



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2013/11/12
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2014/05/22
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2020/12/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2015/04/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2013/052710
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2014/076404
(30) Priorité/Priority: 2012/11/14 (FR12/60817)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22C 29/18* (2006.01),
B22D 27/00 (2006.01), *B22D 27/20* (2006.01),
C21C 1/10 (2006.01), *C22C 33/02* (2006.01),
C22C 35/00 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
FAY, AURELIE, FR;
TOUMI, MOURAD, FR;
MARGARIA, THOMAS, FR;
BERRUX, DANIEL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
FERROPEM, FR
(74) Agent: FASKEN MARTINEAU DUMOULIN LLP

(54) Titre : ALLIAGE INOCULANT POUR PIECES EPAISSES EN FONTE
(54) Title: INOCULANT ALLOY FOR THICK CAST-IRON PARTS

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention se rapporte à un alliage inoculant pour le traitement de pièces épaisses en fonte à base de ferro-silicium, contenant entre 0,005 et 3 % en masse de Terres Rares, caractérisé en ce qu'il contient également entre 0,2 et 2 % en masse d'Antimoine.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 mai 2014 (22.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/076404 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C22C 29/18 (2006.01) C22C 35/00 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01) B22D 27/00 (2006.01)

C21C 1/10 (2006.01) B22D 27/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2013/052710

(22) Date de dépôt international :

12 novembre 2013 (12.11.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

12/60817 14 novembre 2012 (14.11.2012) FR

(71) Déposant : FERROPEM [FR/FR]; 517 avenue de la Boisse, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeurs : FAY, Aurélie; 95 rue Suarez, F-73200 Albertville (FR). TOUMI, Mourad; La Combe, F-38530 Saint Maximin (FR). MARGARIA, Thomas; 182 rue Pierre Brasseur, F-73000 Chambéry (FR). BERRUEX, Daniel; 42 rue d'Autun, F-71100 Châlon Sur Saône (FR).

(74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU; B.P.6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : INOCULANT ALLOY FOR THICK CAST-IRON PARTS

(54) Titre : ALLIAGE INOCULANT POUR PIÈCES ÉPAISSES EN FONTE

(57) Abstract : The invention relates to an inoculant alloy for the treatment of thick cast-iron parts, based on ferrosilicon and containing between 0.005 and 3 wt. % of rare earths, and characterised in that it also contains between 0.2 and 2 wt. % of antimony.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un alliage inoculant pour le traitement de pièces épaisses en fonte à base de ferrosilicium, contenant entre 0,005 et 3 % en masse de Terres Rares, caractérisé en ce qu'il contient également entre 0,2 et 2 % en masse d'Antimoine.



WO 2014/076404 A1

Alliage inoculant pour pièces épaisses en fonte

La présente invention se rapporte à un alliage inoculant pour le traitement de la fonte.

5 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 1320 et 1450 °C avant coulée dans un moule et refroidissement de l'alliage obtenu.

10 Lors de son refroidissement, le carbone peut adopter plusieurs structures physico-chimiques dépendant de plusieurs paramètres.

Lorsque le carbone s'associe au fer et forme du carbure de fer Fe_3C (également appelé cémentite), la fonte résultante est appelée fonte blanche. La fonte blanche présente la caractéristique d'être dure et cassante,
15 ce qui n'est pas souhaitable pour certaines applications.

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.

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

En l'absence de tout traitement particulier d'inoculation, le carbone a toutefois tendance à s'associer au fer pour former du carbure de fer. Il est donc nécessaire de traiter la fonte à l'état liquide de manière à modifier les
25 paramètres d'association du carbone et obtenir la structure souhaitée.

A cette fin, la fonte liquide subit un traitement d'inoculation visant à introduire dans la fonte des composants graphitisants ou des supports à la graphitisation couramment appelés germes qui vont favoriser, lors du refroidissement de la fonte dans le moule, l'apparition de graphite plutôt que de
30 carbure de fer.

De manière générale, les composants d'un inoculant sont donc des éléments favorisant la formation de graphite et la décomposition du carbure de fer pendant la solidification de la fonte. On peut citer, à titre d'exemple, le carbone, le silicium, le calcium, l'aluminium,...

35 Bien évidemment, un inoculant peut être conçu pour remplir d'autres fonctions et comprendre à cette fin d'autres composants présentant un

effet particulier. La fonte peut également subir des traitements additionnels préalables ou subséquents.

On peut ainsi notamment souhaiter, selon les propriétés recherchées, que le graphite formé soit sphéroïdal, vermiculaire ou lamellaire.

5 L'une ou l'autre forme graphitique pourra être obtenue de manière préférentielle par un traitement particulier de la fonte à l'aide de composants spécifiques.

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

Ces composants nodulissants sont généralement ajoutés sous forme d'alliage spécifique (alliage nodulisant) préalablement au traitement inoculant de la fonte au cours d'un traitement particulier.

