



(11)

EP 2 976 172 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
27.04.2022 Bulletin 2022/17

(21) Numéro de dépôt: **14716891.8**

(22) Date de dépôt: **19.03.2014**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
B22D 1/00 ^(2006.01) **C21C 1/10** ^(2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
**C21C 1/105; B22D 1/00; C21C 7/0037; C21D 5/02;
C22C 37/00; C22C 37/04; C22C 37/08;
C21D 2211/006; C22C 33/08**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2014/050636

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2014/147342 (25.09.2014 Gazette 2014/39)

(54) **INOCULANT A PARTICULES DE SURFACE**
IMPFSTOFF MIT OBERFLÄCHENPARTIKELN
INOCULANT WITH SURFACE PARTICLES

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **19.03.2013 FR 1352419**

(43) Date de publication de la demande:
27.01.2016 Bulletin 2016/04

(73) Titulaire: **FERROPEM**
73000 Chambery (FR)

(72) Inventeurs:
• **MARGARIA, Thomas**
F-73000 Chambery (FR)
• **FAY, Aurélie**
F-73200 Albertville (FR)

(74) Mandataire: **Germain Maureau**
12, rue Boileau
69006 Lyon (FR)

(56) Documents cités:
WO-A1-99/29911 CN-A- 102 373 361
CN-A- 102 373 361 CN-B- 101 608 280
DE-A1- 2 157 395 GB-A- 2 064 370
US-A- 6 126 713

- **EUN-HEE KIM ET AL: "Dual coating process for a high funtional reinforcement phase in metal matrix composites", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL , 22 décembre 2010 (2010-12-22), pages 1-6, XP002628151, ISSN: 0300-9440, DOI: 10.1016/J.PORGC0AT.2010.11.011 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6THD-51S6FS0-3-9&_cdi=5280&_user=987766&_pii=S0300944010003309&_o_rigin=gateway&_coverDate=12%2F22%2F2010&_s_k=999999999&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkWA&md5=2cbf5f60882e864557abe16aff1d6a3f&ie=/sdarticle.pdf [extrait le 2011-03-14]**
- **V T Kalinin ET AL: "Theory and Practice of Cast-Iron Inoculation by Ultra - and Nanodispersed Materials", , 1 janvier 2010 (2010-01-01), pages 341-62107, XP55128013, Extrait de l'Internet: URL:<http://metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/Kalinin341.pdf> [extrait le 2014-07-10]**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 976 172 B1

- EUN-HEE KIM ET AL: "Dual coating process for a high functional reinforcement phase in metal matrix composites", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL , 22 December 2010 (2010-12-22), pages 1-6, XP002628151, ISSN: 0300-9440, DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2010.11.011 Retrieved from the Internet:
URL:http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6THD-51S6FS0-3-9&_cdi=5280&_user=987766&_pii=S0300944010003309&_origin=gateway&_coverDate=12%2F22%2F2010&

_s
k=999999999&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkWA&md5=2cbf5f60882e864557abe16aff1d6a3f&ie=/sarticle.pdf [retrieved on 2011-03-14]

- V & Tcy; Kalinin ET AL: "Theory and Practice of Cast-Iron Inoculation by Ultra - and Nanodispersed Materials", , 1 January 2010 (2010-01-01), pages 341-62107, XP055128013, Retrieved from the Internet:
URL:<http://metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/Kalinin341.pdf> [retrieved on 2014-07-10]

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un produit inoculant pour le traitement de la fonte, ainsi qu'à un procédé de fabrication dudit inoculant.

[0002] La fonte est un alliage fer-carbone bien connu et largement utilisé pour la fabrication de pièces mécaniques. La fonte est obtenue par mélange des constituants de l'alliage à l'état liquide à une température comprise entre 1135°C et 1350°C avant coulée dans un moule et refroidissement de l'alliage obtenu.

[0003] Lors de son refroidissement, le carbone peut adopter différentes structures physico-chimiques dépendant de plusieurs paramètres.

[0004] Lorsque le carbone s'associe au fer et forme du carbure de fer Fe₃C (également appelé cémentite), la fonte résultante est appelée fonte blanche. La fonte blanche présente la caractéristique d'être dure et cassante, ce qui n'est pas souhaitable pour certaines applications.

[0005] Si le carbone apparaît sous forme de graphite, la fonte résultante est appelée fonte grise. La fonte grise est plus tendre et peut être travaillée.

[0006] Pour obtenir des pièces en fonte possédant de bonnes propriétés mécaniques, il faut donc obtenir une structure de la fonte comprenant le maximum de carbone sous forme graphite et limiter le plus possible la formation de ces carbures de fer qui durcissent et fragilisent l'alliage.

[0007] En l'absence de tout traitement particulier, le carbone a toutefois tendance à s'associer au fer pour former du carbure de fer.

[0008] Il est donc nécessaire de traiter la fonte à l'état liquide de manière à modifier les paramètres d'association du carbone et obtenir la structure souhaitée.

[0009] A cette fin, la fonte liquide subit un traitement d'inoculation visant à introduire dans la fonte des composants graphitisants qui vont favoriser, lors du refroidissement de la fonte dans le moule, l'apparition de graphite plutôt que de carbure de fer.

[0010] De manière générale, les composants d'un inoculant sont des éléments favorisant la formation de graphite pendant la solidification de la fonte. On peut citer, à titre d'exemple, le carbone, le silicium, le calcium, l'aluminium,

[0011] Ainsi, CN102373361A) décrit, dans le cadre d'un procédé de fabrication de fonte ductile, l'utilisation d'un composant graphitisant, revêtu sur la totalité de sa surface d'un agent isolant. Le composant graphitisant est constitué de ferro-silicium, de magnésium et d'un métal de terres rares, mais ne contient pas d'aluminium.

[0012] EH Kim et al., Progress in Organic Coatings, Elsevier BV, NL, 2010, pages 1-6, divulgue un agent inoculant pour limiter la formation de cémentite dans la fonte. Cet inoculant comporte un cœur de ferro-silicium sur lequel sont réparties des particules de carbure de titane et optionnellement des particules de nickel.

[0013] DE2157395A1 décrit un agent de traitement de la fonte consistant en un noyau métallique, ou particule

support, et un revêtement, ou particule de surface, recouvrant ledit noyau sur lequel il adhère par l'intermédiaire d'un liant. Les particules support sont en un matériau choisi parmi le silicium, le ferrosilicium, le magnésium, l'étain et les alliages de silicium avec au moins l'un du calcium, strontium, magnésium, fer, terre rare, zirconium, cuivre, nickel, étain et molybdène. Le revêtement contient le matériau liant et peut être du graphite, un sulfure, du soufre, du fer, de la pyrite ou un alliage de silicium avec du fer, du calcium, du strontium, du magnésium, une terre rare, du cuivre, de l'étain, du nickel ou du molybdène.

[0014] Bien évidemment, un inoculant peut être également conçu pour remplir d'autres fonctions et comprendre à cette fin d'autres composants présentant un effet particulier.

[0015] On peut notamment souhaiter, selon les propriétés recherchées, que le graphite formé soit sphéroïdal, vermiculaire ou lamellaire. L'une ou l'autre forme graphique pourra être obtenue de manière préférentielle par un traitement particulier de la fonte à l'aide de composants spécifiques.

[0016] Par exemple, la formation de graphite sphéroïdal peut être favorisée par un traitement dit nodulisant visant principalement à apporter à la fonte du magnésium en quantité suffisante pour que le graphite puisse croître de manière à former des particules rondes (sphéroïdes).

[0017] Ces composants nodulissants peuvent être inclus dans l'alliage inoculant, par exemple.

