

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 82200429.7

⑤① Int. Cl.³: **C 21 C 1/10**
C 21 C 7/00

㉒ Anmeldetag: 07.04.82

③① Priorität: 27.05.81 DE 3121089

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.82 Patentblatt 82/49

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑦① Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

⑦② Erfinder: Best, Klaus-Jürgen, Dr.
Frölingstrasse 7
D-6380 Bad Homburg v.d.H.(DE)

⑦② Erfinder: Raifferscheid, Karl-Josef
Lindenweg 23
D-6367 Karben 1(DE)

⑦④ Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑤④ Drahtförmiges Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen.

⑤⑦ Metallschmelzen erhalten vielfach eine Nachbehandlung mit einem metallischen oder nichtmetallischen Behandlungsmittel in Drahtform. Bei einem solchen drahtförmigen Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen ist reaktives Metallpulver in einer pulverförmigen Mischung aus mindestens einem der Metalle (A) Magnesium, Calcium und der Seltenen Erden sowie mindestens einem der Metalle (B) Eisen, Nickel und Mangan mit einem Eisenmetall ummantelt.

Zwecks Erhöhung der Reaktionsausbeute und zur Erzielung eines störungsfreien Reaktionsablaufs weist das Metallpulver (A) einen reaktionsverzögernden Oberflächenüberzug auf, und die Mischung enthält eine reaktionshemmende Komponente (C) aus blähbaren Silikaten und/oder einem Kohlenstoffträger.

0066305

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft

Frankfurt/M., 13.4.1981
DRML/HFA

Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M.

- 1 -

Prov. Nr. 8697 M

Drahtförmiges Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen

Die Erfindung betrifft ein drahtförmiges Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen.

Metallschmelzen erhalten bekanntlich vielfach eine Nachbehandlung mit einem metallischen oder nichtmetallischen Behandlungsmittel. Das Behandlungsmittel kann der Schmelze in bekannter Weise auch in Drahtform zugeführt werden. Bei einem solchen drahtförmigen Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen wird reaktives Metallpulver mit einem Eisenmetall ummantelt.

Beim Einsatz drahtförmiger Behandlungsmittel ergeben sich in der Praxis in den Fällen gewisse Schwierigkeiten, wenn ein Zusatzstoff bei der Einbringung in die z. B. Eisen-schmelze leicht flüchtig oder verdampfbar ist und ggf. auch in relativ größeren Mengen im Mittel vorliegt. Es besteht somit die Möglichkeit, daß eine Komponente des drahtförmigen Behandlungsmittels wie Magnesium, bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes einer z. B. Gußeisen-schmelze abdampft, bevor der Hülldraht geschmolzen und von der Schmelze aufgenommen ist. Es ist daher zur Überwindung solcher Schwierigkeiten aus DE-OS 25 31 573 ein drahtförmiges Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen bekannt, bei dem zwischen Außenmantel aus Eisenmetall und Kernmaterial aus verhältnismäßig leicht flüchtigem Metall, z. B. Magnesium, ein isolierender Werkstoff aus z. B. Eisenpulver oder

Magnesium enthaltenden Koks angeordnet ist. Mit dem vorbekannten Behandlungsmittel soll die Zugabe des Kernmaterials gleichzeitig mit dem Schmelzen des Mantelwerkstoffs erfolgen und ein frühzeitiges Schmelzen und Verdampfen des Magnesiumkerns verhindert werden.

Zwecks Erhöhung der Reaktionsausbeute und zur Erzielung eines störungsfreien gebremsten Reaktionsablaufs wird nach einem älteren Vorschlag (Patentanmeldung P 29 48 636) eine pulverförmige Mischung aus mindestens einem der Metalle (A) Magnesium, Calcium und der Seltenen Erden sowie mindestens einem der Metalle (B) Eisen, Nickel und Mangan vorgesehen, die mit einer Hülle aus Eisenmetall ummantelt ist.