15 Ainsi, l'alliage nodulisant permet essentiellement d'influer sur la forme des nodules de graphite, tandis que le produit inoculant vise à augmenter le nombre de ces nodules et homogénéiser les structures graphitiques.

On peut encore citer l'addition de produits désulfurant, ou de
20 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 et les piqûres, susceptibles d'apparaître lors du refroidissement.

Ces traitements peuvent s'effectuer en une ou plusieurs fois et à différents moments de la fabrication de la fonte.

25 La plupart des inoculants sont classiquement fabriqués à partir d'un alliage ferro-silicium de type FeSi_{45} , FeSi_{65} ou FeSi_{75} avec ajustement de la chimie suivant la composition visée de l'inoculant. Il peut également s'agir de mélanges de plusieurs alliages.

Il convient de noter que l'efficacité d'inoculation de la pièce en fonte
30 dépend également de son épaisseur (ou bien de la vitesse de solidification).

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

Inversement dans les zones de plus fortes épaisseurs, le refroidissement sera plus lent (2 à 4 heures) et favorisera la formation de
35 graphite.

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

En outre, le contrôle de la germination dans les zones de forte
5 épaisseur reste difficile et peut conduire à l'obtention d'une structure non-uniforme.

Pour les pièces de fortes épaisseurs, quand le procédé d'inoculation n'est pas maîtrisé, la formation de graphite dégénéré et/ou du graphite « chunky » peut réduire les propriétés mécaniques de la fonte. Pour
10 résoudre ces défauts, le fondeur procède généralement à l'ajout d'Antimoine pur dans le métal liquide.

L'ajout d'antimoine pur dans le métal liquide pose des problèmes de précision car le taux d'introduction est très faible (de l'ordre de 10 à 30g par tonne de fonte liquide). Le rendement d'addition de l'antimoine pur est compris
15 entre 50 et 80% et la quantité introduite utile est donc difficilement contrôlable.

Si la quantité n'est pas suffisante, du graphite dégradé peut se former dans la structure.

Réciproquement, si la quantité introduite dépasse l'objectif, l'antimoine va avoir tendance à faire croître fortement la proportion de perlite,
20 phase non souhaitée dans les structures ferritiques.

Dans le cas d'ajout d'antimoine pur, le fondeur doit en outre associer des Terres Rares (abrégiées en TR ou RE pour « Rare Earths ») afin d'obtenir une amélioration maximale de la forme du graphite. Pareillement, si la quantité de Terres Rares est insuffisante, la pièce présentera un défaut de
25 graphite de type « spiky ». Réciproquement, si la quantité de Terres Rares est trop fortement dosée, le défaut de graphite sera plutôt de type « chunky », ce qui se produit essentiellement lorsque les matières premières utilisées sont relativement pures

Ces défauts de graphite, de type « spiky » ou « chunky » dégradent
30 les propriétés mécaniques de la fonte, et notamment la résistance à la traction et la résistance au choc de la pièce formée.

L'introduction d'antimoine pur dans la fonte liquide provoque en outre sa vaporisation et entraîne ainsi un fort dégagement gazeux. Il a été mesuré qu'avec l'ajout d'antimoine pur, le seuil de dégagement d'antimoine
35 dans l'environnement de travail était supérieur à 0,5 mg/m³, valeur limite

d'exposition (VLE fixée par la réglementation). Les opérateurs doivent donc travailler avec un respirateur contre les particules de type N95 ou plus.

Le traitement des pièces de faibles épaisseurs a déjà fait l'objet de développements d'inoculants spécifiques. Les documents FR2511044A1, 5 FR2855186A1 et EP0816522A1 décrivent un tel inoculant pour pièces minces.

Un tel inoculant selon ces documents pour pièces minces comprend notamment un alliage inoculant à base de ferro-silicium et comprenant entre 0,005 et 3% en masse de Terres Rares, notamment du Lanthane, ainsi qu'entre 0,005 et 3% en masse de bismuth, plomb ou 10 antimoine dans un ratio Terres Rares / (Bismuth + Plomb + Antimoine) compris entre 0,9 et 2,2 ; le bismuth étant particulièrement préféré, les descriptions de ces documents ne portant que sur le bismuth.

Il convient de noter que ces documents ne divulguent l'utilisation d'antimoine qu'à titre général mais ne contiennent aucun exemple spécifique ni 15 aucune valeur particulière relative à cet élément.

Parmi les autres documents mentionnant l'utilisation d'antimoine, on peut citer les documents suivants.