[0018] Ainsi, CN101608280B divulgue un agent inoculant pour fonte destiné à favoriser la formation de graphite en paillette de type D. A cet effet, il est un matériau comprenant du silicium (35-50%, de préférence 40%), du magnésium (1-4%, de préférence 2%), une terre rare (4-8%, de préférence 6%), du titane (4-9%, de préférence 7%), de l'aluminium (1,5-3%, de préférence 2%), de l'antimoine (0,5-2%, de préférence 1%), du calcium (2-5%, de préférence 3%), du baryum (1-4%, de préférence 3%), et le reste en fer.

[0019] On peut encore citer l'addition de produits désulfurants, ou de produits permettant de traiter spécifiquement certains défauts de la fonte en fonction de la composition initiale du bain de fonte liquide, tels que les micro retassures, susceptibles d'apparaître lors du refroidissement. Il pourra notamment s'agir de lanthane et de terres rares.

[0020] Ces traitements peuvent s'effectuer en une ou plusieurs fois et à différents moments de la fabrication de la fonte. On connaît notamment des ajouts d'inoculant dans la poche, avant la coulée de la fonte dans le moule (inoculation en poche), pendant la coulée, ou encore dans le jet de coulée (inoculation tardive).

[0021] La plupart des inoculants sont classiquement fabriqués à partir d'un alliage ferro-silicium de type FeSi₆₅ ou FeSi₇₅ avec ajustement de la chimie suivant la composition visée de l'inoculant. L'ajustement est possible en four ou en poche, avec des rendements souvent médiocres selon les éléments à ajouter. Il peut également

s'agir de mélanges de plusieurs alliages.

[0022] Il convient de noter que l'efficacité d'inoculation de la pièce en fonte dépend également de son épaisseur.

[0023] Dans les zones de faibles épaisseurs, refroidissant plus vite, on notera un risque plus élevé de formation de carbures.

[0024] Inversement, dans les zones de plus fortes épaisseurs, le refroidissement sera plus lent et favorisera la formation de graphite. Toutefois, dans les pièces de fortes épaisseurs, le refroidissement peut être trop lent et le graphite formé peut perdre sa nodularité au voisinage du centre de la pièce.

[0025] Il s'ensuit que les pièces avec des zones d'épaisseur différentes pourront avoir des structures physico-chimiques différentes d'une zone à l'autre, ce qui n'est pas souhaitable.

[0026] Il existe donc un besoin pour un inoculant permettant d'inoculer des pièces en fonte de différentes épaisseurs en limitant le risque de dégénérescence du graphite et la formation de carbures, et d'assurer une bonne uniformité de la structure métallurgique d'une zone de la pièce à l'autre.

[0027] Par ailleurs, il est également souhaitable que l'inoculant soit peu sensible à la composition de base de la fonte qui peut varier d'un lot à l'autre (taux de carbone, silicium, soufre initiaux, notamment, etc ...).

[0028] De plus, il reste bien évidemment souhaitable qu'un tel inoculant ne nécessite pas un taux d'addition supérieur aux produits connus et qu'il conserve des bonnes propriétés de dissolution dans la fonte, similaires à ces produits et ne génère pas sensiblement plus de crasses et laitiers que ces derniers.

[0029] Pour ce faire, la présente invention vise à proposer un nouveau produit inoculant pour le traitement de la fonte en phase liquide, répondant à tout ou partie de ces contraintes. A cet effet, elle apporte un inoculant particulaire, en poudre, comprenant,

d'une part, des particules support en un matériau fusible dans la fonte liquide favorisant l'association du carbone au fer sous forme de graphite et comprenant au moins un alliage ferro-silicium, de l'aluminium et du calcium, où le silicium est présent en une teneur d'au moins 40% en masse par rapport à la masse desdites particules support et l'aluminium et le calcium sont présents, sous forme alliée, chacun en une teneur de 0,2 à 5% en masse par rapport à la masse desdites particules support, et

d'autre part, des particules de surface en un matériau favorisant la germination et la croissance de graphite, choisi, individuellement ou en mélange, parmi des éléments métalliques, des siliciures, des oxydes, des sulfures métalliques, des sulfates et le noir de carbone, le matériau des particules de surface étant différent du matériau des particules support, lesdites particules de surface étant disposées et réparties de manière discontinue à la surface des particules support, les particules de surface présentant

une granulométrie inférieure à celle des particules support et telle que leur d50 est inférieur ou égal à un dixième du d50 des particules support.

5 **[0030]** Ainsi disposées, les particules de surface forment un enrobage discontinu, la particule support présentant toujours des zones de contact avec la fonte.

10 **[0031]** Les particules de surface pourront être disposées à la surface des particules support par toute technique appropriée, par exemple par greffage, collage, enrobage, sous réserve de conserver pour la particule support des accès à la fonte liquide lorsque l'inoculant y est incorporé.

15 **[0032]** Comme indiqué précédemment, les particules de surface ont une granulométrie inférieure à celle des particules support. Il a en effet été constaté de manière surprenante qu'une telle configuration, à savoir un ensemble de particules support partiellement revêtues de particules de support, d'une nature différente, telle qu'une granulométrie différente, présentait un profil de dissolution et d'inoculation répondant aux problèmes évoqués. La différence de nature entre les particules support et les particules de support peut en outre s'exprimer dans les matériaux constitutifs des particules, respectivement.

20 **[0033]** Il a notamment été constaté qu'une telle structure physico chimique limitait fortement la dégénération du graphite au centre de pièces de fortes épaisseurs. Une telle structure permet également d'améliorer fortement l'homogénéité de l'inoculation, et plus particulièrement pour les pièces présentant des zones d'épaisseurs variables.

25 **[0034]** Par ailleurs, par rapport à une technique de fabrication classique en alliage au four, étant donné que l'effet inoculant est apporté par l'ensemble particules support / particules disposées en surface et non par ajustement de la composition chimique d'un alliage, les rendements d'incorporation des éléments additionnés en sont grandement améliorés.

30 **[0035]** Selon un premier mode de réalisation, les particules support possèdent des propriétés peu inoculantes. Ainsi, grâce à l'invention, on pourra utiliser des produits faiblement ou moyennement inoculants que l'on pourra doper par ce moyen.

35 **[0036]** Selon un deuxième mode de réalisation, les particules support possèdent des propriétés inoculantes pour des compositions ou conditions différentes de celles pour lesquelles l'ensemble particules de support et particules de surface agissent.

40 **[0037]** Avantagusement, les particules support sont réalisées à partir de silicium, dont la proportion est variable.

45 **[0038]** De manière complémentaire ou alternative, les particules support pourront être réalisées à partir de carbone associé au silicium, il peut se présenter sous la forme de carbure de silicium par exemple.

50 **[0039]** Les particules support contiennent au moins 40 % en masse de silicium par rapport à la masse des par-

ticules support.

[0040] Les particules support sont réalisées à partir d'un alliage, plus particulièrement ferreux.

[0041] De manière avantageuse, les particules support comprennent, notamment sous forme alliée, au moins un élément d'addition, notamment entre 0,2 et 5 % en masse pour chaque élément d'addition, par rapport à la masse des particules support.

[0042] De manière avantageuse encore, les particules support comprennent, notamment sous forme alliée, au moins un élément de traitement à effet anti-retassure notamment en une quantité comprise entre 0,5 et 6 % en masse, par rapport à la masse des particules support.

[0043] Préférentiellement, la proportion de particules de surface est comprise en 1 et 8 % en masse, de préférence de 1 à 5 %, par rapport à la masse de l'inoculant.

[0044] Avantageusement, les particules de surface sont réparties de manière sensiblement homogène à la surface des particules support, notamment au sein d'un lot de particules.

[0045] De manière préférentielle, les particules de surface, jusqu'à l'introduction dans la fonte, occupent entre 80 et 90 % de la surface des particules support.

