



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 004 819  
A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 79400224.6

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 22 C 37/00  
C 22 C 37/04, C 22 C 35/00  
C 22 C 38/00

(22) Date de dépôt: 05.04.79

(30) Priorité: 05.04.78 FR 7810254

(71) Demandeur: COMPAGNIE UNIVERSELLE  
D'ACETYLENE ET D'ELECTRO-METALLURGIE  
8, rue Pigalle  
F-75009 Paris(FR)

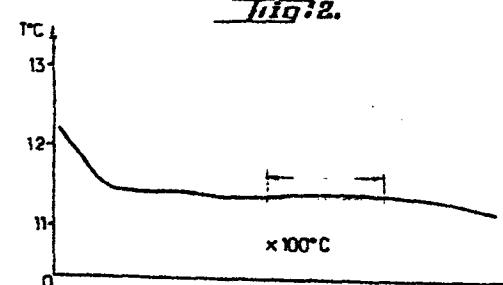
(43) Date de publication de la demande:  
17.10.79 Bulletin 79/21

(72) Inventeur: Gogerino, Mario  
40, rue de la République  
F-69330 Meyzieu(FR)

(34) Etats Contractants Désignés:  
BE CH DE GB IT LU NL SE

(72) Inventeur: Videau, Daniel  
Grande Rue  
F-38660 Le Touvet(FR)

(54) Procédé de préparation d'alliages ferreux permettant d'améliorer notamment leurs propriétés mécaniques grâce à l'emploi de lanthane et alliages ferreux obtenus par ce procédé.



(67) L'invention concerne un procédé de préparation d'alliages ferreux; des alliages inoculants comportant du lanthane et des alliages ferreux obtenus par ce procédé.

Ce procédé comprend l'incorporation d'au moins 0,0001% à environ 0,5 à 2% en poids de lanthane à l'alliage-ferreux lors de son élaboration, notamment sous forme d'alliages inoculants. On obtient ainsi un meilleur dégazage dans le cas d'une fonte ce qui se traduit par une modification de la courbe de solidification qui est représentée à la figure 2.

Ce procédé permet de réduire ou supprimer certains défauts des alliages ferreux tels que piqûres et cavités des fontes à graphite sphéroïdal, carbures de la fonte grise lamellaire, d'améliorer la coulabilité, l'aptitude au laminage et l'isotropie des aciers, et d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages ferreux.

819 A1

EP 0 004 819

-1-

Procédé de préparation d'alliages ferreux permettant d'améliorer notamment leurs propriétés mécaniques grâce à l'emploi de lanthane et alliages ferreux obtenus par ce procédé.

La présente invention concerne d'une manière générale l'emploi de lanthane lors de l'élaboration d'alliages ferreux tels que fonte lamellaire et/ou à graphite sphéroïdal, ou aciers.

5

Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de préparation d'alliages ferreux permettant d'améliorer leurs propriétés mécaniques grâce à l'emploi de lanthane, notamment sous forme d'alliages inoculants à faible teneur en cérium ou de manière générale à faible teneur en Terres Rares (y compris le cérium), c'est-à-dire avec un rapport en poids lanthane/Terres Rares (excepté le lanthane) au moins supérieur à 2/1 ou de préférence supérieur à 10/1 et pour certains emplois particuliers supérieur à 100/1. L'invention concerne également les alliages inoculants au lanthane pour la mise en œuvre du procédé ainsi que les alliages ferreux obtenus par le procédé de l'invention.

20 Par ailleurs, le procédé de l'invention permet de réduire ou de supprimer certains des défauts des alliages ferreux tels que piqûres, cavités ou retassures, carbures dans les fontes à graphite sphéroïdal; de supprimer la présence des carbures en fonte grise lamellaires; d'améliorer

la coulabilité, l'aptitude au laminage et/ou de réduire l'anisotropie des aciers.

Les piqûres et les cavités constituent deux défauts prépondérants affectant les pièces moulées, en particulier les fontes à graphite sphéroïdal. Ces cavités sont aussi appelées "retassures" et constituent le défaut genre B221 de la classification internationale des défauts de fonderie. Les piqûres mentionnées précédemment sont généralement situées sous la peau de la pièce et sont révélées par un grenailage de celle-ci et constituent le défaut genre B 123 de la classification internationale des défauts de fonderie.

15 L'anisotropie constitue un défaut des aciers qui possèdent souvent des propriétés mécaniques différentes dans le sens longitudinal par rapport au sens transversal, notamment en résilience.

20 La fonte à graphite sphéroïdal est préparée par addition de magnésium à une fonte de base ayant la composition suivante(en pourcentage en poids):

- C = 3,3 à 3,8;
- Si = 1,8 à 3;
- 25 - Mn = 0,10 à 0,50;
- P =  $\leq$  à 0,05;
- S =  $\leq$  à 0,020.

Le magnésium est ajouté soit sous forme de métal pur, soit plus fréquemment sous forme d'alliages Fe - Si - Mg. Certains de ces derniers alliages contiennent du cérium (0,2 à 0,4% de l'alliage) qui est destiné à combattre l'effet éventuel des éléments Pb, Bi, As, tous éléments anti-nodulisants. La fonte ainsi traitée se solidifie suivant les deux diagrammes "Fe - CFe<sub>3</sub>" et "Fe - graphite".

On doit noter que l'introduction du magnésium dans la fonte conduit :

- 5 a) à une tendance à la solidification suivant le diagramme métastable Fe - CFe<sub>3</sub> qui donne naissance à des carbures.
- 10 b) Ce type de solidification implique des surfusions notables. L'importance de ces surfusions est fonction du type de solidification dont une partie s'effectue suivant le diagramme "Fe - CFe<sub>3</sub>" et dont l'autre partie 15 s'effectue suivant le diagramme "Fe - graphite". Actuellement, le cycle de solidification n'est pas contrôlé par le processus d'élaboration.
- 15 c) Une inoculation importante permet généralement de revenir au diagramme Fe - graphite, mais les résultats sont irréguliers, car fonction des modules de refroidissement des pièces moulées (ou des parties des pièces).