Le document WO2006/068487A1 décrit un inoculant comprenant un composant modificateur de phase (fonction inoculante) associé à un agent 20 de modification de la structure du graphite qui peut être de l'antimoine. Il convient de noter que cet agent de modification de structure est utilisé en mélange avec le composé inoculant (ferrosilicium) et non sous forme alliée. L'antimoine est en outre clairement mentionné comme étant un promoteur de perlite, phase qui, comme mentionnée précédemment, n'est généralement pas 25 souhaitée. La quantité d'antimoine utilisée est comprise entre 3 et 15%, ce qui correspond à une quantité importante probablement à l'origine de la proportion de perlite formée.

Le document JP2200718A décrit un inoculant consistant en un mélange de ferrosilicium, antimoine, siliciure de calcium et terres rares. 30 L'antimoine n'est pas utilisé sous forme alliée.

Le document JP57067146A décrit un alliage à base de ferrosilicium comprenant entre 5 et 50% en masse d'antimoine et jusqu'à 10% de terres rares. Outre la proportion élevée d'antimoine, cet alliage est utilisé comme inhibiteur de perlite, et non comme inoculant.

35 Il existe également plusieurs articles et documents traitant d'une fonction nodulissante (forme du graphite) de l'antimoine, ce qui n'est pas le but

fondamentalement recherché et ne résout pas le problème de l'inoculation (nombre et qualité des nodules). En outre, il s'agit fréquemment d'une utilisation de l'antimoine sous une forme mélangée et non alliée.

Il existe donc un besoin pour un alliage inoculant permettant
5 d'améliorer le traitement des pièces épaisses.

Selon un mode de réalisation particulier, l'invention vise un alliage inoculant à base de ferro-silicium pour le traitement d'une fonte pour la fabrication de pièces présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6 mm, ledit alliage inoculant contenant 45-80% en masse de silicium,
10 0,5-4% en masse de calcium,
0,5-3% en masse d'aluminium,
0,2-3% en masse de Terres Rares,
0,2-2% en masse d'antimoine,
et le solde en fer,
15 caractérisé en ce que le rapport antimoine sur terres rares est compris entre 0,9 et 2,2.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'invention vise un alliage inoculant à base de ferro-silicium pour le traitement d'une fonte pour la fabrication de pièces présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6 mm,
20 ledit alliage inoculant contenant, caractérisé en ce que ledit alliage contient
45-80% en masse de silicium,
0,5-8% en masse de calcium,
0,5-3% en masse d'aluminium,
0,2-3% en masse de Terres Rares,
25 0,2-2% en masse d'antimoine,
2-15% en masse de baryum,
2-6% de manganèse,
2-6% de zirconium,
et le solde en fer,
30 caractérisé en ce que le rapport antimoine sur terres rares est compris entre 0,9 et 2,2.

Ainsi, il a en effet été constaté de manière inattendue que l'antimoine allié à des terres rares dans un alliage à base de ferrosilicium selon les proportions revendiquées permettait une inoculation efficace, et avec
35 stabilisation des sphéroïdes, de pièces épaisses sans les inconvénients de l'antimoine pur évoqués précédemment.

Notamment, l'introduction d'antimoine sous forme d'alliage permet d'atteindre un rendement élevé d'utilisation de l'antimoine, de l'ordre de 97 à 99%. La quantité utile introduite est donc beaucoup plus précisément connue.

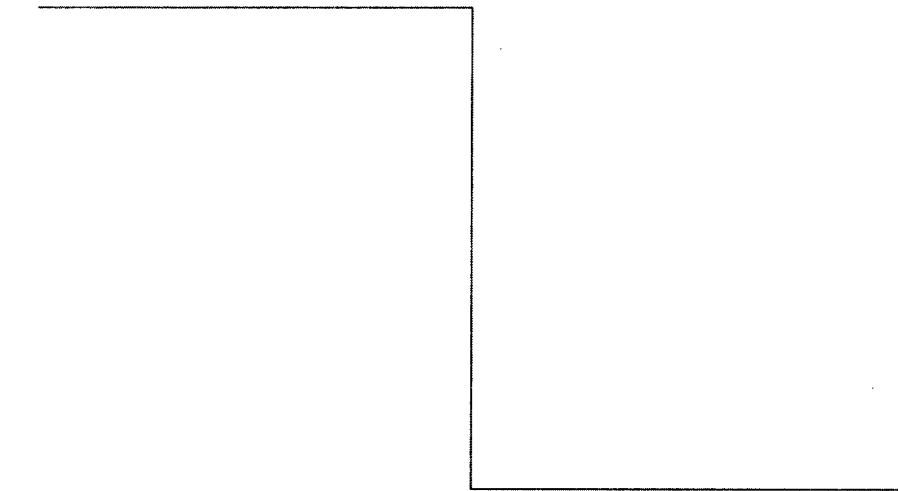
5 L'augmentation du rendement permet ainsi une économie des produits et simplifie la gestion des ajouts de produits, ce y compris pour les terres rares.

Grâce à cette augmentation de rendement et à la réduction simultanée des émissions gazeuses dans l'atmosphère, les conditions de travail sont également améliorées pour les opérateurs responsables des ajouts.

