

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 816 522 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.01.1998 Bulletin 1998/02

(51) Int Cl.⁶: **C22C 35/00, C21C 1/10**

(21) Numéro de dépôt: **97420097.4**

(22) Date de dépôt: **23.06.1997**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorité: **25.06.1996 FR 9608151
17.02.1997 FR 9702040**

(71) Demandeur: **PECHINEY
ELECTROMETALLURGIE
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Margaria, Thomas
74190 Passy (FR)**
• **Herold, Robert
74700 Domancy (FR)**

(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al
PECHINEY
28, rue de Bonnel
69433 Lyon Cedex 03 (FR)**

(54) **Ferroalliage pour l'inoculation des fontes à graphite sphéroïdal**

(57) L'invention concerne un ferroalliage pour l'inoculation des fontes à graphite sphéroïdal à base de ferrosilicium, contenant (en poids) de 0,005% à 3% de terres rares, de 0,005% à 3% de bismuth, de plomb et/ou

d'antimoine et de 0,3 à 3% de calcium et se caractérise en ce que $Si/Fe > 2$ et qu'il contient de 0,3 à 3% de magnésium

Le ferroalliage selon l'invention présente une stabilité granulométrique améliorée lors du stockage.

EP 0 816 522 A1

Description**Domaine de l'invention**

5 L'invention concerne un ferroalliage à base de ferrosilicium destiné au traitement d'inoculation des fontes à graphite sphéroïdal

Etat de la technique

10 Le traitement des fontes liquides pour leur conférer une structure à graphite sphéroïdal comporte la succession de 4 opérations: carburation, désulfuration, sphéroïdisation et inoculation. Cette dernière opération est généralement réalisée à l'aide d'un alliage à base de ferrosilicium comportant divers additifs. Un produit largement utilisé à cet effet est l'alliage SPHERIX®, commercialisé par la demanderesse et couvert par le brevet français n° 2511044, déposé le 4/08/1981 au nom de la société NOBEL-BOZEL. Il s'agit d'un ferrosilicium comprenant de 0,005% à 3% de terres rares et de 0,005% à 3% de l'un au moins des éléments bismuth, plomb et/ou antimoine.

15 Les alliages de ce type contiennent environ de 1 à 1,5%, et toujours au moins 0,6% de calcium; l'expérience montre en effet que cet élément améliore le rendement du bismuth, du plomb et/ou de l'antimoine au moment de l'élaboration de l'alliage, et contribue à répartir ces éléments de manière homogène dans l'alliage.

20 L'utilisation de ces alliages depuis de nombreuses années a permis de vérifier leur excellent pouvoir inoculant, mais a mis en évidence un inconvénient dans sa préparation. En effet, au cours du stockage, le produit tend à se déliter et sa granulométrie évolue vers un accroissement des fines. Lors du conditionnement final, un pourcentage important d'alliage à granulométrie trop fine doit être éliminé pour satisfaire les spécifications requises.

25 Le brevet EP 0357521 de la demanderesse concerne un alliage qui combine les propriétés d'inoculant et de nodulisant de la fonte, de composition (% en poids):

Si: 41 - 65 Mg: 2-30 Bi: 0,1 - 4 Ca, Ba, Sr < 4 chacun A1 < 1,5

balance Fe. L'alliage, pour des compositions voisines de celle exemplifiée dans le brevet, présente la même tendance à se déliter au stockage.

Objet de l'invention

30 L'invention a pour but de remédier à cet inconvénient tout en maintenant les bons résultats de l'alliage comme inoculant. Elle a pour objet un alliage du type de celui décrit dans le brevet FR 2511044, c'est à dire un ferrosilicium contenant (en poids) de 0,005% à 3% de terres rares et de 0,005% à 3% de bismuth, de plomb et/ou d'antimoine, ainsi que de 0,3 à 3% calcium, caractérisé en ce que le rapport Si/Fe est supérieur à 2, et de préférence à 2,5, et que l'alliage
35 contient également du magnésium en quantité comprise entre 0,3 et 3%.

Description de l'invention

40 Ayant constaté la dégradation progressive au cours du temps de la granulométrie des inoculants au bismuth, au plomb ou à l'antimoine, la demanderesse a étudié le phénomène et l'a relié à la décomposition par l'humidité atmosphérique d'une phase calcium-bismuth rassemblée aux joints de grain des inoculants.

45 Le calcium est un élément d'addition nécessaire à la fixation du bismuth, du plomb ou de l'antimoine, peu solubles dans les phases fer-silicium. C'est particulièrement important dans le cas du bismuth, le plus volatil mais aussi le plus efficace des trois éléments en terme de germination du graphite de la fonte, car il permet de maintenir un rendement satisfaisant en bismuth.

La demanderesse a recherché un substitut au calcium et découvert fortuitement que le magnésium permettait d'éviter les pertes en bismuth par volatilisation et d'assurer la stabilité de l'inoculant vis-à-vis de l'humidité. On note en effet, de façon inattendue, que les phases binaires bismuth-magnésium ne sont pas attaquées par l'eau; c'est le cas par exemple de la phase Bi_2Mg_3 .

50 On constate également, de manière encore plus inattendue, que les phases ternaires bismuth-magnésium-calcium sont, elles aussi, résistantes à l'eau, ce qui permet éventuellement de maintenir une certaine quantité de calcium dans le produit.