20 Ce procédé permet dans les fontes grises lamellaires de supprimer la présence des carbures. De précédents essais effectués sur les fontes grises lamellaires, ou l'acier, 25 à l'aide de mischmétal (mélange très variable de 15 éléments de Terres Rares) ou de siliciures de Terres Rares ont donné des résultats parcellaires, discordants et non utilisables en pratique industrielle.

25 La présente invention a donc pour but d'éliminer les inconvénients précités et de fournir une solution qui permette de réduire ou supprimer certains défauts des alliages ferreux tels que piqûres, cavités en fonte à graphite sphéroïdal, carbures en fonte lamellaire, anisotropie des aciers, qui soit utilisable en pratique industrielles et qui permette autant que possible d'améliorer les propriétés mécaniques desdits alliages ferreux.

30 35 La solution consiste selon l'invention en un procédé de préparation d'alliages ferreux caractérisé en ce qu'il

comprend l'incorporation d'au moins 0,0001 % en poids à environ 0,5 à 2% en poids de lanthane audit alliage ferreux lors de son élaboration. De préférence, ce procédé comprend l'incorporation d'environ 0,0001% à environ 5 0,01 % en poids (soit 100 ppm) de lanthane audit alliage ferreux lors de son élaboration.

Selon une caractéristique davantage préférée, on peut incorporer d'environ 0,001% en poids (soit 10 ppm) à 10 environ 0,01% en poids, de préférence à environ 0,003% (soit 30 ppm) en poids à l'alliage ferreux lors de son élaboration.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, 15 le lanthane peut être incorporé sous forme d'alliage (s) avec tout métal susceptible de former un composé homogène avec le lanthane, c'est-à-dire présentant un diagramme de solubilité avec le lanthane seul ou associé à d'autres Terres Rares dans une proportion de 0,01 à 90% 20 en poids ; ou sous forme de composés tels que chlorure, fluorure, oxyde obtenu à partir de lanthanides, ou leurs mélanges, dans la mesure où le rapport en poids lanthane/Terres Rares (excepté le lanthane est au moins supérieur à 2/1 ou de préférence supérieur à 10/1 et pour certains 25 emplois particuliers supérieur à 100/1.

A ce sujet, on peut signaler que l'addition de mischmétal (à forte proportion de cérium) dans l'acier modifie la nature des sulfures en les rendant moins nuisibles 30 mais n'améliore pas la propreté de l'acier qui reste chargé d'une quantité importante d'inclusions. L'invention résout ce problème .

On peut signaler qu'éventuellement dans certains cas on 35 peut utiliser le lanthane sous forme de lanthane métal pur ayant de préférence une pureté supérieure à 99%. Les alliages inoculants au lanthane de la présente

invention particulièrement préférés sont des alliages à base Si-La-Al, La-Ni, La-Fe-Si, La-Fe-Mn, Si-Ca-Mg-La, La-Cr, Si-La-Mn et où le fer peut constituer le solde. Dans le cas où ces alliages inoculants au lanthane contiennent d'autres Terres Rares, y compris le cérium, le rapport précité lanthane/Terres Rares (excepté le lanthane) doit être dans tous les cas satisfait.

Selon le procédé de la présente invention, on réduit ou supprime certains défauts de la fonte tels que des défauts sous forme de piqûres et cavités ou retassures et on réduit l'anisotropie des aciers en permettant ainsi d'obtenir des alliages ferreux ayant de meilleures propriétés mécaniques.

15

A ce sujet, la demanderesse a découvert que les défauts précités de la fonte à graphite sphéroïdal tels que piqûres et cavités sont dus à la rétention à divers stades d'un gaz émis lors de la solidification. Ce gaz semble être un gaz réducteur car les parois des cavités sont lisses et non oxydées et on peut penser qu'il s'agit soit de CO, soit d'hydrogène, soit d'une combinaison des deux.

L'apparition de ce gaz réducteur (CO tout au moins) ne serait pas accidentelle, comme prétendu jusqu'à ce jour (matière première oxydée, atmosphère oxydante, etc) mais systématique à certains stades de la solidification, vraisemblablement au passage du liquidus.

30 En utilisant les propriétés métallurgiques et thermodynamiques de chacun des éléments des Terres Rares, la demanderesse a mis en évidence que celles-ci sont bien spécifiques et parfois antagonistes. En effet, la demanderesse a mis en évidence que :

35 - le cérium et le lanthane présentent une miscibilité totale dans le fer liquide ;

-la solubilité du cérium dans le fer à 600°C s'établit entre 0,35 et 0,40%. Cet élément forme alors des composés tels que Ce-Fe<sub>5</sub> (dur et cassant), Ce-Fe<sub>2</sub> etc.

- le lanthane a par contre une faible solubilité dans  
5 le fer (pas de composés définis La-Fe).

Il résulte de ce qui précède que l'activité de Ce sera faible étant donné qu'il se trouve sous forme de composés inter-métalliques tandis que le lanthane aura une 10 activité forte car il reste disponible pour des réactions avec l'oxygène et le soufre.

L'utilisation du lanthane sous forme d'alliages composites (nodulisants, inoculants, désulfurants) permet 15 d'obtenir ainsi une purification plus importante du bain en oxygène et en soufre ce qui conduit à une plus grande ferritisation de la matrice et permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages ferreux obtenus.  
20 On doit noter que la présence de cérium, en quantités relativement importantes, c'est-à-dire déjà à partir d'environ 1%, seul ou en combinaison avec d'autres Terres Rares, excepté le lanthane, par rapport à la proportion de lanthane, comme dans le cas du mischmétal utilisé au 25 paravant, ne permet pratiquement pas d'obtenir les améliorations obtenues avec le lanthane selon la présente invention ayant une faible teneur en cérium car la demanderesse a découvert que le cérium a un effet néfaste et antagoniste au lanthane qui se manifeste dès que la 30 teneur en cérium est déjà d'environ 1% par rapport à la proportion de lanthane.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lu- 35 mière de la description explicative qui va suivre faite en référence aux exemples suivants donnés simplement à titre d'illustration et qui ne sauraient donc en aucune

façon limiter la portée de la présente invention. Les exemples 1 à 4 sont illustrés par les figures 1 à 10 des dessins.