10 L'utilisation d'un alliage selon l'invention permet de limiter le dégagement gazeux d'antimoine entre 0,1 et 0,2 mg/m³ et l'utilisation d'un masque respirateur n'est plus nécessaire.

On notera également que l'association antimoine / terres rares allonge le temps d'évanouissement de l'antimoine de manière importante.
15 L'effet produit dure donc plus longtemps dans le processus de fonderie complet. On notera que le temps d'évanouissement de l'antimoine est même supérieur au temps d'évanouissement du bismuth dans les alliages inoculants pour pièces minces.

L'alliage selon la présente demande, lorsqu'ajouté en poche ou au
20 four, peut permettre ainsi de remplacer voire de supprimer une inoculation additionnelle au jet ou tardive.



L'alliage selon la présente demande permet également particulièrement de limiter grandement voire d'éviter la formation de défauts de graphite de type « chunky » ou « spiky », mais également d'améliorer la forme du graphite en assurant une nodularité supérieure à 95% tout en rapprochant
5 les sphéroïdes de la sphère parfaite.

L'alliage selon la présente demande permet d'assurer ainsi une matrice ferrite/perlite homogène suivant les différentes épaisseurs de la pièce fabriquée, ce qui améliore notamment les conditions d'usinage ultérieur de la pièce.

10 De manière préférentielle, le rapport Antimoine sur Terres Rares sera supérieur à 1,4, de préférence à 1,6, et inférieur à 2,5 ; de préférence inférieur à 2.

Selon une première variante de réalisation, l'alliage inoculant comprend également du magnésium. Il s'agira alors d'un nodulisant à effet
15 inoculant additionnel.

Il a notamment été constaté de manière inattendue que contrairement au bismuth déjà utilisé, l'antimoine permettait d'obtenir un meilleur rendement du magnésium introduit dans la fonte.

Concernant le bismuth, il est connu que ce dernier accélère la
20 décantation du magnésium dans la fonte et que celle-ci perd donc plus de magnésium actif servant à la transformation du graphite lamellaire en graphite sphéroïdal. La meilleure assimilation de l'antimoine sous la forme d'un nodulisant selon l'invention permet d'assurer une bonne stabilité du magnésium résiduel entre 1350°C et 1580°C.

25 Selon une deuxième variante de réalisation, l'alliage inoculant ne contient pas de magnésium.

Préférentiellement, le ratio terres rares sur antimoine est compris entre 0,9 et 2,2.

De manière préférentielle, la proportion en masse d'antimoine est
30 supérieure à 0,3%, préférentiellement supérieure à 0,5%, de préférence encore supérieure à 0,8%.

De manière préférentielle, la proportion en masse d'antimoine est inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1,3%.

Avantageusement, les terres rares comprennent du Lanthane, de
35 préférence uniquement du lanthane.

De manière préférentielle, la proportion en masse de terres rares est supérieure à 0,2%, de préférence supérieure à 0,3%.

De manière préférentielle, la proportion en masse de terres rares est inférieure à 1,2%, de préférence inférieure à 1%.

5 La présente invention se rapporte également à l'utilisation de l'inoculant selon l'invention.

Selon une première variante d'utilisation, ledit inoculant est introduit sous forme de poudre.

Il convient de noter à ce titre que les produits décrits documents
10 FR2511044A1 et EP0816522A1 avaient l'inconvénient de présenter une dégradation de leur granulométrie dans le temps lors du stockage de l'inoculant. L'inoculant selon l'invention a montré une grande stabilité dans la granulométrie des grains dans certaines conditions.

Selon une deuxième variante de réalisation, ledit inoculant est
15 introduit sous la forme d'un insert solide placé dans un moule de coulée.

De manière préférentielle, l'utilisation de l'inoculant selon l'invention vise la fabrication de pièces en fonte présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6mm, de préférence des parties d'épaisseurs supérieures à 20mm, et de manière encore plus préférentielle des parties d'épaisseurs
20 supérieures à 50mm.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

L'inoculant selon l'invention sera typiquement être utilisé dans le cadre d'une inoculation d'un bain de fonte. Il pourra également être utilisé en
25 pré-conditionnement de ladite fonte ainsi qu'en tant que nodulisant le cas échéant.

Dans le cadre d'une utilisation typique d'un inoculant, la composition d'un alliage inoculant selon l'invention pourra comprendre par exemple :

30

Elément	Quantité (% masse)
Si	45 – 80
Ca	0,5 – 4
Al	0,5 – 3
Sb	0,2 – 2
Terres Rares	0,2 – 3

8

(notamment Lanthane)	
Fer	Solde

Alliage inoculant – composition 1

Bien évidemment, l'inoculant pourra également comprendre des éléments additionnels apportant des effets particuliers en fonction des propriétés recherchées. Cela pourra être plus particulièrement le cas dans le cadre d'un traitement de pré-conditionnement de la fonte.