[0046] Avantageusement, les particules de surface sont choisies, individuellement ou en mélange, parmi l'aluminium, le bismuth et le manganèse, les siliciures de fer, de terres rares et de calcium, les oxydes d'aluminium, de calcium, de silicium et de baryum, les sulfures de fer, de calcium et de terres rares, et le sulfate de baryum.

[0047] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un inoculant de l'invention. Selon une première étape du procédé, on dispose de particules support telles que définies ci-dessus, en un matériau fusible dans la fonte liquide, présentant une granulométrie variant de 0,2 à 7 mm, d'une part, et de particules de surface telles que définies ci-dessus, présentant une granulométrie telle que leur d50 est inférieur ou égal à un dixième du d50 des particules support, d'autre part, puis dans une seconde étape on procède au dépôt des particules de surface sur les particules de support. Cette étape peut être mise en oeuvre par toute technique bien connue de l'homme du métier.

[0048] Par granulométrie variant de 0,2 à 7 mm, on inclut les granulométries classiques du domaine des inoculants de la fonte, à savoir les granulométries 0,2-0,5 mm, 0,4-2 mm et 2-7 mm.

[0049] Dans une variante de l'invention, le dépôt des particules de surface est réalisé mécaniquement, par incrustation. A cet effet, on mélange les particules support et les particules de surface, à sec, à grande vitesse, par exemple de 1000 à 1500 tours/min, pour obtenir un dépôt par incrustation des particules de surface à la surface des particules support, selon une répartition discontinue.

[0050] Dans une autre variante de l'invention, à la première étape, on dispose en outre d'un liant dans un solvant, puis à la seconde étape, on mélange les particules support, les particules de surface et le liant, puis on éli-

mine le solvant du liant, par exemple par évaporation. Comme il sera décrit plus en détail, les particules de support, les particules de surface et le liant peuvent être ajoutés en même temps ou successivement, dans quelque ordre que ce soit. Par exemple, un mélange préalable des particules de surface dans la solution de liant peut être effectué, auquel sont ensuite ajoutées les particules support.

[0051] Un liant approprié est avantageusement choisi parmi les liants organiques et polymères, et notamment, parmi l'alcool polyvinylique (APV), la cellulose (CMC), la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le ciment.

[0052] La présente invention sera mieux comprise à la lumière de la description détaillée et des exemples de mises en oeuvre qui suivent en regard du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est une vue d'ensemble au microscope électronique à balayage d'un lot d'inoculant particulaire selon l'invention comprenant des particules support (noires) à la surface desquelles sont fixées des particules de surface (blanches) conférant à l'ensemble un fort pouvoir inoculant.
- la figure 2 est un zoom de la figure 1 sur une particule inoculante selon l'invention.

[0053] Un inoculant selon l'invention pourra être fabriqué de la manière suivante.

[0054] Environ 500 kilogrammes d'un alliage FeSi contenant 1 % en masse d'aluminium et 1,5 % en masse de calcium et possédant une granulométrie comprise entre 0,4 et 2 mm sont introduits dans un réacteur en lit fluidisé, l'alliage FeSi étant mis en fluidisation par injection d'air.

[0055] La vitesse minimale de fluidisation est déterminée classiquement, puis le débit d'air est maintenu sensiblement constant et supérieur à cette vitesse minimale.

[0056] La température à l'intérieur du réacteur est portée à environ 100°C. Cette température permettra à l'eau injectée ultérieurement d'être éliminée.

[0057] Les particules de cet alliage formeront les particules supports à la surface desquelles seront fixées les particules inoculantes.

[0058] Les particules de surface seront, dans le présent exemple, des particules de siliciure de calcium CaSi et d'aluminium métallique, présentant toutes deux des granulométries inférieures à 400 micromètres.

[0059] On utilisera 5 % en masse de ces particules de surface, soit environ 25 kilogrammes de ce mélange de particules CaSi et Al.

[0060] Afin de permettre la fixation sur les particules supports, les particules de surface à fixer sont préalablement mélangées avec un liant en solution aqueuse, puis injectées dans le réacteur en environ 30 minutes à la température de 100°C.

[0061] Après injection totale du mélange de particules et du liant, l'ensemble particules de surface, particules support et liant est fluidisé et chauffé jusqu'à ce que l'eau introduite ait été complètement évaporée. On pourra con-

trôler l'évaporation de l'eau par toute méthode usuelle, notamment par mesure de l'humidité de l'air sortant du réacteur.

[0062] L'inoculant selon l'invention est ensuite récupéré et caractérisé pour évaluer l'efficacité de l'enrobage. Cette caractérisation pourra être faite notamment par contrôle au microscope électronique à balayage.

[0063] Le liant utilisé pourra être de type liant organique ou polymère, comme par exemple, des liants de type alcool polyvinylique (APV), cellulose (CMC) et polyvinylpyrrolidone (PVP) ... Bien évidemment, cette liste n'est pas limitative.

[0064] La quantité d'eau utilisée pour la dilution du liant dépend bien évidemment de la solubilité de ce dernier dans l'eau et devra être adaptée en conséquence.

[0065] Il est également possible d'envisager l'utilisation de liants minéraux, notamment de type silicate de sodium, ainsi que des liants hydrauliques de type ciment ou chaux.

[0066] Bien évidemment, la nature du liant utilisé pourra dépendre des matériaux inoculants et supports utilisés.

[0067] La quantité de liant utilisée sera calculée de manière à permettre au mieux la fixation quasi-totale des particules de surface sans excès manifeste qui pourrait ensuite dégrader les performances finales de l'inoculant selon l'invention.

[0068] Cette quantité de liant utilisée dépendra bien évidemment de son pouvoir collant et devra également être adaptée en conséquence. On pourra notamment procéder par tests et vérification visuelle à l'aide d'un microscope électronique à balayage notamment. Typiquement, la quantité de liant utilisée pourra être comprise entre 0,001 et 1 % en masse de liant par rapport à la masse totale des particules (particules support et particules de surface).

[0069] Selon un autre exemple possible de fabrication de l'inoculant selon l'invention, environ 500 kg de FeSi_{70} contenant 1 % en masse d'Al et 1,5 % en masse de Ca, de granulométrie 0,2-0,5 mm sont introduits dans un réacteur à lit fluidisé. L'alliage FeSi est mis en fluidisation par injection d'air. La température à l'intérieur du réacteur est portée à 100°C. Ces particules sont les particules support. Une suspension est réalisée avec du PVP et de l'eau. 8 % de particules de surface, contenant du bismuth Bi et d'alliage ferro-silico-terres rares FeSiTR, toutes deux de granulométrie $<200\mu\text{m}$ sont ajoutées à la solution PVP + eau, puis mises en suspension. Cette suspension est ensuite injectée à raison de 10 % en masse dans le réacteur pendant environ 40 min à la température de 100°C. Après injection totale du mélange, l'intérieur du réacteur est maintenu à 100°C jusqu'à séchage complet du produit.

[0070] Selon encore un autre exemple possible de fabrication de l'inoculant selon l'invention, environ 1000 kg de FeSi_{70} contenant 1 % en masse d'Al et 1,5 % en masse de Ca, de granulométrie 2 - 7 mm et environ 50 kg de poudre d'Aluminium de granulométrie $<300\mu\text{m}$

sont introduits dans un réacteur à lit fluidisé. L'ensemble des particules est mis en fluidisation par injection d'air appauvri. La température à l'intérieur du réacteur est portée à 100°C. Une suspension est réalisée avec du PVP et de l'eau. Cette suspension est ensuite injectée à raison de 10 % en masse dans le réacteur pendant environ 40 min à la température de 100°C. Après injection totale du mélange, l'intérieur du réacteur est maintenu à 100°C jusqu'à séchage complet du produit.