5       Les figures 1 à 6 représentent des courbes de solidification de fonte à graphite sphéroïdal dans lesquelles la température est mentionnée en ordonnées tandis que le temps est mentionné en abscisses. Les figures 7 à 10 montrent les cavités ou retassures obtenues sur des pièces préparées selon l'art antérieur (figures 7, 9 et 10) et selon la présente invention (figure 8).

10      Dans les exemples, les teneurs des composants sont données en pourcentage en poids.

15      Exemple 1

On élabore au cubilot basique une fonte ayant la composition suivante :

- C = 3, 68 ;  
20 - Si = 2, 65 ;  
- Mn = 0, 28 ;  
- S = 0,013.

Cette fonte est élaborée sans inoculation et sert de référence. La courbe de solidification obtenue sur un creuset MECI, à couple Cr-Ni pour une telle fonte de référence est représentée à la figure 1. Ce creuset MECI ne modifie pas la solidification du lingotin et assure en particulier une solidification tout à fait comparable à celle d'une pièce dans un moule en sable. Le pa-  
25 lier eutectique est repérable par une anomalie dans la courbe de refroidissement qui est caractérisée par un changement d'inflexion de la courbe enregistrée (voir figure 1)

35 Lorsqu'on incorpore à la fonte précitée, lors de son élaboration, 0,3% en poids d'alliage Si-La-Al (Si=63%; La = 2,1% ; Al = 1,45%, le reste étant du fer), c'est-

à-dire 0,0063% en poids de lanthane, soit 63 ppm, on obtient des pièces moulées qui ne présentent pas de cavité. La courbe de solidification obtenue, représentée à la figure 2, montre un allongement de l'intervalle de 5 solidification de l'ordre de 37% par rapport à la courbe de la figure 1 ainsi qu'un décalage en augmentation de 13°C de la température du palier de transformation. Ce déplacement de la position du palier eutectique implique un passage au diagramme Fe-graphite et l'allongement de 10 l'intervalle de solidification permet un dégazage effectif ce qui conduit à la formation de la pièce saine précitée.

#### Exemple 2

15 On utilise une fonte de base ayant la composition suivante :

- C = 3,40;  
- Si = 2,70;  
- Mn = 0,12;  
20 - S = 0,010;

que l'on élabore au four électrique. On inocule lors de son élaboration 0,4% d'alliage inoculant habituellement utilisé par la fonderie ayant la composition suivante :

- Si = 70 ;  
25 - Ca = 0,7 ;  
- Al = 4 ;  
- Fe = le solde.

La courbe de solidification obtenue, en utilisant un 30 creuset MECI, est représentée à la figure 3. Les pièces obtenues présentent des défauts d'aspect tels que cavités.

Lorsqu'on incorpore, selon la présente invention, lors 35 de l'élaboration de cette fonte, 0,4% d'un alliage ayant la composition suivante :

- Si = 63% ;
- La = 2,1 % ;
- Al = 1,45% ;
- Fe = le solde.

5

C'est-à-dire 0,0084% de lanthane, soit 84 ppm.

On obtient la courbe de solidification représentée à la figure 4 qui montre un allongement de l'intervalle de solidification de l'ordre de 30% et un accroissement de la température du palier de transformation de l'ordre de 10°C. Les pièces obtenues sont dépourvues de cavité.

#### Exemple 3

15 On utilise une fonte ayant la composition de base suivante :

- C = 3,43% ;
- Si = 2,62% ;
- Mn = 0,18% ;

20 - S = 0,011%.

que l'on élabore au four électrique.

A cette fonte, on incorpore lors de son élaboration 0,4% de l'alliage inoculant habituellement utilisé en fonderie mentionné à l'exemple 2. On obtient la courbe de refroidissement représentée à la figure 5, qui a été enregistrée sur des creusets spéciaux "tellure-S" électronite. Ces creusets sont revêtus d'un enduit carburerigène et assurent un refroidissement dans le seul dia-  
30 gramme métastable "Fe-CFe<sub>3</sub>". Bien que moins représentatif de la solidification pratique des pièces, ce type de creusets permet d'obtenir un palier eutectique bien marqué ce qui permet de comparer plus aisément les longueurs différentes des paliers eutectiques.

35

Selon le procédé de la présente invention, on incorpore, lors de l'élaboration de cette fonte, 0,4% de l'alliage

-10-

au lanthane, sensiblement exempt de cérium, mentionné à l'exemple 2. On obtient la courbe de refroidissement représentée à la figure 6 qui montre un accroissement de la longueur du palier de transformation de l'ordre de 5 260% et une augmentation de la température de transformation de 10°C environ par rapport à celle de la figure 5.

Les pièces coulées avec l'alliage de la présente invention sont pratiquement saines, les masselotes ne présentent qu'une faible retassure dendritique tandis que les pièces coulées selon le procédé antérieur présentent des cavités et des piqûres.

15 Afin de comparer l'amélioration des propriétés mécaniques obtenues par le procédé de la présente invention, on a préparé des éprouvettes de traction que l'on a testées, les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau I suivant :

20

TABLEAU I

	Résistance à la rupture (da N/mm <sup>2</sup> )	Allongement (%)	Dureté (H <sub>B</sub> )	Résilience (da J/mm <sup>2</sup> )
25 Eprouvette 3 (alliage antérieur)	56,4	8,2	237	1,2
30 Eprouvette 3 <sub>b</sub> (alliage selon l'invention : La dépourvu de Ce)	54,2	13,9	198	2,2

35 Les gains importants obtenus sur l'allongement et la résilience confirment l'influence de la structure ferritique sur les caractéristiques mécaniques.