A titre d'exemple, l'alliage inoculant pourra ainsi présenter la composition suivante :

10

Elément	Quantité (% masse)
Si	45 – 80
Ca	0.5 – 8
Al	0.5 – 3
Sb	0.2 – 2
Terres Rares (notamment Lanthane)	0.2 – 3
Ba	2 – 15
Mn	2 – 6
Zr	2 - 6
Fer	Solde

Alliage inoculant – composition 2

Un traitement d'inoculation consistera typiquement en l'ajout de 0,05 (préférentiellement au moins 0,1%) à 0,8% en masse de l'inoculant au bain de fonte, notamment dans les conditions suivantes données à titre d'exemples :

- en fin de fusion au four à induction
- avant un traitement nodulisant au magnésium, et plus particulièrement entre 1 et 5 minutes avant ce traitement
- en couverture d'un traitement ultérieur de type « Sandwich » ou « Tundish-cover ».

- dans un four de coulée
 - lors d'un transvasement entre deux poches (tranfert et coulée, notamment).
 - l'inoculant de préconditionnement pourra notamment être ajouté
- 5 sous la forme d'un fil fourré.

La granulométrie de l'inoculant selon l'invention pourra être adaptée en fonction de ses modalités d'ajout.

A titre d'exemples, on peut citer :

- Ajout en four à induction : granulométrie jusqu'à environ 40 mm,
- 10 - Ajout entre le four à induction et la poche de coulée : granulométrie comprise entre environ 10 et environ 30 mm.
- Ajout en bassin de coulée : granulométrie comprise entre environ 0,4 et environ 2 mm.
- Ajout avant coulée dans le moule : granulométrie comprise
- 15 entre environ 0,2 et environ 0,5 à 2 mm.
- Ajout sous forme d'insert inoculant placé dans le moule de coulée : inserts de 20g, 40g, 60g, 80g, 300g, 800g, 2kg, 5kg, 10kg, 20kg et 50kg, par exemple.

L'alliage inoculant pourra également être ajouté avec succès en

20 tant qu'inoculant avant remplissage du moule de coulée ou en inoculation en poche ou tardive, après ajustement de la chimie de l'alliage (notamment Ba entre 1,5 et 5% masse et Ca entre 0,5 et 2% masse).

En fonction de l'état métallurgique de la fonte après traitement avec l'alliage inoculant selon la présente demande, il est possible de supprimer

25 l'étape post-inoculation. En effet, le maintien prolongé de l'effet d'inoculation dans le temps avec l'action de l'antimoine permet de réduire de manière importante les traitements d'inoculations tardives voire permettre de les supprimer. Avec par exemple l'addition d'un inoculant contenant le couple Bi / TR, l'effet d'inoculation perd 30 % sur les 4 premières minutes. Ainsi l'ajout

30 d'un inoculant en phase tardive devient une obligation pour récupérer 100 % de l'effet d'inoculation à atteindre. Ce n'est pas le cas avec un inoculant selon la présente demande.

Dans le cadre d'une utilisation en tant que nodulisant avec fonction inoculante additionnelle, la composition de l'alliage comprendra également du

35 magnésium. A titre d'exemple, la composition d'un tel alliage nodulisant avec fonction inoculante pourra être la suivante :

Elément	Quantité (% masse)
Si	30 – 60
Ca	0,2 – 5
Al	0,2 – 3
Sb	0,1 – 2
Terres Rares (notamment Lanthane)	0,1 - 3
Mg	3 – 12
Fer	Solde

Alliage nodulisant avec effet inoculant – composition 3

La granulométrie du nodulisant (notamment avec fonction
 5 inoculante) selon l'invention sera adaptée en fonction de la taille des poches de
 traitement. Par exemple, pour des poches de 100 à 500kg de fonte, on
 privilégiera une granulométrie comprise entre environ 0,4 et environ 2mm, voire
 jusqu'à 7mm. Pour des poches de 500 à 1000kg de fonte, on privilégiera une
 granulométrie comprise entre environ 2 et environ 7mm, ou entre environ 10 et
 10 environ 30mm. Pour des poches de plus de 1000kg de fonte, on privilégiera
 une granulométrie comprise entre environ 10 et environ 30mm.

Des exemples d'utilisation vont maintenant être donnés.

15 **Exemple 1 : fonderie A - pièce d'épaisseur 8 mm.**

Référence de fonderie (A1)

Conformément à l'art antérieur, la fonte liquide a été traitée par
 ajout dans le four à induction d'antimoine pur dans une proportion de 30g
 20 d'antimoine pour une tonne de fonte liquide.

La fonte a ensuite subi un traitement de nodulisation à l'aide d'un
 alliage nodulisant de type FeSiMg comprenant un tiers d'un alliage FeSiMg
 comprenant 2% de terres rares et deux tiers d'un alliage FeSiMg ne
 comprenant pas de terres rares.