55 Ainsi pour obtenir à la fois un rendement en bismuth satisfaisant, une répartition homogène du bismuth, du plomb ou de l'antimoine dans l'alliage, la stabilité granulométrique du produit final et un pouvoir inoculant satisfaisant, l'alliage inoculant doit contenir de 0,3 à 3% en poids de calcium, et de préférence de 0,5 à 2%, et de 0,3 à 3% de magnésium, de préférence de 0,5 à 1,5%.

On constate enfin que ce résultat ne peut être obtenu que si le ferrosilicium est à teneur élevée en silicium, plus précisément si le rapport Si/Fe est supérieur à 2, et de préférence, à 2,5, sinon le produit se délite au cours du stockage.

EP 0 816 522 A1

L'alliage peut être introduit dans la fonte liquide sous forme de grains tamisés de granulométrie comprise entre 2 et 7 mm, ou sous forme de fil fourré contenant de tels grains

Exemples

5

Exemple 1

On a préparé 3 alliages inoculants A, B, C de composition chimique (% en poids):

10

	Si	Ca	TR	Bi	Al	Mg	Fe
A	71,5	1,52	0,49	1,02	0,83	< 0,001	23,8
B	71,8	1,37	0,47	1,04	0,78	1,03	22,7
C	72,7	0,42	0,48	1,03	0,72	1,67	22,3

15

L'alliage A correspond à une composition habituelle de SPHERIX®, les alliages B et C sont conformes à l'invention.

Les alliages ont été broyés en morceaux puis tamisés à une taille comprise entre 2 et 7 mm et ont été stockés pendant 1 mois dans des conditions normales d'entreposage. A l'issue de ce stockage, l'alliage A contenait 34% en poids de particules de taille inférieure à 2 mm et ne pouvait être utilisé avant d'être retamisé à 2 mm, alors que les alliages B et C n'en contenaient respectivement que 2,5% et 2,2% et n'avaient donc pas à être retamisés avant usage.

20

Un creuset de fonte liquide, traitée avec 0,85% en poids par un alliage Ni-Mg à 15% de Mg, a été inoculé à 1410°C avec 0,7% en poids d'alliage A. Le même essai a été ensuite répété avec les alliages B et C. Les 3 creusets ont été utilisés pour couler des plaques de 6, 12 et 24 mm d'épaisseur. On a mesuré sur ces plaques, par microscopie optique, le nombre moyen de sphéroïdes par mm², et les résultats ont été les suivants:

25

épaisseur	6 mm	12 mm	24 mm
A	390	180	150
B	380	180	155
C	385	185	145

30

Ces résultats montrent que le pouvoir inoculant des 3 alliages est à peu près identique.

35

Exemple 2

On a préparé un alliage D de composition (% en poids):

40

Si	Ca	TR	Bi	Al	Mg	C	Fe
52,7	0,72	0,51	1,02	0,72	5,1	0,25	38,6

L'alliage a été coulé, broyé en morceaux et tamisé à une granulométrie comprise totalement entre 2 et 7 mm. A l'issue d'un stockage de 3 semaines après sa fabrication, on a mesuré à nouveau sa granulométrie:

45

passant à 5 mm	100%
passant à 2 mm	97%
passant à 1 mm	52%

50

On constate que, pour cet alliage dont le rapport Si/Fe = 1,48, le délitement au cours du stockage est important.

Revendications

55

1. Ferroalliage pour l'inoculation des fontes à graphite sphéroïdal à base de ferrosilicium et contenant (en poids) de 0,005% à 3% de terres rares, de 0,005% à 3% de bismuth, de plomb et/ou d'antimoine, et de 0,3 à 3% de calcium, caractérisé en ce que le rapport Si/Fe est supérieur à 2 et qu'il contient de 0,3 à 3% de magnésium.

EP 0 816 522 A1

2. Ferroalliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport Si/Fe est supérieur à 2,5.
3. Ferroalliage selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient de 0,5 à 2% de calcium.
- 5 4. Ferroalliage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient de 0,5 à 1,5% de magnésium.
5. Ferroalliage selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est ajouté à la fonte sous forme de fil fourré.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 42 0097

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)
A,D	FR 2 511 044 A (NOBEL BOZEL) * revendication 1 * ---	1	C22C35/00 C21C1/10
A,D	EP 0 357 521 A (PECHINEY ELECTROMETALLURGIE) * revendication 1 * ---	1	
A	WO 83 03848 A (FOOTE MINERAL COMPANY) * revendication 1 * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 005 (C-467), 8 Janvier 1988 & JP 62 161909 A (KITAGAWA TEKKOSHO;KK;OTHERS: 02), 17 Juillet 1987, * abrégé * ---	1	
A	GIESSEREI-PRAXIS, vol. 17, Septembre 1992, BERLIN, DE, pages 247-254, XP002026066 C. PELHAN ET AL.: "Calcium in der Vorlegierung FeSiMg(Ca)" * tableau 1 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	DURRER/VOLKERT: "Metallurgie der Ferrolegierungen" 1972, SPRINGER-VERLAG, BERLIN HEIDELBERG NEW YORK, 2. AUFLAGE XP002026091 * pages 530-533 * * page 530, ligne 36 - ligne 39; tableaux 1A,1B * -----	1	C22C C21C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
BERLIN		25 Août 1997	SUTOR, W
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

EPO FORM 1500 03/82 (P04/02)