



(11) **EP 1 811 051 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Veröffentlichungstag:
25.07.2007 Patentblatt 2007/30

(51) Int Cl.:
C22C 35/00 (2006.01) **C21C 1/10** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04808959.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/RU2004/000435

(22) Anmeldetag: **04.11.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/049525 (11.05.2006 Gazette 2006/19)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(71) Anmelder: **Dynin, Anton Yakovlevich**
Chelyabinsk, 454080 (RU)

(72) Erfinder:
• **RYABCHIKOV, Ivan Vasilievich**
Chelyabinsk, 454048 (RU)

• **PANOV, Alexey Gennadyevich**
Naberezhnye Chelny, 423830 (RU)

(74) Vertreter: **Fleck, Hermann-Joseph**
Jeck Fleck Herrmann
Patentanwälte
Postfach 14 69
71657 Vaihingen/Enz (DE)

(54) **LEGIERUNG FÜR GUSSEISENSTÜCKE**

(57) Die Erfindung betrifft eine Legierung zur Gusseisenmodifikation, die Silizium enthält und zusätzliche Einschlüsse von Magnesium und Seltenerdmetalle mit dem folgenden Verhältnis der Komponenten (%) aufweist: Silizium 45-78, Strontium 0,1-2, Kalzium 0,1-1,5, Aluminium 0,3-2, Zirkonium 0,1-2, Magnesium 0,1-7, Seltenerdmetalle 0,1-2,2 und der Rest Eisen. Für die graphitisierende Bearbeitung des Gusseisens enthält die Legierung 0,1-1 % Magnesium, 0,1-0,2 % Kalzium, 0,3-0,5 % Aluminium und 0,1-0,3 % Seltenerdmetalle. Für die graphitisierende und sphäroidisierende Bearbei-

tung des Gusseisens enthält die Legierung 4-7 % Magnesium, 0,2-1 % Kalzium, 0,5-1,5 % Aluminium, 0,1-0,3 % Zirkonium, und die Seltenerdmetalle sind von individuellen Elementen, wie Lantan und/oder Neodym, in einer Menge von 0,2 - 0,5 % der Gesamtmenge vertreten. Die Legierung des Gehalts gemäß der Erfindung löst das Aufhellen in einem dünnwandigen Guss auf; die Härte und die Formbarkeit des Gusseisens werden erhöht, und die Reproduktion der modifizierenden Wirkung wird garantiert.

EP 1 811 051 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung gehört zum Bereich "Metallurgie" beziehungsweise zur Gewinnung einer raffinierten und modifizierten Legierung für Gusseisenstücke und deren Qualitätsverbesserung. Die Legierung gemäß der Erfindung kann sowohl in Eisenhütten- und Maschinenbauwerken als auch in Gießereien verwendet werden.

[0002] Bekannt ist schon eine Legierung zur Desoxidation und Modifikation von Gusseisen (Erfinderzeugnis der UdSSR Nr. 449979, "Die Legierung zur Desoxidation und Modifikation von Gusseisen", 1974), die Silizium, Seltenerdmetalle, Strontium, Kalzium, Aluminium und Eisen mit dem folgenden Verhältnis der Komponenten enthält (die Menge ist in % gegeben):

Silizium	55-80
Seltenerdmetalle	0,1-1,5
Strontium	0,1-5
Kalzium	0,1-5
Aluminium	0,1-3
Eisen	Rest

[0003] Der Nachteil der Legierung ist eine niedrige, sphäroidisierende und nicht stabile graphitisierende Fähigkeit bei der Verarbeitung von Konstruktionsguss bei dessen Herstellung mit einer Wanddicke von mindestens 3 mm, wodurch die mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden und eine Aufhellung des Gusses entsteht. Die fehlende Stabilität der graphitisierenden Fähigkeit ist durch eine starke Abhängigkeit der graphitisierenden Wirkung des aktiven Elements Strontium bedingt, sogar bei geringen Schwankungen des Gehalts dieses Elements in der Legierung an Aluminium und Kalzium. Nur Seltenerdmetalle in der genannten Menge ohne das sphäroidisierende Hauptelement Magnesium ermöglichen nicht die Gewinnung von Graphit in globularer Form.

