

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 325 810
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88202753.5

(51)

Int. Cl.4: **C21C 1/10 , C22C 33/10**

(22)

Anmeldetag: 01.12.88

(30)

Priorität: 23.01.88 DE 3801917

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB SE

(71)

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

(72)

Erfinder: **Reifferscheid, Karl Josef**
Lindenweg 23
D-6267 Karben 1(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit.

(57)

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit durch zweistufige Behandlung einer Gußeisenschmelze mit die Kugelgraphitbildung induzierenden Elementen wird zwecks Verbesserung der Kristallisation des Graphits und der dynamischen Qualitätseigenschaften des Gußstücks in der ersten Behandlungsstufe ein Metall der Seltenen Erden der Gußeisenschmelze zugegeben und in der zweiten Behandlungsstufe Magnesiummetall oder Magnesium enthaltende Vorlegierung in für die Kugelgraphitbildung ausreichender Menge der Gußeisenschmelze zugesetzt, wobei der Mg-Zusatz in dieser Stufe frei von SE-Metallen ist. Insbesondere erfolgt die Behandlung mit Hülldrähten, wobei ein Stahlmantel den Kern aus pulverförmigem Behandlungsmittel umschließt.

EP 0 325 810 A1

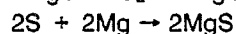
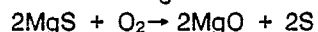
Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kugelgraphiteisen durch eine zweistufige Behandlung einer Gußeisenschmelze mit die Kugelgraphitbildung induzierenden Elementen.

Im Stand der Technik sind drei verschiedene Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit bekannt geworden. In einem der bekannten Verfahren wird die Schmelze mit Cermischmetall behandelt, in einem zweiten mit Magnesium und in einem weiteren mit Calcium. Darüber hinaus ist es aus US-PS 2 837 422 bekannt, Gußeisenschmelzen mit Vorlegierungen zu behandeln, die neben Magnesium noch Metalle der Seltenen Erden enthalten. Alle derartig behandelten Gußeisen haben eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zur Folge, die Behandlung mit Magnesium ist jedoch besonders vorteilhaft. Mit der Mg-Behandlung wird eine Kugelgraphitbildung in über- und untereutektischen, mit Cermischmetall nur in übereutektischen Schmelzen erzielt. Calcium löst sich nur sehr langsam in Gußeisen (GB-PS 718 177).

Bei der Magnesiumbehandlung von Gußeisenschmelzen bilden sich bekanntlich durch Reaktionen des Magnesiums mit Schwefel und Sauerstoff sulfidische und oxidische Magnesiumreaktionsprodukte, die zu Einschlüssen in den Gußstücken führen, deren Qualität verschlechtern und hinterlassen. Es ist daher des weiteren bekannt, zur narbige und unsaubere Oberflächen an den Gußstücken Entschwefelung eine erste Magnesiumbehandlung der Gußeisenschmelze vorzunehmen und nach einer Zwischenaufheizung eine zweite Magnesiumbehandlung zur Kugelgraphitbildung vorzunehmen. Da jedoch nach der ersten Behandlung ein Entfernen der Reaktionsprodukte nicht vorgesehen ist, weisen die Gußstücke aus derartigen Schmelzen Einschlüsse und fehlerhafte Oberflächen auf ("Giesserei" 40, 1953, Seiten 93 bis 103). Gemäß dem Verfahren der DE-AS 21 43 521 wird eine zweistufige Mg-Behandlung mit Schlackenentfernung nach der ersten Vorbehandlung vorgenommen. Hierbei muß jedoch eine zusätzliche Aufheizung der Gußeisenschmelze zwischen der ersten und zweiten Behandlung vorgenommen und in Kauf genommen werden. Um diese Fehler auszuschalten bzw. zu vermeiden ist es bekannt, in das Angußsystem einer Gußform Keramikfilter mit offenzelliger Schaumstruktur einzusetzen und die Metallschmelzen zu filtrieren. Dieser Behandlungsschritt erhöht die Herstellkosten der Werkstücke in nennenswerter Weise (EP-OS - 126 847). Ferner ist es aus JP-OS 61/15 910 bekannt, schwefelreiches Gußeisen mit Additiven in zwei Stufen zu behandeln. In der ersten Stufe wird ein Additiv mit einem Gehalt an Seltenen Erdmetallen zugesetzt und in der zweiten Stufe ein magnesiumhaltiges Additiv. Die beiden Additive können auch gleichzeitig zugesetzt werden. Die gleichzeitige Zugabe von Magnesium und Seltenen Erdmetallen ist ein einfacher und üblicher Verfahrensschritt, jedoch tragen die auf solche Weise zugesetzten Seltenen Erdmetalle erheblich zur Bildung von Reaktionsschlacke bei (AFS Cast Metals Res. J. Sept. 1970, S. 135/136). Schließlich ist es bekannt, nach der Behandlung der Gußeisenschmelze mit Magnesium noch Mischmetall der Schmelze zuzusetzen, um einer Verschlackung derselben durch Schwefel und Sauerstoff vorzubeugen und den Störeffekten von Ti, Pb, Sb, Bi, Al, Cu, As, Sn auf die Kugelgraphitbildung entgegenzuwirken ("Modern Casting", June 1969, Seiten 94/95).

