

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 524 444 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92110571.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C21C 1/10, C22C 35/00**

(22) Anmeldetag: **23.06.92**

(30) Priorität: **20.07.91 DE 4124159**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.93 Patentblatt 93/04

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB LI NL

(71) Anmelder: **SKW TROSTBERG
AKTIENGESELLSCHAFT
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
W-8223 Trostberg(DE)**

(72) Erfinder: **Reifferscheid, Karl-Josef, Dr.
Lindenweg 23
W-6367 Karben 1(DE)
Erfinder: Gumbinger, Dieter H.
4389 Dunmore Road
Mariette, Georgia 30068(US)**

(74) Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte H. Weickmann, Dr. K. Fincke
F.A. Weickmann, B. Huber Dr. H. Liska, Dr. J.
Prechtel, Dr. B. Böhm, Kopernikusstrasse 9,
Postfach 86 08 20
W-8000 München 86(DE)**

(54) **Mittel zur Behandlung von Gusseisenschmelzen.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Vorbehandlungsmittel auf Basis von Ferrosilicium zur Behandlung von Gußeisenschmelzen vor der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, insbesondere Magnesium, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es weiterhin als Additivelemente Calcium, Aluminium, Mangan, Zirkonium, Cer und Lanthan enthält, wobei der Gehalt an Eisen plus Silicium mindestens 75 Gew.-% bezüglich des Gewichts aller Bestandteile beträgt und die Elemente Zirkonium, Cer und Mangan additiv den Wert von 5 Gew.-% nicht unterschreitet.

Die Herstellung des Mittels erfolgt vorzugsweise im Elektroniederschachtofen durch Reduktion der benötigten Menge an Oxiden oder Erzen oder im Hochfrequenzofen durch Zulegieren der Additivelemente zu einer vorgelegten Ferrosiliciumschmelze.

Das Mittel wird vorzugsweise in einer Korngröße von 0,1 bis 5 mm der zu behandelnden Gußeisenschmelze vor der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen zudosiert oder in Form eines Fülldrahts in einer Menge von 1 bis 5 kg pro 1000 kg Gußeisenschmelze zugegeben.

EP 0 524 444 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel auf Basis von Ferrosilicium zur Behandlung von Gußeisenschmelzen, die anschließend einer weiteren Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, insbesondere Magnesium, zugeführt werden.

Die Gefügestruktur von Gußeisen mit Kugelgraphit ist in besonderem Maß von der Art der verwendeten Einsatzstoffe, der Schmelzföhrung (Überhitzungstemperatur und -zeit), der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, insbesondere Magnesium, und gegebenenfalls einer Nachimpfung abhängig.

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich bereits mit dem Thema, optimale Gefüge durch Behandlung von Gußeisenschmelzen zu erreichen. Beispielsweise betrifft die EP-PS 0 175 934 eine Impfliegierung auf Basis von Ferrosilicium oder Silicium mit Gehalten an 0,1 bis 10 Gew.-% Barium oder/und Zirkonium, weniger als 2,0 Gew.-% Aluminium und weniger als 0,3 Gew.-% Calcium. In der DE-OS 38 09 315 wird eine ähnliche Legierung beschrieben, deren Bariumgehalt jedoch zwischen 0,1 und 15 Gew.-% schwanken kann und die anstelle von Zirkonium zwischen 0,1 und 10 Gew.-% Strontium neben weniger als 2 Gew.-% Aluminium und weniger als 2,5 Gew.-% Calcium enthält. In der EP 0 353 804 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit durch Behandeln der Gußeisenschmelze mit einem Magnesium bzw. Magnesium und Seltene Erdmetalle enthaltenden Mittel beschrieben, bei dem die darin enthaltenen Komponenten dem Verhältnis der Legierungskomponenten in der zu behandelnden Gußeisenlegierung entsprechen. Ferner wird in der DE-OS 39 32 162 über ein Mittel zur Herstellung von Kugelgraphiteisen auf Basis von Magnesiumsilicid berichtet. Schließlich wurde auch bereits empfohlen, den Keimzustand von Gußeisenschmelzen vor der Magnesiumbehandlung durch Zugabe eines graphitischen Impfmittels zu verbessern (Gießerei-Praxis (1991) 7, 120-124; C.R. Loper, Jr.; B.Y. Hus; T.H. Witter).

