010] La pièce de coulée selon l'invention est caractérisée en ce que au moins une partie de sa surface interne est revêtue d'un enduit isolant formant, au contact du métal liquide, une couche imperméable aux gaz. L'enduit isolant recouvrant la pièce froide permet à la pièce de surmonter le choc thermique au début de son utilisation, c'est à dire lorsque le métal liquide vient au contact de la partie interne de la pièce. La couche imperméable formée au contact du métal liquide confère à la pièce des propriétés d'imperméabilité aux gaz, les entrées d'air seront donc réduites voir éliminées et la qualité du métal coulé améliorée. En général une telle couche imperméable est formée après de quelques secondes à quelques minutes.

[0011] L'enduit comprend des composants lui conférant ses propriétés isolantes ainsi que des composants qui vont promouvoir la formation d'une couche imperméable au contact avec le métal liquide. Il faut noter qu'un même composant peut jouer ces deux rôles. Les composants de l'enduits lui conférant ses propriétés isolantes sont par exemple des microsphères isolantes. Les composants de l'enduit susceptibles de former une couche imperméable aux températures de coulée sont par exemple la silice et l'alumine.

[0012] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'enduit comprend 20 à 80 % en poids d'une matrice céramique, 5 à 40 % en poids de microsphères isolantes, de 0,5 à 15 % en poids d'un ou plusieurs liants, et jusqu'à 5 % d'eau. L'enduit peut aussi comprendre 5 à 20 % en poids d'un métal ou d'un alliage métallique afin d'améliorer la continuité du revêtement de la pièce et par conséquent la texture de l'enduit. Dans un cas particulier la matrice céramique comprend de la silice ou de l'alumine, notamment des grains vitreux tels que de la silice atomisée. La silice atomisée étant très fine, elle

présente l'avantage de pénétrer facilement dans la porosité du corps de la pièce et de solidariser ainsi l'enduit et le matériau du corps. Les microsphères isolantes comprennent également par exemple de la silice et/ou de l'alumine.

[0013] Des composants de l'enduit formant une couche imperméable aux gaz peuvent réagir avec certains éléments contenus dans le métal liquide ainsi qu'avec certains éléments contenus dans le matériau du corps de la pièce de coulée. Le résultat de ces réactions sont des phases à bas point de fusion, fondues ou vitreuses aux températures d'utilisations, qui recouvrent et imperméabilisent la surface de la pièce. On a remarqué qu'avantageusement ces phases présentent une viscosité relativement élevée permettant un bon accrochage à la surface interne de pièce. En particulier, ces phases ne sont pas endommagées lors d'un nettoyage de la pièce, par exemple à l'oxygène. On a remarqué que ces réactions ont lieu même lorsque ces éléments sont présents en très faibles proportions. Les éléments du métal pouvant participer à ces réactions sont par exemple le calcium, le magnésium ou le manganèse. Les éléments du matériau du corps de la pièce sont par exemple la magnésie et la mullite.

[0014] Dans un cas particulier, la pièce de coulée est un tube de protection de jet par exemple en matériau réfractaire lié carbone non préchauffé avant utilisation.

[0015] L'épaisseur de l'enduit peut varier de 1 à 10 mm, de bons résultats ont été obtenus avec une épaisseur de 3 à 5 mm.

[0016] L'enduit isolant est appliqué sur une partie de la surface interne de la pièce de coulée. Selon un mode de réalisation de l'invention, l'enduit présente une structure et une granulométrie telles que l'enduit et le matériau constituant le corps de la pièce de coulée se lient l'un à l'autre, l'enduit pénétrant dans la porosité du matériau du corps par exemple par mouillage ou capillarité. Il y a donc interpénétration du matériau du corps et de l'enduit qui se solidarisent.

[0017] L'enduit de la pièce se transformera pendant son utilisation en une couche imperméable qui restera solidaire au matériau du corps de la pièce de coulée.

[0018] Plusieurs couches successives d'enduit en vue d'améliorer la résistance au choc thermique peuvent s'avérer nécessaires, par exemple dans le cas d'applications difficiles.