[0004] Aus dem Patent der UdSSR Nr. 1813113 ("Gusseisenmodifikator"; 1993) ist ein Modifikator für Gusseisen bekannt, der dem Anmeldungsgegenstand hinsichtlich der technischen Eigenschaften und des zu erreichenden Effekts besonders nahe kommt. Dieser Modifikator weist folgende Komponenten auf (die Menge ist in % gegeben):

Silizium	15-90
Strontium	0,1-10
Kalzium	weniger als 0,1
Zirkonium und/oder Titan	0,3-10
Eisen	Rest

[0005] Der Nachteil des Modifikators besteht darin, dass keine modifizierende Wirkung bei der Gusseisenverarbeitung entsteht. Bei einem Gehalt an Kalzium im Modifikator von weniger als 0,1 %, bei der Untergrenze des Siliziumgehalts (15 %) und bei einer beliebigen Kombination von Zirkonium und/oder Titan in den angegebenen Mengen beträgt die Lösbarkeitsgrenze von Strontium weniger als 0,1 % (J. A. Ageew, S. A. Artschugow, "Untersuchung der Lösbarkeit von Erdalkalimetallen im Flüssigseisen und in Legierungen, die im Flüssigseisen enthalten sind", Zeitschrift für physikalische Chemie, T. LIX 4, 1985, S. 838-841). Dieser Modifikator kann nicht einen Guss mit einer Wanddicke von weniger als 3 mm aus dem Konstruktionsguss ohne Aufhellen garantieren. Außerdem ermöglicht das Fehlen der sphäroidisierenden Komponente im Modifikator auch das Entstehen von Plattengraphit.

[0006] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Legierung zu schaffen, deren Bestandteile eine Erzeugung von Gusseisen mit hohen Härte- und Plastizitätseigenschaften ohne Aufhellung im Schnitt von Eisenstücken von weniger als 3 mm garantiert und die auch die notwendige Reproduktion der modifizierten Wirkung gewährleistet.

[0007] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Legierung zusätzlich Magnesium und Seltenerdmetalle mit dem folgenden Verhältnis der Komponenten aufweist (die Menge ist in % gegeben):

Silizium	45-78
Magnesium	0,1-7,0
Seltenerdmetalle	0,1-2,2
Strontium	0,1-2,0
Kalzium	0,1-1,5
Aluminium	0,3-2,0
Zirkonium	0,1-2,0

(fortgesetzt)

