



(11) **EP 1 639 145 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
11.08.2010 Bulletin 2010/32

(51) Int Cl.:
C22C 33/08^(2006.01) C21C 1/10^(2006.01)
B22D 27/20^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **04742720.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2004/001167

(22) Date de dépôt: **13.05.2004**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2004/104252 (02.12.2004 Gazette 2004/49)

(54) **PRODUITS INOCULANTS CONTENANT DU BISMUTH ET DES TERRES RARES**

IMPFMITTELPRODUKTE ENTHALTEND WISMUT UND SELTENE ERDEN

INOCULANT PRODUCTS COMPRISING BISMUTH AND RARE EARTHS

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

• **SICLARI, Roland**
F-54340 Pompey (FR)

(30) Priorité: **20.05.2003 FR 0306033**

(74) Mandataire: **Maureau, Philippe et al**
Cabinet GERMAIN & MAUREAU
12 Rue Boileau
B.P. 6153
69466 Lyon Cedex 06 (FR)

(43) Date de publication de la demande:
29.03.2006 Bulletin 2006/13

(73) Titulaire: **PECHINEY ELECTROMETALLURGIE**
73000 Chambéry cedex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 162 194 EP-A- 0 357 521
EP-A- 0 816 522 EP-A- 1 126 037
FR-A- 2 511 044 US-A- 5 087 290
US-A- 6 102 983

(72) Inventeurs:
• **MARGARIA, Thomas**
F-73000 Chambéry (FR)

EP 1 639 145 B1

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).

Description**Domaine de l'invention**

5 **[0001]** L'invention concerne le traitement à l'état liquide des fontes destinées à la fabrication de pièces minces pour lesquelles on souhaite obtenir une structure exempte de carbures de fer, et plus particulièrement des produits inoculants à base de ferro-silicium et contenant du bismuth, du plomb et/ou de l'antimoine, ainsi que des terres rares.

Etat de la technique

10 **[0002]** La fonte est un alliage fer-carbone bien connu et largement utilisé pour la fabrication de pièces moulées. On sait que pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques sur ces pièces, il faut obtenir in fine une structure fer + graphite en évitant le plus possible la formation de carbures de fer de type Fe_3C qui fragilisent l'alliage.

15 **[0003]** Le graphite présent dans les pièces en fonte peut se présenter soit sous forme lamellaire (fonte grise ou fonte à graphite lamellaire dite fonte GL), soit sous forme de sphéroïdes (fonte à graphite sphéroïdal dite fonte GS). La fonte grise est la plus anciennement connue et utilisée pour la fabrication de pièces moulées ; compte tenu de sa faible résilience due à la présence de graphite lamellaire, la fonte grise n'a d'application que pour des pièces peu sollicitées mécaniquement, alors que la fonte à graphite sphéroïdal a trouvé dès sa découverte en 1945 de nombreuses applications pour des pièces mécaniques très sollicitées.

20 **[0004]** Qu'il s'agisse de fonte GL ou de fonte GS, l'objectif technique du fondeur est de favoriser l'apparition de graphite lors de la solidification de la fonte liquide, et il est bien connu que, plus la solidification de la fonte est rapide, plus le carbone contenu dans la fonte risque d'apparaître sous forme de carbure de fer Fe_3C . Ceci explique la difficulté rencontrée pour fabriquer des pièces minces contenant peu de carbure de fer.

25 **[0005]** Pour résoudre le problème, on fait subir à la fonte liquide un traitement dit d'inoculation par ajout d'un ferro-alliage, en général du ferro-silicium, qui, lors de sa dissolution, va provoquer de façon locale et éphémère l'apparition de germes de cristallisation, favorisant la précipitation de graphite dit primaire, car il s'agit du premier solide à apparaître dans le milieu liquide.