Die Verschlackung durch Schwefel ist möglich aufgrund der Rückoxidation von MgS mit Sauerstoff, der durch die umgebende Atmosphäre oder durch chemisch instabile Verbindungen aufgrund der Reaktionen



in das System eintritt. Damit gelangt Schwefel erneut in Lösung und führt zu einer Degenerierung des Gefügewachstums. Dieser temperatur- und zeitabhängige Reaktionsverlauf wird auch als "fading" bezeichnet.

Der Ablauf der vorgenannten Reaktionen wird besonders gefördert durch Turbulenzen beim Gießvorgang im Formhohlraum. Besonders nachteilig wirken sich Magnesiumoxidschlacken als Seigerungsprodukt in dickwandigen Gußstücken aus, da sie Gefügeanomalien zur Folge haben und dadurch die dynamischen Eigenschaften im Gußstück erheblich mindern.

Besonders bei der gezielten Einstellung niedriger Restmagnesiumgehalte in der zu vergießenden Schmelze kommt es infolge der oben genannten Reaktion bereits nach wenigen Minuten zur sogenannten Rückschwefelung des magnesiumbehandelten Eisens, was zur Folge hat, daß die bereits erreichte Ausbildung des Kugelgraphits infolge des Magnesiumabbrands in vermikularen oder lamellaren Graphit überführt wird und somit das metallurgische Behandlungsziel "Kugelgraphit" verfehlt wird. Ein Nachsetzen von Magnesium ist aus Gründen abgesunkener Temperatur meist nicht möglich und schafft darüber hinaus erneut Reaktionsprodukte der bekannten Art.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Bildung der erwähnten Magnesium-Reaktionsprodukte in der Ausgangsschmelze weitgehend zu verhindern bzw. in so feindisperser Form zu erzeugen, daß hiervon keine Gefügestörung ausgeht, und ferner Werkstücke aus Gußeisen mit Kugelgraphit zu erzeugen,

die verbesserte Qualitätseigenschaften sowie saubere und glatte Oberflächen besitzen.

Ausgehend von einem Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit durch zweistufige Behandlung einer Gußeisenschmelze mit die Kugelgraphitbildung induzierenden Elementen besteht die Lösung der Aufgabe gemäß dem Verfahren der Erfindung darin, daß zur Erzielung eines Gußeisens von hohem Reinheitsgrad hinsichtlich nichtmetallischer Einschlüsse

a) in der ersten Behandlungsstufe ein Metall der Seltenen Erden (SE) kontinuierlich während des Abstichs der Gußeisenschmelze zugegeben wird und in der Schmelze enthaltener Sauerstoff und Schwefel in feindispersierte, nicht metallische Phasen aus SE-Oxid, SE-Oxisulfid und/oder SE-Sulfid (wie Ce_2O_3 , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, CeS , Ce_2S_3) überführt werden, und

b) in der zweiten Behandlungsstufe Magnesiummetall oder Magnesium enthaltende Vorlegierung in Form eines Hülldrahts in für die Kugelgraphitbildung ausreichender Menge der Gußeisenschmelze zuge-
setzt wird - wobei der Mg-Zusatz frei von SE-Metallen ist - mit der Maßgabe, daß im behandelten Gußeisen ein Mg-Restgehalt von 0,02 bis 0,07 Gew.% und ein S-Restgehalt von 0,005 bis 0,025 Gew.% verbleiben.

Die Behandlung der Gußeisenschmelze erfolgt bei verhältnismäßig hohen Temperaturen von über 1450°C und möglichst bei 1500°C .

Die Zugabe des SE-Metalls in die Gußeisenschmelze vor der Magnesiumbehandlung - die zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit erforderlich ist - bedarf besonderer Sorgfalt, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des SE-Metalls in der Gußeisenschmelze zu erreichen.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung kann die erste Stufe der Schmelzenbehandlung mit Metallen der Seltenen Erden noch im Schmelzofen bei 1500°C erfolgen. Ferner ist das manuell betriebene "Einrieseln" des SE-Metalls in den Gießstrahl mittels eines Dosiergefäßes beim Abstich der Gußeisenschmelze aus dem Ofen gängige technische Praxis. Da jedoch die Dauer des Abstichs nur wenige Sekunden beträgt - z.B. 1000 kg Schmelze in 45 sec - und der Zusatz der SE-Metallegierung im Vergleich zur Eisenmenge klein ist, ist ein gleichmäßiges Einbringen des SE-Metalls in den Gießstrahl in der vorgegebenen Zeitspanne nur schwer reproduzierbar. Das Einbringen einer feinkörnigen SE-Metallegierung über eine Vibrationsrinne bewirkt eine gleichmäßige Verteilung des SE-Metalls. Eine mengenmäßig exakte Zugabe eines feinkörnigen SE-Metalls (in g/sec) wird jedoch nur erzielt, wenn die Kornfraktion des SE-Metalls in engen Grenzen liegt, was jedoch die Herstellkosten für das SE-Metall erhöht. Eine bevorzugte, besonders sichere, reproduzierbare und auch kostengünstige Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung ist das Einbringen des SE-Metalls in den Gießstrahl in Drahtform. Hierbei umhüllt ein Stahlmantel den Kern aus pulverförmigem SE-Metall. Der Hülldraht wird mittels eines Drahtvorschubgerätes (Dosierautomat) in den Gießstrahl eingespeist und die erforderliche exakte Zugabemenge zuverlässig erreicht. Die Steuereinrichtungen des Dosierautomaten erlauben im Nachhinein eine Kontrolle des Behandlungsvorgangs, wie auch der Dosierautomat die Unfallgefahr verringert und die Beeinträchtigung des Bedienungspersonals durch Strahlungshitze verringert.