[0071] Bien évidemment, la mise en oeuvre du procédé n'est pas limitée à l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé et d'autres techniques d'enrobage peuvent être utilisées. On peut notamment citer les méthodes suivantes.

[0072] Une première méthode est l'utilisation d'un mélangeur à grande vitesse, par exemple de l'ordre de 1000 à 1500 tours par minute.

[0073] La vitesse de mélange permet l'incrustation mécanique des fines particules de surface dans les particules plus grosses de FeSi (particules support). Une telle incrustation mécanique ne nécessite pas l'utilisation d'un liant et on parle alors d'enrobage à sec et à froid. Les particules support du type FeSi_{75} contenant principalement les phases $\text{FeSi}_{2,4}$ et Si, peuvent être incrustées directement par les particules de surface.

[0074] Une deuxième méthode est l'utilisation d'un mélangeur à fort taux de cisaillement.

[0075] Dans ce cas, le mélange s'effectue à plus ou moins grande vitesse (entre 50 et 500 tours par minutes, par exemple) dans un mélangeur du type mélangeur granulateur, en présence d'un liant (exemples cités précédemment). Après mélange, on procède à une étape de séchage pour éliminer l'eau du liant.

[0076] Des moyens de séchage peuvent équiper le mélangeur. Il peut notamment s'agir d'une rampe de brûleurs, par exemple à gaz, chauffant l'extérieur du mélangeur par conduction ; d'un tapis chauffant, par exemple en silicone, entourant notamment les parois du mélangeur ; ou encore de tout autre système permettant d'amener la poudre à l'intérieur du mélangeur à une température comprise entre 80 et 150°C en vue d'éliminer l'eau.

[0077] Les systèmes de mélangeurs utilisés, du type à tambour ou granulateur doivent permettre un mouvement de la poudre à l'intérieur dudit mélangeur entraînant un brassage efficace et une certaine régularité du collage.

[0078] A cette fin, le mélangeur peut être équipé d'ailettes de brassage sur ses parois ou encore un mélangeur granulateur à système de rotation central ou déporté selon un ou deux axes.

[0079] Le procédé de l'invention peut être conduit indifféremment en continu, ou en discontinu par lots (batch).

[0080] Lors de la mise en oeuvre, les particules support et de surface peuvent être ajoutées soit ensemble, soit de manière séparée.

[0081] Lorsqu'elles sont ajoutées ensemble, elles pourront être avantageusement pré-mélangées, avant

ajout du liant pour assurer le collage.

[0082] Lorsqu'elles sont ajoutées séparément, on introduira préférentiellement les particules support en premier avant d'ajouter les particules de surface, préférentiellement en continu, le liant étant également introduit préférentiellement en continu.

[0083] Il convient également de noter que bien qu'il lustré avec des particules support à base de FeSi, il est bien évidemment possible d'utiliser d'autres matériaux classiquement utilisés en fonderie, et notamment des particules support de type SiC ou graphite. Il convient de simplement transposer les exemples de fabrication à ces matériaux.

[0084] Les résultats d'un tel inoculant selon l'invention ont été testés sur un bain de fonte.

[0085] Comme pour le procédé de fabrication, les exemples sont donnés pour des cas d'utilisation les plus courants avec un inoculant selon l'invention dont la particule support est de type FeSi.

[0086] Cela n'empêche en aucune manière l'utilisation d'inoculants selon l'invention comprenant d'autres types de particules support tel que le carbure de silicium ou le graphite, ces matériaux étant toutefois utilisés moins fréquemment en fonderie.

Exemple 1 : inoculant selon l'art antérieur (référence)

[0087] Un bain de fonte à graphite sphéroïdal a été traité à un taux de 0,3 % en poids avec un alliage inoculant de type FeSi₇₅, et contenant 0,8 % en masse d'aluminium et 0,7 % en masse de calcium.

[0088] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0089] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,32 % (calculé selon la formule simplifiée $Ceq = \%C + 1/3 (\%Si + \%P)$ où %C, %Si et %P sont les teneurs en carbone, silicium et phosphore de la fonte).

[0090] Le magnésium résiduel de la fonte est à 400 millièmes.

[0091] La fonte a ensuite été coulée dans un moule de type BCIRA.

[0092] A une épaisseur de 6 mm, la fonte traitée présente les caractéristiques suivantes :

- Structure de la matrice : 55 % perlite, 15 % ferrite, 30 % cémentite
- Nombre de nodules par mm² : 270
- Graphite de type VI : 57 %
- Nodularité moyenne : 85 %
- Diamètre moyen : 16,2 microns

Exemple 2 : inoculant selon l'invention

[0093] Un bain de fonte à graphite sphéroïdal a été traité à un taux de 0,3 % en masse avec un inoculant selon l'invention possédant la composition suivante :

- Alliage de particule support : FeSi₇₅, et contenant

0,8 % en masse d'aluminium et 0,7 % en masse de calcium

- Particules de surface: 1,5% en masse de particules de CaSi possédant une taille inférieure à 50 microns et 1,5% en masse de particules d'aluminium métallique de taille inférieure à 50 microns
- Liant : 10% en masse d'une solution aqueuse de PVP
- Dépôt des particules de surface par collage réalisé par fluidisation à 100°C.

[0094] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0095] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,32 %.

[0096] Le magnésium résiduel de la fonte est à 400 millièmes.

[0097] La fonte a ensuite été coulée dans un moule de type BCIRA.

[0098] A une épaisseur de 6 mm, la fonte traitée présente les caractéristiques suivantes :

- Structure de la matrice : 45 % perlite, 50 % ferrite, 5 % cémentite
- Nombre de nodules par mm² : 540
- Graphite de type VI : 59 %
- Nodularité moyenne : 92 %
- Diamètre moyen : 18,7 microns

Exemple 3 : inoculant suivant l'invention

[0099] Traitement d'un bain de fonte à graphite sphéroïdal à 0,3 % en masse avec un produit constitué :

- d'un alliage support: FeSi 75 avec Al = 0,8 % en masse et Ca = 0,7 % en masse
- de particules en surface : 2,5 % de particules de Bismuth Bi de taille <100µm, et 2,5 % en masse de particules de l'alliage ferro-silico-terres rares (FeSi-TR) de taille <100µm.
- Liant : 10% en masse d'une solution aqueuse de PVP
- Dépôt des particules de surface par collage réalisé par fluidisation à 100°C.

[0100] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0101] La quantité de carbone équivalent (Ceq) de la fonte est à 4,32 %. Le magnésium résiduel est à 420 millièmes.

[0102] La fonte est coulée dans un moule BCIRA.

[0103] A l'épaisseur de 6 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Structure de la matrice = 50 % Perlite - 50 % Ferrite - 0 % de cémentite
- Nombre de nodules/mm² = 570
- Graphite de type VI = 62 %

- Nodularité moyenne = 92 %
- Diamètre moyen = 17,8 µm

Exemple 4 : inoculant suivant l'art antérieur

[0104] Un bain de fonte à graphite sphéroïdal a été traité à un taux de 0,3 % en masse avec un inoculant élaboré classiquement de type FeSi₇₅, et contenant 1,2 % en masse d'aluminium, 1,5 % en masse de calcium et 1,5 % en masse de zirconium.

[0105] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0106] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,32 %.

[0107] Le magnésium résiduel de la fonte est à 400 millièmes.

[0108] La fonte a ensuite été coulée dans un moule de type BCIRA.

[0109] A une épaisseur de 6 mm, la fonte traitée présente les caractéristiques suivantes :

- Structure de la matrice : 45 % perlite, 50 % ferrite, 5 % cémentite
- Nombre de nodules par mm² : 505
- Graphite de type VI : 59 %
- Nodularité moyenne : 87 %
- Diamètre moyen : 18,9 microns

[0110] Ainsi, on voit que pour obtenir sensiblement les mêmes résultats, il serait nécessaire d'augmenter largement les quantités de composants inoculants et d'introduire du zirconium, par rapport à un inoculant possédant une structure selon notre invention.