30 **[0006]** L'efficacité des inoculants peut s'apprécier soit à travers l'épaisseur de trempe évaluée sur éprouvette de trempe normalisée, soit à travers la densité des germes de cristallisation créés dans la fonte liquide. Cette densité peut s'évaluer en faisant subir à la fonte un traitement de nodulisation pour que, lors de la solidification, le graphite apparaisse sous forme nodulaire ; de cette façon l'examen micrographique des pièces en fonte obtenues donnera une densité de nodules correspondant à la densité de germes.

35 **[0007]** Parmi les inoculants les plus efficaces de l'art antérieur, on peut mentionner en particulier les alliages vendus sous la marque « Sphérix », décrits dans les brevets FR 2511044 (Nobel-Bozel) et EP 0816522 au nom de la demanderesse. Ces alliages contiennent en poids environ 72% de silicium, de 0,8 à 1,3% de bismuth, de 0,4 à 0,7% de terres rares, environ 1,5% de calcium et 1% d'aluminium, le reste étant du fer.

[0008] Ces alliages sont particulièrement bien adaptés au traitement des fontes destinées à la fabrication de pièces comportant des parties de faible épaisseur ; toutefois, on constate dans les zones de faible épaisseur une augmentation de la densité des nodules de graphite qui nuit à l'homogénéité structurale des pièces.

40 **[0009]** Toutefois, la tenue mécanique et la conservation dans le temps des alliages de ce type peuvent poser quelques problèmes. En effet, à l'état solide, ils contiennent inévitablement une phase Bi_2Ca_3 rassemblée aux joints de grains de la phase $FeSi$; comme il s'agit d'un intermétallique qui réagit au contact de l'eau, cette phase est susceptible de se décomposer si l'alliage est exposé à l'humidité atmosphérique ; on constate alors une dégradation granulométrique de l'alliage avec génération abondante de fines particules, typiquement inférieures à 200 μm . L'ajout éventuel de strontium ou de baryum à l'alliage ne fait qu'augmenter cette tendance. Dans le brevet EP 0816522, une réponse a été apportée à ce problème en ajoutant à l'alliage de 0,3 à 3% de magnésium, ce qui a pour effet d'engager le bismuth dans une phase ternaire Bi-Ca-Mg plus stable vis à vis de l'eau que la phase Bi_2Ca_3 . L'expérience a confirmé que les alliages de type « Sphérix » dopés par ajout de magnésium présentent bien une stabilité granulométrique supérieure à cette des alliages sans magnésium. Néanmoins, quelques cas de mauvaise tenue granulométrique au cours du temps ont été

50 rencontrés sans cause particulière identifiée. **[0010]** L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients et de fournir des produits inoculants présentant une efficacité accrue et une stabilité granulométrique dans le temps améliorée par rapport aux produits de l'art antérieur.

Objet de l'invention

55 **[0011]** L'invention a pour objet un mélange inoculant pour le traitement de la fonte liquide constitué pour 5 à 75% en poids d'au moins un alliage de type A à base de ferro-silicium tel que $Si/Fe > 2$, contenant de 0,005 à 3% en poids de terres rares, de 0,005 à 3% de bismuth, plomb et/ou antimoine, et moins de 3% de calcium, avec un rapport (Bi+Pb+Sb)

EP 1 639 145 B1

/TR compris entre 0,9 et 2,2, et pour 25 à 95% d'au moins un alliage de type B à base de silicium, ou de ferro-silicium tel que $Si/Fe > 2$, contenant du calcium à une teneur telle que la teneur totale en calcium du mélange soit comprise entre 0,3 à 3%.

[0012] L'alliage A peut contenir également du magnésium à une teneur comprise entre 0,3 et 3%. La teneur en bismuth de l'alliage A est comprise, de préférence, entre 0,2 et 0,6%, et sa teneur en calcium est de préférence inférieure à 2%, et encore préférentiellement à 0,8%. De préférence, le lanthane représente plus de 70% de la masse totale des terres rares de l'alliage A. L'alliage B contient moins de 0,01 % de bismuth, de plomb et/ou d'antimoine. Le calcium total du mélange est apporté, par l'alliage B pour une part comprise entre 75 et 95%, et encore plus préférentiellement entre 80 et 90%.