Das SE-Metall kann aber auch in die in eine Behandlungspfanne abgestochene Gußeisenschmelze mittels Tauchvorrichtungen eingebracht werden. Die Menge des SE-Metalls richtet sich bei allen Ausführungsformen nach den analytisch ermittelten Ausgangsgehalten der Schmelze an Schwefel und Sauerstoff. Zweckmäßig wird ein kleiner Überschuß des Behandlungsmetalls verwendet.

Das Behandlungsmetall wird vorteilhaft in Form einer Vorlegierung auf Basis Ferrosilicium eingesetzt. Vorzugsweise wird eine SE-Metallegierung der Zusammensetzung

45 bis 90 Gew.-%	Cer
5 bis 35 Gew.-%	Lanthan
Rest	andere SE-Metalle

verwendet.

Die Menge des Behandlungsmetalls wird der Gußeisenschmelze mit der Maßgabe zugesetzt, daß 10 bis 150 ppm und vorzugsweise 20 bis 60 ppm SE-Metall im endbehandelten Gußeisen verbleiben.

Bei der Behandlung kann es wegen der geringen Zusatzmenge vorteilhaft sein, die Seltenen Erdmetalle mit handelsüblichen Desoxidationslegierungen wie Calciumsilicium oder Ferrosilicium zu verschneiden, um während des Abstiches eine möglichst gleichmäßige Zugabe und Verteilung des Legierungsgemisches zu erreichen.

Die Behandlung der Gußeisenschmelze in der ersten Stufe ist in wenigen Sekunden beendet. An entnommenen erkalteten Proben läßt sich im Schliffbild nachweisen, daß sich in der Matrix völlig gleichmä-

big und äußerst feinverteilte bzw. in dem Gefüge feindispersierte, stabile nichtmetallische Phasen aus Verbindungen der SE-Metalle mit Sauerstoff und/oder Schwefel gebildet haben, beispielsweise Verbindungen wie Ce_2O_3 , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, CeS und Ce_2S_3 .

Die durch die Vorbehandlung gebildeten SE-Oxisulfide und/oder SE-Sulfide sind von globularer Form und ihre Verteilung in der Matrix ist intragranular und beeinflusst daher die statischen und dynamischen Eigenschaften des herzustellenden Werkstoffs nicht negativ. Die feindispersierten Teilchen haben im allgemeinen eine Teilchengröße von 1 bis 2 μ . Sie wirken als Keimbildner für die Kristallisation des Graphits.

Die Phasen sind ferner so fein, daß bei einer versuchsweisen Filtration der in der ersten Stufe behandelten Gußeisenschmelze durch ein feinporiges Keramikfilter, welches üblicherweise für die Filtration Mg-behandelten Gußeisens verwendet wird, die Phasen nicht herausgefiltert werden können. Darüber hinaus ist auch durch die Verwendung eines Überschusses an Behandlungsmittel gewährleistet, daß Sauerstoff und Schwefel aus der Schmelze praktisch vollständig entfernt sind. Daher unterbleibt bei der nachfolgenden Magnesiumbehandlung in der zweiten Stufe die Bildung von unerwünschten Reaktionsprodukten des Magnesiums, wie insbesondere MgS oder MgO , und eine Filtration der behandelten Gußeisenschmelze ist überflüssig.

Nach der Behandlung der Schmelze in der ersten Stufe mit SE-Metallen wird in der zweiten Stufe eine Magnesiumbehandlung zwecks Ausbildung von Kugelgraphit vorgenommen. Um eine günstige hohe Schmelztemperatur auszunützen, erfolgt die Mg-Behandlung der zweiten Stufe unmittelbar anschließend an die erste Behandlungsstufe, d. h. das in die Behandlungspfanne abgestochene und mit SE-Metall vorbehandelte Gußeisen wird unmittelbar anschließend mit Magnesium behandelt. Dabei beträgt die Schmelztemperatur etwa 1470 bis 1480 °C. Das Magnesium kann als Magnesiummetall, beispielsweise in Drahtform, der Schmelze zugesetzt werden. Der Draht kann aber auch als Hülldraht ausgebildet sein, wobei ein Stahlmantel einen inneren Kern aus pulvrigem Behandlungsmittel umhüllt. Der Kern kann aus Magnesiumpulver oder aus einer magnesiumhaltigen Legierungspulver-Mischung bestehen. Solche Mischungen können beispielsweise Pulver von Magnesium, Eisen, Nickel, Graphit und weitere Komponenten enthalten.

