

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 676 929 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
05.07.2006 Patentblatt 2006/27(51) Int Cl.:
C21C 1/10 (2006.01)(21) Anmeldenummer: **05017261.8**(22) Anmeldetag: **09.08.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **12.11.2004 DE 102004054858**

(71) Anmelder: **Fritz Winter Eisengiesserei GmbH &
Co. KG**
35260 Stadtallendorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Meurer, Horst, Dr.-Ing.**
35274 Kirchhain (DE)
• **Dinser, Carl**
35321 Laubach (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- und Rechtsanwälte
Bleichstrasse 14
40211 Düsseldorf (DE)

(54) Verfahren zum Herstellen von Kompaktgraphit aufweisendem Gusseisen

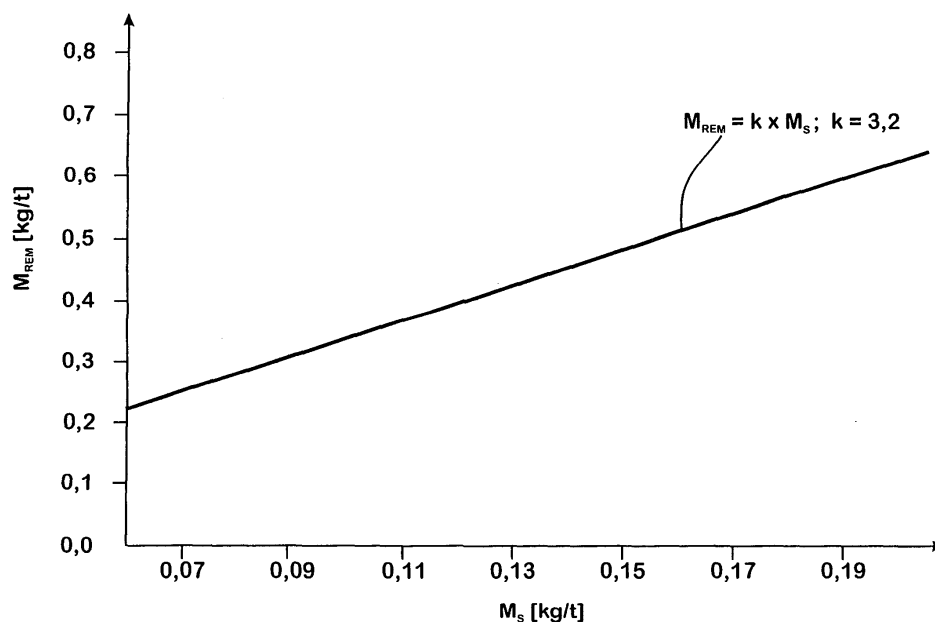
(57) Die Erfindung stellt ein Verfahren zum Herstellen von Kompaktgraphit aufweisendem Gusseisen mit Festigkeiten im Bereich von 350 bis 500 MPa aus einer Gusseisenschmelze, bei dem der Gusseisenschmelze beim Vergießen ein Seltenerdmetall-haltiges Vorkonditionierungsmittel zugegeben wird, zur Verfügung, das bei hoher Betriebssicherheit und geringem Aufwand die sichere Erzeugung von Eisenguss mit Kompaktgraphit ermöglicht. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass die zugegebene Menge M_{REM} an Seltenerdmetall in Abhängigkeit von der Menge M_S des in der jeweils

vergossenen Menge an Gusseisenschmelze enthaltenen Schwefels nach folgender Maßgabe bemessen wird:

$$M_{REM} = k \times M_S;$$

$$\text{mit } k = 2,8 - 3,5;$$

M_{REM} , M_S angegeben in kg pro Tonne Eisenschmelze.

**EP 1 676 929 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Kompaktgraphit aufweisendem Gusseisen mit Festigkeiten im Bereich von 350 bis 500 MPa aus einer Gusseisenschmelze.