[0013] La teneur totale en bismuth du mélange est comprise, de préférence, entre 0,05 et 0,3%, sa teneur totale en terres rares entre 0,04 et 0,15%, et sa teneur totale en oxygène inférieure à 0,2%.

Description de l'invention

[0014] Dans le souci d'apporter une meilleure fiabilité de la granulométrie de ses produits et de leur tenue dans le temps, les essais faits par la demanderesse ont montré de manière surprenante l'intérêt de remplacer les alliages de type « Sphérix », par un mélange d'alliages conduisant à une composition globale pratiquement identique, contenant d'une part un alliage A du même type, de préférence à plus basse teneur en calcium, typiquement moins de 2%, voire moins de 0,8%, et d'autre part un alliage B de type ferro-silicium, avec une teneur en silicium comprise de préférence entre 70 et 80%, ne contenant pratiquement pas de bismuth, typiquement moins de 0,01%, mais avec au contraire une teneur plus élevée en calcium de telle façon que le mélange de ces deux alliages redonne l'analyse d'un alliage classique.

[0015] L'alliage B peut être également du silico-calcium avec une teneur en silicium comprise entre 54 et 68% et une teneur en calcium comprise entre 25 et 42%.

[0016] Le mélange peut se présenter sous forme de grains de taille inférieure à 7 mm, ou de poudre de granulométrie inférieure à 2,2 mm.

[0017] En terme de stabilité granulométrique, ce type de mélange s'est confirmé comme étant une solution plus efficace encore que celle exposée dans EP 0816522, car il permet de garantir une tenue granulométrique dans le temps. On peut en particulier garantir une dégradation granulométrique, définie comme la fraction massique inférieure à 200 μm apparaissant en 24 h au contact de l'eau, de moins de 10%, et préférentiellement moins de 5%, et ceci même après un temps de stockage supérieur à un an, ce que l'alliage de l'art antérieur ne permet absolument pas.

[0018] De plus, on a constaté de manière tout à fait inattendue que le pouvoir inoculant du mélange était notablement supérieur à celui de l'alliage de composition équivalente, au point que l'inoculation de la fonte pouvait être faite avec une quantité d'éléments actifs, bismuth et terres rares, notablement inférieure à celle mise en oeuvre dans l'inoculation pratiquée avec l'alliage conventionnel. On a également observé que la différence de pouvoir inoculant entre mélange et alliage de composition équivalente est d'autant plus marquée que l'on va vers les faibles teneurs en bismuth.

[0019] Or, comme les alliages de type « Sphérix » sont particulièrement destinés au traitement de la fonte utilisée dans la fabrication de pièces de faible épaisseur, il est avantageux de mettre en oeuvre un alliage à teneur en bismuth relativement basse pour éviter l'accroissement de la densité des nodules de graphite dans les zones de faible épaisseur, sans diminuer le pouvoir inoculant de l'alliage.

[0020] Ainsi, avec une teneur en bismuth en dessous de 0,6%, le mélange inoculant donne des épaisseurs de trempe plus faibles que l'alliage, et permet d'éviter un accroissement trop important de la densité des nodules de graphite dans les sections les plus minces des pièces.

Exemples

Exemple 1

[0021] On a préparé, dans la tranche granulométrique 0,2-0,7 mm, 10 lots d'alliages inoculants de type « Spherix » dont la composition (% en poids) est indiquée au tableau 1 :

Tableau 1

Lot	Si	Ca	Al	Bi	TR	Mg
A	74,5	1,17	0,87	1,15	0,62	
B	73,9	1,15	0,91	1,16	0,63	1,05
C	74,3	1,18	0,85	0,61	0,30	

EP 1 639 145 B1

(suite)

Lot	Si	Ca	Al	Bi	TR	Mg
D	73,7	1,17	0,82	1,14	0,60	0,25
E	74,7	0,23	0,82	1,14	0,60	0,25
F	72,7	1,21	0,84	0,29	0,15	
G	73,1	0,17	0,67	0,30	0,16	0,21
H	73,8	1,55	0,71			
I	74,5	2,25	0,86			
J	66,3	1,65	0,82	0,75 (Ba)	0,82 (Zr)	