Exemple 5: inoculant suivant l'art antérieur

[0111] Traitement d'un bain de fonte de graphite lamellaire à 0,3 % en poids avec un produit base FeSi 75 avec Al = 1,0% en poids et Ca = 1,5 % en poids.

[0112] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0113] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,3 %.

[0114] La fonte est coulée dans un moule BCIRA.

[0115] A l'épaisseur de 6 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de cellules eutectiques/mm²: 0,2
- 40 % cémentite

Exemple 6: inoculant suivant l'invention

[0116] Traitement d'un bain de fonte de graphite lamellaire à 0,3 % en masse avec un produit constitué :

- d'un alliage support: FeSi 75 avec Al = 1,0 % en masse et Ca = 1,5 % en masse.
- de particules en surface : 5 % en masse de particules

de sulfate de baryum BaSO₄ de taille <100 µm

- Liant : 5% en masse d'une solution aqueuse de ciment
- Dépôt des particules de surface par collage réalisé par fluidisation à 100°C.

[0117] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0118] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,3 %.

[0119] La fonte est coulée dans un moule BCIRA.

[0120] A l'épaisseur de 6 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de cellules eutectiques par mm² : 2
- Pas de cémentite

Exemple 7: inoculant suivant l'art antérieur

[0121] Traitement d'un bain de fonte de graphite lamellaire à 0,3 % en masse avec un produit base FeSi75 avec FeSi 75 avec Al = 1,0 % en masse, Ca = 1,5% en masse et Zr = 1,5 % en masse.

[0122] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans la poche de fonte, avant remplissage du moule.

[0123] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,3 %.

[0124] La fonte est coulée dans un moule BCIRA.

[0125] A l'épaisseur de 6 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de cellules eutectiques par mm² : 1,5.
- 5 % de cémentite

Exemple 8: Pièces d'épaisseurs différentes - inoculant selon l'invention

[0126] Traitement d'un bain de fonte de graphite sphéroïdal à 0,3 % en masse avec un produit constitué :

- d'un alliage support: FeSi 75 avec Al = 1,0 % en masse et Ca = 1,0 % en masse
- de particules en surface : 5 % d'un mélange de poudres d'aluminium (taille <75 µm) et de CaSi (taille <75 µm)
- Liant : 2% en masse d'une solution aqueuse de PVP
- Dépôt des particules de surface par collage réalisé par fluidisation à 100°C.

[0127] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant au jet lors du remplissage du moule.

[0128] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,32 %.

[0129] La fonte est ensuite coulée dans un moule pour fabriquer une pièce ayant des épaisseurs différentes: 4 mm et 25 mm.

[0130] Sur la pièce coulée, sur la partie d'épaisseur de 4 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de nodules /mm² : 502
- Diamètre moyen : 17 μm
- Graphite de type VI : 85 %
- Nodularité : 98 %
- Cémentite : 0 %
- Ferrite : 48 %
- Perlite : 52 %

[0131] Sur la pièce coulée, sur la partie d'épaisseur de 25 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de nodules /mm² : 250
- Diamètre moyen : 23 μm
- Graphite de type VI : 87 %
- Nodularité : 98.5 %
- Cémentite : 0 %
- Ferrite : 50 %
- Perlite : 50 %

Exemple 9: Pièces d'épaisseurs différentes - inoculant selon l'art antérieur

[0132] Traitement d'un bain de fonte de graphite sphéroïdal à 0,3 % en masse avec un alliage FeSi₇₅ obtenu classiquement, contenant 1,0% Al, 1.0 % Ca et 1.5 % Zr.

[0133] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant au jet lors du remplissage du moule.

[0134] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,31 %.

[0135] La fonte est ensuite coulée dans un moule pour fabriquer une pièce ayant des épaisseurs différentes: 4 mm et 25 mm.

[0136] Sur la pièce coulée, sur la partie d'épaisseur de 4 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de nodules /mm² : 350.
- Diamètre moyen : 19 μm
- Graphite de type VI : 70 %
- Nodularité : 95 %
- Cémentite : 30 %
- Ferrite : 40 %
- Perlite : 30 %

[0137] Sur la pièce coulée, sur la partie d'épaisseur de 25 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de nodules /mm² : 150.
- Diamètre moyen : 25 μm
- Graphite de type VI : 73 %
- Nodularité : 95.5 %
- Cémentite : 0 %
- Ferrite : 50 %
- Perlite : 50 %

[0138] Ainsi, on voit qu'il est possible avec l'inoculant selon l'invention d'inoculer efficacement les différentes parties d'une pièce avec différentes épaisseurs, alors qu'il est difficile d'y parvenir avec un inoculant fabriqué

suitant l'art antérieur.

Exemple 10: Pièces de forte épaisseur - inoculant selon l'invention

[0139] Traitement d'un bain de fonte de graphite sphéroïdal à 0,3 % en masse avec un produit constitué :

- d'un alliage support: FeSi₇₅ avec Al = 1,0 % en masse et Ca = 1,0 % en masse
- de particules en surface : 5 % d'un mélange de poudres d'aluminium (taille <75 μm) et de CaSi (taille <75 μm)
- Liant : 10% en masse d'une solution aqueuse de ciment
- Dépôt des particules de surface par collage réalisé par fluidisation à 100°C.

[0140] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans le bassin de coulée lors du remplissage du moule.

[0141] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,33 %.

[0142] La fonte est ensuite coulée dans un moule pour fabriquer une pièce de forte épaisseur (170mm).

[0143] Sur la pièce coulée d'épaisseur 170mm, au centre de la pièce, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de nodules /mm² : 160
- Graphite de type VI : 65 %
- Diamètre moyen : 25 μm
- Nodularité : 99.2 %
- Cémentite : 0 %
- Ferrite : 50 %
- Perlite : 50 %

Exemple 11: Pièces de forte épaisseur - inoculant selon l'art antérieur

[0144] Traitement d'un bain de fonte de graphite sphéroïdal à 0,3 % en masse avec un alliage FeSi₇₅ obtenu classiquement, contenant 1.0 % de Bi, et 0.6 % de Terres Rares.

[0145] Le traitement s'effectue par ajout de l'inoculant dans le bassin de coulée lors du remplissage du moule.

[0146] La quantité de carbone équivalent de la fonte (Ceq) est à 4,31 %.

[0147] La fonte est ensuite coulée dans un moule pour fabriquer une pièce de forte épaisseur : 170 mm.

[0148] Sur la pièce coulée, en milieu de la pièce d'épaisseur 170 mm, la fonte présente les caractéristiques suivantes :

- Nombre de nodules /mm² : 155.
- Diamètre moyen : 22 μm
- Graphite de type VI : 50 %
- Nodularité : 85 %
- Cémentite : 0 %

- Ferrite : 52 %
- Perlite : 48 %

[0149] Ainsi, on voit qu'il est possible avec l'inoculant selon l'invention d'inoculer efficacement des pièces de fortes épaisseurs, tout en conservant une bonne nodularité du graphite.

Revendications

1. Inoculant particulaire en poudre pour le traitement de la fonte en phase liquide, **caractérisé en ce que**

il comprend,
d'une part, des particules support qui sont en un matériau fusible dans la fonte liquide favorisant l'association du carbone au fer sous forme de graphite et comprenant au moins un alliage ferro-silicium, de l'aluminium et du calcium, où le silicium est présent en une teneur d'au moins 40% en masse par rapport à la masse desdites particules support et l'aluminium et le calcium sont présents, sous forme alliée, chacun en une teneur de 0,2 à 5% en masse par rapport à la masse desdites particules support, et
d'autre part, des particules de surface qui sont en un matériau favorisant la germination et la croissance de graphite, choisi, individuellement ou en mélange, parmi des éléments métalliques, des siliciures, des oxydes, des sulfures métalliques, des sulfates et du noir de carbone, le matériau des particules de surface étant différent du matériau des particules support, lesdites particules de surface étant disposées et réparties de manière discontinue à la surface des particules support, les particules de surface présentant une granulométrie inférieure à celle des particules support et telle que leur d50 est inférieur ou égal à un dixième du d50 des particules support.