Alle vorstehend genannten Mittel besitzen jedoch insbesondere den Nachteil, daß ihr Vorimpfeffekt relativ gering ist, so daß ein relativ hoher Aufwand an Legierung erforderlich ist, um den gewünschten Effekt zu erreichen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Mittel zur Behandlung einer Gußeisenschmelze zu entwickeln, das den Zustand der Basisschmelze im Hinblick auf ihren Keimzustand wesentlich verbessert, so daß günstige Voraussetzungen für die anschließende Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen gegeben sind.

Dieses Mittel soll insbesondere auf einfache Weise in eine Gußeisenschmelze eingebracht werden können, sich ohne Schlackenbildung schnell in der Eisenschmelze lösen und sich dort gleichmäßig verteilen.

Ferner soll dieses Mittel in der Gußeisenschmelze thermodynamisch stabile Substrate wie z.B. Ce_2O_3 oder $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ bilden, die als Keime für die Kristallisation des Graphits in der Schmelze auch während nachfolgender Behandlungsschritte, insbesondere mit Magnesium, erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines Mittels auf Basis von Ferrosilicium zur Behandlung von Gußeisenschmelzen vor der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, insbesondere Magnesium, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es weiterhin als Additivelemente Calcium, Aluminium, Mangan, Zirkonium, Cer und Lanthan enthält, wobei der Gehalt an Eisen plus Silicium mindestens 75 Gew.-% bezüglich des Gewichts aller Bestandteile beträgt und die Elemente Zirkonium, Cer und Mangan additiv den Wert von 5 Gew.-% nicht unterschreiten. Dabei enthält das erfindungsgemäße Mittel günstigerweise 55 bis 75 Gew.-% Silicium.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Mittel durch folgende Zusammensetzung gekennzeichnet:

Silicium	58 - 70 Gew.-%
Calcium	0,5 - 1,8 Gew.-%
Aluminium	0,5 - 1,8 Gew.-%
Mangan	2,5 - 7,0 Gew.-%
Zirkonium	1,0 - 7,0 Gew.-%
Cer	1,0 - 3,0 Gew.-%
Lanthan	0,5 - 1,5 Gew.-%
Eisen	Rest.

Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung des Mittels ist folgendermaßen:

Silicium	62 - 67 Gew.-%
Calcium	0,8 - 1,2 Gew.-%
Aluminium	0,8 - 1,2 Gew.-%
Mangan	3,5 - 5,0 Gew.-%
Zirkonium	3,5 - 5,0 Gew.-%
Cer	1,8 - 2,2 Gew.-%
Lanthan	0,1 - 0,2 Gew.-%
Eisen	Rest.

Ein Mittel der vorstehend genannten Zusammensetzung bewirkt bereits bei Zusatz in geringen Mengen eine wesentliche Verbesserung des Gußgefüges und bringt entscheidende Vorteile für den Anwender der erfindungsgemäß behandelten Gußstücke.

Das erfindungsgemäße Mittel kann einerseits als fertige "Vorliegerung" in die Gußeisenschmelze eingebracht werden, andererseits können auch die einzelnen Bestandteile des Mittels in Form eines unlegierten oder teilweise legierten Gemisches der Gußeisenschmelze zugesetzt werden.

Die Herstellung einer Vorlegierung aus den einzelnen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Mittels erfolgt vorzugsweise entweder im Elektroniederschachtofen durch Zugabe der benötigten Menge an Oxiden oder Erzen zu einer Ferrosiliciumschmelze und anschließende Reduktion oder im Hochfrequenzofen durch Zulegieren der Elemente zu einer vorgelegten Ferrosiliciumschmelze.