Eisen

Rest

- 5 **[0008]** Die zusätzliche Einführung von Magnesium und Seltenerdmetallen ermöglicht den Einschluss von Graphit in sphärischer Form, wodurch die Härte und die Plastizität des Gusseisens erhöht werden. Wenn außerdem die Legierung gleichzeitig Magnesium und Zirkonium enthält, stärkt deren gemeinsame Wirkung die graphitisierende Wirkung und mindert die Aufhellung im Guss.
- 10 **[0009]** Das Verhältnis der Bestandteile in der Legierung gemäß der Erfindung ist so ausgewählt, dass die gemeinsame Wirkung der genannten Elemente eine zuverlässige Reproduktion der Modifikationsergebnisse garantiert. Diese Wirkung wird sogar bei einem Eindringen von Produktionsschlacken in die Legierung bis zu einem Anteil von 1,0 %, wobei diese Schlacken aus Oxiden und Sulfiden von Metallen entstehen, und bis zu einem Anteil von 1,0 % der inaktiven Metalle erreicht, die als Begleitstoffe in der Schicht auftreten.
- 15 **[0010]** Die obere und die untere Grenze des Gehalts an Legierungskomponenten sind entsprechend der gestellten Aufgabe und den wirtschaftlichen Gründen gewählt. Die untere Grenze des Siliziumgehalts in der Legierung ist dadurch bedingt, dass bei einem Gehalt von weniger als 45 % die modifizierenden Eigenschaften dieses Elements kaum erkennbar sind. Außerdem ist Silizium ein Lösungsmittel für die andere Legierungskomponente. Eine Erhöhung des Siliziumanteils bis mehr als 78 % ist nicht zweckmäßig, denn das führt nicht zu einer weiteren Erhöhung der modifizierenden Fähigkeit dieses Elements, sondern zum Wertanstieg der Legierung.
- 20 **[0011]** Die Seltenerdmetalle werden in die Legierung für die Stabilisierung der Ergebnisse der sphäroidisierenden Modifikation wegen der Neutralisation der Beimischung der Buntmetall-Deglobulasatoren (Pb, Sn, Sb und andere) durch deren Kopplung mit der feindispersen Verbindung eingeführt, die auch zusätzliche Graphitisierungszentren sind. Sulfide und Oxy sulfide der Seltenerdmetalle mit hoher Dichte, die mit der Dichte des Flüssig eisens zu vergleichen ist, dienen auch als Kristallisationszentren von Graphit und stärken dabei die graphitisierenden Wirkung. Bei einem Gehalt von
- 25 weniger als 0,1 % in der Legierung ist ihre Wirkung auf die Gusseiseneigenschaften wenig bemerkbar. Ein Gehalt an Seltenerdmetallen von höher als 2,2 % ist wegen der Abschwächung der Steigerung der graphitisierenden Fähigkeit dieser Metalle und der Verteuerung der Legierung unzweckmäßig. Unter den individuellen Seltenerdmetallen sind Lantan und Neodym zu nennen.
- 30 **[0012]** Die Einführung von Strontium in die Legierung führt zu einer Verbesserung der Graphitform und zu einer plötzlichen Steigerung der graphitisierenden Fähigkeit des Strontiums. Aber das graphitisierende Potential des Strontiums nimmt beim Vorhandensein von Kalzium und Aluminium bedeutend ab. Die untere Grenze des Strontiumgehalts in der Legierung ist dadurch bedingt, dass bei einem Anteil von mindestens 0,1 % Sr in dieser Legierung der Zusatz dieser Legierung im Gusseisen wenig wirksam ist. Die obere Grenze des Strontiumgehalts in der Legierung ist durch die Möglichkeiten des Arbeitsvorgangs zur Gewinnung der Legierung begrenzt.
- 35 **[0013]** Das Vorhandensein von Kalzium und Magnesium in der Legierung fördert die Verbesserung der Entstehungsbedingungen für die Graphitkeime bei der Kristallisierung des Gusseisens, und je größer der Kalziumanteil ist, desto mehr Magnesium soll die Legierung enthalten. Bei einem Anteil an Kalzium von 0,1 % soll die Legierung höchstens 0,15 % Magnesium enthalten. Die Obergrenze des Gehalts an Kalzium (1,5 %) entspricht auch der Obergrenze des Magnesiumsgehalts (7,0 %) in der Legierung. Ein Kalziumgehalt von mehr als 1,5 % in der Legierung fördert eine Senkung der Auflösungsgeschwindigkeit im Flüssiggusseisen infolge der Sperre der Angriffsfläche mit den entstehenden Silikaten.
- 40 **[0014]** Der Aluminiumanteil soll höchstens 2,0 % sein, denn Aluminium senkt die graphitisierende Fähigkeit von Strontium. Die Untergrenze von Aluminium in der Legierung erklärt sich durch einen großen Verbrauch, der mit dem Raffinieren des Ferrosiliziums aus Aluminium verbunden ist, weil die Industriesorten von Ferrosilizium 2,5 % Aluminium enthalten.
- 45 **[0015]** Das Vorhandensein von Magnesium in der Legierung in einer Menge von weniger als 0,1 % stört die Stabilisierung der Bestandteile der Legierung und garantiert nicht den notwendigen Gehalt an Strontium, Kalzium und Aluminium in engen Grenzen. Das Magnesium erhöht die Strontiumlöslichkeit in der eisenkieselartigen Schmelze und ermöglicht, den Gehalt an diesem Element an der Obergrenze (2,0 %) stabil zu halten, sogar bei einem minimalen Gehalt an Silizium. Außerdem ist Magnesium ein wichtiges, sphäroidisierendes Element. Ein Anteil an Magnesium von mehr als 7 % in der Legierung führt zu einem erhöhten Abbrand der Legierung und zu einem Pyroeffekt bei der Einführung des Modifikators in das Flüssiggusseisen. Darum ist dieser Gehalt an Magnesium in der Legierung wirtschaftlich und ökologisch nicht zweckmäßig.
- 50 **[0016]** Das Zirkonium ist in die Legierung für die Nivellierung der schädlichen Wirkung des Aluminiums auf den graphitisierenden Einfluss des Strontiums eingeführt. Dabei entspricht die Untergrenze des Zirkoniumgehalts der unteren Grenze des Gehalts an Aluminium in der Legierung, und die Obergrenze des Zirkoniumgehalts entspricht der größten Menge des Aluminiums in der Legierung. Es ist bekannt, dass Strontium beim Vorhandensein von Aluminium in den eisenkieselartigen Modifikatoren seine graphitisierenden Eigenschaften nicht stabil zeigt und die Verwendung von solchen Modifikatoren nicht immer zur absoluten Beseitigung des Aufhellens in den Eisenstücken führt. Das in die Legierung in der angegebenen Menge eingeführte Zirkonium stabilisiert die leistungsstarke, graphitisierende Fähigkeit von Strontium
- 55