15 **[0022]** A partir de ces produits on été préparés :

- un mélange inoculant K contenant 500 g de E et 500 g de I.
- un mélange inoculant L contenant 250 g de E et 750 g de H.
- un mélange inoculant M contenant 125 g de E et 875 g de H.
- 20 - un mélange inoculant N contenant 50 g de E et 950 g de H.
- un mélange inoculant O contenant 125 g de E et 875 g de J.
- un mélange inoculant P contenant 50 g de E et 950 g de J.

Exemple 2

25 **[0023]** On a effectué une analyse granulométrique d'échantillons prélevés sur les lots A à F, K et L avant et après 24 h de contact direct avec l'eau à 20°C:

Le pourcentage en masse de grains de taille inférieure à 200 µm est indiqué au tableau 2 :

30 Tableau 2

Ech.	A	B	C	D	E	F	G	K	L
Origine	3	2,5	3	2,5	2,5	2,5	2	2	2
Après 24 h	67	24	56	14	8	48	5	6	3,5

35

Exemple 3

40 **[0024]** Une charge de fonte neuve a été fondue en four à induction et traitée par le procédé Tundish Cover au moyen d'un alliage de type FeSiMg à 5% de Mg, 1% de Ca, et 0,56% de terres rares à la dose de 25 kg pour 1600 kg de fonte.

[0025] L'analyse de cette fonte liquide a donné :

C = 3,5%, Si = 1,7%, Mn = 0,08%, P = 0,02%, S = 0,003%.

45 **[0026]** Cette fonte a été inoculée au jet au moyen de l'alliage inoculant B utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte. Elle a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0027] La densité de nodules de graphite observée est de 487/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 1076/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 1283/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

50

Exemple 4

[0028] L'exemple précédent a été refait en inoculant la fonte au jet au moyen de l'alliage inoculant D utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte.

55 **[0029]** Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0030] La densité de nodules de graphite observée est de 304/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 631/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 742/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

EP 1 639 145 B1

Exemple 5

5 [0031] L'essai de l'exemple 3 a été refait dans les mêmes conditions, mais l'inoculation de la fonte au jet a été faite au moyen de l'alliage inoculant G utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte. Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0032] La densité de nodules de graphite observée est de 209/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 405/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 470/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

10 [0033] Sur ces exemples 3, 4 et 5, on constate que l'efficacité de l'inoculant diminue rapidement avec sa teneur en bismuth, et que la structure de la fonte obtenue est toujours beaucoup plus fine sans les sections de faible épaisseur.

Exemple 6

[0034] L'essai de l'exemple 3 a été refait dans les mêmes conditions, mais l'inoculation de la fonte au jet, a été faite au moyen du mélange inoculant K utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte.

15 [0035] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0036] La densité de nodules de graphite observée est de 343/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 705/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 828/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

Exemple 7

[0037] L'essai de l'exemple 4 a été refait dans les mêmes conditions, mais l'inoculation de la fonte au jet a été faite au moyen du mélange inoculant L utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte. Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

25 [0038] La densité de nodules de graphite observée est de 269/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 518/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 600/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

Exemple 8

30 [0039] L'essai de l'exemple 5 a été refait dans les mêmes conditions, mais l'inoculation de la fonte au jet a été faite au moyen du mélange inoculant M utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte.

[0040] L'essai de l'exemple 6 a été refait en remplaçant le mélange inoculant L par le mélange inoculant M utilisé à la dose de 1 kg à la tonne de fonte.