Das Mittel mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird vorzugsweise in feinkörniger Form mit einer Korngröße von 0,1 bis 5 mm, besonders bevorzugt von 0,4 bis 2,0 mm angewendet und kann durch übliche Dosiervorrichtungen in die Gußeisenschmelze eingebracht werden. Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Mittel beim Abgießen der Schmelze aus dem Ofen in die Pfanne dem Gießstrahl maschinell oder von Hand zuzudosieren. Besonders elegant kann das Mittel in Form eines Fülldrahtes in die Gußeisenschmelze eingebracht werden.

Wesentlich ist, daß die Zugabe des erfindungsgemäßen Mittels unmittelbar, d.h. maximal 5 Minuten, vor der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, vorzugsweise einer magnesiumhaltigen Legierung oder Mischung, wie z.B. Ferrosilicium-Magnesium mit Gehalten von 55 Gew.-% Silicium und 31 Gew.-% Magnesium sowie geringen Anteilen an Calcium und Aluminium oder einer Nickel-Magnesium-Legierung mit Gehalten von 55 Gew.-% Nickel, 5,5 Gew.-% Magnesium, bis 1 Gew.-% Silicium, Rest Eisen erfolgt. Die Temperatur der Schmelze sollte während der Zugabe des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels vorzugsweise zwischen 1400 und 1550 °C, besonders bevorzugt zwischen 1430 und 1530 °C liegen.

Die Zugabemenge des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels richtet sich nach dem gelösten Sauerstoff- und Schwefelgehalt der zu behandelnden Schmelze sowie dem Gehalt an Spurenelementen wie Blei, Wismut, Arsen, Antimon und Titan. Je nach der chemischen Zusammensetzung der Schmelze setzt man 1000 kg Schmelze 1 bis 5 kg, vorzugsweise 1 bis 2,5 kg, der erfindungsgemäßen Vorlegierung zu, so daß in der Schmelze Gehalte von 20 bis 100 bzw. 20 bis 50 ppm Cer und 20 bis 100 bzw. 20 bis 50 ppm Zirkonium verbleiben.

Mit besonderem Vorteil kann die Zugabe des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels das üblicherweise einer Schmelze zuvor zugegebene graphitische Impfmittel in Form von synthetischem oder natürlichem Graphit, Koks oder/und graphitiertem Koks ersetzen oder - besonders bevorzugt - ergänzen. Dabei werden die erfindungsgemäße Legierung und das graphitische Impfmittel vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,1 bis 1, besonders bevorzugt etwa 1:1 zugesetzt.

Durch Zugabe der angegebenen Menge des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels erzielt man eine praktisch vollständige Nodularisierung des vorhandenen Kohlenstoffs. Darüber hinaus erfolgt die Bildung des Kugelgraphits im Gußstück in Kugeln von im wesentlichen einheitlicher Größe und sehr gleichmäßiger Verteilung.

Schließlich ist die Carbidbildung weitgehend reduziert. Alle diese Voraussetzungen führen zu Gußstücken guter Bearbeitbarkeit und stellen entscheidende Vorteile für den Verbraucher dar.

Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung näher erläutern.

Beispiel

In einem sauer zugestellten Netzfrequenzinduktionstiegelofen mit 3 t Nenninhalt wurde aus manganarmem Roheisen, arteigenem Kreislauf- und Tiefziehstahlschrott unter Zusatz von Elektrodengraphit als Aufkohlungsmittel und stückigem, 75 Gew.-% Silicium enthaltendem Ferrosilicium als Aufsilizierungsmittel eine Basisschmelze folgender Zusammensetzung erschmolzen, die neben Eisen folgende Elemente in den

angegebenen Mengen (Gew.-%) enthielt:

C	Si	Mn	P	Ti	Cr	Ni	Cu	S	Ce	Zr
3,64	2,12	0,16	0,018	0,011	0,03	0,05	0,15	0,011	n.n.*	n.n.*

*n.n. = unterhalb der Nachweisgrenze von 0,0020 %

Von dieser Schmelze wurden Teilmengen a), b), c) und d) von jeweils 100 kg bei einer Temperatur der Schmelze im Ofen von $1460 \pm 6^\circ \text{C}$ abgestochen. Bei den Abstichen in vorbeheizten Pfannen erfolgte die Vorimpfung im Gießstrahl durch kontinuierliche Zugabe von

a) 0,1 Gew.-% eines handelsüblichen graphitischen Impfmittels der Körnung 0,2 bis 0,1 mm (z.B. synthetische, graphitische Kohle (Desulco))

b) 0,1 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels in Form einer Legierung der Körnung 0,4 bis 2,0 mm und

c) 0,1 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Vorbehandlungsmittels in Form einer Legierung der Körnung 0,21 bis 0,63 mm in den Gießstrahl.