EP 1 811 051 A1

infolge der Entstehung der festen Verbindungen $ZrAl_2$, $ZrAl_3$ und anderen und gibt die Möglichkeit, das Aufhellen in dünnwandigem Guss zu beseitigen. Ein Zirkoniumgehalt von weniger als 0,1 % in der Legierung garantiert nicht eine stabile Wirkung des Strontiums, wenn die Legierung 0,3 % Aluminium enthält. Wenn es in der Legierung 2,0 % Zirkonium gibt, kann die schädliche Wirkung des Aluminiums, sogar wenn dessen Anteil 2,0 % beträgt, vermieden werden.

Beispiel 1

Gewinnung der Legierung für die Gusseisenmodifikation.

[0017] Die Legierung (Tabelle 1) wird in einem Induktionsofen IST 1,0) bei der Legierung von Silizium, Stahlschrott, Mischmetall oder Lautanoxid, Magnesium, Silicozirkonium und Strontiumkarbonat hergestellt. Die Schmelze wird in Blockform gegossen. Nach der Abkühlung wird die Legierung von der Schlacke getrennt und mit einem Backenquetscher (DLSC 80) aufgebrochen, wobei die Bruchteile einen Durchmesser von 1-5 mm aufweisen.

Beispiel 2

Vergleich der Wirkung der Legierung für die Modifizierung.

[0018] Für den Vergleich der Wirkung der Legierung wird Gusseisen verwendet, der in einem Induktionsofen (IST 0,1) geschmolzen wird. Die Gusseisenmodifikation mittels der Legierung wird in einer Gießpfanne durchgeführt. Es wurden Legierungen von bekanntem Gehalt und von dem Gehalt gemäß der Erfindung miteinander verglichen. In der Tabelle 1 sind die ersten drei bekannte Legierungsgehalte und die letzten vier Legierungsgehalte gemäß der Erfindung.

[0019] In der Tabelle 2 sind Ergebnisse der Gusseisenmodifizierung mittels der Legierungen der Gehalte 1-7 dargestellt. Mechanische Tests wurden mit Mustern von 10 mm nach dem GOST 1497-84 und die Größe des Aufhellens im Guss wurde mit einer Wandstärke von 3 mm gemessen.