[0002] Bei der Einteilung der verschiedenen Arten von Gusseisen nach ihren Festigkeitseigenschaften liegt Gusseisen mit Kompaktgraphit, das üblicherweise mit der Kurzbezeichnung "GJV" bezeichnet wird, mit Festigkeiten im Bereich von 350 bis 500 MPa zwischen Gusseisen mit Lamellengraphit, das üblicherweise als "GJL" bezeichnet wird und Festigkeiten im Bereich von 150 bis 350 MPa besitzt, und Gusseisen mit Kugelgraphit, das üblicherweise unter der Bezeichnung "GJS" geführt wird und Festigkeiten von 350 bis 1000 MPa aufweist. Der besondere Vorteil von Gusseisen mit Kompaktgraphit besteht dabei in einer günstigen Kombination von hoher Festigkeit und guter Wärmeleitfähigkeit sowie gutem Dämpfungsverhalten.

[0003] Eine bekannte, verfahrenstechnisch einfach zu beherrschende Möglichkeit der Herstellung von Gusseisen mit Kompaktgraphit besteht darin, der zu vergießenden Eisenschmelze ein Seltenerdmetall, beispielsweise Cer in einer Menge zuzugeben, die in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt eingestellt wird. Eine Überdosierung muss dabei jedoch vermieden werden, um die Bildung unerwünschten Gefüges und die so genannte "Weißerstarrung" zu vermeiden (Gießerei-Lexikon Ausgabe 2001, 18. Aufl., Seite 573).

[0004] Wie im Einzelnen in der Europäischen Patentschrift EP 1 068 365 B1 beschrieben, wird neben der Behandlung mit Cer oder anderen Seltenerdmetallen üblicherweise eine Magnesiumbehandlung der zu vergießenden Eisengusschmelze durchgeführt, um Magnesiumsilikate im Gusseisen zu erzeugen. Diese Magnesiumsilikate haben sich als besonders wirkungsvolle Keimbildner herausgestellt. Allerdings wird durch die Zugabe von Magnesium zu der Eisenschmelze die Schmelze auch desoxidiert. Da die Wirksamkeit der Magnesiumsilikate als Keimbildner jedoch abhängig ist vom in der Schmelze vorhandenen Sauerstoff, ist demzufolge eine genaue Kontrolle des Sauerstoffgehaltes der Schmelze von besonderer Bedeutung.

[0005] Die zur treffsicheren Bestimmung des Sauerstoffgehalts einer Eisengusschmelze erforderlichen Informationen lassen sich beispielsweise aus Thermoanalysen, EMK-Messungen oder anderen Analyseverfahren gewinnen, die im Zusammenhang mit Keimbildungs- und Keimwachstumsvorgängen stehen. So ist in der EP 1 068 365 B1 vorgeschlagen worden, zur Einstellung eines optimalen Sauerstoffgehaltes in einer für die Erzeugung von Kompaktgraphitguss bestimmten Schmelze zunächst eine Ausgangsschmelze mit einem niedrigen Schwefelgehalt herzustellen, wie es herkömmliche Praxis bei der Herstellung von nodularen Gusseisen ist. Der Siliziumgehalt wird dabei niedriger als ein gewünschter Endwert eingestellt, so dass die auf Basis der C-Gehalte

und Si-Gehalte berechnete Schmelzentemperatur "TE", bei der eine weitere Aufnahme von Sauerstoff zur Bildung von gesättigtem SiO₂ führt, in der Nähe von beispielsweise 1.400 °C liegt. Die tatsächliche Schmelztemperatur "TM" wird nachfolgend auf einen Wert etwas unterhalb von der Temperatur "TB" eingestellt, bei der sich Bläschen aufgrund des Austritts von CO-Gas aus der Schmelze bilden. Nach einer gewissen Zeit bei einer spezifischen Temperatur, während der die Schmelze Sauerstoff aus der Umgebung aufnimmt, wird der nun erhaltene Sauerstoffgehalt der Schmelze mit einem thermischen Standardanalyseverfahren gemessen. Dieses muss neben dem Sauerstoffgehalt auch Informationen bezüglich der Arten des Kristallisationsverhaltens der Schmelze und deren Oxideinschlüsse liefern. Wenn der Gehalt an Sauerstoff einen Wert von 50 - 100 ppm erreicht hat, wird Silizium zugegeben, bis die jeweils berechnete Temperatur "TE" nun nur noch ca. 20 °C unter der tatsächlichen Temperatur "TM" der Schmelze liegt.