Unmittelbar danach erfolgte die Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, insbesondere Magnesium, z.B. mit der vorerwähnten Nickel-Magnesium-Legierung mit einem Gehalt von 55 Gew.-% Ni, 5,5 Gew.-% Magnesium, bis 1 Gew.-% Silicium, Rest Eisen in einer Menge von 1 Gew.-% bezogen auf die Behandlungsmengen von 100 kg. Auf diese Weise wurden Rest-Magnesium-Gehalte von 0,035 bis 0,40 Gew.-% eingestellt.

Zum Vergleich der Beurteilung des Keimzustandes der Schmelze wurde am Anfang und Ende des Versuchs an je einer Schmelze von 100 kg keine Vorimpfung vorgenommen (Probe d).

Das erfindungsgemäße eingesetzte Vorbehandlungsmittel hatte folgende Zusammensetzung (Anteile in Gew.-%):

Si	Ca	Al	Mn	Zr	Ce	La	Fe
62,0	1,08	1,05	4,2	3,9	2,0	0,18	Rest

Die Temperatur lag bei allen Behandlungen im Bereich von 1411 bis 1426°C . Nach dem Abziehen der Reaktionsschlacke wurden von jeder Schmelze a) bis d) - ohne Nachimpfung - Y_2 -Proben (DIN 1693) abgegossen und anschließend metallographisch untersucht. Auf eine Nachimpfung z.B. mit FeSi 75 wurde bewußt verzichtet, um den Effekt der Vorimpfung deutlich zu machen.

Die metallographische Untersuchung der Proben bezieht sich auf die Feststellung der Nodularität, der Kugelzahl sowie der Schliffbilder, die mikroskopisch ausgewertet werden. Die genaue Durchführung dieser Methoden ist einem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig.

Das metallographische Ergebnis dieser Versuche ist in der nachfolgenden Tabelle gezeigt:

EP 0 524 444 A1

Probe	Nr.	Vorimpfung	Nodularität %	Kugelhahl/mm ² in Y ₂ -Probe	Grundmasse		
					% Perlit	% Ferrit	% Zementit
a	1	0,1 % Graphit	100	130	80	20	Spuren
	2	0,1 % Graphit	100	145	80	20	0
	3	0,1 % Graphit	100	145	75	25	0
b	1	0,1 % Legierung	100	210	70	30	0
	2	(0,4 bis 2 mm)	100	195	70	30	0
	3	(0,4 bis 2 mm)		222	65	35	0
c	1	0,1 % Legierung	100	216	65	35	0
	2	(0,21 bis 0,63 mm)	100	205	70	30	0
	3	(0,21 bis 0,63 mm)	100	204	70	30	0
d	A	-	95	95	85	15	5 bis 10
	E	-	90	81	90	10	10

Die an weißerstarten Proben der mit den erfindungsgemäßen Legierungen behandelten Schmelzen ergaben folgende Analysenwerte in Gew.-%:

Proben	C	Si	Mn	P	Ti	Cr	Ni	Cu	S	Ce	Zr
b) 1	3,56	2,09	0,15	0,018	0,011	0,03	0,05	0,14	0,011	0,0040	0,0040
2	3,58	2,04	0,15	0,016	0,011	0,03	0,04	0,15	0,009	0,0035	0,0040
3	3,55	2,04	0,15	0,016	0,011	0,03	0,05	0,15	0,009	0,0039	0,0040
c) 1	3,51	2,06	0,15	0,018	0,014	0,03	0,05	0,15	0,010	0,0041	0,0040
2	3,51	2,01	0,15	0,018	0,010	0,03	0,04	0,15	0,010	0,0039	0,0040
3	3,54	2,06	0,15	0,017	0,010	0,03	0,04	0,15	0,011	0,0043	0,0040

Die in den Analysenproben ermittelten Gehalte an Cer und Zirkonium belegen, daß eine gleichmäßige Verteilung dieser Elemente erreicht wurde, was zu einer wesentlichen Verbesserung des Keimzustands der Schmelzen führte.