Die Mg-Behandlung der zweiten Stufe ist auch in Form einer stückigen Vorlegierung möglich, beispielsweise einer Vorlegierung auf Basis Ferrosilicium, Kupfer oder Nickel. Besonders vorteilhaft ist die Behandlung mit einer Nickel/Magnesium-Vorlegierung, die spezifisch schwerer als das schmelzflüssige Eisen ist. Eine derartige Vorlegierung hat beispielsweise die Zusammensetzung.

4 bis 6 Gew.%	Magnesium
53 bis 57 Gew.%	Nickel
Rest	Eisen.

Die Zugabe des Magnesiums kann aber auch nach dem Übergießverfahren mit Abdecken der Magnesium-Vorlegierung erfolgen; hierbei wird die zu behandelnde Schmelze auf die am Boden des Behandlungsgefäßes gelagerte Magnesium-Vorlegierung, welche mit einem Abdeckmittel wie Eisenschrott abgedeckt ist, abgegossen. Selbstverständlich kann die Magnesiumzugabe jedoch auch nach einem anderen, bekannten Einbringverfahren, wie Tauchen, Einblasen oder mittels "tundish", erfolgen. Bevorzugt werden in dem Verfahren der Erfindung magnesiumhaltige Hülldrähte eingesetzt.

Es ist für das Verfahren der Erfindung wesentlich, daß in der zweiten Stufe der Behandlung mit Magnesium ein Zusatz von SE-Metall unterbleibt. Dies ist deshalb von wesentlicher Bedeutung, weil überhöhte Gehalte von SE-Metall im magnesiumbehandelten Gußeisen zu "Chunky"-Graphit führen. Hierbei handelt es sich um eine äußerst unerwünschte Ausbildungsform des Graphits, insbesondere bei Verwendung hochreiner Schmelzen, hochnickelhaltiger Schmelzen und bei dickwandigen Gußstücken aus Gußeisen mit Kugelgraphit.

In dem zweistufigen Verfahren der Gußeisenbehandlung zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit kann das jeweilige Behandlungsmittel in der jeweiligen Stufe in gleicher oder verschiedener Form in die Schmelze eingebracht werden. Das heißt, man kann Tauchverfahren mit Übergießverfahren oder Drahtbehandlungsverfahren in den einzelnen Stufen kombinieren. Bevorzugt werden jedoch im Verfahren der Erfindung die Behandlungen in beiden Stufen mit Hülldrähten vorgenommen.

An die zweistufige Behandlung der Gußeisenschmelze schließt sich eine an sich bekannte Impfbehandlung an, zweckmäßigerweise mit einer Impfliegierung auf Basis Ferrosilicium.

Das Verfahren der Erfindung weist Vorteile auf. Mit dem Verfahren der Erfindung gelingt die Herstellung von Gußstücken, die praktisch völlig frei von Einschlüssen sind, saubere und glatte Oberflächen besitzen, keine Gefügeanomalien aufweisen und demzufolge auch verbesserte dynamische Qualitätseigenschaften

besitzen, wie verbesserte Bruchdehnung, Brucheinschnürung, Schwingfestigkeit. Darüber hinaus wird ferner die Menge des Zusatzes an Magnesium verringert, wie auch Schmelzenfiltrationen entfallen.

Mit dem Einbringen der Legierungsmetalle in Form von Hülldrähten sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe wird eine besonders einfache, präzise und zuverlässige Methode bereitgestellt. Dabei werden
5 Spezialpfannen erübrigt und eine weitgehend automatisierte Behandlung erreicht. Hitzebelastigungen des Bedienungspersonals werden erheblich verringert.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher und beispielhaft erläutert.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich insbesondere zur Herstellung von Gußstücken aus Gußeisen mit Kugelgraphit mit ferritischem Grundgefüge. Kenngrößen für die Zähigkeit des Werkstoffes mit ferriti-
10 scher Matrix, z. B. GGG 40, sind Bruchdehnung und Brucheinschnürung. Bei gegebener Analyse des Basiseisens sind Bruchdehnung und -einschnürung besonders bei großen Wanddicken abhängig von der Ausbildung, Größe und Verteilung des Kugelgraphits in der ferritischen Eisenmatrix, von der Ferritkorngröße und dem Restperlitgehalt. Gefügeanomalien wie Seigerungen, Korngrenzenauscheidungen und nichtmetallische Einschlüsse vermindern die Werkstoffkennwerte erheblich.

In der Gießereipraxis ist ferner bekannt, daß mit zunehmender Wanddicke die statischen Festigkeits-
15 kennwerte, insbesondere die Bruchdehnung abnehmen. Diese Beziehung ist auch in der Norm für Gußeisen mit Kugelgraphit DIN 1693 ausdrücklich berücksichtigt.