[0006] In der praktischen Umsetzung erweisen sich die bekannten Wege der Bestimmung der Mengen an Sauerstoff und Mischoxiden als schwierig handhabbar, die einer Eisenschmelze zuzugeben sind, um die gewünschte Graphitbildung zu erzielen. Darüber hinaus setzen sie einen hohen apparativen Aufwand voraus, der nicht nur kostenaufwändig ist, sondern unter den in der Praxis bestehenden harten Betriebsbedingungen auch störungsanfällig ist.

[0007] Ausgehend von dem voranstehend erläuterten Stand der Technik bestand daher die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zu schaffen, das bei hoher Betriebssicherheit und geringem Aufwand die sichere Erzeugung von Eisenguss mit Kompaktgraphit ermöglicht.

[0008] Diese Aufgabe ist durch ein Verfahren zum Herstellen von Kompaktgraphit aufweisendem Gusseisen mit Festigkeiten im Bereich von 350 bis 500 MPa aus einer Gusseisenschmelze, bei dem der Gusseisenschmelze beim Vergießen ein Seltenerdmetall-haltiges Vorkonditionierungsmittel zugegeben wird, erfindungsgemäß dadurch gelöst worden, dass die zugegebene Menge M_{REM} an Seltenerdmetall in Abhängigkeit von der Menge M_S des in der jeweils vergossenen Menge an Gusseisenschmelze enthaltenen Schwefels nach folgender Maßgabe bemessen wird:

$$M_{\text{REM}} = k \times M_{\text{S}};$$

mit k = 2, 8 - 3, 5;

M_{REM}, M_S angegeben in kg pro Tonne Eisenschmelze.

[0009] Die Erfindung sieht vor, dem Gusseisen entsprechend der an sich bereits bekannten Vorgehensweise ein Seltenerdmetall zuzusetzen, mit dem gezielt die Entstehung von Kompaktgraphit im Gusseisen unterstützt wird. Bei dem Seltenerdmetall handelt es sich bevorzugt um das für diesen Zweck bereits erfolgreich eingesetzte Cer.

[0010] Anders als bisher im Stand der Technik vorgesehen bemisst sich die zugegebene Menge an Seltenerdmetall erfindungsgemäß auf Grundlage des Schwefelgehaltes der Eisengussschmelze, der nach deren Erschmelzung vorhanden ist. Dieser Schwefelgehalt ist abhängig vom Schwefelgehalt der Materialien, aus denen die zu vergießende Eisenschmelze erschmolzen wird, und wird standardmäßig im Zuge der Erschmelzung erfasst.

[0011] Es hat sich herausgestellt, dass der auf einfache Weise routinemäßig erfassbare Schwefelgehalt der Schmelze in einem direkten linearen Zusammenhang mit der Menge an Seltenerdmetall steht, die für die Vorkonditionierung der Schmelze zur Entstehung des Kompaktgraphits im Gusseisen erforderlich ist. Anders als von der Fachwelt bisher angenommen, bedarf es bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise somit keiner aufwändigen Mess- und Regelvorgänge, um die jeweils erforderliche Menge an Mghaltiger Vorlegierung zu bestimmen, die der Schmelze zugegeben werden muss, um den gewünschten Graphit im Eisenguss zu bilden.

[0012] Gemäß der Erfindung wird zunächst eine Basisschmelze erschmolzen, die beispielsweise (in Gew.-%) 3,50 - 3,90 % C, 1,10 - 2,20 % Si, 0,30 - 0,50 % Mn, 0,05 - 0,07 % Cr, 0,005 - 0,025 % S, 0,40 - 0,90 % Cu, 0,09 - 0,10 % Sn, bis zu 0,01 % Ti und als Rest Eisen sowie unvermeidbare Verunreinigungen enthalten kann. Grundsätzlich kann dabei die Erschmelzung in einem Kupolofen mit nachgelagerter Entschwefelung durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Gusseisenschmelze jedoch im Elektroofen erzeugt, um möglichst geringe Schwefelgehalte der Eisenschmelze zu erzielen. Diese liegen vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,020 Gew.-%, wobei sich optimierte Eigenschaften des erhaltenen Gusseisens einstellen, wenn der S-Gehalt der Eisenschmelze 0,007 bis 0,020 Gew.-% beträgt. Der typische C-Gehalt von zu Gusseisen mit Kompaktgraphit vergossenen Eisenschmelzen liegt im Bereich von 3,65 - 3,80 Gew.-%. Der Si-Gehalt solcher Eisenschmelzen beträgt typischerweise 1,10 bis 2,00 Gew.-%.