25 La fonte a enfin subi un traitement d'inoculation par ajout dans le
 bassin de coulée de 0,1% en masse d'un alliage FeSiMnZr et 0,1% d'un alliage

FeSiAl, les alliages inoculants étant ajoutés sous la forme d'insert inoculant dans le moule.

Utilisation d'un alliage inoculant selon l'invention (A2)

- Un alliage inoculant selon la composition 2 mentionnée ci-dessus
 5 et contenant (en proportion massique) : Si = 65% Si, Ca = 1,76% Ca, Al = 1,23%, Sb = 0,15%, TR = 0,16%, Ba = 7,9% ; a été utilisé dans une proportion de 0,15% en masse de fonte.

- L'étape d'ajout d'antimoine pur a été supprimée et le traitement nodulisant a été simplifié en utilisant uniquement l'alliage nodulisant FeSiMg ne
 10 contenant pas de terres rares.

Résultats comparatifs

	A1 (Référence)	A2 (Demande)
Nodularité du graphite	95%	98%
Matrice de la fonte (% perlite)	8%	3%
Allongement	15%	18%

- La fonderie A traitée avec un inoculant selon la présente demande
 15 a montré une augmentation de l'allongement en traction sur des éprouvettes de contrôle pour une nuance EN-GJS-400-15.

Exemple 2 : fonderie B - pièce d'épaisseur 200 mm.

- 20 Référence de fonderie (B1)

Conformément à l'art antérieur, la fonte liquide a été traitée par ajout dans le four à induction d'antimoine pur dans une proportion de 20g d'antimoine pour une tonne de fonte liquide.

- La fonte a ensuite subi un traitement de nodulisation à l'aide d'un
 25 alliage nodulisant de type FeSiMg comprenant 1% en masse de terres rares et introduit dans la fonte sous la forme d'un fil fourré.

La fonte a enfin subi un traitement d'inoculation par ajout dans le bassin de coulée de 0,15% en masse d'un alliage FeSiBiTR.

- 30 Utilisation d'un alliage inoculant selon la demande (B2)

Un alliage inoculant selon la composition 2 mentionnée ci-dessus et contenant comme précédemment : Si = 65% Si, Ca = 1,76% Ca, Al = 1,23%, Sb = 0,15%, TR = 0,16%, Ba = 7,9% ; a été utilisé dans une proportion de 0,15% en masse de fonte.

- 5 L'étape d'ajout d'antimoine pur a été supprimée et le traitement nodulisant a été simplifié en utilisant uniquement un alliage nodulisant FeSiMg ne contenant pas de terres rares (également introduit sous forme de fil fourré).

Résultats comparatifs

10

	B1 (Référence)	B2 (Demande)
Nodularité du graphite	91%	97%
Matrice de la fonte (% perlite)	4%	3%
Défaut Graphite « Chunky »	15%	0%
Résilience à -20°C	7 J	12 J

Sur les résultats de résistances aux chocs, la fonte B2 a obtenu des résultats conformes aux exigences.

15

Exemple 3 : fonderie C – pièces minces (épaisseur inférieure à 6mm).

Référence de fonderie (C1)

- 20 Conformément à l'art antérieur, la fonte liquide a été traitée par ajout dans le four à induction d'antimoine pur dans une proportion de 25g d'antimoine pour une tonne de fonte liquide.

La fonte a ensuite subi un traitement de nodulisation à l'aide d'un alliage nodulisant de type FeSiMg comprenant 6,7% en masse de magnésium ainsi que 1,2% de calcium et 0,98% de terres rares.

- 25 La fonte a enfin subi un traitement d'inoculation tardive par ajout 0,12% en masse d'un alliage FeSiMnZrBa présentant une granulométrie comprise entre 0,2 et 5mm.

Utilisation d'un alliage inoculant selon la demande avec fonction nodulissante (C2)

Un alliage nodulisant avec fonction inoculante selon la composition 3 mentionnée ci-dessus a été utilisé.

5 Comme pour les exemples précédents, l'étape d'ajout d'antimoine pur a été supprimée.

Le traitement nodulisant a été effectué à l'aide d'un alliage de type FeSiMg selon la composition 3 de la présente demande et comprenant 6,4% en masse de magnésium ainsi que 1,3% de calcium, 0,6% d'antimoine et 1,2%
10 de terres rares.

Une inoculation complémentaire a été effectuée selon une méthode d'inoculation tardive avec 0,09% d'un alliage FeSiAlCa et 0,009% d'un alliage FeSiMnZrBa.

15 Résultats comparatifs

	C1 (Référence)	C2 (Demande)
Nodularité du graphite	93%	98%
Matrice de la fonte (% perlite)	15%	4/5%
Défaut Graphite « Chunky »	4%	0%

En utilisant un nodulisant selon la présente demande on note une disparition des défauts de graphite « chunky » sur toutes les pièces contrôlées.