Darüber hinaus ist ferner bei der Herstellung eines Gußstückes mit vorgegebener Wanddicke (z. B. 200 mm) zu beachten, daß in einem Gußstück nach dem Abguß keine einheitlichen Abkühlbedingungen
20 vorliegen. Im thermischen Zentrum eines Gußstückquerschnitts verläuft der Temperaturgradient flacher als in Außenwandbereichen. Diese unterschiedlichen Erstarrungsbedingungen führen zu Graphitentartungen, Seigerungen und Grobkornbildung im Gußgefüge und somit zu schlechteren mechanischen Eigenschaften. Das Bruchgefüge ist oft schon makroskopisch als Sprödbbruch zu erkennen. Durch systematische Untersuchungen mittels Mikrosonde wurde belegt, daß die Gefügeanomalien durch Reaktionsprodukte des Magnesiums wie Magnesiumoxid und Magnesiumsulfid verursacht sind. Da die Möglichkeit einer Verbesserung der Gußstruktur durch Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit als formtechnische Maßnahme nur in gewissen Grenzen wirtschaftlich durchführbar ist, kommt der Möglichkeit, durch metallurgische Maßnahmen eine Verbesserung der Gußstruktur zu erreichen, besondere Bedeutung zu.

30

BEISPIEL 1

In einem sauer zugestellten Netzfrequenzinduktionsofen mit 3 t Inhalt wurde aus Spezialroheisen und Tiefziehblech-Schrott unter Zusatz von Elektrodengraphit als Aufkohlungsmittel und stückigem FeSi 75 als
35 Aufsilizierungsmittel ein Basiseisen mit folgender Zusammensetzung (in Gew.%) bei 1450 °C erschmolzen:

40

C	Si	Mn	P	Ti	Cr
3,60	1,35	0,12	0,030	0,02	0,03
Cu	Ni	V	Pb	Sn	S
0,02	0,01	0,01	0,002	0,002	0,010

a) In einem Vergleichsversuch wurde eine Teilmenge von 1000 kg des auf 1460 °C überhitzten Eisens im Überschüttverfahren mit 1,4 % einer handelsüblichen Vorlegierung der Zusammensetzung (in Gew.%) 5,5 % Mg, 1,8 % Ca, 0,95 % Al, 1,0 % Seltene Erdmetalle, 46,0 % Si, Rest Fe behandelt. Vor dem Abguß wurde die Schmelze im Gießbassin der Form mit 0,2 % FeSi 70 geimpft. Die Analyse einer beim Abguß gezogenen Wanddickenprobe ergab (in Gew.%):

50

C	Si	S	Mg	Ce
3,56	2,08	0,008	0,048	0,0051

b) In einem Versuch gemäß der Erfindung wurde unter Beibehaltung der Einschmelzbedingungen für das Basiseisen wie oben wiederum eine Teilmenge von 1000 kg des Basiseisens eingesetzt. Dieser Teilmenge wurde bei Austritt aus dem Schmelzofen in den Gußstrahl 1 kg stückiges, handelsübliches Silico-Mischmetall der Zusammensetzung (in Gew.%) 15,1 % Seltene Erdmetalle, 45,3 % Si, 0,7 % Al, 0,4

% Ca, Rest Eisen über ein Fallrohr zugegeben. Die sich anschließende Mg-Behandlung erfolgte mit 1,4 Gew.% einer handelsüblichen Vorlegierung, enthaltend 5,7 % Mg, 2,1 % Ca, 1,02 % Al, 45,8 % Si, Rest Fe.

Impfung und Abguß erfolgte wie Vergleichsversuch a). Die Analysenprobe ergab (in Gew.%):

C	Si	S	Mg	Ce
3,54	2,10	0,007	0,045	0,0054

Aus den abgegossenen Wanddickenproben wurden - nach der metallographischen Untersuchung - aus dem thermischen Zentrum der Wanddickenprobe normgerechte Zerreißstäbe zur Ermittlung der Werkstoffkennwerte hergestellt. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tabelle 1. Durch Zugabe von nur 0,015 % Seltener Erdmetalle vor der Magnesiumbehandlung werden gegenüber der üblichen Methode einer Zugabe von Seltenen Erdmetallen mittels Magnesium-Vorlegierung in einer Menge von 0,014 % mit zunehmender Wanddicke erheblich höhere Bruchdehnungs- und Brucheinschnürungswerte erreicht.

Dieses Ergebnis wird besonders durch Bildung des mathematischen Produkts " $A_5 \times Z$ " als Qualitätsmaßstab für Duktilität deutlich.

Der bei dem Versuch b) ermittelte Unterschied in den Bruchdehnungswerten ließ sich auch an Schliffproben, angefertigt aus den Zerreißproben, belegen. Zum einen war in den vorbehandelten Proben die Anzahl der Graphitkugeln/mm² höher, zum anderen der Anteil an Verunreinigungen an den Korngrenzen geringer als in den Vergleichsproben des Versuchs a).