[0013] Unmittelbar vor dem Behandeln mit Magnesium wird der Eisengussschmelze dann die in erfindungsgemäßer Weise ermittelte Menge an Seltenerdmetall zugegeben. Zu diesem Zweck können die in der Praxis bereits bewährten handelsüblichen Behandlungsmittel eingesetzt werden. Solche Behandlungsmittels weisen typischerweise (in Gew.-%) 47 - 55 % Ce, 24 - 35 % La, 8 - 15 % Nd und 3 - 8 % Pr auf. Die Zugabe des Behandlungsmittels erfolgt bevorzugt unmittelbar vor der Magnesiumbehandlung.

[0014] Wird Cer in erfindungsgemäßer Weise als Seltenerdmetall zur Vorkonditionierung der Eisenschmelze eingesetzt, so sind die Freien Bildungsenthalpien zwischen Cer, Sauerstoff und Schwefel größer als die Freien Gibbschen Enthalpien zwischen Silizium und Sauerstoff. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer vollständigen Umsetzung des Cers zu Ceroxisulfiden, Cersulfiden und Ceroxiden kommt. Diese Partikel

begünstigen die homogene Keimbildungskatalyse, so dass im Ergebnis ein Gusseisen mit einer für das angestrebte Eigenschaftsspektrum optimalen Ausprägung des Graphits erhalten wird.

[0015] Praktische Versuche haben ergeben, dass sich optimierte Eigenschaften des Gusseisens einstellen, wenn die erfindungsgemäße Zugabe an Seltenerdmetall derart vorgenommen wird, dass der im erhaltenen Gusseisen vorliegende Graphit nur zu 5 bis 30 % in Kugelform vorliegt.

[0016] Die erfindungsgemäß vorgenommene Zugabe von Seltenerdmetall zu der jeweiligen Eisenschmelze führt überraschenderweise zur Entstehung von möglichst kleinen und in der Schmelze gut verteilten Seltenerdpartikeln. Praktische Versuche haben dabei gezeigt, dass sich bei Verwendung von Cerhaltigem Behandlungsmittel ein Gusseisen mit optimierten Eigenschaften erzeugen lässt, indem die Cer-Zugabe so vorgenommen wird, dass das erhaltene Gusseisen 10^{-2} bis 10^{-3} Atom-% Ceroxisulfide enthält.

[0017] Abhängig von der konkreten Zusammensetzung des jeweiligen Behandlungsmittels und der in Kombination mit dem jeweiligen Seltenerdmetall zugegebenen anderen der Keimbildung oder Oxidation wirksamen Elementen kann der zur Bestimmung der zugegebenen Menge M_{REM} angewendete Faktor k zwischen 2,5 und 3,5 variiert werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich der Erfolg der Erfindung bei Verwendung von Cerhaltigen Behandlungsmitteln besonders sicher einstellt, wenn der Faktor k im Bereich von 3,0 bis 3,3 liegt, insbesondere gleich 3,2 ist.

[0018] An die in erfindungsgemäßer Weise vorgenommene Vorkonditionierung kann sich in an sich bekannter Weise eine Magnesiumbehandlung anschließen, bei der ein Mg-haltiges Impfmittel zugegeben wird, um im erhaltenen Gussstück einen Mg-Gehalt einzustellen, der 0,008 Gew.-% bis 0,014 Gew.-% beträgt. Aufgrund der höheren Abkühlgeschwindigkeit dünnwandigerer Gussstücke sollte sich der Mg-Gehalt solcher Teile im unteren Abschnitt dieses Bereichs bewegen, während dickwandigere Gussstücke Mg-Gehalte aufweisen sollten, die bis zur Obergrenze des genannten Bereichs gehen.

[0019] Die Erfindung ermöglicht eine denkbar einfache Vorgehensweise bei der Vorkonditionierung einer Gusseisenschmelze. So benötigt der Gießer, der mit dem Behandeln der Schmelze befasst ist, lediglich eine Angabe über die in der jeweils vergossenen Menge an Eisengussschmelze enthaltene Schwefelmenge M_S . Basierend auf dieser Mengenangabe kann er dann beispielsweise anhand eines einfachen Diagramms die jeweils benötigte Menge an Seltenerdmetall bestimmen. Ein Beispiel für ein solches Diagramm ist beigefügt.