Patentansprüche

- Mittel auf Basis von Ferrosilicium zur Behandlung von Gußeisenschmelzen vor der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen, insbesondere Magnesium, **dadurch gekennzeichnet**, daß es weiterhin als Additivelemente Calcium, Aluminium, Mangan, Zirkonium, Cer und Lanthan enthält, wobei der Gehalt an Eisen plus Silicium mindestens 75 Gew.-% bezüglich des Gewichts aller Bestandteile beträgt und die Elemente Zirkonium, Cer und Mangan additiv den Wert von 5 Gew.-% nicht unterschreiten.
- Mittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** folgende Zusammensetzung:

Silicium	58 - 70 Gew.-%
Calcium	0,5 - 1,8 Gew.-%
Aluminium	0,5 - 1,8 Gew.-%
Mangan	2,5 - 7,0 Gew.-%
Zirkonium	1,0 - 7,0 Gew.-%
Cer	1,0 - 3,0 Gew.-%
Lanthan	0,5 - 1,5 Gew.-%
Eisen	Rest.

3. Mittel nach Anspruch 2,
gekennzeichnet durch
folgende Zusammensetzung:

Silicium	62 - 67 Gew.-%
Calcium	0,8 - 1,2 Gew.-%
Aluminium	0,8 - 1,2 Gew.-%
Mangan	3,5 - 5,0 Gew.-%
Zirkonium	3,5 - 5,0 Gew.-%
Cer	1,8 - 2,2 Gew.-%
Lanthan	0,1 - 0,2 Gew.-%
Eisen	Rest.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
gekennzeichnet durch
eine Korngröße von 0,1 bis 5 mm.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
gekennzeichnet durch
eine Korngröße von 0,2 bis 3 mm.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Füllmaterial in einem Fülldraht vorliegt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß es in Form einer Legierung der entsprechenden Additivelemente vorliegt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man entsprechende Mengen an Oxiden oder/und Erzen der erforderlichen Additivelemente in einem Elektroniederschachtofen einer Ferrosiliciumschmelze zugibt und diese darin reduziert.

9. Verfahren zur Herstellung einer Legierung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man entsprechende Mengen der erforderlichen Additivelemente in einem Hochfrequenzofen einer vorgelegten Ferrosiliciumschmelze zulegiert.

10. Verfahren zur Behandlung von Gußeisenschmelzen mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Mittel unmittelbar vor der Behandlung mit Kugelgraphit induzierenden Elementen in die Gußeisenschmelze eingebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kugelgraphit induzierenden Elemente Magnesium in Form einer Legierung oder eines Gemisches enthalten.

5

12. Verfahren zur Behandlung von Gußeisenschmelzen nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß man pro 1000 kg Schmelze 1 bis 5 kg, vorzugsweise 1 bis 2,5 kg des Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zugibt.

10

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß man der Schmelze vor der Behandlung mit dem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 ein graphitisches Impfmittel zusetzt.

15

14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als graphitisches Impfmittel synthetischen oder natürlichen Graphit, Koks oder/und graphitierten Koks verwendet.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 0571

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 325 810 (METALLGESELLSCHAFT AG) ---		C21C1/10 C22C35/00
A	US-A-2 290 273 (CH.O.BURGESS) ---		
A,D	EP-A-0 353 804 (METALLGESELLSCHAFT AG) ---		
A,D	EP-A-0 175 934 (SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT) ---		
A	DE-A-3 924 558 (SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C21C C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03 NOVEMBER 1992	Prüfer OBERWALLENEY R.P.
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 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	