

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegnings-skrift nr. 117769

Int. Cl. C 22 c 35/00 Kl. 40b-35/00
C 21 c 1/08 18b-1/08

Patentsøknad nr. 167.462 Inngitt 28.III 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 22.IX 1969

Prioritet begjært fra: 29.III-66 USA,
nr. 538.197

International Nickel Limited,
Thames House, Millbank, London S.W.1, England.

Oppfinnere: C.B. Goodrich, 172 Woodland Drive, Huntington,
C.L. Ramsey, 30 Oakwood Road, Huntington,
C.E. Manilla, 111 Forest Park Lane, Huntington og
R.H. Hanewald, 1675 5th Avenue, Huntington,
alle County of Cabell, W.Va., USA.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Sintret brikett for innføring av magnesium i smeltet jern.

Foreliggende oppfinnelse angår sintrete nikkel-magnesium-inneholdende briketter egnet for innføring av magnesium i smeltet jern.

I senere tid er det vanlig praksis å innføre magnesium i smeltet jern, både for å fremstille støpejern med kulegrafitt hvor grafitten har fått kuleform ved hjelp av magnesium, og for andre formål. Det er nå velkjent at for å gi en sfæroidal form av grafitten, som er dannet i støpejern enten under størkningen eller under en grafitiserende varmebehandling, er det nødvendig at magnesiuminnholdet i jernet er opptil 0,1 %, f.eks. 0,04 til 0,08 %.

Virkningen av et tilsetningsmateriale som brukes for å innføre magnesium i smeltet jern kan måles som dets effektivitet, definert på følgende måte:

117769

$$\text{Effektivitet (\%)} = \frac{\text{Mg-gjenvinning (\%)} \times \text{legeringens Mg-innhold (\%)}}{100}$$

hvor:

$$\text{Mg-gjenvinning (\%)} = \frac{\text{Resterende Mg (\%)} + \frac{3}{4} (\text{opprinnelig) svovel (\%)} \times 100}{\text{Tilsatt Mg (\%)}}$$

Magnesium kan ikke innføres i smeltet jern som metall på grunn av at reaksjonen er voldsom og magnesium innføres derfor vanligvis som en legering med et annet metall. De legeringer som vanligvis brukes for dette formål, fremstilles ved smelting, og fremstillingen av legeringer på denne måte er vanskelig. En del av magnesium og av andre metaller går alltid tapt under prosessen; det er umulig å utelukke dross og inneslutninger fra legeringene; magnesium i legeringer seigrer ut så at sammensetningen av legeringen ikke er konstant, og legeringene må etter dannelsen brytes i små stykker før de kan innføres i smeltet jern. Under brytingen går betydelige mengder av legeringene tapt på grunn av dannelsen av ubrukelige fine partikler. Til tross for alle disse ulemper brukes vanligvis for dette formål ved smelting fremstilte legeringer.

Blant de ved smelting fremstilte legeringer gir legeringer av nikkel og magnesium visse fordeler, og nikkel er ytterst effektivt for å nedsette voldsomheten av reaksjonen mellom magnesium og smeltet jern. Ennvidere er nikkel ofte en meget fordelaktig komponent i det dannede støpejern. En standard nikkelholdig legering inneholder ca. 15 % magnesium. Legeringen har mange fordeler.

Nikkel-magnesiumlegeringer inneholdende en større mengde magnesium har lavere spesifikk vekt enn 15 %-magnesiumlegeringen, og for å unngå overdrevne magnesiumtap må de holdes under overflaten av smelten ved hjelp av en stang, mens de reagerer med smeltet jern. Når de innføres ved neddypning er effektiviteten av disse nikkel-magnesiumlegeringer høy, og vanligvis høyere enn den som oppnås ved direkte tilsetning av standard 15 prosents-magnesiumlegeringen. Allikevel brukes disse legeringer med høyt magnesiuminnhold bare i liten utstrekning, fordi de lar seg vanskelig fremstille kommersielt ved hjelp av smelteprosessen. Tap under smeltingen er høye, og magnesium seigrer lett ut fra de støpte nikkel-magnesium-ingots.