BEISPIEL 2

In einem sauer zugestellten Netzfrequenzinduktionsofen wurde aus Spezialroheisen und Tiefziehblech-Schrott unter Zusatz von Elektrodengraphit als Aufkohlungsmittel und stückigem FeSi 75 als Aufsilizierungsmittel ein Basiseisen folgender Zusammensetzung (in Gew.%) erschmolzen:

C	Si	Mn	P	Ti	Cr	Cu	Ni	S
3,65	1,6	0,32	0,031	0,02	0,03	0,01	0,01	0,025

Von dieser Basiseisen-Schmelze wurden drei Teilmengen a), b), c) von jeweils 25 kg abgezogen, mit Magnesiumvorlegierung behandelt und zu Y₂-Proben gemäß DIN 1693 vergossen. Die Magnesiumbehandlung der drei Schmelzen erfolgte im Tauchverfahren bei einer Behandlungstemperatur von 1480 °C mit einer Vorlegierung (FeSiMg 30), enthaltend 30,0 Gew.% Mg, 4,5 Gew.% Ca, 1,8 Gew.% Al, 6,9 Gew.% Fe, Rest Si. Die Impfbehandlung im Anschluß an die Magnesiumbehandlung wurde bei allen drei Teilschmelzen als Formimpfung mit 0,2 Gew. % FeSi 70 ausgeführt.

a) In die in einer Behandlungspfanne befindlichen Schmelze dieser Teilmenge von 25 kg wurden zwecks Magnesiumbehandlung 0,7 Gew.% FeSiMg 30 eingebracht und gleichzeitig 50 g pro 25 kg Schmelze eines handelsüblichen Silico-Mischmetalls (SE-Vorlegierung) als Standardmaterial, enthaltend 15,1 Gew.% SE, 45,3 Gew.% Si, 0,7 Gew.% Al, 0,4 Gew.% Ca, Rest Fe, eingebracht.

b) In die Schmelze dieser Teilmenge von 25 kg wurde in der zweiten Behandlungsstufe ein auf 0,55 Gew.% verringerter Vorlegierungszusatz (FeSiMg 30) eingebracht. In der ersten Stufe erfolgte die Zugabe des SE-Metalls als handelsübliche Vorlegierung der Zusammensetzung 15,1 Gew.% SE, 45,3 Gew.% Si, 0,7 Gew.% Al, 0,4 Gew.% Ca, Rest Fe. Die Vorlegierung wurde in einer Menge von 50 g pro 25 kg Schmelze während des Abstichs in die Behandlungspfanne und vor der Mg-Behandlung eingebracht.

c) In die Schmelze dieser Teilmenge von 25 kg wurde in der zweiten Behandlungsstufe ebenfalls ein auf 0,55 Gew.% verringerter Vorlegierungszusatz (FeSiMg 30) eingebracht. In der ersten Behandlungsstufe erfolgte die Zugabe des SE-Metalls als handelsübliche Vorlegierung der Zusammensetzung 32,0 Gew.% SE, 38,0 Gew.% Si, 0,9 Gew.% Al, Rest Fe. Diese Vorlegierung wurde in einer Menge von 25 g pro 25 kg Schmelze während des Abstichs in die Behandlungspfanne eingebracht.

In den vorstehenden Versuchen a), b), c), wurden somit die Gußeisenschmelzen mit jeweils 0,03 Gew.% SE behandelt, entsprechend 8 g pro 25 kg Schmelze.

Die analytischen und metallographischen Ergebnisse dieser Versuche des Beispiels 2 sind in der

Tabelle 2 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß bei allen drei Schmelzen eine einwandfreie Graphitausbildung in ferritisch/perlitischer Matrix erreicht wurde.

Bei den Schmelzen b) und c) sind trotz Reduzierung des Vorlegierungszusatzes von 0,70 Gew.% auf 0,55 Gew.% die erreichten Restmagnesiumgehalte unerwartet hoch. Dieses Ergebnis hat insofern eine für das erfindungsgemäße Verfahren entscheidende wirtschaftliche Bedeutung, als durch eine Reduzierung des Vorlegierungszusatzes die Kosten für die Vorbehandlung der Schmelze mit Seltenen Erdmetallen mehr als kompensiert werden.

Tabelle 3 enthält die an sog. Proportionalstäben ermittelten Festigkeitskennwerte. Deutlich wird, daß bei einem von 0,70 auf 0,55 Gew.% reduzierten Magnesiumvorlegierungszusatz sogar normgerechte Mindestwerte für die Gußeisensorte GGG 40 mit erhöhter Streckgrenze und Zugfestigkeit erreicht werden, während bei der einstufig behandelten Schmelze a) der Mindestwert für Bruchdehnung eines GG 40 nicht erreicht wurde.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Mechanische Kennwerte (Gußzustand)						
Wanddicke in mm		Zugfestigkeit R (N/mm ²)	Streckgrenze R (N/mm ²)	Dehnung A ₅ (%)	Einschnürung Z (%)	mathematisches Produkt als Maß für Duktilität A ₅ x Z
25	a) Zugabe von 0,14 % Seltenerdmetall mit der Mg-Vorlegierung	423,2	280,2	19,0	17,5	332,5
	b) Zugabe von 0,15 % Seltenerdmetall vor der Mg-Behandlung	419,5	271,4	21,0	22,4	470,4
	wie a)	404,6	324,0	7,5	7,0	52,2
200	wie b)	410,8	290,8	16,0	16,5	264,0