20 Ainsi, l'inoculation additionnelle (inoculation tardive) a pu être faite en utilisant une inoculant plus économique de type FeSiAlCa.

Exemple 4 : fonderie D – pièces massives.

25 Référence de fonderie (D1)

Conformément à l'art antérieur, la fonte liquide a été traitée par ajout dans le four à induction d'antimoine pur dans une proportion de 30g d'antimoine pour une tonne de fonte liquide.

La fonte a ensuite subi un traitement de nodulisation à l'aide d'un alliage nodulisant de type FeSiMg comprenant 9,1% en masse de magnésium ainsi que 1,4% de calcium et 1,1% de terres rares.

La fonte a enfin subi un traitement d'inoculation par ajout d'un
5 insert de 10kg par tonne de fonte d'un alliage inoculant FeSiMnZr.

Utilisation d'un alliage inoculant selon la demande (D2)

Un alliage inoculant selon la composition 2 mentionnée ci-dessus et contenant : Si = 65% Si, Ca = 1,76% Ca, Al = 1,23%, Sb = 0,15%, TR =
10 0.16%, Ba = 7,9% ; a été utilisé sous forme d'insert de 10kg comme pour la référence.

Comme pour les exemples précédents, l'étape d'ajout d'antimoine pur a été supprimée.

Le traitement nodulisant a été effectué à l'aide du même alliage
15 que pour la référence, à savoir en utilisant un alliage nodulisant de type FeSiMg comprenant 9,1% en masse de magnésium ainsi que 1,4% de calcium et 1,1% de terres rares.

Résultats comparatifs

20

	D1 (Référence)	D2 (Demande)
Nodularité du graphite	92%	97%
Matrice de la fonte (% perlite)	5/10%	0/5%
Défaut Graphite « Chunky »	2%	0%
Résistance à la traction	370 MPa	420 MPa
Allongement	18%	22%
Résistance au choc à - 20°C	10 J	14 J

La fonte D permet d'élaborer une nuance de fonte EN-GJS-400-18-LT utilisée notamment dans le secteur éolien. L'utilisation de l'inoculant selon la demande a permis d'augmenter la résistance aux chocs de manière
25 importante.

Exemple 5 : fonderie E – pièces minces et traitement nodulisant.

Référence de fonderie (E1)

5 La fonte liquide a subi un traitement de nodulisation à l'aide d'un alliage nodulisant de type FeSiMg comprenant 9,1% en masse de magnésium ainsi que 0,8% de bismuth et 0,7% de terres rares.

La fonte a ensuite subi un traitement d'inoculation selon une méthode d'inoculation tardive par ajout de 0,18% d'un alliage FeSiMnZr
10 présentant une granulométrie comprise entre 0,2 et 5mm.

Utilisation d'un alliage inoculant selon la demande avec fonction nodulisante (E2)

Un alliage nodulisant selon la composition 3 mentionnée ci-dessus
15 a été utilisé. L'alliage utilisé est un alliage de type FeSiMg comprenant 9,1% de magnésium ainsi que 0,75% d'antimoine et 0,5% de terres rares.

La fonte a ensuite subi un traitement d'inoculation additionnel selon une méthode d'inoculation tardive par ajout de 0,17% d'un alliage FeSiMnZr présentant une granulométrie comprise entre 0,2 et 5mm.

20

Résultats comparatifs

	E1 (Référence)	E2 (Demande)
Nodularité du graphite	91%	95%
Défaut Graphite « Chunky »	2%	0%
Rendement Mg	54%	69%

Comme évoqué précédemment, on constate que le fait de
25 remplacer le bismuth par de l'antimoine a augmenté le rendement du magnésium dans la fonte E.

Exemple 6 : Fonderie D sur pièces massives.

La référence de fonderie (F1) et l'essai (F2) utilisant un alliage inoculant selon la demande ont été réalisés conformément à l'exemple 4 et la

5 fonderie D en inoculant des pièces massives.

Résultats comparatifs

	F1 (Référence)	F2 (Demande)
Rendement Sb	67%	98%

10 On constate que grâce au rendement élevé obtenu, il est possible de mieux maîtriser la quantité d'antimoine ajoutée. La fonderie F2 a permis une économie importante en diminuant de 31,5% les doses d'antimoine à ajouter.

Exemple 7 : Fonderie D sur pièces massives.

15

La référence de fonderie (G1) et l'essai (G2) utilisant un alliage inoculant selon la demande ont été réalisés conformément à l'exemple 4 et la fonderie D en inoculant des pièces massives.

20

Résultats comparatifs

	G1 (Référence)	G2 (Demande)
Dégagement de Sb en 8 heures	0,7 mg/m ³	0,1 mg/m ³

On constate que grâce à l'inoculant selon la présente demande, le dégagement d'antimoine est fortement limité et très inférieur au seuil

25 réglementaire de 0,5 mg/m³. Les conditions de travail en sont améliorées.