Det er blitt utført mange forsøk for å fremstille magne-

siumholdige tilsetningsmidler ved å sammenpresse magnesiumpulver med andre pulvere, med eller uten etterfølgende sintring av de komprimerte pulvere. Når brikettene innføres som sådanne i smeltet jern er gjenvinningen av magnesium og effektiviteten lav. Et forslag av denne art er beskrevet i norsk patent nr. 111 656.

Oppfinnelsen har som formål å tilveiebringe en nikkel-magnesiumtilsetning som kan fremstilles ved hjelp av pulvermetallurgiske metoder i former og størrelser egnet for direkte innføring i smeltet jern, og derfor uten de tap som forekommer enten under smeltningen eller under brytingen av stykker, og å oppnå en utmerket gjenvinning av magnesium.

De sintrete briketter ifølge oppfinnelsen inneholder fra 4 til 20 % magnesium, fra 0 til 25 % jern, fra 0 til 2 % karbon og fra 0 til 20 % kobber, idet resten i det vesentlige er nikkel og det karakteristiske ved disse briketter er at de har en porøsitet mellom 20 og 50 % og en gjennomsnittlig porestørrelse mellom 50 og 500 mikron. Det er funnet at når porøsiteten og porestørrelsen ligger innenfor disse grenser er gjenvinningen av magnesium god. Ennvidere er det overraskende mulig å fremstille slike briketter uten større tap av magnesium under sintringen.

Det er meget viktig at tilsetningsmidlet for smeltet jern ikke flyter på jernet, fordi når det innføres i øsen før jernet helles i øsen, behøver man ikke å holde tilsetningsmidlet neddyppet ved hjelp av en stang. Det er overraskende funnet at tilbøyeligheten av briketter til å flyte, er avhengig av deres geometriske form, og at for å bringe denne tilbøyelighet til et minimum bør brikettene, ifølge et annet trekk ved oppfinnelsen, ha en slik form at forholdet mellom overflatearealet og volumet er minst 8:1. Dessuten bør jerninnholdet ikke overskride 15 %.

En brikett som har en tendens til å flyte kan imidlertid innføres i en smelte ved innføring i en perforert beholder eller inne i en klokke, men fortrinnsvis anvendes den foran anførte geometriske form, og den nevnte maksimumsmengde for jerninnholdet.

Reguleringen av porøsiteten og porestørrelsen kan oppnås ved riktig valg av fremstillingsbetingelser som omfatter dannelsen av en pulverblanding, sammenpresning av pulveret til briketter med ønsket form og størrelse og sintring av brikettene. Nikkelen bør være karbonylnikkel-pulver med en partikkelstørrelse som ikke overskrider 10 mikron, og fortrinnsvis ikke overskride 7 mikron, da sammenpresningsprosessen da er lettere og det dannes briketter med stor fasthet. Særlig egnet er fint karbonylnikkel-pulver

med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 5 mikron. Karbonylnikkelpulver er nesten helt fritt for svovel og oksygen. Dette er fordelaktig da det er funnet at oksygenmengder i nikkelpulveret som er større enn 0,75 %, forstyrrer sintringsprosessen og magnesiumgjenvinningen når sintret materiale innføres i smeltet jern.

Magnesium bør være et pulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på minst 40 mikron, men ikke større enn 1000 mikron. Det har fortrinnsvis en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på minst 200 mikron, da det er funnet at bruken av finere magnesiumpulvere bevirker dannelsen av sintrede tilsetningsmidler som har en finere gjennomsnittlig porestørrelse og mindre fordelaktige egenskaper.

Jernet, dersom det er tilstede, bør ha en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på ikke mere enn 150 mikron, og kan bestå av karbonyljernpulver eller redusert jernoksyd.

Under fremstillingen av brikettene er det fordelaktig å sammenpresse dem isostatisk, dvs. å utsette dem for samme trykk på alle sider. Dette kan fordelaktig gjøres i gummiformer bestående av kopplignende hulrom i en gummiplate. Et antall av slike gummiplater, hver med sine hulrom fylt med pulverblandingen, kan stables i en gummikledning og kledningen kan deretter utsettes for sammenpressingstrykket.

Brikettene bør sintres i en nitrogenfri beskyttelsesatmosfære, f.eks. hydrogen eller argon, som vil hindre at de oksyderes. Det er funnet at magnesium vil danne nitrider når det opphetes i en nitrogenholdig atmosfære, og disse nitrider vil reagere med vanddamp og danne magnesiumoksyd og ammoniakk.