[0020] In diesem Diagramm ist der erfindungsgemäß auf Basis der Formel

$$M_{\text{REM}} = k \times M_{\text{S}}$$

hergestellte Zusammenhang beispielhaft für ein Cer-haltiges Behandlungsmittel dargestellt, wobei der Faktor k gleich 3,2 gesetzt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Kompaktgraphit aufweisendem Gusseisen mit Festigkeiten im Bereich von 350 bis 500 MPa aus einer Gusseisenschmelze, bei dem der Gusseisenschmelze beim Vergießen ein Seltenerdmetall-haltiges Vorkonditionierungsmittel zugegeben wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zugegebene Menge M_{REM} an Seltenerdmetall in Abhängigkeit von der Menge M_{S} des in der jeweils vergossenen Menge an Gusseisenschmelze enthaltenen Schwefels nach folgender Maßgabe bemessen wird:

$$M_{\text{REM}} = k \times M_{\text{S}};$$

mit $k = 2,8 - 3,5$;

M_{REM} , M_{S} angegeben in kg pro Tonne Eisenschmelze.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der im erhaltenen Gusseisen vorliegende Graphit zu 5 bis 30 % in Kugelgestalt vorliegt.
3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Gusseisenschmelze mit folgender Zusammensetzung vergossen wird (in Gew.-%):

C: 3,50 - 3,90 %
 Si: 1,10 - 2,20 %
 Mn: 0,30 - 0,50 %
 Cr: 0,05 - 0,07 %
 S: 0,005 - 0,025 %
 Cu: 0,40 - 0,90 %
 Sn: 0,09 - 0,10 %
 Ti: $\leq 0,01$ %

Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der C-Gehalt der Eisenschmelze 3,65 - 3,80 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Si-Gehalt der Eisenschmelze 1,10 bis 2,00 Gew.-% beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der S-Gehalt der Eisenschmelze 0,005 bis 0,020 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der S-Gehalt der Eisenschmelze 0,007 bis 0,020 Gew.-% beträgt.

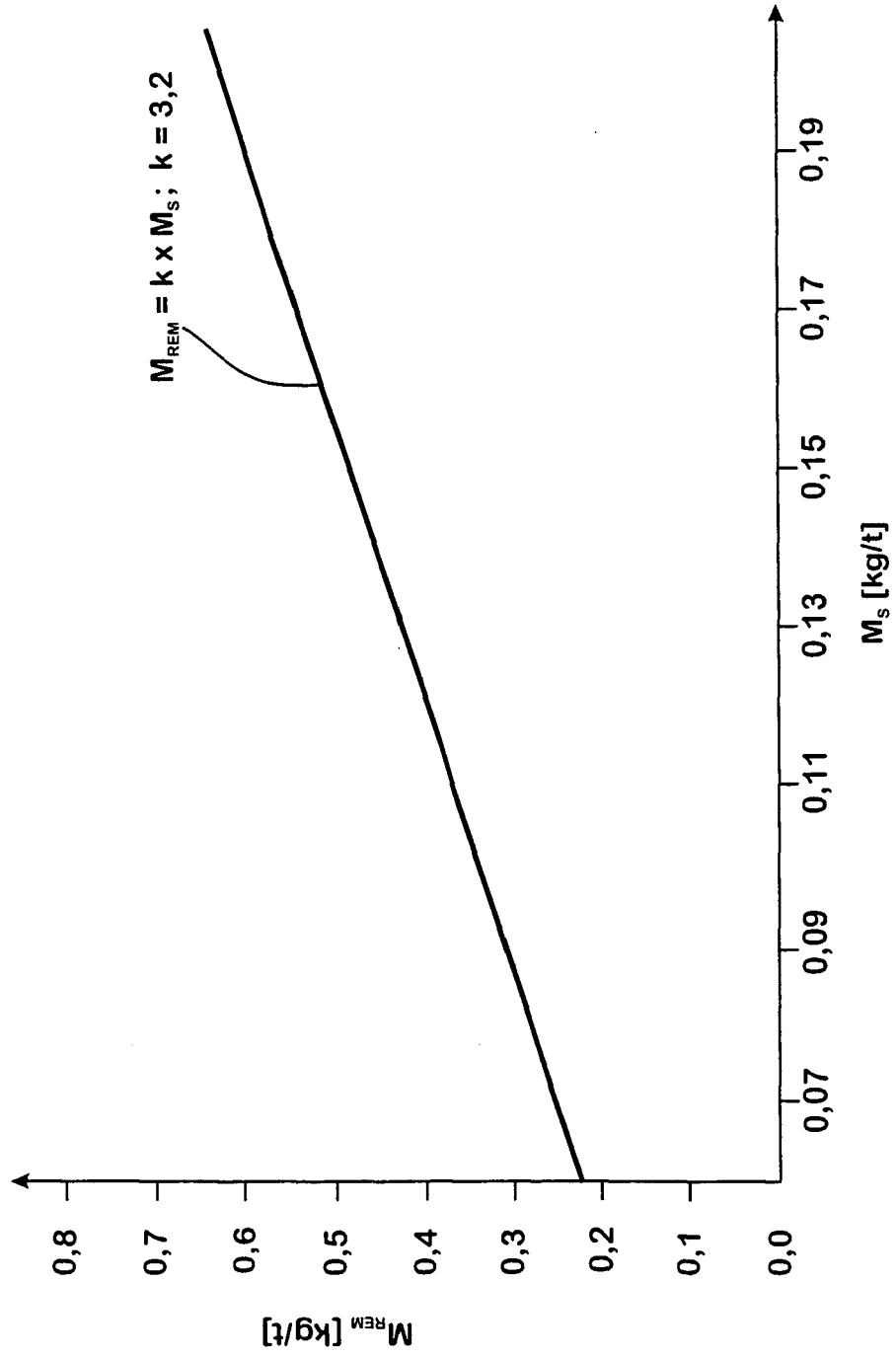
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zur Bestimmung der zugegebenen Menge M_{REM} angewendete Faktor k zwischen 3,0 und 3,3 liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zur Bestimmung der zugegebenen Menge M_{REM} angewendete Faktor k gleich 3,2 ist.