Es wurde nun gefunden, daß sich der Behandlungsablauf von Metallschmelzen in weiten Grenzen besser steuern und variieren läßt, wenn das drahtförmige Behandlungsmittel mit gewissen, eine vorzeitige Reaktion des reaktiven Mittels hemmenden Komponenten in bestimmter Weise ausgestaltet ist. Demgemäß wird ein drahtförmiges Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen, aus mit Eisenmetall ummantelter pulverförmiger Mischung aus mindestens einem der Metalle (A) Magnesium, Calcium und der Seltenen Erden sowie mindestens einem der Metalle (B) Eisen, Nickel und Mangan nach Patentanmeldung P 29 48 638 gemäß vorliegender Erfindung in der Weise ausgestaltet, daß das Metallpulver (A) einen reaktionsverzögernden Oberflächenüberzug aufweist und die Mischung eine reaktionshemmende Komponente (C) aus blähbaren Silikaten und/oder einem Kohlenstoffträger enthält.

Da sowohl die Schichtdicke und Teilchengröße des Oberflächenüberzuges des reaktiven Metalls (A) als auch die reaktionshemmende Komponente (C) nach Art und Menge stark variiert werden kann, kann die Behandlung einer Metallschmelze mit

drahtförmigem Behandlungsmittel gemäß der Erfindung in weiten Grenzen variiert werden.

Als reaktionsverzögernder oder reaktionshemmender Überzug für das reaktive Metall (A) kommen ^{metall-}oxidische Stoffe in Betracht, die zweckmäßig in feinteiliger oder feinkörniger Form vorliegen wie Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, feinteilige Kieselsäure. Des weiteren eignen sich Graphit- oder Koks-pulver oder tonhaltige Graphitmassen für den Überzug.

Der Überzug kann in einfacher Weise durch trockenes Mischen der Stoffe erzielt werden. Es kann aber auch zweckmäßig sein, im Mischvorgang ein flüssiges, verdampfbares Medium vorzusehen, so daß ein hafterer Auftrag des Überzuges erfolgt. Das flüssige Medium kann beispielsweise Wasser oder ein organisches Lösungsmittel sein. Gegebenenfalls kann auch ein geringer Zusatz von etwa bis 2 % eines organischen oder anorganischen Bindemittels zweckmäßig sein und einen hafteren dichten Überzug herbeiführen. Die Teilchengröße des Überzugsstoffes liegt im allgemeinen zwischen 0,02 und 1,0 mm, wobei eine Teilchengröße von 0,05 bis 0,25 mm vorteilhaft ist.

Für die Effektivität des drahtförmigen Behandlungsmittels ist es des weiteren von Wichtigkeit, daß die Metallkomponenten des Pulvergemischs in gleicher Korngröße vorliegen. Hier hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, eine Korngröße der Metallpulver von 0,02 - 2,0 mm einzuhalten. Ein bevorzugter Bereich liegt bei einer Korngröße von 0,05 bis 1,5 mm. Zweckmäßig liegt die reaktive und mit dem reaktionsverzögernden Überzug zu versehende Metallkomponente in Form von Granulaten einer Teilchengröße von 0,8 bis 1,2 mm, insbesondere in einer Körnung von 1 mm vor.

Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Metallkomponente (A) auch in Form eines Legierungs-

pulvers eingesetzt werden, beispielsweise Mg/Fe/Si-Legierungen oder Ca/Si/Mg-Legierungen, die ggf. noch Metalle der Seltenen Erden enthalten können. Der Magnesiumgehalt der Legierungen liegt im allgemeinen zwischen 3 und 50 %.

Die ummantelte Pulvermischung des erfindungsgemäßen Behandlungsmittels enthält des weiteren eine metallurgisch neutrale, reaktionshemmende Komponente (C). Metallurgisch neutral heißt im Sinne der Erfindung, daß keine Aufnahme des Stoffes in die Schmelze erfolgt. Geeignete Stoffe für diese Komponente sind blähbare Silikate oder Kohlenstoffträger bzw. Mischungen dieser Komponenten. Als blähbare Silikate werden beispielsweise Quarzporphyrgläser, z. B. Perlit, eingesetzt, die bei Erhitzung auf Temperaturen über 1200°C infolge Austritt des eingeschlossenen Wassers zu Gesteinsschaum expandieren. Ferner eignen sich blähbare Schichtsilikate, wie Vermiculit. Während die blähbaren Silikate aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit die stärkste reaktionshemmende Wirkung hervorrufen, kann gewünschtenfalls mittels Einsatz von Koks oder Graphit allein oder in Mischung mit den blähbaren Silikaten als Komponente (C) eine weniger starke Reaktionshemmung erzielt und den jeweiligen örtlichen Gegebenheiten des Behandlungsvorgangs angepaßt werden.