Exemple 4

A partir d'une fonte de base telle que C = 3,65; Si=2,65; Mn = 0,08 ; S = 0,010 et préparée dans le cadre d'un procédé spécial de nodulisation de la fonte dans le moule (procédé inmold), on a utilisé les deux alliages suivants afin de mettre en évidence l'action du lanthane sur l'aptitude aux cavités ("retassures") de la fonte coulée par ce procédé. Ces deux alliages ont été élaborés à partir d'un alliage mère Fe - Si - Mg :

	<u>Alliage 1 (antérieur)</u>	<u>Alliage 2 (invention)</u>
	Si = 48,2%	Si = 48,4%
	Ca = 0,58%	Ca = 0,57%
	Mg = 5,8%	Mg = 5,65%
15	Ce = 0,5% (mischmétal = 1%)	La = 0,45%
	Fe = le reste	Fe = le reste.

Le mischmétal utilisé présente la composition suivante :

- Ce = 49% ;
- 20 - La = 20% ;
- Solde = autres Terres Rares.

Les pièces obtenues, en incorporant 1% des alliages 1 et 2, sont représentées en coupe, respectivement aux figures 7 et 8. A partir des figures 7 et 8, on peut constater que l'alliage 2 selon la présente invention permet d'obtenir des masselottes ne présentant qu'une retassure primaire dendritique tandis que la masselotte préparée avec le mischmétal antérieur présente une cavité ou retassure importante. On doit noter que le rapport lanthane/Terres Rares dans le mischmétal est égal à 0,25. Ce rapport selon la présente invention doit être comme mentionné précédemment, au moins égal à 2, de préférence au moins égal à 10 et encore de préférence au moins égal à 100.

Des essais mécaniques ont été effectués sur des blocs pour éprouvette obtenus après incorporation de l'alliage 1 ou de l'alliage 2 et sont résumés dans le tableau II suivant :

5

TABLEAU II

	Résistance à la rupture (da N/mm <sup>2</sup> )	Limite élas- tique (da N/mm <sup>2</sup> )	Allongement (%)
10 Eprouvette Alliage 1	41,4	31,5	17,2
15 Eprouvette Alliage 2 (Invention)	43,6	32,1	22,5

Les résultats obtenus confirment l'heureuse influence du lanthane sur la structure (ferritisation) et sur la compacité des pièces coulées.

20

Afin de confirmer l'action spécifique du lanthane et de mettre en évidence l'action antagoniste du cérium, deux essais complémentaires ont été effectués dans lesquels on incorpore à la fonte, respectivement, 1% des deux alliages suivants :

Alliage 3 : Si = 48,2% ; Ca = 0,58% ; Mg = 5,8% ; Ce = 1% (mischmétal 2%) ; Fe = le reste.

Le mischmétal utilisé présente la composition mentionnée précédemment pour l'alliage 1.

Alliage 4 : identique à l'alliage 3 sauf que l'on emploie 0,50% de cérium apporté sous forme de Fe-Ce au lieu de Mischmétal.

35 Les pièces obtenues avec incorporation des alliages 3 et 4 sont représentées, respectivement, aux figures 9 et 10. On peut constater qu'il n'y a pas de diminution de l'impor-

tance des cavités même dans le cas de l'alliage 3 pour lequel on a une teneur finale en La = 0,4% ce qui permet de constater que la présence de cérium en quantité supérieure à 1% en poids par rapport au poids de lanthane 5 inhibe l'effet bénéfique du lanthane.

Exemple 5

Lors de l'élaboration d'une fonte hypereutectique à environ 1310°C, on inocule de manière connue en soi dans 10 celle-ci 0,5% en poids d'alliage inoculant habituellement utilisé en fonderie ayant la composition suivante (A) :

Si = 75 ;  
Ca = 3 ;  
Al = 4 ;  
15 Fe = le solde.

On obtient une fonte ayant la composition mentionnée au tableau III avec les caractéristiques physiques mentionnées également au tableau III.

20 En inoculant 0,5% en poids d'un alliage inoculant selon la présente invention, ayant la composition (B) suivante:

Si = 75 ;  
Ca = 3 ;  
25 Al = 4 ;  
La = 0,5;  
soit  $25 \cdot 10^{-4}$ % en poids de lanthane ou 25 ppm,  
on obtient une fonte ayant la composition et les caractéristiques physiques mentionnées également au tableau 30 III. On peut constater que le nombre des sphéroïdes de graphite obtenus est bien plus nombreux et les effets de la trempe (zone carburée) moindres avec l'utilisation de l'alliage inoculant selon la présente invention par rapport à l'alliage inoculant connu, et ceci de manière 35 inattendue.

Alliage inoculant	Composition de la fonte obtenue	PROPRIETES PHYSIQUES				
		G	N <sub>nA</sub>	N <sub>nL</sub>	Q <sub>G</sub>	P + C
A (Art antérieur)	C = 3, 92 Si = 2, 31 Mn = 0 P = 0, 025 S = 0, 007 Ni = 0, 73 Cr = 0, 04 Mg = 0, 038	0,10297	491,02	7,156	0,859	0,5598 0,0425
B (Invention)	C = 3, 91 Si = 2, 26 Mn = 0 P = 0, 026 S = 0, 008 Ni = 0, 70 Cr = 0, 05 Mg = 0, 02	0,10734	568,75	8,4375	0,989	0,4677 0,0175

Nota :  
G = Parties en volume de graphite  
N<sub>nA</sub> = nombre de nodules/mm  
N<sub>nL</sub> = nombre de nodules /mm  
C<sub>1</sub> = Carburé, parties en volume.

Q<sub>G</sub> = indice de qualité (répartition des nodules, répartition idéale=1)  
P + C = Perlite et cémentite  
C<sub>1</sub> = Carbure, parties en volume.

Dans le cas des aciers, le lanthane peut résoudre les problèmes connexes à la désoxydation de l'acier. A ce sujet, pour utiliser au mieux les propriétés désulfurantes du lanthane, il importe de désoxyder préalablement l'acier de manière classique, par exemple par désoxydation préalable au four par addition de 0,8 à 1% en poids d'aluminium que l'on complète par une désoxydation en poche en utilisant des taux de lanthane dans les intervalles précédemment mentionnés, c'est-à-dire en une quantité comprise avantageusement entre  $10^{-4}\%$  et  $10^{-2}\%$ , soit de 1 à 100 ppm, et de préférence de 1-10 à 30 ppm.

