

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 816 522 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

28.02.2001 Bulletin 2001/09

(51) Int Cl.7: **C22C 35/00, C21C 1/10**

(21) Numéro de dépôt: **97420097.4**

(22) Date de dépôt: **23.06.1997**

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

Ferrolegierung für die Impfung von Kugelgraphitgusseisen

Ferroalloy for the inoculation of spheroidal graphite cast iron

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(56) Documents cités:

**EP-A- 0 357 521 WO-A-83/03848
FR-A- 2 511 044**

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

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

(73) Titulaire: **PECHINEY ELECTROMETALLURGIE
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Margaria, Thomas
74190 Passy (FR)**
- **Herold, Robert
74700 Domancy (FR)**

(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al
PECHINEY
Immeuble "SIS"
217 ,cours Lafayette
69451 Lyon Cedex 06 (FR)**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no.
005 (C-467), 8 Janvier 1988 & JP 62 161909 A
(KITAGAWA TEKKOSHO:KK;OTHERS: 02), 17
Juillet 1987,**
- **GIESSEREI-PRAXIS, vol. 17, Septembre 1992,
BERLIN, DE, pages 247-254, XP002026066 C.
PELHAN ET AL.: "Calcium in der Vorlegierung
FeSiMg(Ca)"**
- **DURRER/VOLKERT: "Metallurgie der
Ferrolegierungen" 1972 , SPRINGER-VERLAG ,
BERLIN HEIDELBERG NEW YORK, 2. AUFLAGE
XP002026091 * pages 530-533 ** page 530, ligne
36 - ligne 39; tableaux 1A,1B ***

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 816 522 B1

Description**Domaine de l'invention**

5 **[0001]** L'invention concerne un ferroalliage à base de ferrosilicium destiné au traitement d'inoculation des fontes à graphite sphéroïdal.

Etat de la technique

10 **[0002]** Le traitement des fontes liquides pour leur conférer une structure à graphite sphéroïdal comporte la succession de 4 opérations: carburation, désulfuration, sphéroïdisation et inoculation. Cette dernière opération est généralement réalisée à l'aide d'un alliage à base de ferrosilicium comportant divers additifs. Un produit largement utilisé à cet effet est l'alliage SPHERIX®, commercialisé par la demanderesse et couvert par le brevet français n° 2511044, déposé le 4/08/1981 au nom de la société NOBEL-BOZEL. Il s'agit d'un ferrosilicium comprenant de 0,005% à 3% de

15 terres rares et de 0,005% à 3% de l'un au moins des éléments bismuth, plomb et/ou antimoine.

[0003] Les alliages de ce type contiennent environ de 1 à 1,5%, et toujours au moins 0,6% de calcium; l'expérience montre en effet que cet élément améliore le rendement du bismuth, du plomb et/ou de l'antimoine au moment de l'élaboration de l'alliage, et contribue à répartir ces éléments de manière homogène dans l'alliage.

20 **[0004]** L'utilisation de ces alliages depuis de nombreuses années a permis de vérifier leur excellent pouvoir inoculant, mais a mis en évidence un inconvénient dans sa préparation. En effet, au cours du stockage, le produit tend à se déliter et sa granulométrie évolue vers un accroissement des fines. Lors du conditionnement final, un pourcentage important d'alliage à granulométrie trop fine doit être éliminé pour satisfaire les spécifications requises.

[0005] Le brevet EP 0357521 de la demanderesse concerne un alliage qui combine les propriétés d'inoculant et de nodulisant de la fonte, de composition (% en poids):

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

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

Objet de l'invention

30 **[0006]** L'invention a pour but de remédier à cet inconvénient tout en maintenant les bons résultats de l'alliage comme inoculant. Elle a pour objet un alliage du type de celui décrit dans le brevet FR 2511044, c'est à dire un ferrosilicium contenant, en poids, de 0,005% à 3% de terres rares, de 0,005% à 3% de bismuth, de plomb et/ou d'antimoine, de 0,3 à 3% calcium, et de 0,3 à 3% de magnésium, le reste étant du ferrosilicium et des impuretés inévitables, le rapport

35 Si/Fe étant supérieur à 2, et de préférence à 2,5.

Description de l'invention

40 **[0007]** Ayant constaté la dégradation progressive au cours du temps de la granulométrie des inoculants au bismuth, au plomb ou à l'antimoine, la demanderesse a étudié le phénomène et l'a relié à la décomposition par l'humidité atmosphérique d'une phase calcium-bismuth rassemblée aux joints de grain des inoculants.

[0008] Le calcium est un élément d'addition nécessaire à la fixation du bismuth, du plomb ou de l'antimoine, peu solubles dans les phases fer-silicium. C'est particulièrement important dans le cas du bismuth, le plus volatil mais aussi le plus efficace des trois éléments en terme de germination du graphite de la fonte, car il permet de maintenir un

45 rendement satisfaisant en bismuth.

[0009] La demanderesse a recherché un substitut au calcium et découvert fortuitement que le magnésium permettait d'éviter les pertes en bismuth par volatilisation et d'assurer la stabilité de l'inoculant vis-à-vis de l'humidité. On note en effet, de façon inattendue, que les phases binaires bismuth-magnésium ne sont pas attaquées par l'eau; c'est le cas par exemple de la phase Bi₂Mg₃.