Exemple 8 : fonderie H - pièce d'épaisseur 150 mm.**Référence de fonderie (H1)**

Conformément à l'art antérieur, la fonte liquide a été traitée par ajout dans le four à induction d'antimoine pur dans une proportion de 15g d'antimoine pour une tonne de fonte liquide.

- La fonte a ensuite subi un traitement de nodulisation à l'aide d'un
- 5 fil fourré nodulisant (diamètre 13 mm, 32 % de Mg, 1,2 % de TR, 230 g /m de poudre)

La fonte a enfin subi un traitement d'inoculation tardive par ajout au jet de coulée 0,15% en masse d'un alliage FeSiMnZr.

10 Utilisation d'un alliage inoculant selon la demande (H2)

Un alliage inoculant selon la composition 1 [contenant Si = 64% Si, Ca = 1,64% Ca, Al = 1,15%, Sb = 0,5%, TR = 0,3%] mentionnée ci-dessus a été utilisé dans une proportion de 0,2% en masse de fonte.

- L'étape d'ajout d'antimoine pur a été supprimée et le traitement
- 15 nodulisant a été simplifié en utilisant uniquement un alliage nodulisant FeSiMg ne contenant pas de terres rares (également introduit sous forme de fil fourré).

Résultats comparatifs

	H1 (Référence)	H2 (Demande)
Nodularité du graphite	87%	98%
Matrice de la fonte (% perlite)	3%	3%
Défaut Graphite « Chunky »	19%	0%
Résilience à -20°C	4 J	14 J

20

Sur les résultats de résistances aux chocs, la fonte H2 a obtenu des résultats conformes aux exigences.

- Bien que l'invention ait été décrite avec des exemples particuliers
- 25 de réalisation, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'elle comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci entrent dans le cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS :

1. Alliage inoculant à base de ferro-silicium pour le traitement d'une fonte pour la fabrication de pièces présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6 mm, ledit alliage inoculant contenant 45-80% en masse de silicium,
5 0,5-4% en masse de calcium,
 0,5-3% en masse d'aluminium,
 0,2-3% en masse de Terres Rares,
 0,2-2% en masse d'antimoine,
 et le solde en fer,
10 caractérisé en ce que le rapport antimoine sur terres rares est compris entre 0,9 et 2,2.

2. Alliage inoculant à base de ferro-silicium pour le traitement d'une fonte pour la fabrication de pièces présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6 mm,
15 ledit alliage inoculant contenant, caractérisé en ce que ledit alliage contient
 45-80% en masse de silicium,
 0,5-8% en masse de calcium,
 0,5-3% en masse d'aluminium,
 0,2-3% en masse de Terres Rares,
20 0,2-2% en masse d'antimoine,
 2-15% en masse de baryum,
 2-6% de manganèse,
 2-6% de zirconium,
 et le solde en fer,
25 caractérisé en ce que le rapport antimoine sur terres rares est compris entre 0,9 et 2,2.

3. Alliage inoculant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la proportion en masse d'antimoine est supérieure à 0,3%.
30
4. Alliage inoculant selon la revendication 3, caractérisé en ce que la proportion d'antimoine est supérieure à 0,5%.

5. Alliage inoculant selon la revendication 3, caractérisé en ce que la
35 proportion d'antimoine est supérieure à 0,8%.

6. Alliage inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la proportion en masse d'antimoine est inférieure à 1,5%.

5 7. Alliage inoculant selon la revendication 6, caractérisé en ce que la proportion en masse d'antimoine est inférieure à 1,3%.

8. Alliage inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les terres rares comprennent du Lanthane.

10

9. Alliage inoculant selon la revendication 8, caractérisé en ce que les terres rares comprennent uniquement du lanthane.

10. Alliage inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la proportion en masse de terres rares est supérieure à 0,3%.

15

11. Alliage inoculant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la proportion en masse de terres rares est inférieure à 1,2%.

12. Alliage inoculant selon la revendication 11, caractérisé en ce que la proportion en masse de terres rares est inférieure à 1%.

20

13. Utilisation d'un inoculant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour la fabrication de pièces en fonte présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6 mm, caractérisé en ce que ledit inoculant est introduit sous forme de poudre.

25

14. Utilisation d'un inoculant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour la fabrication de pièces en fonte présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 6 mm, caractérisée en ce que ledit inoculant est introduit sous la forme d'un insert solide placé dans un moule de coulée.

30

15. Utilisation d'un inoculant selon la revendication 13 ou 14 pour la fabrication de pièces en fonte présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 20mm.

35

16. Utilisation d'un inoculant selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 pour la fabrication de pièces en fonte présentant des parties d'épaisseurs supérieures à 50mm.