Tabelle 2

Schmelze Beispiel	Legierungszugaben		S-Gehalt vor Mg-Behandlung (Gew. %)	Analyse nach Mg-Behandlung					Gefüge in Y ₂ -Probe		
				S	Mg	Ce	Si				
	(Gew.%)										
	1.Stufe	2.Stufe						0,010	0,039	0,0061	2,2
a	-	0,70 % FeSiMg 30 0,03 % SE	0,030					90	55	45	
b	0,03 % SE	0,55 % FeSiMg 30	0,029	0,009	0,042	0,0055	2,1	90	65	35	
c	0,03 % SE	0,55 % FeSiMg 30	0,029	0,009	0,044	0,0048	2,1	90	50	50	

Tabelle 3

5	Mechanische Eigenschaften von Proportionalstäben aus Y ₂ -Proben (gemäß DIN 50125)					
	Schmelze Beispiel 2	Streckgrenze R _{p0.2} (N/mm ²)	Zugfestigkeit R _m (N/mm ²)	Bruchdehnung A ₅ (%)	Brucheinschnürung Z (%)	Brinellhärte HB (2,5/62,5)
10	a	319/319	523/529	11,0/13,5	10/11	174/170
	b	307/312	507/510	15,5/15,7	14/14	156/167
	c	317/317	532/533	16,5/17,5	15/15	156/160

15 BEISPIEL 3

In einem sauer zugestellten Netzfrequenzinduktionsofen mit 6 t Nutzinhalt wurde ein Basiseisen aus Spezialroheisen, Stahlschrott und Kreislaufmaterial unter Zusatz von Elektrodengraphit als Aufkohlungsmittel und stückigem FeSi 50 als Aufsilizierungsmittel erschmolzen mit folgender Ausgangsanalyse (in Gew.%):

20

C	Si	Mn	P	Ti	Cr	Cu	Ni	S
3,70	2,10	0,20	0,040	0,025	0,030	0,020	0,01	0,016

25

Nach Erreichen der Abstichtemperatur von 1530 °C wurden 600 kg Schmelze in eine vorbeheizte Trommelpfanne (Nutzinhalt 750 kg) abgestochen. Nach dem Abstich betrug die Temperatur der Schmelze in der Trommelpfanne 1495 °C.

30 Während des Abstichvorganges (30 sec) wurde über ein Drahtvorschubgerät ein stahlummantelter Hülldraht von 5 mm Außendurchmesser mit einer Geschwindigkeit von 0,60 m/sec in den Gießstrahl eingebracht. Der Hülldraht enthielt eine pulverförmige SE-Metallegierung der Zusammensetzung 32,0 Gew.% SE, 38,0 Gew.% Si, 0,9 Gew.% Al, Rest Eisen, in einer Menge von 40 g pro m Hülldraht. Die auf die Eisenmenge von 600 kg berechnete Zugabemenge von 600 g SE-Metallegierung wurde in 25 sec in den Abstich-Gießstrahl eingeführt, das heißt, es wurden 15 m Hülldraht der Schmelze zugeführt. Die Temperatur der Schmelze wurde mit 1480 °C ermittelt. Eine Analysenprobe ergab für C, Si und S folgende Werte (in Gew.%):

35

C	Si	S
3,68	2,15	0,016

40

45 Die anschließende Magnesiumbehandlung der Schmelze zur Erzeugung von Gußeisen mit Kugelgraphit erfolgte ebenfalls mit einem Hülldraht von 9 mm Außendurchmesser. Der stahlummantelte Behandlungsdraht enthielt 33 g/m metallisches Magnesiumpulver und wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 m/min in die mit SE-Metallegierung vorbehandelte Schmelze eingeführt. Die Einführung dauerte 60 sec entsprechend einer Drahtmenge von 20 m. Bei einem Gewicht des gefüllten Hülldrahtes von 225 g/m errechnet sich eine Zugabe von 4,5 kg Hülldraht entsprechend 0,75 Gew.% Zugabe auf die behandelte Eisenmenge von 600 kg. Vor dem Vergießen der Schmelze ergab eine Analysenprobe folgende Werte (in Gew.%), die den Behandlungserfolg deutlich machen:

50

C	Mg	S
3,63	0,053	0,008

55

Die Schmelze wurde teils zu Y₂-Proben gemäß DIN 1693 teils zu Gußstücken vergossen, wobei die Impfung der Proben und Gußstücke ausschließlich als Formimpfung mit 0,15 % FeSi 70 durchgeführt wurde.

Die an Y₂-Proben und Gußteilen vorgenommenen metallographischen Untersuchungen ergaben im

Gußzustand eine einwandfreie Graphitusbildung von über 90 % Kugelgraphit in einer ferritischen Matrix mit 3 bis 5 % Restperlit.

Die an sogenannten Proportionalstäben, die sowohl aus Y₂-Proben als auch aus Gußteilen herausgearbeitet wurden, ermittelten Festigkeitskennwerte erfüllen in vollem Umfang die in DIN 1693 vorgegebenen Normwerte.