Ainsi du fait de la faible quantité de lanthane ajouté, il y a très peu d'inclusions, celles-ci étant bien réparties en éliminant ainsi les viscosités des inclusions ce qui aboutit à un bain d'acier très fluide, à la solidification, et en dernier lieu à un acier très propre. En outre, la désulfuration quasi complète de l'acier diminue de même la tension superficielle de celui-ci et conduit à une amélioration de sa coulabilité.

Ces observations sont confirmées par l'exemple suivant.

#### Exemple 6

On désire préparer un acier ayant la composition chimique suivante :

C = 0,19 - 0,24

Mn = 0,65 - 0,90

Si = 0,40 - 0,60

P = < à 0,025

S = < à 0,012

Cr = < à 0,30

Al = 0,025 - 0,040.

Pour cela, à partir d'un acier de composition classique, on réalise une caillée de 13570 kg dans un four auquel on ajoute 0,07% de carbone et 0,15% de Mn.

Pour réaliser un affinage de la teneur en oxygène, on effectue une désoxydation préalable au four, selon la méthode traditionnelle, par addition d'environ 0,8% d'aluminium. Après l'addition de l'aluminium, on prélève 5 directement du four un échantillon d'acier dont on obtient la composition suivante :

C = 0,20	Cu = 0,06
Si = 0,30	Cr = 0,12
Mn = 0,46	Ni = 0,07
10 P = 0,007	Sn = 0,007
S = 0,012	Mo = 0,03
Al = 0,026	O <sub>2</sub> = 0,011

L'analyse cristallographique montre que cet acier com- 15 porte des macro-inclusions d'aluminate et de silicate et des micro-sulfures.

Selon la présente invention, après la désoxydation au four précitée à l'aluminium, on réalise une désoxydation en 20 poche en ajoutant 27 kg d'un alliage au silico-lanthane comprenant 45% de Si, 0,5% de La, le reste étant du fer, soit une addition d'environ 0,20% de l'alliage au lanthane ce qui correspond à une addition d'environ 10<sup>-3</sup>% de lanthane soit environ 10 ppm.

25

On prélève un échantillon d'acier dans la poche après la désoxydation à l'alliage inoculant au lanthane de la présente invention et on obtient un acier ayant la composition suivante :

30 C = 0,23	Cu = 0,06
Si = 0,51	Cr = 0,13
Mn = 0,85	Ni = 0,07
P = 0,007	Sn = 0,007
S = 0,009	Mo = 0,03
35 Al = 0,031	O <sub>2</sub> = 0,006

L'analyse cristallographique de cet acier montre que l'on obtient un acier comportant des micro-inclusions d'aluminate et de silicate en obtenant des globules réfractaires de diamètre moyen faible de l'ordre de 1 à 2 microns et en nombre limité.

Par ailleurs, le lanthane selon la présente invention en alliage avec d'autres métaux, y compris avec des Terres Rares dans la mesure où on respecte le rapport précité lanthane/Terres Rares, donne la possibilité, dans le cours de la cinétique de désoxydation, de désulfuration, de dénitration et de déhydratation, de prévoir et d'obtenir le nombre d'inclusions à la taille et à la composition souhaitées pour les applications de l'acier que l'on souhaite produire ce qui constitue un résultat industriel particulièrement remarquable.

Ainsi l'addition de lanthane, dans les conditions de la présente invention, permet de réduire l'anisotropie des aciers et d'améliorer de ce fait le rapport des résiliences longitudinale et transversale obtenues.

On doit noter de manière générale que le lanthane se trouve dans l'alliage ferreux sous forme de composés tels qu'oxydes, et/ou sulfures, et/ou nitrides, et/ou hydrures, et/ou carbures formant des inclusions non gênantes dans les alliages ferreux.

En outre, lors de l'élaboration de l'alliage ferreux, si la fonte ou l'acier décante bien, on doit avoir 70% des composés de lanthane formés qui remontent dans le laitier. Ainsi, on trouve en général moins de 30% de composés de lanthane dans l'alliage ferreux obtenu.

Avantageusement, le lanthane est incorporé à l'alliage ferreux, lors de son élaboration sous forme d'un alliage

inoculant ayant la composition suivante (pourcentage en poids) :

Si = 70 - 90

Si = 45 - 70

Ca = 0,001 - 4

Ca = 0,01 - 4

5 Al = 0,1 - 4

ou

Mg = 3 - 30

La = 0,01 - 5

La = 0,01 - 5

Fe = le reste

Fe = le reste.

10 Les aciers préparés par le procédé de la présente invention peuvent être notamment des aciers de construction, des aciers spéciaux, des aciers inoxydables, de moulage ou de laminage mais ne sont pas limités à ceux-ci.

15 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens, ainsi que leurs combinaisons si 20 celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

## Revendications de brevet

1. Procédé de préparation d'alliages ferreux permettant de réduire ou supprimer certains défauts desdits alliages ferreux tels que piqûres et cavités des fontes à graphite sphéroïdal, carbures de la fonte grise lamellaire, d'améliorer la coulabilité, l'aptitude au laminage et l'isotropie des aciers, et d'améliorer les propriétés mécaniques desdits alliages ferreux,  
5 caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation d'au moins 0,0001% à environ 0,5 à 2% en poids de lanthane audit alliage ferreux lors de son élaboration.
2. Procédé selon la revendication 1,  
15 caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation d'environ 0,0001% à environ 0,01% en poids de lanthane audit alliage ferreux lors de son élaboration.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,  
20 caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation d'environ 0,001 à environ 0,003 à 0,01% en poids de lanthane audit alliage ferreux, lors de son élaboration.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
25 caractérisé en ce qu'on prépare une fonte à graphite sphéroïdal à partir d'une fonte de base ayant la composition suivante (en pourcentage en poids) :  
C = 3,3 à 3,8  
Si = 1,8 à 3  
30 Mn = 0,1 à 0,5  
P = < à 0,5  
S = < à 0,5  
Fe = le reste  
à laquelle on incorpore lors de son élaboration du lanthane 35 selon les proportions précitées.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le lanthane est incorporé sous forme d'alliages avec tout métal susceptible de former un composé homogène avec le lanthane, c'est-à-dire présentant un diagramme de solubilité avec le lanthane seul ou associé à d'autres Terres Rares (y compris le cérium) dans la proportion de 0,01 à 90% en poids de lanthane, pourvu que l'alliage au lanthane ait une faible teneur en cérium seul ou associé à d'autres Terres Rares.
- 10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le lanthane est incorporé sous forme de composé tel que chlorure, fluorure, oxyde obtenu à partir de lanthanides, ou de mélanges desdits composés pourvu que ces composés de lanthanide aient une faible teneur en cérium seul ou associé à d'autres Terres Rares.
- 15 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le rapport en poids lanthane/Terres Rares (excepté le lanthane) dans les alliages précités ou composés de lanthanides précités est au moins supérieur à 2/1 ou de préférence supérieur à 10/1 et encore de préférence supérieur à 100/1.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le lanthane est incorporé sous forme de lanthane-métal ayant de préférence une pureté supérieure à 99%.
- 25 9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le lanthane est incorporé sous forme d'un alliage à base Si-La-Al, La-Ni, La-Fe-Si, La-Fe-Mn, Si-Ca-Mg-La, La-Cr, Si-La-Mn, et où le fer peut constituer le solde.