50 **[0010]** On constate également, de manière encore plus inattendue, que les phases ternaires bismuth-magnésium-calcium sont, elles aussi, résistantes à l'eau, ce qui permet éventuellement de maintenir une certaine quantité de calcium dans le produit.

[0011] Ainsi, pour obtenir à la fois un rendement en bismuth satisfaisant, une répartition homogène du bismuth, du plomb ou de l'antimoine dans l'alliage, la stabilité granulométrique du produit final et un pouvoir inoculant satisfaisant,

55 l'alliage inoculant doit contenir de 0,3 à 3% en poids de calcium, et de préférence de 0,5 à 2%, et de 0,3 à 3% de magnésium, de préférence de 0,5 à 1,5%.

[0012] On constate enfin que ce résultat ne peut être obtenu que si le ferrosilicium est à teneur élevée en silicium, plus précisément si le rapport Si/Fe est supérieur à 2, et de préférence, à 2,5, sinon le produit se délite au cours du

stockage.

[0013] L'alliage peut être introduit dans la fonte liquide sous forme de grains tamisés de granulométrie comprise entre 2 et 7 mm, ou sous forme de fil fourré contenant de tels grains

Exemples

Exemple 1

[0014] On a préparé 3 alliages inoculants A, B, C de composition chimique (% en poids):

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

[0015] L'alliage A correspond à une composition habituelle de SPHERIX®, les alliages B et C sont conformes à l'invention.

[0016] Les alliages ont été broyés en morceaux puis tamisés à une taille comprise entre 2 et 7 mm et ont été stockés pendant 1 mois dans des conditions normales d'entreposage. A l'issue de ce stockage, l'alliage A contenait 34% en poids de particules de taille inférieure à 2 mm et ne pouvait être utilisé avant d'être retamisé à 2 mm, alors que les alliages B et C n'en contenaient respectivement que 2,5% et 2,2% et n'avaient donc pas à être retamisés avant usage.

[0017] Un creuset de fonte liquide, traitée avec 0,85% en poids par un alliage Ni-Mg à 15% de Mg, a été inoculé à 1410°C avec 0,7% en poids d'alliage A. Le même essai a été ensuite répété avec les alliages B et C. Les 3 creusets ont été utilisés pour couler des plaques de 6, 12 et 24 mm d'épaisseur. On a mesuré sur ces plaques, par microscopie optique, le nombre moyen de sphéroïdes par mm², et les résultats ont été les suivants:

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

[0018] Ces résultats montrent que le pouvoir inoculant des 3 alliages est à peu près identique.

Exemple 2

[0019] On a préparé un alliage D de composition (% en poids):

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

[0020] L'alliage a été coulé, broyé en morceaux et tamisé à une granulométrie comprise totalement entre 2 et 7 mm. A l'issue d'un stockage de 3 semaines après sa fabrication, on a mesuré à nouveau sa granulométrie:

passant à 5 mm: 100%

passant à 2 mm: 97%

passant à 1 mm: 52%

[0021] On constate que, pour cet alliage dont le rapport Si/Fe = 1,48, le délitement au cours du stockage est important.

Revendications

1. Ferroalliage pour l'inoculation des fontes à graphite sphéroïdal à base de ferrosilicium et contenant, en poids, de 0,005% à 3% de terres rares, de 0,005% à 3% de bismuth, de plomb et/ou d'antimoine, de 0,3 à 3% de calcium,

et de 0,3 à 3% de magnésium, le reste étant du ferrosilicium et les impuretés inévitables, le rapport Si/Fe étant supérieur à 2.

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

Patentansprüche

1. Ferrolegerung für die Impfung von Kugelgraphitgusseisen auf Basis von Ferrosilicium und mit, in Masse, 0,005% bis 3% Seltene Erden, 0,005% bis 3% Wismut, Blei und/oder Antimon, 0,3 bis 3% Calcium und 0,3 bis 3% Magnesium, Rest Ferrosilicium und die unvermeidbaren Verunreinigungen, wobei das Si-Fe-Verhältnis größer als 2 ist.
2. Ferrolegerung nach Anspruch 1, wobei das Si-Fe-Verhältnis größer als 2,5 ist.
3. Ferrolegerung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, mit 0,5 bis 2 Masse% Calcium.
4. Ferrolegerung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit 0,5 bis 1,5 Masse% Magnesium.
5. Ferrolegerung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die dem Gusseisen in Form von Fülldraht zugegeben wird.

Claims

1. Ferrosilicon-based ferroalloy for the inoculation of spheroid graphite cast iron and containing by weight from 0.005 % to 3 % rare earths, from 0.005 % to 3 % bismuth, lead and/or antimony, from 0.3 to 3 % calcium, and from 0.3 % to 3 % magnesium, the remainder being ferrosilicon and unavoidable impurities, the Si/Fe ratio being greater than 2.
2. Ferroalloy according to claim 1 such that the Si/Fe ratio is greater than 2.5.
3. Ferroalloy according to either of claims 1 or 2 containing from 0.5 % to 2 % by weight of calcium.
4. Ferroalloy according to any of claims 1 to 3 containing from 0.5 to 1.5 % by weight of magnesium.
5. Ferroalloy according to any of claims 1 to 4 added to the cast iron in the form of cored wire.