Sintringstemperaturen er meget viktig når det gjelder en tilfredsstillende fremstilling av de nye briketter. Sintringen må være av flytende-fasetypen, og derfor må sintringstemperaturen overstige 510°C , da dette er smeltetemperaturen av det lavest smeltende eutektikum dannet i det binære nikkel-magnesiumsystem. En temperatur på ca. 545°C er meget fordelaktig og temperaturen må være lavere enn 650°C . Varigheten av sintringen bør være tilstrekkelig til å forårsake en nesten fullstendig flytende-fase-sintring av hele tverrsnittet av briketten. Sintringstider på ca. 1 time pr. 2,5 cm av tverrsnittet er tilfredsstillende.

Det er funnet at hvis de sintrede briketter avkjøler seg for langsomt, sprekker de, og avkjølingshastigheten fra sintringstemperaturen bør være minst 1°C pr. minutt.

117769

Eksempel I

Ca. 13,6 kg av sylindriske nikkell-magnesiumbriketter inneholdende 15 % magnesium ble fremstilt fra fint karbonylnikkelpulver med gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 5 mikron og magnesiumpulver med en partikkelstørrelse mellom 200 og 830 mikron ved å sammenpresse pulveret til briketter under et trykk på 2110 kg/cm² i gummiformer og ved å sintre brikettene ved 540°C i hydrogen. Etter sintringen hadde brikettene en gjennomsnittlig porestørrelse mellom 300 og 400 mikron og en porøsitet på ca. 30 %. Brikettene som hadde en diameter på 1,65 cm og en høyde på 2,54 cm og således hadde et overflate/volum-forhold på 8,14:1, ble brukt for fremstilling av støpejern med kulegrafitt. Det smeltede jern inneholdt 3,58 % karbon, 2,36 % silisium, 0,1 % mangan, 0,011 % svovel og 0,005 % fosfor, idet resten var jern. Ca. 136 kg av smeltet jern ble tappet ved temperaturer mellom 1538 og 1566°C i en øse i hvilken ble innført ca. 1,6 kg briketter. Brikettene fløt ikke og det ble oppnådd gode støpninger med grafitt i kuleform etter podning av det behandlede jern med 0,15 % silisium før støpningen.

Eksempel II

Nikkel-magnesium- og nikkel-jern-magnesium-briketter med forskjellige sammensetninger ble fremstilt som i eksempel I fra blandinger av fint karbonylnikkelpulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 5 mikron, magnesiumpulver med en partikkelstørrelse mellom 200 og 850 mikron og hydrogenredusert jernpulver med en partikkelstørrelse under 50 mikron. Sammensetningen av de resulterende briketter er angitt i tabell I. De hadde porositeter og porestørrelser i samsvar med oppfinnelsen og en god fasthet.

Tabell I

Legering nr.	% Mg	% Fe	% Ni	Overflate/volum- forhold
1	4	-	rest	6,3:1
2	7,4	-	"	"
3	10,7	-	"	"
4	16	-	"	"
5	15	10	"	8,14:1
6	15	15	"	"
7	15	20	"	"
8	15	25	"	"
9	17	-	"	"

117769

Briketter fremstilt fra legeringene 1 - 4 var sylindre med en diameter på 2,5 cm og en tykkelse på 2,1 cm, og briketter fra legeringene 5 - 9 hadde en diameter på 1,6 cm og en tykkelse på 2,5 cm.

Brikettene ble brukt for behandling av smeltet jern inneholdende 3,5 % karbon, 2,3 % silisium, 0,25 % mangan, 0,012 % svovel og 0,005 % fosfor, idet resten var jern, ved å anbringe brikettene i en øse og å helle smeltet jern på dem. Metallet fra hver behandlet smelte ble støpt. De resulterende magnesiumholdige jernstøpninger ble analysert på magnesium, og analyseresultater og den beregnede magnesiumgjenvinning er angitt i tabell II, som også viser tappetemperaturer for det smeltede jern.