10. Procédé selon la revendication 9,  
caractérisé en ce que le lanthane est incorporé sous  
forme d'un alliage ayant la composition suivante  
(en % en poids) :
- 5 - Si = 60 - 90  
- Ca = 0,01 - 4  
- Al = 0,1 - 4  
- La = 0,01 - 5  
- Fe = le reste.
- 10 11. Procédé selon la revendication 9,  
caractérisé en ce que le lanthane est incorporé sous la  
forme d'un alliage ayant la composition suivante (% en  
poids) :
- 15 - Si = 45 - 70  
- Ca = 0,01 - 4  
- Mg = 3 - 30  
- La = 0,01 - 5  
- Fe = le reste.
- 20 12. Alliages ferreux,  
caractérisés en ce qu'ils sont préparés par le procédé  
selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 25 13. Alliages ferreux,  
caractérisés en ce qu'ils possèdent du lanthane libre ou  
combiné sous forme d'oxydes et/ou de sulfures, et/ou  
d'hydrures, et/ou de nitrures et/ou de carbures, formant  
des inclusions non gênantes dans lesdits alliages
- 30 ferreux.
- 35 14. Alliages ferreux selon la revendication 12 ou 13,  
caractérisés en ce qu'il s'agit de fonte, en particulier  
de la fonte à graphite sphéroïdal et/ou à graphite la-  
mellaire.

15. Alliages ferreux selon la revendication 12 ou 13, caractérisés en ce qu'il s'agit d'acières tels que notamment aciers de construction, aciers spéciaux, aciers inoxydables, de moulage ou de laminage.

5

16. Alliage contenant du lanthane nécessaire à la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante (en % en poids) :

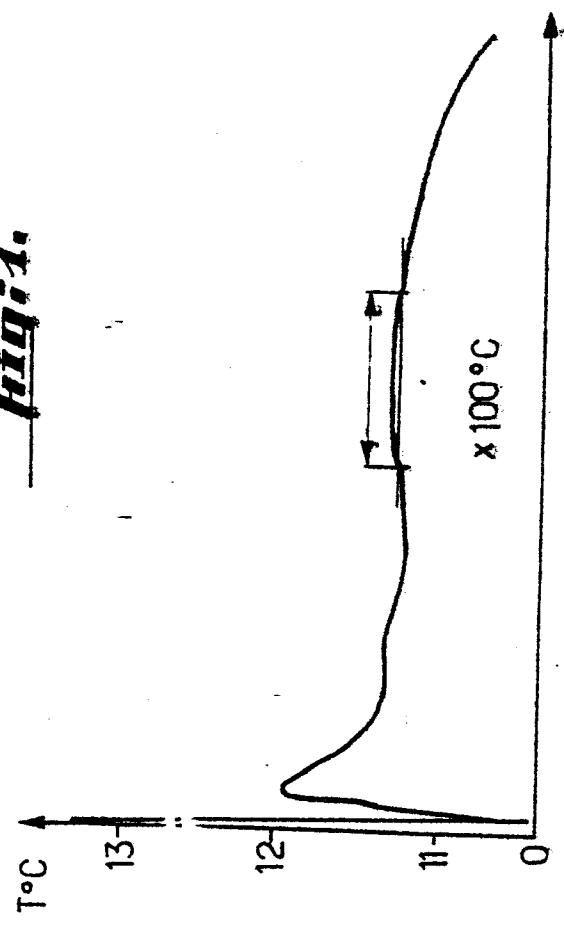
10 - Si = 60 - 90  
- Ca = 0,01 - 4  
- Al = 0,1 - 4  
- La = 0,01 - 5  
- Fe = le reste.

15

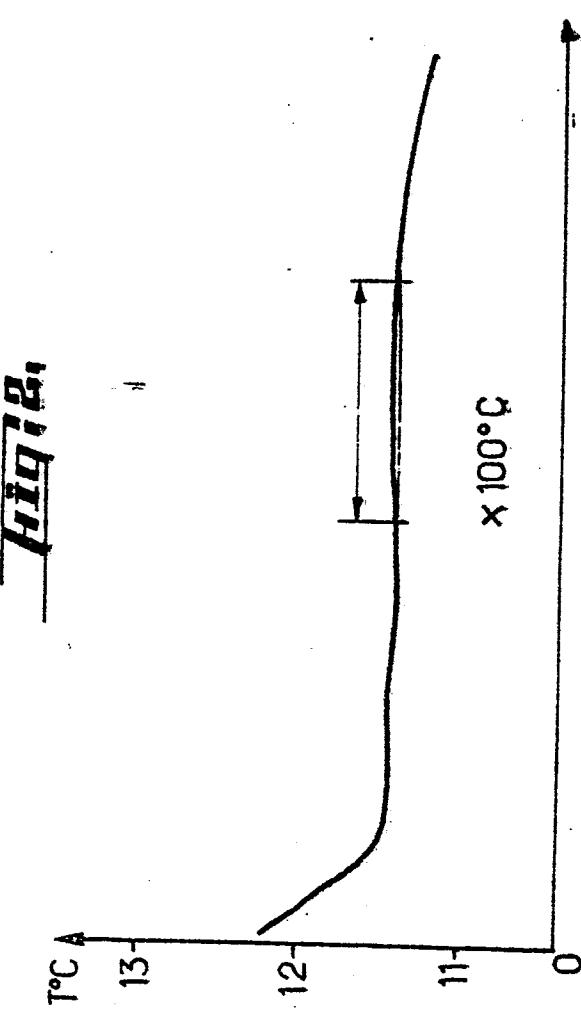
17. Alliage contenant du lanthane nécessaire à la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante (en % en poids) :

20 - Si = 45 - 70  
- Ca = 0,01 - 4  
- Mg = 3 - 30  
- La = 0,01 - 5  
- Fe = le reste.