Wenn auch die Zusammensetzung der Pulvermischung des erfindungsgemäßen Behandlungsdrahtes in einem weiten Mengenbereich variiert werden kann, so hat es sich im allgemeinen doch als zweckmäßig herausgestellt, eine Zusammensetzung in folgenden Mengenbereichen vorzusehen

30 bis 80, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% „A“
10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% „B“
1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% „C“.

Eine Zusammensetzung der Pulvermischung entsprechend

60 Gew.-% Magnesium

30 Gew.-% Eisen

10 Gew.-% Perlit

hat sich für die Behandlung von Gußeisenschmelzen zur Herstellung von Kugelgraphiteisen als besonders geeignet erwiesen.

Der das Metallpulver einschließende Mantel aus Eisenmetall hat in aller Regel eine Wandstärke von kleiner als 1 mm und beträgt vorzugsweise 0,15 bis 0,5 mm. Der Behandlungsdraht selbst hat in aller Regel einen Durchmesser von 2 - 6 mm. In manchen Fällen von Schmelzbehandlungen können auch wesentlich stärkere, wenn auch weniger flexible Behandlungsdrähte mit einem Durchmesser bis 20 mm erforderlich sein. Drähte mit einem Durchmesser von 2 - 6 mm werden bei einer Arbeitsweise mit Behandeln des Gießstrahls einer Metallschmelze verwendet, während Drähte mit einem Durchmesser größer als 6 mm und bis 20 mm, vorzugsweise bis 15 mm, bei Behandlungen von Metallschmelzen, wie Gußeisenschmelze, in der Pfanne eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße Behandlungsdraht ist bei nicht zu starken Durchmessern flexibel und mit recht einfachen Drahtvorschubgeräten zu fördern. Er läßt sich dann mit Erfolg einsetzen, wenn eine Vorschubgeschwindigkeit des Drahtantriebes von > 60 m/min realisiert wird. Vorzugsweise wird jedoch mit Geschwindigkeiten von 110 bis etwa 200 m/min gearbeitet, um zu gewährleisten, daß der Draht tief in die Schmelze eintaucht, so daß ein optimales Ausbringen erreicht wird. Abhängig von der zu behandelnden Menge an flüssigem Metall kann man einen Draht oder mehrere Drähte gleichzeitig in die Schmelze einspulen. Bei Verwendung von mehreren Dräh-

ten ergeben sich vorteilhaft kürzere Behandlungszeiten und geringere Temperaturverluste.

Wenn mehrere Drähte gleichzeitig zur Anwendung kommen, so können diese entweder alle von gleicher Beschaffenheit sein oder aber auch unterschiedliche Füllungen besitzen, zum Beispiel können für eine Metallschmelzenbehandlung gleichzeitig eingesetzt werden:

- a) Zwei Drähte mit Mg-Füllung gemäß vorliegender Erfindung;
- b) ein Draht als Legierungsdraht, auch als sogenannter "Monodraht" darstellbar, aus Elementen oder Legierungen der Elemente Cu, Al, Ni, Cr, Mg, Ti, Ce, Bi, Te, Sb, Nb;
- c) ein oder mehrere Drähte mit einer Füllung aus Impfmittel herkömmlicher Art, wie Ferrosilicium.

7

Der erfindungsgemäße Behandlungsdraht wird üblicherweise in die ruhende Schmelze in eine Pflanne gespult. Dabei spielt die Form der Pflanne keine entscheidende Rolle im Gegensatz zu konventionellen Mg-Behandlungsverfahren, die keine Drähte verwenden.