Tabelle 1

Elemente	Massenanteil der Elemente						
	Bekannter Gehalt			Gehalt gemäß der Erfindung			
	1	2	3	4	5	6	7*
Silizium	15	50	90	78	45	77	50
Seltenerdmetalle	-	-	-	0,1	0,3(La)	2,2	1,5
Strontium	0,1	5	0,1	0,8	0,1	0,8	2,0
Kalzium	0,05	0,05	0,1	0,15	0,4	0,15	1,5
Aluminium	0,5	0,5	0,5	0,3	0,8	0,5	2,0
Zirkonium	10	5	0,3	1,2	0,1	0,1	2,0
Magnesium	-	-	-	0,1	5,5	0,3	7,0
Eisen	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
* Die Legierung enthält Produktionsschlacke und Fremdstoffe, 1% von jedem Element.							

Tabelle 2

Legierung	σ_B , MPa	δ , %	Tiefe des Aufhellens, mm
1	150	$\leq 0,2$	1,4
2	190	$\leq 0,2$	fehlt
3	210	$\leq 0,2$	fehlt
4	250	0,5	fehlt
5	620	2,2	fehlt

(fortgesetzt)

Legierung	σ_B , MPa	δ , %	Tiefe des Aufhellens, mm
6	330	1,2	fehlt
7	530	3,5	fehlt

[0020] Aus der Tabelle 2 folgt, dass die Legierung eine stabile Liquidierung von Bleiche in dünnwandigem Gussstück bei erhöhter Haltbarkeit und Plastizität des Gusseisens ermöglicht.

Patentansprüche

1. Legierung zur Gusseisenmodifikation, die Silizium, Kalzium, Aluminium, Zirkonium und Eisen enthält, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** sie zusätzlich Magnesium und Seltenerdmetalle mit folgendem Verhältnis der Komponenten enthält (die Masse ist in % gegeben):

Silizium	45 - 78
Seltenerdmetalle	0,1-2,2
Strontium	0,1 -2,0
Kalzium	0,1 - 1,5
Aluminium	0,3 - 2,0
Magnesium	0,1 - 7,0
Zirkonium	0,1-2,0
Eisen	Rest

2. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** sie 0,1-1,0 % Magnesium, 0,1-0,2 % Kalzium, 0,3-0,5 % Aluminium und 0,1- 0,3 % Seltenerdmetalle enthält.

3. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** sie 4,0-7,0 % Magnesium, 0,2-1,0 % Kalzium, 0,5-1,5 % Aluminium, 0,1-0,3 % Zirkonium enthält und dass als Seltenerdmetalle individuelle Elemente verwendet werden.

4. Legierung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** als individuelle Seltenerdmetalle Lantan und/oder Neodym in einem Anteil von 0,2 - 0,5 % an der Gesamtmenge verwendet werden.

5. Legierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** sie Schlacke und Fremdstoffe bis 1 % von jedem Stoff enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2004/000435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C22C 35/00, C21C 1/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC ⁷		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C22C 35/00, 37/00, 37/04, C21C 1/00, 1/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	(LIPETSKY FILIAL VSESOJUZNOGO PROEKTNO-TEKHNOLIGICHESKOGO INSTITUTA LITEINOGO PROIZVODSTVA), 30.03.92, the claims, the abstract	1-5
A	(INSTITUT PROBLEM LITIYA AN UKRAINSKOI SSR), 05.06.80, the claims	1-5
A	(ELKEM ASA), 27.08.2001, the abstract	1-5
A	(ELKEM ASA), 10.09.2000, the claims, the abstract	1-5
A	WO 1997/026376 A1 (FOSECO INTERNATIONAL LIMITED et al.) 24. 07. 1997	1-5
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
02 April 2005 (02.04.2005)		14 April 2005 (14.04.2005)
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- SU 449979 [0002]
- SU 1813113 [0004]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **J. A. AGEEW ; S. A. ARTSCHUGOW.** Untersuchung der Lösbarkeit von Erdalkalimetallen im Flüssigeisen und in Legierungen, die im Flüssigeisen enthalten sind. *Zeitschrift für physische Chemie*, 1985, vol. 4, 838-841 [0005]