35 [0041] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0042] La densité de nodules de graphite observée est de 234/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 425/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 486/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

[0043] La comparaison des exemples 3, 4 et 5, et des exemples 6, 7 et 8 est reprise dans le tableau 3 :

40 Tableau 3

Dosage : 1kg/t	Alliages			Mélanges		
	24	6	2	24	6	2
Epaisseur fonte						
Bi 1,2 %	487	1076	1283			
Bi 0,6 %	304	631	742	343	705	828
Bi 0,3 %	209	405	470	269	518	600
Bi 0,15 %				234	425	486

50 [0044] On constate :

1) que l'efficacité des mélanges diminue avec la teneur en bismuth, mais plus lentement que celle des alliages de même composition.

55 2) que l'accroissement du nombre de nodules par mm² dans les sections de faible épaisseur, très important avec les alliages, est moins marqué avec les mélanges.

EP 1 639 145 B1

Exemple 9

[0045] L'essai de l'exemple 7 a été refait en utilisant le mélange inoculant L à la dose de 1,5 kg à la tonne de fonte.

[0046] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0047] La densité de nodules de graphite observée est de 309/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 536/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 607/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

Exemple 10

[0048] L'essai de l'exemple 8 a été refait en utilisant le mélange inoculant M à la dose de 1,5 kg à la tonne de fonte.

[0049] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0050] La densité de nodules de graphite observée est de 266/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 440/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 491/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

Exemple 11

[0051] L'essai de l'exemple 9 a été refait en utilisant le mélange inoculant N à la dose de 1,5 kg à la tonne de fonte.

[0052] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0053] La densité de nodules de graphite observée est de 247/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 383/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 422/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

[0054] La comparaison des exemples 6, 7, 8 et 9 et des exemples 10 et 11 est reprise au tableau 4 :

Tableau 4

Mélanges	dosés à 1 kg / t			Dosés à 1,5 kg / t		
	24	6	2	24	6	2
Bi 0,6 %	343	705	828			
Bi 0,3 %	269	518	600	309	536	607
Bi 0,15 %	234	425	486	266	440	491
Bi 0,05 %				247	383	422

[0055] On constate :

1) que l'on peut compenser au moins partiellement la baisse de l'efficacité de l'inoculant avec sa teneur en bismuth, en augmentant la quantité utilisée, et ce en mettant en oeuvre une moindre quantité de bismuth.

2) qu'en utilisant plus d'inoculant à teneur en bismuth plus faible, on diminue encore la sensibilité du nombre de nodules par mm² vis à vis de l'épaisseur de la pièce.

Exemple 12

[0056] L'essai de l'exemple 10 a été refait en utilisant le mélange inoculant O à la dose de 1,5 kg à la tonne de fonte.

[0057] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0058] La densité de nodules de graphite observée est de 273/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de 457/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 517/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

Exemple 13

[0059] L'essai de l'exemple 11 a été refait en utilisant le mélange inoculant P à la dose de 1,5 kg à la tonne de fonte.

[0060] Cette fonte liquide a été utilisée pour fabriquer une plaque de 24 mm d'épaisseur comportant en position perpendiculaire des ailettes de 6 et 2 mm d'épaisseur.

[0061] La densité de nodules de graphite observée est de 260/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 24 mm, de

EP 1 639 145 B1

410/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 6 mm, et de 459/mm² au coeur de la zone d'épaisseur 2 mm.

[0062] Les résultats des exemples 12 et 13 montrent qu'en associant dans un mélange plusieurs inoculants, dont un inoculant au bismuth même en faible proportion, on peut réduire de façon sensible les disparités de structure obtenues dans les pièces en fonte comportant des sections très différentes en épaisseur.