[0019] Une couche d'enduit isolant similaire ou différent de celui décrit dans la présente invention peut également être appliqué sur une partie de la surface externe de la pièce de coulée, notamment dans une partie de la pièce susceptible d'être immergée dans le métal liquide. Cette partie en effet doit surmonter le choc thermique interne lors du premier passage du métal liquide ainsi que le choc thermique lors de sa trempe dans le métal liquide.

[0020] La présente invention concerne également un procédé de revêtement d'une pièce de coulée caractérisé en ce qu'on applique sur au moins une partie de la

surface interne de la pièce un enduit isolant formant, au contact du métal liquide, une couche imperméable aux gaz, ladite pièce de coulée comprenant un corps de base en matériau réfractaire, ce corps de base comprenant lui-même une surface externe et une surface interne définissant un chenal.

[0021] L'enduit peut être appliqué sur la surface du tube par pulvérisation, à l'aide d'un pinceau ou encore par trempage dans une solution aqueuse ou dans une barbotine. Il est également possible de simplement verser une solution aqueuse ou une barbotine à travers le chenal défini par la surface interne de la pièce. Dans le cadre de la présente divulgation, on entend par barbotine une suspension aqueuse ou dans un autre liquide de particules fines (avec une dimension inférieure à 50 µm) ou encore une telle suspension dans laquelle on aurait également des particules plus grossières (avec des grains d'une dimension jusqu'à environ 2 mm).

[0022] L'interpénétration de l'enduit et du matériau du corps de la pièce est facilitée lorsque l'enduit est préparé sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une barbotine, appliqué à la pièce et séché ensuite par exemple à l'air libre. Un enduit ayant donné de bons résultats est un enduit comprenant de la silice atomisée dans des proportions de 20 à 80 % en poids par rapport au poids total de l'enduit. La silice atomisée est effectivement aisément mise sous la forme d'une barbotine et pénètre facilement dans la porosité du corps de la pièce de coulée.

[0023] Dans un mode de réalisation de l'invention, un enduit comprenant 20 à 80 % en poids d'une matrice céramique, 5 à 40 % en poids de microsphères isolantes, de 0,5 à 15 % en poids d'un ou plusieurs liants, et jusqu'à 5 % d'eau est préparé sous la forme d'une barbotine, ladite barbotine est mise en contact avec la surface de la pièce à revêtir et est ensuite séchée pendant au moins deux heures.

[0024] L'enduit peut aussi comprendre 5 à 20 % en poids d'un métal ou d'un alliage métallique afin d'améliorer le procédé d'enduction de la pièce et de réduire la formation de fissures lors du séchage.

Exemple

[0025] On prend un tube de protection de jet constitué d'alumine graphite et liée carbone dont la surface interne du tube n'a pas été oxydée. Un enduit comprenant en poids:

12,1 % d'eau
2,9 % de dextrine
7,8 % de silice colloïdale
1,7 % de dolapix CE 64 (dolapix CE 64 est un défloculant vendu par la firme allemande ZCHIMMER & SCHWARZ AG.)
8,6 % de fillite
4,1 % d'argile
42,9 % de silice atomisée

10,7 % d'alumine
9,1 % d'aluminium (métal)
0,1 % de tripolyphosphate de sodium

est préparé sous la forme d'une barbotine. L'extrémité du tube est bouchée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. On remplit l'intérieur du tube avec la barbotine. Après 20 à 30 secondes, on ouvre l'extrémité du tube et on laisse l'excédant de barbotine s'éliminer. La surface interne du tube est ainsi recouverte d'une couche d'enduit d'une épaisseur sensiblement constante. L'enduit et le matériau du tube étant interconnecté l'un à l'autre. La pièce est ensuite séchée à l'air libre pendant environ deux heures. Une pièce fabriquée selon l'exemple a été comparée à une pièce connue comprenant une couche oxydée sur sa surface interne de 5 mm. Après utilisation, la pièce selon l'invention ne présentait aucune fissure et sa durée de vie était de très loin supérieure à celle de la pièce de l'état de la technique.

La surface interne de la pièce selon l'invention était recouverte d'une couche d'aspect vitreux, imperméable aux gaz. Cette couche fondue comprenait notamment des aluminates de chaux, des silico-aluminates de chaux et du silicate de manganèse.