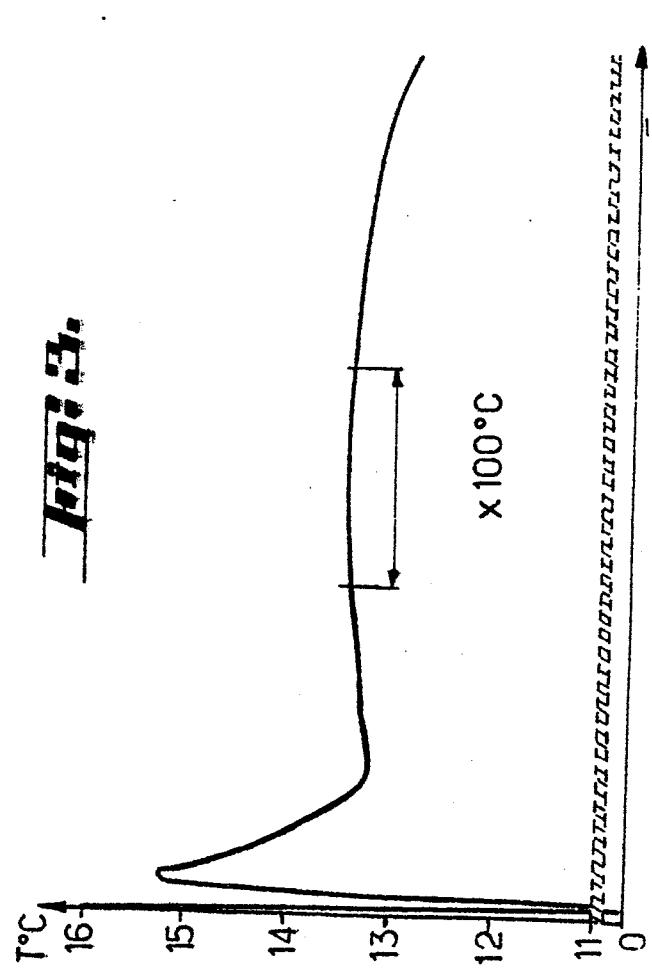
Higg. 1.



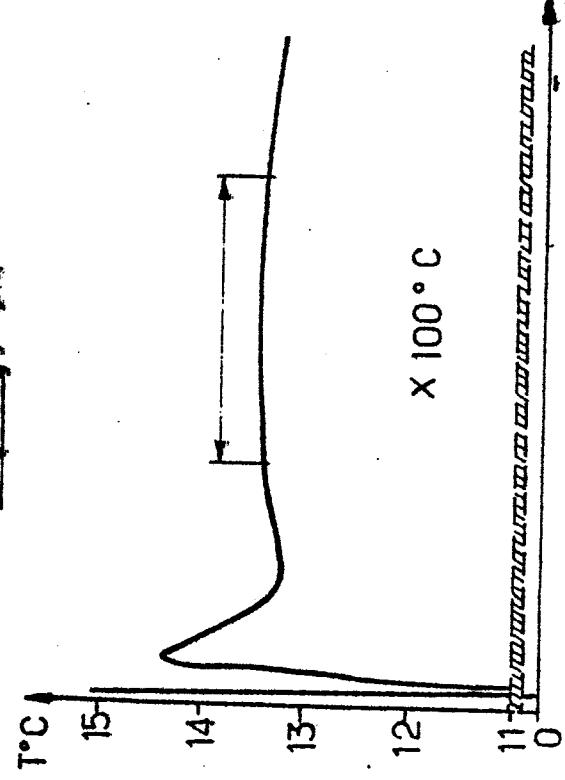
Higg. 2.



Higg. 3.



Higg. 4.