Das wesentliche Ergebnis von zweistufigen Behandlungen von Gußeisenschmelzen zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit mit stahummantelten Hülldrähten ist die deutlich verringerte Bildung von Reaktionsschlacken während der Magnesiumbehandlung und daß ein - metallurgisch gesehen - sogenanntes "sauberes" Eisen hergestellt wird. Als Folge des hinsichtlich nichtmetallischer Einschlüsse verbesserten Reinheitsgrades ergibt sich eine verminderte Ausschußrate der Gußstücke durch Schlackenfehler. Beispielsweise konnte in Betriebsversuchen an konkreten Gußstücken aus Gußeisen mit Kugelgraphit, die im Naßgußsand vergossen worden waren, die Ausschußrate durch Schlackenfehler von 6 bis 8 % auf Werte um 1 % verringert werden. Eine metallurgische Erklärung hierfür ist, daß die in der ersten Behandlungsstufe durch Zugabe der SE-Metallegierung gebildeten Ceroxysulfide durch die Magnesiummetallbehandlung nicht beeinflußt werden und die Bildung von Magnesiumsulfid unterbleibt. Ferner unterbleibt die Bildung von komplexen Reaktionsprodukten wie MgOSiO₂, MgOCaO, MgOAl₂O₃ in der zweiten Behandlungsstufe durch das Fehlen von Silicium, Calcium und Aluminium im Behandlungsmittel.

20 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit durch zweistufige Behandlung einer Gußeisenschmelze mit die Kugelgraphitbildung induzierenden Elementen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung eines Gußeisens von hohem Reinheitsgrad hinsichtlich nichtmetallischer Einschlüsse

a) in der ersten Behandlungsstufe ein Metall der Seltenen Erden (SE) kontinuierlich während des Abstichs der Gußeisenschmelze zugegeben wird und in der Schmelze enthaltener Sauerstoff und Schwefel in feindispersierte, nichtmetallische Phasen aus SE-Oxid, SE-Oxisulfid und/oder SE-Sulfid überführt werden, und

b) in der zweiten Behandlungsstufe Magnesiummetall oder Magnesium enthaltende Vorlegierung in Form eines Hülldrahts in für die Kugelgraphitbildung ausreichender Menge der Gußeisenschmelze zugesetzt wird - wobei der Mg-Zusatz frei von SE-Metallen ist - mit der Maßgabe, daß im behandelten Gußeisen ein Mg-Restgehalt von 0,02 bis 0,07 Gew.% und ein S-Restgehalt von 0,005 bis 0,025 Gew.% verbleiben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gußeisenschmelze SE-Metalle mit der Maßgabe zugesetzt werden, daß 10 bis 150 ppm im behandelten Gußeisen verbleiben.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine SE-Metalle enthaltende Vorlegierung auf Basis Eisen und Silicium verwendet wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine SE-Metallegierung der Zusammensetzung

45 bis 90 %	Cer
5 bis 35 %	Lanthan
Rest	andere SE-Metalle

verwendet wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Magnesium enthaltende Vorlegierung auf Basis von Nickel, Kupfer oder Ferrosilicium verwendet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mg-Vorlegierung der Zusammensetzung

4 bis 6 Gew.%	Magnesium
53 bis 57 Gew.%	Nickel
Rest	Eisen

verwendet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Behandlung unmittelbar nach der Zugabe der SE-Metalle vorgenommen wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsmittel der ersten und/oder zweiten Behandlungsstufe in Form eines Hülldrahtes mit stahlum-
5 anteltem Kern aus pulverförmigem Behandlungsmittel in die Gußeisenschmelze eingebracht wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10, Nr. 161 (C-352)[2217], 10. Juni 1986; & JP-A-61 15 910 (KUSAKA REAMETARU KENKYUSHO K.K.) 24-01-1986 * Zusammenfassung *	1,7	C 21 C 1/10 C 22 C 33/10
Y	DE-C-3 447 244 (W. HUNDHAUSEN) * Anspruch 1 *	1	
A	FR-A-2 466 507 (COMPAGNIE UNIVERSELLE D'ACETYLENE ET D'ELECTROMETALLURGIE) * Anspruch 1 *	2	
A	US-A-3 492 118 (MICKELSON) * Anspruch 1B *	3	
A	INDUSTRIAL APPLICATIONS OF RARE EARTH ELEMENTS, 180TH ACS NATIONAL MEETING, Las Vegas, Nevada, 25.-26. August 1980, Seiten 19-42, Herausgeber K.A. Gschneidner, Jr., American Chemical Society, Washington, D.C., US; H.F. LINEBARGER et al.: "The role of the rare earth elements in the production of nodular iron" * Seite 28, Tabelle I; Seite 33, Zeilen 13-18, 43-46 *	1,2,4,7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 21 C C 22 C
A	FOSECO, "Note Technique", Nr. 48, Seiten 1-17: "Fonte à graphite nodulaire" * Seite 3, Zeilen 23-25, 30-37; Seite 4, Zeilen 15-28; Seite 9, Zeilen 2-3; Seite 10, Zeilen 1-9 *	3,4,5	
A	FR-A-2 323 761 (INTERNATIONAL NICKEL) * Ansprüche 1-6 *	5,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-04-1989	Prüfer WITTLAD U.A.
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	