[0026] Dans certaines applications critiques où un préchauffage s'avérerait encore nécessaire, l'enduit de la présente invention est capable de résister à ce préchauffage.

Revendications

1. Pièce pour la coulée d'un métal liquide, comprenant un corps de base en matériau réfractaire, ledit corps comprenant une surface externe et une surface interne définissant un chenal pour la coulée du métal liquide, **caractérisée en ce qu'**au moins une partie de la surface interne de la pièce est revêtue d'un enduit isolant formant, au contact du métal liquide, une couche imperméable aux gaz.
2. Pièce de coulée selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'enduit comprend 20 à 80 % en poids d'une matrice céramique, de préférence comprenant de la silice ou de l'alumine.
3. Pièce de coulée selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** la matrice céramique comprend des grains vitreux, notamment de la silice atomisée.
4. Pièce de coulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** l'enduit comprend des microsphères isolantes, de préférence en une quantité comprise entre 5 et 40 % en poids.
5. Pièce de coulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'épaisseur de l'enduit est comprise entre 1 et 10 mm.

6. Pièce de coulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la couche imperméable et le matériau réfractaire s'interpénètrent.
- 5
7. Pièce de coulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le corps de base est constitué d'un matériau lié au carbone.
8. Pièce de coulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** la pièce de coulée est un tube de protection de jet.
- 10
9. Pièce de coulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** au moins une partie de la surface externe est revêtue d'un enduit isolant.
- 15
10. Procédé de revêtement d'une pièce de coulée comprenant un corps de base en matériau réfractaire, ledit corps comprenant une surface externe et une surface interne définissant un chenal pour la coulée du métal liquide **caractérisé en ce qu'** on applique sur au moins une partie de la surface interne de la pièce un enduit isolant formant, au contact du métal liquide, une couche imperméable aux gaz.
- 20
- 25
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'**on prépare l'enduit sous la forme d'une barbotine, on met la pièce en contact avec ladite barbotine et on le laisse sécher au moins deux heures.
- 30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 02 44 7051

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	FR 2 721 241 A (VESUVIUS FRANCE SA) 22 décembre 1995 (1995-12-22) * revendications 1-15; figures 1-5 * ---	1-11	B22D41/54
A	US 4 498 661 A (KOBZAR VLADIMIR E) 12 février 1985 (1985-02-12) * colonne 3, ligne 11 - colonne 5, ligne 9; figures 1-5 * ---	1	
A	US 2 063 377 A (GOVERT HELMER) 8 décembre 1936 (1936-12-08) * le document en entier * ---	1	
A	US 5 681 499 A (HANSE ERIC ET AL) 28 octobre 1997 (1997-10-28) * colonne 9, ligne 5 - ligne 31; figures 1,2 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			B22D
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
LA HAYE	26 août 2002	Mailliard, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 44 7051

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-08-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2721241 A	22-12-1995	FR 2721241 A1	22-12-1995
		AT 169535 T	15-08-1998
		AU 697401 B2	08-10-1998
		AU 2795995 A	05-01-1996
		BR 9506265 A	12-08-1997
		CA 2169472 A1	21-12-1995
		CN 1129413 A ,B	21-08-1996
		CZ 9600428 A3	11-09-1996
		DE 69504027 D1	17-09-1998
		DE 69504027 T2	01-04-1999
		EP 0721388 A1	17-07-1996
		ES 2122636 T3	16-12-1998
		WO 9534395 A1	21-12-1995
		JP 9503445 T	08-04-1997
		RU 2146186 C1	10-03-2000
		US 5691061 A	25-11-1997
US 4498661 A	12-02-1985	AU 8902382 A	04-11-1982
		DE 3241331 A1	05-05-1983
		DE 3241331 T0	05-05-1983
		JP 58500798 T	19-05-1983
		SE 8207354 A	22-12-1982
		WO 8203582 A1	28-10-1982
US 2063377 A	08-12-1936	DE 638612 C	19-11-1936
		FR 787689 A	26-09-1935
		GB 434520 A	03-09-1935
US 5681499 A	28-10-1997	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82