1/2

0004819

0004819

2/2

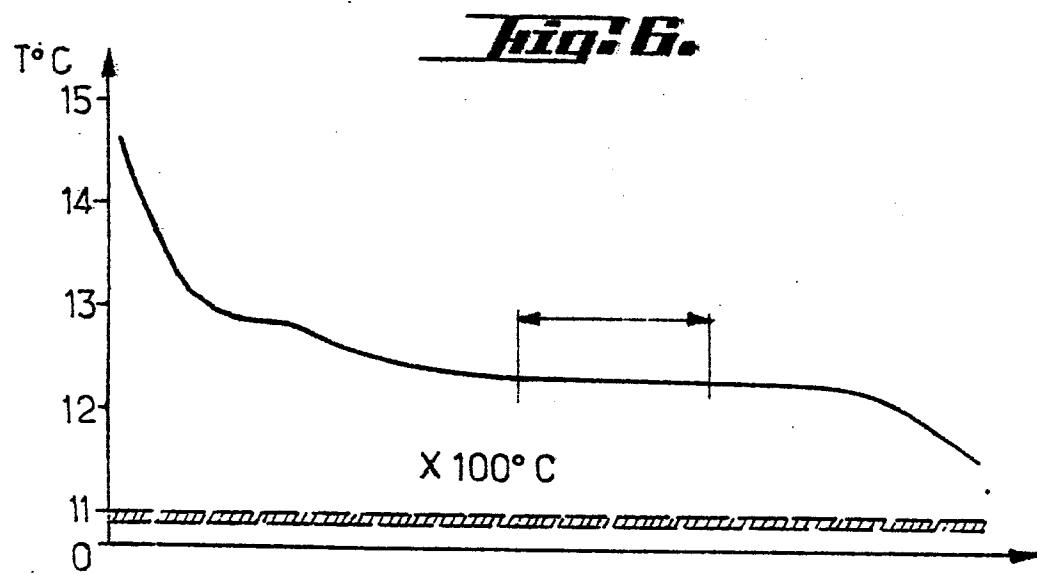
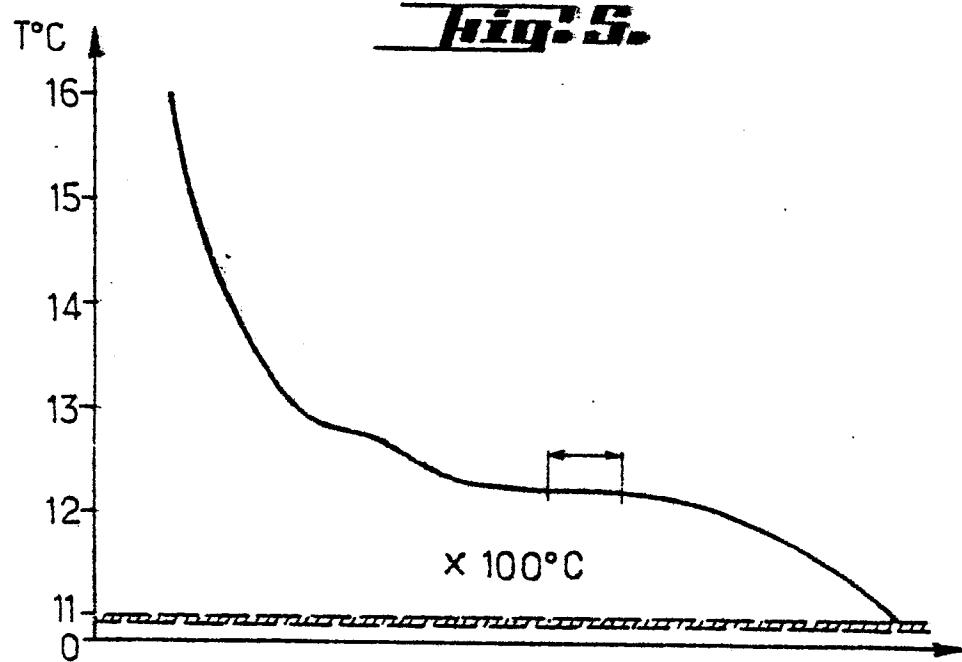
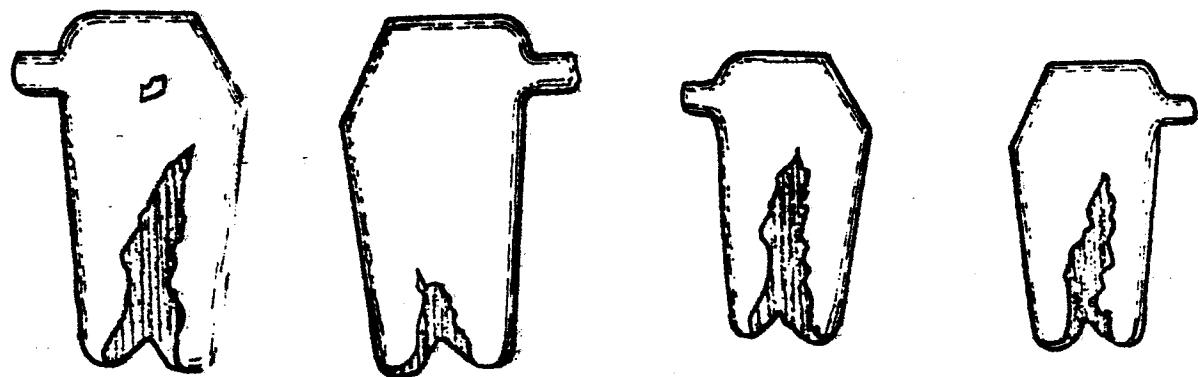


Fig: 7. Fig: 8. Fig: 9. Fig: 10.





## Office européen des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

**0004819**  
Numéro de la demande

**Nombre de la demande**

EP 79 40 0224

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	DE - B - 1 533 394 (TREIBACHER CHEMISCHE WERKE A.G.) * Revendications 1 et 6 * -- US - A - 3 125 442 (A.P. ALEXANDER) * Revendication * & FR - A - 1 187 119 -- US - A - 2 970 902 (A.P. ALEXANDER et al.) * Revendication 1 et colonne 3, lignes 46-53 * -- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 75, (6 septembre 1971) Columbus, Ohio, USA P.S. PATTIHAL et al.: "Effect of certain rare earth elements on structure and properties of pig iron", page 168 no. d'abstract 66521a & Brit. Foundryman 1971, 64 192-200. -- METALS ABSTRACTS, vol. 6, (février 1973) (The American Soc. for Metals and the Metal Soc.) C.F. STASYUK et al.: "Effect of small additions of lanthanum and aluminium on the density of grade 110G13L steel" page 237 no. d'abstract 320172 & Trudy Moskov Vech. Metallurg. ./.	1,5,7 9 1,4, 8,14 1-5, 9,14 1,14 1,15	C 22 C 37/00 37/04 35/00 38/00  DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.) C 22 C 37/00 37/04 35/00 C 21 C 1/00 1/08 1/10  CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille, document correspondant
	Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	13-06-1979	FISCHER	

11

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye	13-06-1979	FISCHER



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0004819

Numéro de la demande

EP 79 40 0224

-2-

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.?)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
	Inst. 1971 (13) 198-202 -----	
A	<u>US - A - 3 146 090</u> (J.J. KANTER)	
A	<u>FR - A - 1 336 858</u> (PECHINEY)	
A	<u>FR - A - 2 109 058</u> (PECHINEY)	
A	<u>FR - A - 1 504 993</u> (TOKYO KAKIN KOGYO CO)	
A	<u>FR - A - 1 554 229</u> (FOOTE MINERAL CO) -----	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.?)