Bei Verwendung von mehreren Behandlungsdrähten gleichzeitig ist es von Vorteil, die Drähte nicht an der gleichen Stelle in die Schmelze einzutauchen. Die übliche Abmessung der Transportpflanne erscheint für dieses Verfahren der Mg-Behandlung geeignet.

Neben der Einführung des Drahtes in die Pflanne kann erfindungsgemäß der Behandlungsdraht auch in den Gießstrahl, Gießtümpel bzw. in die Gießform direkt eingespult werden oder in ein gesondertes Behandlungsgefäß bzw. Rinne zwischen Ofen und Transport- oder Gießpflanne getaucht werden.

Bei größerer Vielfalt der Drähte werden diese vorzugsweise nicht gleichzeitig, sondern in einzelnen Verfahrensschrit-

ten getrennt in die Schmelze des Behandlungsgefäßes eingetaucht. Zum Beispiel kann die Behandlung einer Gußeisenschmelze zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit in folgender Weise vorgenommen werden:

1. Schritt: Entschwefeln und Desoxidieren mit einem erfindungsgemäßen Behandlungsdraht, enthaltend eine Pulvermischung der Zusammensetzung
z.B. 30 bis 80 Gew.-% Mg
10 bis 60 Gew.-% Fe.
1 bis 15 Gew.-% Graphit
2. Schritt: Modifizieren des Graphits mit einem Behandlungsdraht, entsprechend wie im 1. Schritt
3. Schritt: Legieren mit z.B. massivem Cu-Draht zur Einstellung einer gewünschten Matrix
4. Schritt: Impfen mit einem mit beispielsweise pulverförmigem Ferrosilicium gefüllten Draht als letzte metallurgische Behandlung vor dem Vergießen.

Die Vorteile einer solchen mehrstufigen Verfahrensweise liegen darin, daß z.B. an nur einer Behandlungsstation die verschiedenen Verfahrensschritte kurz hintereinander erfolgen können. Ein Umfüllen der Schmelze in andere Gefäße entfällt. Dadurch wird Zeit gewonnen und ein hoher Temperaturverlust vermieden. Außerdem ist ein genaueres und einfacheres Arbeiten möglich.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher und beispielhaft erläutert.

B e i s p i e l :

Mittels einer Drahterzeugungsmaschine wurde durch Deformieren und Komprimieren ein Behandlungskörper in Drahtform hergestellt. Bei einem Außendurchmesser von 5 mm des Drahtes umschloß eine Hülle aus Weichstahlband (Mantelstärke 0,35 mm) einen Kern aus einem Metallpulvergemisch. Das Pulvergemisch bestand aus 69 % metallischem Magnesiumpulver, 26 % Eisenpulver, beide von einer Teilchengröße von 0,5 mm, sowie 5 % Graphitpulver einer Teilchengröße $\leq 0,2$ mm. Vor dem Herstellen des Pulvergemischs wurde das Magnesiummetallpulver mit einem Teil des Graphitpulvers vorgemischt, um eine sichere Ausbildung des reaktionsverzögernden Überzugs auf der Magnesiumoberfläche zu gewährleisten.

Der Magnesiumgehalt, bezogen auf den laufenden Meter Draht, betrug 10 g.

Der Behandlungsdraht wurde mittels einer automatischen Vorschubvorrichtung in Gußeisenschmelzen eingeführt. Die Gußeisenschmelzen befanden sich jeweils in einer offenen, sogenannten schlanken Pfanne (Fassungsvermögen 1 to; Verhältnis Höhe:Durchmesser = 2 : 1). Es wurde eine Gußeisenschmelze folgender Zusammensetzung in den Versuchen I und II behandelt:

3,80	% Kohlenstoff
1,90	% Silicium
0,29	% Mangan
$\leq 0,015$	% Schwefel
Rest	Eisen

Die weiteren Versuchsbedingungen und die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angeführt:

	Versuch I	Versuch II
Menge behandelter Gußeisenschmelze	1.000 kg	1.000 kg
Temperatur vor der Behandlung:	1.465 °C	1.515 °C
nach der Behandlung:	1.405 °C	1.470 °C
Vorschubgeschwindigkeit:	110 m/min	110 m/min
Behandlungszeit:	108 sec	75 sec
zugeführte Drahtmenge:	9,5 kg	8,0 kg
zugeführte Mg-Menge:	1,4 kg	1,17 kg
Schwefelgehalt der behandelten Schmelze:	0,005 %	0,008 %
Magnesiumgehalt der behandelten Schmelze:	0,059 %	0,044 %
Mg-Ausbringen.	42 %	37,6 %
Sphärolithenanteil	>90 %	>90 %

Die Behandlung der Gußeisenschmelze verlief ruhig und ohne Auswurf von Schmelzenanteilen. Der Graphit war in abgegossenen Proben zu mehr als 90 % in der Kugelform ausgebildet.

Die Versuche zeigen, daß auch bei erhöhtem Magnesiumanteil im Behandlungsdraht ein ruhiger Ablauf der Behandlung und ein hohes Ausbringen des Magnesiums von ca. 40 % erzielt werden.

Bei Verwendung von z.B. Perlit statt Graphit als reaktionshemmende Komponente des erfindungsgemäßen Behandlungsdrahtes verläuft die Behandlungsreaktion gleichfalls ohne Eruptionen. Darüberhinaus bewirkt die silikatische Komponente im Behandlungsdraht eine Reinigung der Schmelze durch Bindung der in der Schmelze dispergierten Reaktionsprodukte bzw. Schlackenteilchen.

Wird im erfindungsgemäßen Behandlungsdraht statt Eisenpulver Kupfer oder Nickel in Pulverform verwendet, so kann die Eisen-schmelze mit der Magnesiumbehandlung gleichzeitig legiert werden, was zu erhöhtem Perlit-Anteil im Grundgefüge führt.

Prov. Nr. 8697 M

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Drahtförmiges Mittel zum Behandeln von Metallschmelzen, aus mit Eisenmetall ummantelter pulverförmiger Mischung aus mindestens einem der Metalle (A) Magnesium, Calcium und der Seltenen Erden sowie mindestens einem der Metalle (B) Eisen, Nickel und Mangan nach Patentanmeldung P 29 48 636, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver (A) einen reaktionsverzögernden Oberflächenüberzug aufweist und die Mischung eine reaktionshemmende Komponente (C) aus blähbaren Silikaten und/oder einem Kohlenstoffträger enthält.
2. Drahtförmiges Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Überzug Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, feinteilige Kieselsäure, Graphit oder Kokspulver verwendet wird.
3. Drahtförmiges Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) Perlit, Vermiculit, Koks, Graphit oder eine Mischung dieser Stoffe ist.
4. Drahtförmiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der Metallpulver (A, B) und der Komponente (C) 0,02 bis 2,0 mm beträgt.
5. Drahtförmiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung der Pulvermischung
 - 30 bis 80, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% „A“
 - 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% „B“
 - 1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% „C“

- 11 -

6. Drahtförmiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5,
gekennzeichnet durch die Zusammensetzung der Pul-
vermischung

60 Gew.-% Magnesium

30 Gew.-% Eisen

10 Gew.-% Perlit



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0066305

Nummer der Anmeldung

EP 82 20 0429.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y,P	<u>EP - A2 - 0 030 043</u> (METALLGESELLSCHAFT) * Seite 7 *	1	C 21 C 1/10 C 21 C 7/00
D,Y, P	& <u>DE - A1 - 2 948 636</u> ---		
Y	<u>DE - A - 2 256 381</u> (MAGNESIUM ELEKTRON) * Seite 4 *	1	
Y	<u>US - A - 4 152 150</u> (J.G. FRANTZREB) * Spalte 2 *	1	
A,D	<u>DE - A1 - 2 531 573</u> (CATERPILLAR TRACTOR) -----		C 21 C 1/10 C 21 C 7/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 30-08-1982	Prüfer SUTOR