Tabell II

Legering nr.	Tappetemperatur °C	% tilsatt magnesium	% magnesium gjenvunnet i jern	% magnesiumgjenvinning	Bemerkninger
1	1532	0,076	0,067	77	flyter lett
2	1524	0,077	0,060	77	oppløst
3	1510	0,095	0,075	79	flyter lett
4	1510	0,135	0,076	56	flyter
5	1483	0,139	0,096	69	oppløst
6	1510	0,127	0,072	57,6	oppløst
7	1510	0,130	0,071	54,6	flyter
8	1483	0,138	0,051	37	flyter
9	1483	0,142	0,099	69,7	oppløst

Det kan sees at briketter fremstilt fra legeringene 7 og 8 som inneholdt 20 % henholdsvis 25 % jern, fløt og gav betydelig lavere magnesiumgjenvinning enn briketter fra legeringer nr. 5 og 9 som inneholdt 10 % henholdsvis 0 % jern.

En usintret brikett av legeringen nr. 4 ble brukt på lignende måte for å innføre 0,126 % magnesium i jernet tappet ved 1515°C. Magnesiuminnholdet i jernet var 0,059 %, og gjenvinningen var således bare 47 %.

Eksempel III

Fordelaktigheten av overflate/volum-forholdet på minst 8:1 er videre vist ved hjelp av resultater oppnådd med briketter med 85 % nikkel og 15 % magnesium fremstilt som i eksempel I og II og med forskjellige former og størrelser. Disse briketter ble brukt for behandling av 68 kg-charger av smeltet jern ved å helle det smeltede jern ved en temperatur på ca. 1510°C på ca. 0,55 kg av de sintrede briketter i en øse. Formen og dimensjoner, og for-

holdet mellom overflaten og volumet som resulterer av disse dimensjoner er angitt i den følgende tabell, som også viser om brikkene fløt eller ikke.

Tabell III

Form og dimensjoner av brikketter	Overflate/volumforhold	Bemerkninger
Firespisset stjerne, tykkelse 2,2 cm	9,5:1	flyter ikke
Hul brikkett, diameter 2,5 cm, tykkelse 2,2 cm sentralt lengdehull 1,1 cm	9,4:1	flyter ikke
Diameter 2,5 cm, tykkelse 1,1 cm	8,43:1	flyter ikke
Diameter 1,6 cm, tykkelse 2,5 cm	8,14:1	flyter ikke
Diameter 2,5 cm, tykkelse 2,2 cm	6,3:1	flyter
Diameter 3,8 cm, tykkelse 3 cm	4,26:1	flyter

117769

P a t e n t k r a v

1. Sintret brikett for innføring av magnesium i smeltet jern, inneholdende fra 4 til 20% magnesium, fra 0 til 25% jern, fra 0 til 2% karbon og fra 0 til 20% kobber og resten i det vesentlige nikkel, k a r a k t e r i s e r t ved at briketten har en porøsitet mellom 20 og 50% og en gjennomsnittlig porestørrelse mellom 50 og 500 mikron.
2. Brikett som angitt i krav 1 inneholdende 4 til 20% magnesium og 0 til 15% jern, og resten i det vesentlige nikkel, k a r a k t e r i s e r t ved at briketten har et overflate/volumforhold på minst 8:1.
3. Fremgangsmåte for fremstilling av briketter som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved å danne en pulverblanding med 4 til 20 vektprosent av magnesiumpulver med en partikkelstørrelse på minst 40 mikron og 0 til 25% av jernpulver med en partikkelstørrelse som ikke overskrider 150 mikron, idet resten er karbonyl-nikkel-pulver med en partikkelstørrelse som ikke overskrider 10 mikron, å koldpresse blandingen til briketter, å opphete brikettene i en nitrogenfri beskyttelsesatmosfære ved en temperatur på minst 510°C, men under 650°C for å tilveiebringe en sintring i flytende fase, og å kjøle brikettene tilstrekkelig hurtig til å hindre at de sprekker.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et nikkelpulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 5 mikron.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 3 eller 4, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et magnesiumpulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse som ikke overskrider 1000 mikron.
6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et magnesiumpulver med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på minst 200 mikron.
7. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 3 til 6, k a r a k t e r i s e r t ved at beskyttelsesatmosfæren er hydrogen eller argon og at sintringstemperaturen er ca. 540°C.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 111.656

Canadisk patent nr. 527.579