5

Revendications

- 10 1. Mélange inoculant pour le traitement de la fonte liquide constitué pour 5 à 75% en poids d'au moins un alliage A à base de ferro-silicium tel que $Si/Fe > 2$, contenant de 0,005 à 3% en poids de terres rares, de 0,005 à 3% de bismuth, plomb et/ou antimoine, et moins de 3% de calcium, avec un rapport $(Bi+Pb+Sb)/TR$ compris entre 0,9 et 2,2, et pour 25 à 95% d'au moins un alliage B à base de silicium, ou de ferro-silicium tel que $Si/Fe > 2$, contenant moins de 0,01% de bismuth et du calcium à une teneur supérieure à celle de l'alliage A, telle que la teneur totale en calcium du mélange soit comprise entre 0,3 et 3%.
- 15 2. Mélange inoculant selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** se présente sous forme de grains de taille inférieure à 7 mm ou de poudre de granulométrie inférieure à 2,2 mm.
- 20 3. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'alliage A contient de 0,3 à 3% de magnésium.
- 25 4. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'alliage A contient de 0,2 à 0,6% de bismuth.
- 30 5. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'alliage A contient moins de 2% de calcium.
- 35 6. Mélange inoculant selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** l'alliage A contient moins de 0,8% de calcium.
- 40 7. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le lanthane représente plus de 70% des terres rares de l'alliage A.
- 45 8. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'alliage B contient moins de 0,01% de plomb et/ou d'antimoine.
- 50 9. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le calcium total contenu est apporté pour une part comprise entre 75 et 95% par l'alliage B.
- 55 10. Mélange inoculant selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le calcium total contenu est apporté pour une part comprise entre 80 et 90% par l'alliage B.
11. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** sa teneur totale en bismuth est comprise entre 0,05 et 0,3%.
12. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** sa teneur totale en terres rares est comprise entre 0,04 et 0,15%.
13. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** sa teneur totale en oxygène est inférieure à 0,2%.
14. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'il** donne lieu au contact de l'eau à 20°C, à une dégradation granulométrique, définie comme la fraction massique de la tranche de 0 à 200 µm apparaissant en 24 heures, inférieure à 10%.
15. Mélange inoculant selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** sa dégradation granulométrique est inférieure à 5%.
16. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'alliage ou l'un des alliages B est

EP 1 639 145 B1

à base de ferro-silicium avec une teneur en silicium comprise entre 70 et 80%.

17. Mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'un des alliages B est du silico-calcium avec une teneur en silicium comprise entre 54% et 68% et un titre en calcium compris entre 25 et 42%.

18. Utilisation d'un mélange inoculant selon l'une des revendications 1 à 17 pour la fabrication de pièces en fonte présentant des parties d'épaisseur inférieure à 6 mm.

Claims

1. An inoculating mixture for treating liquid cast iron consisting of 5 to 75% by weight of at least one alloy A based on ferrosilicon such that $Si/Fe > 2$, containing from 0.005 to 3% of rare earths, from 0.005 to 3% of bismuth, lead and/or antimony, and less than 3% of calcium, with a $(Bi+Pb+Sb)/RE$ ratio comprised between 0.9 and 2.2, and from 25 to 95% of at least one alloy B based on silicon, or on ferrosilicon such that $Si/Fe > 2$, containing less than 0.01% of bismuth and of calcium at a greater content than that of alloy A, such that the total calcium content of the mixture is comprised between 0.3% and 3%.

2. The inoculating mixture according to claim 1, **characterized in that** it appears as grains with a size of less than 7 mm or as a powder with a grain size of less than 2.2 mm.

3. The inoculating mixture according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** the alloy A contains from 0.3 to 3% of magnesium.

4. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the alloy A contains from 0.2 to 0.6% of bismuth.

5. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** the alloy A contains less than 2% of calcium.

6. The inoculating mixture according to claim 5, **characterized in that** the alloy A contains less than 0.8% of calcium.

7. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** lanthanum accounts for more than 70% of the rare earths of the alloy A.

8. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** the alloy B contains less than 0.01% of lead and/or antimony.

9. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** the total calcium content is supplied by the alloy B for a part comprised between 75 and 95%.

10. The inoculating mixture according to claim 9, **characterized in that** the total calcium content is supplied by the alloy B for a part comprised between 80 and 90%.

11. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** its total bismuth content is comprised between 0.05 and 0.3%.

12. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 11, **characterized in that** its total rare earth content is comprised between 0.04 and 0.15%.

13. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 12, **characterized in that** its total oxygen content is less than 0.2%.

14. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 13, **characterized in that** it gives rise upon contact with water at 20°C to grain size degradation, defined as the mass fraction of the 0-200 μm bracket appearing within 24 hours, of less than 10%.

15. The inoculating mixture according to claim 14, **characterized in that** its grain size degradation is less than 5%.

EP 1 639 145 B1

16. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 15, **characterized in that** the alloy or one of the alloys B is based on ferrosilicon with a silicon content comprised between 70 and 80%.
- 5 17. The inoculating mixture according to any of claims 1 to 15, **characterized in that** one of the alloys B is a silicocalcium alloy with a silicon content comprised between 54 and 68% and a calcium titer comprised between 25 and 42%.
- 10 18. The use of an inoculating mixture according to any of claims 1 to 17 for manufacturing cast iron parts having portions with a thickness of less than 6 mm.

Patentansprüche

- 15 1. Impfmischung zur Behandlung von flüssigem Roheisen, bestehend zu 5 bis 75 Gew% mindestens einer Legierung A auf der Grundlage von Ferrosilizium wie z.B. Si/Fe > 2, enthaltend zwischen 0,005 und 3 Gew% Seltenerden, zwischen 0,005 und 3 % Bismut, Blei und/oder Antimon und weniger als 3 % Kalzium mit einem Verhältnis (Bi+Pb+Sb) /TR zwischen 0,9 und 2,2, und zu 25 bis 95 % mindestens einer Legierung B auf der Grundlage von Silizium oder Ferrosilizium wie z.B. Si/Fe > 2, enthaltend weniger als 0,01 % Bismut und Kalzium mit einem Gehalt, der höher als derjenige der Legierung A ist, so dass der gesamte Kalziumgehalt der Mischung zwischen 0,3 und 3 % liegt.
- 20 2. Impfmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie in Form von Körnern mit einer Größe von weniger als 7 mm oder Pulver mit einer Granulometrie von weniger als 2,2 mm vorliegt.
- 25 3. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung A zwischen 0,3 und 3 % Magnesium enthält.
- 30 4. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung A zwischen 0,2 und 0,6 % Bismut enthält.
- 35 5. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung A weniger als 2 % Kalzium enthält.
- 40 6. Impfmischung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung A weniger als 0,8 % Kalzium enthält.
7. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lanthan mehr als 70 % der Seltenerden der Legierung A darstellt.
- 45 8. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung B weniger als 0,01% Blei und/oder Antimon enthält.
9. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gesamte enthaltene Kalzium für einen Teil zwischen 75 und 95 % von der Legierung B beigesteuert wird,
- 50 10. Impfmischung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gesamte enthaltene Kalzium für einen Teil zwischen 80 und 90 % von der Legierung B beigesteuert wird.
- 55 11. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihr gesamter Bismutgehalt zwischen 0,05 und 0,3 % liegt.
12. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihr gesamter Seltenerdengehalt zwischen 0,04 und 0,15 % liegt.
13. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihr gesamter Sauerstoffgehalt geringer als 0,2 % ist.
14. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie im Kontakt mit Wasser bei 20 °C, eine granulometrische Zersetzung, definiert als der Massenanteil des Wafers zwischen 0 und 200 µm, die innerhalb von 24 Stunden auftritt, verursacht.

EP 1 639 145 B1

15. Impfmischung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihre granulometrische Zersetzung geringer als 15 % ist.
- 5 16. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung oder eine der Legierungen B auf Forrosilizium mit einem SHiziumgehalt zwischen 70 und 80 % basiert.
- 10 17. Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der Legierungen B aus Silico-Kalzium mit einem Siliziumgehalt zwischen 54 % und 68 % und einem Kalziumgehalt zwischen 25 und 42% besteht.
- 15 18. Verwendung einer Impfmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Gussteilen mit Teilen mit einer Dicke von weniger als 6 mm.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

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

- FR 2511044 [0007]
- EP 0816522 A [0007] [0009] [0017]