2. Inoculant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau des particules de surface est choisi parmi l'aluminium, le bismuth, le manganèse, les siliciures de fer, de terres rares et de calcium, les oxydes d'aluminium, de calcium, de silicium et de baryum, les sulfures de fer, de calcium et de terres rares et le sulfate de baryum.

3. Inoculant selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la proportion des particules de surface est comprise en 1 et 8 % en masse, par rapport à la masse d'inoculant.

4. Inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, jusqu'à l'introduction dans la fonte, les particules de surface occupent en-

tre 80 et 90 % de la surface des particules support.

5. Inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les particules de surface sont incrustées à la surface des particules support.

6. Inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les particules de surface sont collées par l'intermédiaire d'un liant à la surface des particules support.

7. Procédé de fabrication d'un inoculant pour le traitement de la fonte selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes suivantes :

On dispose
de particules support qui sont en un matériau fusible dans la fonte liquide favorisant l'association du carbone au fer sous forme de graphite et comprenant au moins un alliage ferro-silicium, de l'aluminium et du calcium, où le silicium est présent en une teneur d'au moins 40% en masse par rapport à la masse desdites particules support et l'aluminium et le calcium sont présents, sous forme alliée, chacun en une teneur de 0,2 à 5% en masse par rapport à la masse desdites particules support, lesdites particules, lesdites particules support présentant une granulométrie variant de 0,2 à 7 mm, d'une part, et de particules de surface qui sont en un matériau favorisant la germination et la croissance de graphite, choisi, individuellement ou en mélange, parmi des éléments métalliques, tels qu'aluminium, bismuth et manganèse, des siliciures, notamment de fer, terres rares et calcium, des oxydes, tels qu'oxydes d'aluminium, de calcium, de silicium ou de baryum, des sulfures métalliques, notamment de fer, calcium et terres rares, des sulfates, notamment de baryum, et du noir de carbone, le matériau des particules de surface étant différent du matériau des particules support, lesdites particules de surface présentant une granulométrie inférieure à celle des particules support et telle que leur d50 est inférieur ou égal à un dixième du d50 des particules support, d'autre part, et

On mélange les particules support et les particules de surface, à sec, à grande vitesse, par exemple de 1000 à 1500 tours/min, pour obtenir un dépôt par incrustation des particules de surface à la surface des particules support, selon une répartition discontinue.

8. Procédé de fabrication d'un inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes suivantes :

On dispose
de particules support qui sont en un matériau
fusible dans la fonte liquide favorisant l'associa-
tion du carbone au fer sous forme de graphite
et comprenant au moins un alliage ferro-sili-
cium, de l'aluminium et du calcium, où le silicium
est présent en une teneur d'au moins 40% en
masse par rapport à la masse desdites particu-
les support et l'aluminium et le calcium sont pré-
sents, sous forme alliée, chacun en une teneur
de 0,2 à 5% en masse par rapport à la masse
desdites particules support, lesdites particules,
lesdites particules support présentant une granu-
lométrie variant de 0,2 à 7 mm,
de particules de surface qui sont en un matériau
favorisant la germination et la croissance de gra-
phite, choisi, individuellement ou en mélange,
parmi des éléments métalliques, tels qu'alumi-
nium, bismuth et manganèse, des siliciures, no-
tamment de fer, terres rares et calcium, des oxy-
des, tels qu'oxydes d'aluminium, de calcium, de
silicium ou de baryum, des sulfures métalliques,
notamment de fer, calcium et terres rares, des
sulfates, notamment de baryum, et du noir de
carbone, le matériau des particules de surface
étant différent du matériau des particules sup-
port, lesdites particules de surface présentant
une granulométrie inférieure à celle des particu-
les support et telle que leur d50 est inférieur ou
égal à un dixième du d50 des particules support,
et
d'un liant dans un solvant,
On mélange les particules support, les particu-
les de surface et le liant, et
On élimine le solvant du liant, par exemple par
évaporation.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le liant est choisi parmi les liants organiques et polymères, et notamment, parmi l'alcool polyvinylique (APV), la cellulose (CMC), la polyvinylpyrrolidone (PVP) et le ciment.

Patentansprüche

1. Partikelförmiges Impfmittel in Pulverform für die Behandlung einer Schmelze im flüssigen Zustand, **dadurch gekennzeichnet, dass es**

einerseits Trägerpartikel, die aus einem schmelzbaren Material in der flüssigen Schmelze bestehen, das die Bindung von Kohlenstoff mit Eisen in Form von Graphit ermöglicht und mindestens eine Ferrosilizium-Legierung, Aluminium und Calcium umfasst, wobei Silizium in einer Menge von mindestens 40 Massen-% bezogen auf die Masse der Trägerpartikel vorhan-

den ist und das Aluminium und das Calcium unlegiert jeweils in einer Menge von 0,2 bis 5 Massen-% bezogen auf die Masse der Trägerpartikel vorhanden sind, und
andererseits Oberflächenpartikel umfasst, die aus einem Material bestehen, das die Keimung und das Wachstum von Graphit ermöglicht und einzeln oder als Mischung aus Metallelementen, Siliciden, Oxiden, Metallsulfiden, Sulfaten und Ruß ausgewählt ist, wobei das Material der Oberflächenpartikel sich von dem Material der Trägerpartikel unterscheidet, wobei die Oberflächenpartikel unterbrochen an der Oberfläche der Trägerpartikel angeordnet und verteilt sind, wobei die Oberflächenpartikel eine Teilchengröße haben, die kleiner als die der Trägerpartikel ist, und die ihres d50-Werts kleiner gleich einem Zehntel des d50-Werts der Trägerpartikel ist.

2. Impfmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material der Oberflächenpartikel aus Aluminium, Bismut, Mangan, Siliciden von Eisen, Seltenen Erden und Calcium, Aluminium-, Calcium-, Silizium- und Bariumoxiden, Sulfiden von Eisen, Calcium und Seltenen Erden und Bariumsulfat ausgewählt ist.
3. Impfmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Oberflächenpartikel im Verhältnis zur Masse des Impfmittels zwischen 1 und 8 Massen-% liegt.
4. Impfmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenpartikel bis zum Einbringen in die Schmelze zwischen 80 und 90 % der Oberfläche der Trägerpartikel einnehmen.
5. Impfmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenpartikel in die Oberfläche der Trägerpartikel eingebettet sind.
6. Impfmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenpartikel über ein Bindemittel mit der Oberfläche der Trägerpartikel verbunden sind.
7. Verfahren zur Herstellung eines Impfmittels für die Behandlung einer Schmelze nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, umfassend die folgenden Schritte:

Vorsehen einerseits von Trägerpartikeln, die aus einem schmelzbaren Material in der flüssigen Schmelze bestehen, das die Bindung von Kohlenstoff mit Eisen in Form von Graphit ermöglicht und mindestens eine Ferrosilizium-Le-

gierung, Aluminium und Calcium umfasst, wobei Silizium in einer Menge von mindestens 40 Massen-% bezogen auf die Masse der Trägerpartikel vorhanden ist und das Aluminium und das Calcium unlegiert jeweils in einer Menge von 0,2 bis 5 Massen-% bezogen auf die Masse der Trägerpartikel vorhanden sind, wobei die Trägerpartikel eine Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 7 mm aufweisen, und
 andererseits von Oberflächenpartikeln, die aus einem Material bestehen, das die Keimung und das Wachstum von Graphit ermöglicht und einzeln oder als Mischung ausgewählt ist aus Metallelementen wie Aluminium, Bismut und Mangan, Siliciden, insbesondere von Eisen, Seltenen Erden und Calcium, Oxide, wie Aluminium-, Calcium-, Silizium- oder Bariumoxide, Metallsulfide, insbesondere von Eisen, Calcium und Seltenen Erden, Sulfate, insbesondere von Barium, und Ruß, wobei das Material der Oberflächenpartikel von dem Material der Trägerpartikel verschieden ist, wobei die Oberflächenpartikel eine Teilchengröße aufweisen, die kleiner als die der Trägerpartikel ist, und die ihres d50-Werts kleiner gleich einem Zehntel des d50-Werts der Trägerpartikel ist, und
 Trockenmischen der Trägerpartikel und der Oberflächenpartikel bei hoher Geschwindigkeit, beispielsweise 1000 bis 1500 Umdrehungen/min, um eine Abscheidung durch Inkrustation der Oberflächenpartikel auf der Oberfläche der Trägerpartikel gemäß einer unterbrochenen Verteilung zu erhalten.

8. Verfahren zur Herstellung eines Impfmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, umfassend die folgenden Schritte:

Vorsehen von Trägerpartikeln, die aus einem schmelzbaren Material in der flüssigen Schmelze bestehen, das die Bindung von Kohlenstoff mit Eisen in Form von Graphit ermöglicht und mindestens eine Ferrosilizium-Legierung, Aluminium und Calcium umfasst, wobei Silizium in einer Menge von mindestens 40 Massen-% bezogen auf die Masse der Trägerpartikel vorhanden ist und das Aluminium und das Calcium unlegiert jeweils in einer Menge von 0,2 bis 5 Massen-% bezogen auf die Masse der Trägerpartikel vorhanden sind, wobei die Trägerpartikel eine Teilchengröße im Bereich von 0,2 bis 7 mm aufweisen,
 von Oberflächenpartikeln, die aus einem Material bestehen, das die Keimung und das Wachstum von Graphit ermöglicht und einzeln oder als Mischung ausgewählt ist aus Metallelementen wie Aluminium, Bismut und Mangan, Siliciden, insbesondere von Eisen, Seltenen Erden und

Calcium, Oxide, wie Aluminium-, Calcium-, Silizium- oder Bariumoxide, Metallsulfide, insbesondere von Eisen, Calcium und Seltenen Erden, Sulfate, insbesondere von Barium, und Ruß, wobei das Material der Oberflächenpartikel von dem Material der Trägerpartikel verschieden ist, wobei die Oberflächenpartikel eine Teilchengröße aufweisen, die kleiner als die der Trägerpartikel ist, und die ihres d50-Werts kleiner oder gleich einem Zehntel des d50-Werts der Trägerpartikel ist, und
 eines Bindemittels in einem Lösungsmittel, Mischen der Trägerpartikel, der Oberflächenpartikel und des Bindemittels, und
 Entfernen des Lösungsmittels aus dem Bindemittel, beispielsweise durch Verdampfen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel ausgewählt wird aus organischen Bindemitteln und Polymeren, insbesondere aus Polyvinylalkohol (PVA), Cellulose (CMC), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Zement.

Claims

1. A powdered particulate inoculant for treating liquid cast-iron, **characterized in that**

it comprises,

on the one hand, support particles which are made of a fusible material in the liquid cast-iron promoting the association of carbon with iron in the form of graphite and comprising at least one ferrosilicon alloy, aluminum and calcium, where the silicon is present in a content of at least 40% by mass relative to the mass of said support particles and aluminum and calcium are present, in alloyed form, each in a content of 0.2 to 5% by mass relative to the mass of said support particles, and

on the other hand, surface particles which are made of a material promoting the germination and growth of graphite, selected, separately or in a mixture, among metallic elements, silicides, oxides, metallic sulphides, sulphates and carbon black, the material of the surface particles being different from the material of the support particles, said surface particles being arranged and distributed in a discontinuous manner on the surface of the support particles, the surface particles having a grain size distribution smaller than that of the support particles and such that their d50 is smaller than or equal to one-tenth of the d50 support particles.

2. The inoculant according to claim 1, **characterized in that** the material of the surface particles is select-

ed among aluminum, bismuth, manganese, iron silicides, rare earths silicides and calcium silicides, aluminum oxides, calcium oxides, silicon oxides and barium oxides, iron sulphides, calcium sulphides and rare earths sulphides and barium sulphate.

3. The inoculant according to claim 1 or 2, **characterized in that** the proportion of the surface particles is comprised between 1 and 8% by mass, relative to the mass of the inoculant.
4. The inoculant according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that**, until the introduction into the cast-iron, the surface particles occupy between 80 and 90% of the surface of the support particles.
5. The inoculant according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the surface particles are inlaid in the surface of the support particles.
6. The inoculant according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** the surface particles are bonded by means of a binder at the surface of the support particles.
7. A method for manufacturing an inoculant for treating cast-iron according to any one of claims 1 to 12, comprising the following steps which consist in:

Providing support particles which are made of a fusible material in the liquid cast-iron promoting the association of carbon with iron in the form of graphite and comprising at least one ferrosilicon alloy, aluminum and calcium, where the silicon is present in a content of at least 40% by mass relative to the mass of said support particles and aluminum and calcium are present, in alloyed form, each in a content of 0.2 to 5% by mass relative to the mass of said support particles, said particles, said support particles having a grain size distribution varying from 0, 2 to 7 mm, on the one hand, and surface particles which are made of a material promoting the germination and growth of graphite, selected, separately or in a mixture, among metallic elements, such as aluminium, bismuth and manganese, silicides, in particular iron silicides, rare earths silicides and calcium silicides, oxides, such as aluminum oxides, calcium oxides, silicon oxides or barium oxides, metal sulphides, in particular iron sulphides, calcium sulphides and rare earths sulphides, sulphates, in particular barium sulphates, and carbon black sulphates, the material of the surface particles being different from the material of the support particles, said surface particles having a grain size distribution smaller than that of the support

particles and such that their d50 is smaller than or equal to one-tenth of the d50 of the support particles, on the other hand, and

Dry mixing the support particles and the surface particles at high speed, for example at a speed ranging from 1000 to 1500 rpm, so as to obtain a deposit by inlaying the surface particles at the surface of the support particles, according to a discontinuous distribution.

8. The method for manufacturing an inoculant according to any one of claims 1 to 6, comprising the following steps:

Providing support particles which are made of a fusible material in the liquid cast-iron promoting the association of carbon with iron in the form of graphite and comprising at least one ferro-silicon alloy, aluminum and calcium, where the silicon is present in a content of at least 40% by mass relative to the mass of said support particles and aluminum and calcium are present, in alloyed form, each in a content of 0.2 to 5% by mass relative to the mass of said support particles, said particles, said support particles having a grain size distribution varying from 0, 2 to 7mm, surface particles which are made of a material promoting the germination and growth of graphite, selected, separately or in a mixture, among metallic elements, such as aluminium, bismuth and manganese, silicides, in particular iron silicides, rare earths silicides and calcium silicides, oxides, such as aluminum oxides, calcium oxides, silicon oxides or barium oxides, metal sulphides, in particular iron sulphides, calcium sulphides and rare earths sulphides, sulphates, in particular barium sulphates, and carbon black sulphates, the material of surface particles being different from the material of the support particles, said surface particles having a grain size distribution smaller than that of the support particles and such that their d50 is smaller than or equal to one-tenth of the d50 of the support particles, and of a binder in a solvent, Mixing the support particles, the surface particles and the binder, and Removing the solvent from the binder, for example by evaporation.