10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Eisengusschmelze nach der Vorkonditionierung ein Mg-haltiges Impfmittel zugegeben wird, um im erhaltenen Gussstück einen Mg-Gehalt einzustellen, der 0,008 bis 0,014 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Seltenerdmetall Cer ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erhaltene Gusseisen 10^{-2} bis 10^{-3} Atom-% Cerdisulfide enthält.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 7261

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	KNOTHE, W. ET AL: "Vermicular Graphite Cast Iron Piston Rings." GIESSEREITECHNIK, Bd. 26, Nr. 10, 1980, XP009066949 Deutschland * Seite 297; Abbildung 4 *	1-12	INV. C21C1/10
A	DAVIS J R: "ASM Speciality Handbook - Cast Irons" AKADEMIA GORNICZO-HUTNICZA IM. STANISLAWA STASZICA. METALLURGY AND FOUNDRY ENGINEERING, WYDAWNICTWO, KRAKOW, PL, Bd. 19, Nr. 1, 1993, Seiten 71-79, XP009041802 ISSN: 1230-2325 * Seite 73 - Seite 74; Abbildungen 2,3 *	1-12	
A	US 4 806 157 A (SUBRAMANIAN ET AL) 21. Februar 1989 (1989-02-21) *Spalte 5, Zeile 25-35 und Spalte 11, Zeile 16-21*	1-12	
A	US 4 227 924 A (SUBRAMANIAN ET AL) 14. Oktober 1980 (1980-10-14) * Spalte 5, Zeilen 40-50; Beispiele 1-4 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C21C
A	DAVIS J R: "Foundry practice for cast irons" ASM SPECIALTY HANDBOOK. CAST IRONS, 1996, Seiten 137-138,146, XP002311227 * Abbildung 21 *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. Mai 2006	Prüfer Badcock, G
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 & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 01 7261

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-05-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4806157 A	21-02-1989	KEINE	
US 4227924 A	14-10-1980	AU 519548 B2	10-12-1981
		AU 3840278 A	31-01-1980
		BR 7903064 A	04-12-1979
		CA 1087366 A1	14-10-1980
		DE 2842524 A1	29-11-1979
		FR 2426090 A1	14-12-1979
		GB 2021151 A	28-11-1979
		IT 1193472 B	08-07-1988
		JP 54150314 A	26-11-1979

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82