9. The method according to claim 8, **characterized in that** the binder is selected among organic and polymer binders, and in particular among polyvinyl alcohol (PVA), cellulose (CMC), polyvinylpyrrolidone (PVP) and cement.

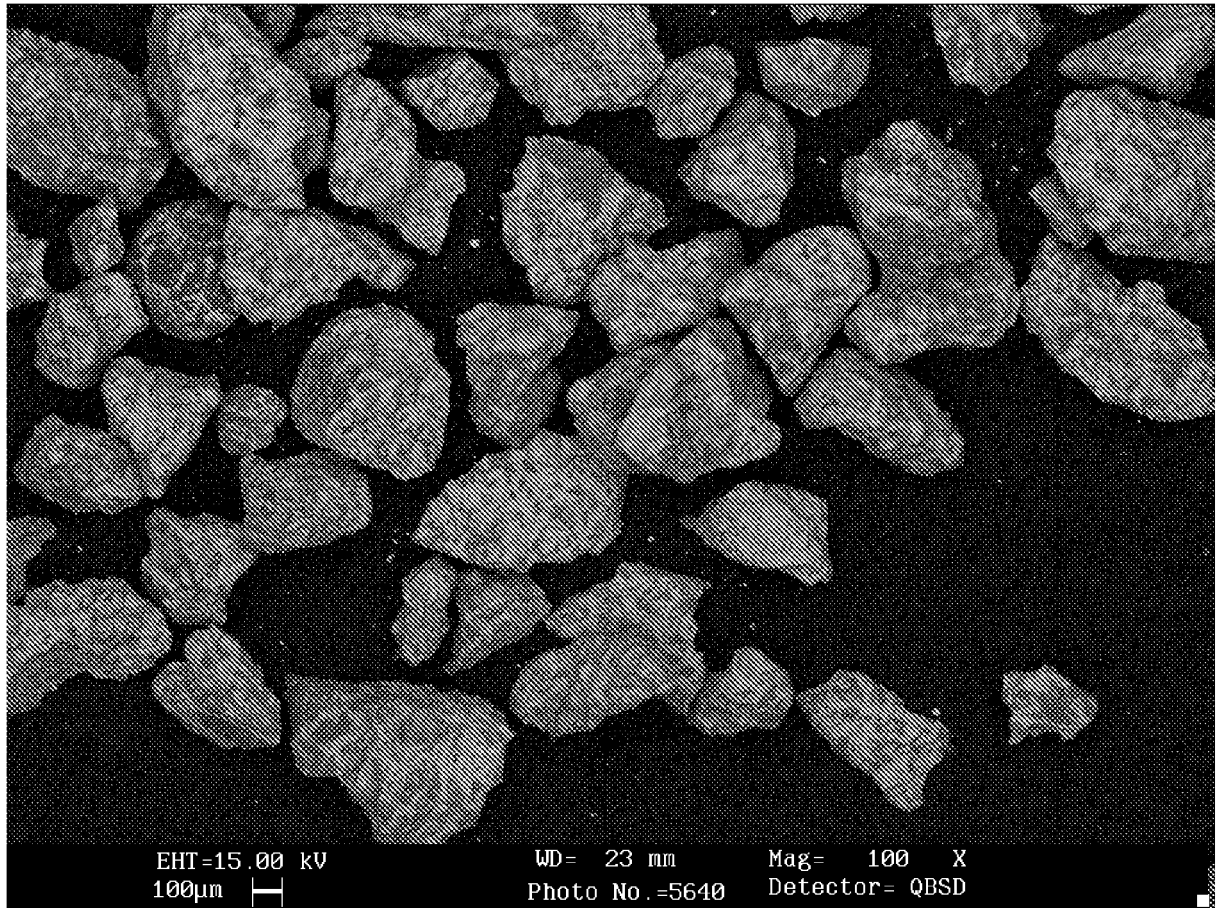


Fig 1

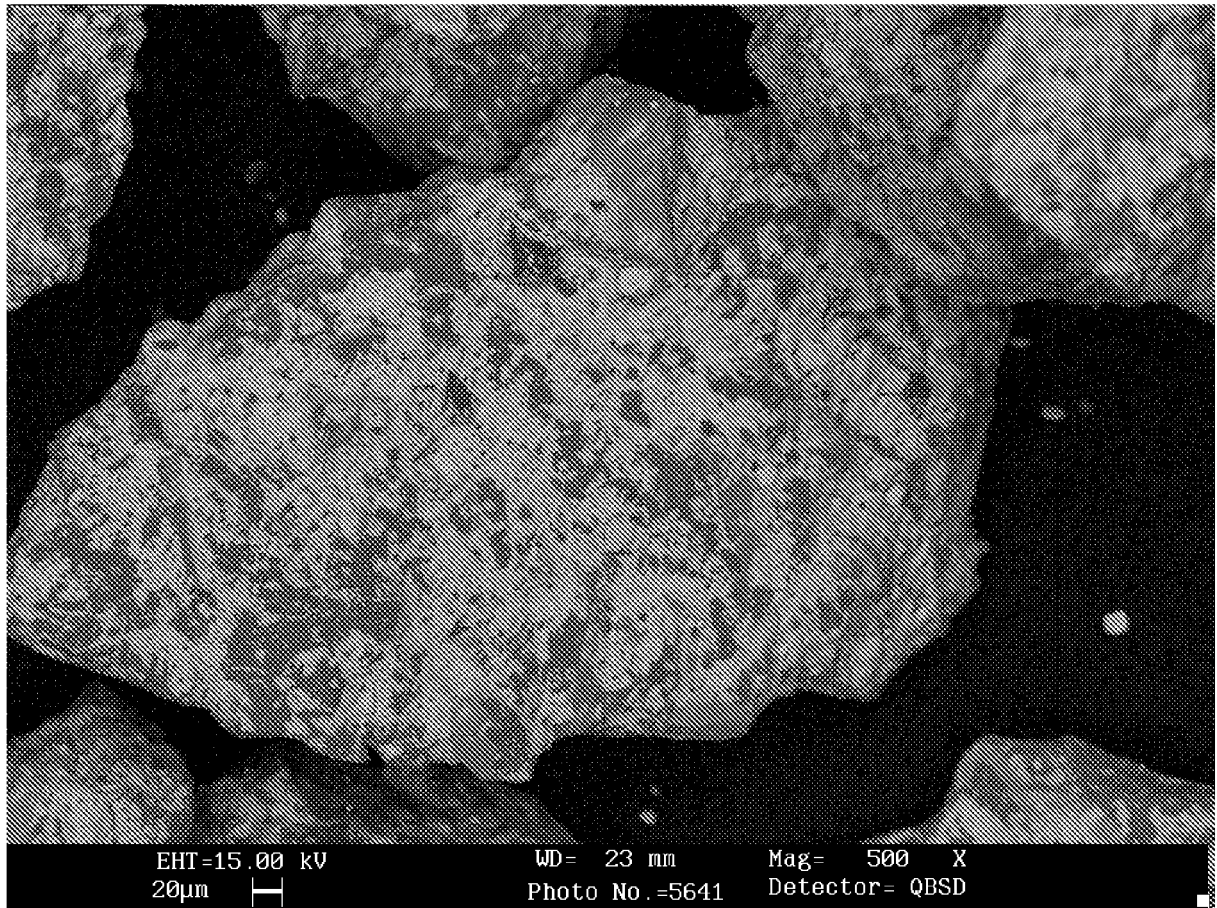


Fig 2

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- CN 102373361 A [0011]
- DE 2157395 A1 [0013]
- CN 101608280 B [0018]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **EH KIM et al.** Progress in Organic Coatings. Elsevier, 2010, 1-6 [0012]