

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 824105 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 824105

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C21C 1/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.03.1982**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.11.1982**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.11.1982**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **30.03.1982 PCT/CH1982/000050**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

31.03.1981 CH 2158/81-2

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Georg Fischer Aktiengesellschaft, Muehlentalstr. 105, Schaffhausen Switzerland, TOWN UNKNOWN, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Linkert, Reinhold, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 •Becker, Emil, Switzerland, SVEITSI, (CH)

3 •Hoffmann, Horst, TOWN UNKNOWN, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä vermikulaarigrafiittivaluraudan valmistamiseksi ja laite men etelmän susuorittamiseksi.

Förfarande för framställning av gjutjärn med vermikulär grafit och anordning för dess utförande.

Menetelmä vermikulaarigrafiittivaluraudan valmistamiseksi ja laite menetelmän suorittamiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä vermikulaarigrafiittivaluraudan valmistamiseksi.

Vermikulaarigrafiittivalurauta (GGV) on suhteellisen uutena aineena sijoitettava harmaan valuraudan (GGL) ja pallografiittivaluraudan (GGG) väliin. Mekaanisten ominaisuuksiensa, kuten vetolujuuden, sitkeyden ja kimmomoduulin johdosta sekä lämmönjohtavuutensa johdosta työainesta GGV voidaan pitää erittäin sopivana esim. dieselmoottorien sylinterinkansiin, teräsvalimoiden kokilleihin ja turboahdinkammioihin, olennaisesti kaikkialla, missä osia ei alisteta shokkimaiseen lämpötilanmuutokseen. Tässä suhteessa on GGV parempi kuin työaines GGL. Työainekseen GGG verrattuna GGV:ssa on erittäin suuri lämmönjohtavuus ja paremmat valutekniset ominaisuudet. Etenkin magnesiumin hajoamisvaikutus käsiteltyssä valurautasulatteessa on vähemmän voimakas, minkä johdosta voidaan saavuttaa jopa yli 20 minuutin valuaika. Myös pienentynyt ontelotaipumus ja parempi käsiteltävyys puhuvat GGV:n puolesta.

Työaines GGV voidaan valmistaa siten, että perussulatteen käsittely suoritetaan magnesiumin (Mg) tai kalsiumkarbidin (CaC_2) kanssa lisäämällä tämän jälkeen titaania (Ti) tai Cerskametallia. CaC_2 -rikinpoisto on esitetty DE-patenttijulkaisussa 1 911 024 ja titaatin lisäys DE-hakemusjulkaisussa 15 33 279.

DE-hakemusjulkaisusta 24 58 033 tunnetaan asiaankuuluva menetelmä, jonka mukaisesti lähtösulate esikäsitellään Mg:lla, kunnes rikkipitoisuus laskee 0,01 %:iin ja jolloin aika Mg-käsittelyn ja harvinaisten maametallien lisäyksen välillä on mitoitettu siten, että ei tapahdu mitään pallografiitin muodostumista. Sitä vastoin ei ole selitetty, miten tämä aika on

määritettävä. Tämä julkaisu opettaa samoin, että ei voida saada aikaan haluttua vermikulaarigrafiitin muodostumista puhtaalla Mg:lla.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on eliminoida yllä mainitut haitat ja lähdetessä tekniikan tasosta esittää menetelmä sekä laite, joiden avulla voidaan valmistaa nopealla, taloudellisella ja onnistuneella tavalla valurautaa, jossa on vermikulaarigrafiitin rakenne.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti patenttivaatimuksen 1 tunnusomaisessa osassa olevien tunnusmerkkien avulla. Edullisia edelleenkehitysmuotoja on esitetty alivaatimuksissa.

Todistettiin nimittäin vastoin yllä mainitun DE-hakemusjulkaisun 24 58 033 löytöä, että työaineen GGV valmistus on mahdollista puhtaan magnesiumin kanssa tapahtuvan rikin poiston jälkeen.

Puhtaan magnesiumin kanssa tapahtuvassa rikinpoistossa on CaC_2 -rikinpoistoon verrattuna se etu, että käsittelyn kesto voidaan lyhentää suunnilleen 1/5:aan.

Tämän lisäksi on niillä valimoilla suuri etu, jotka ovat jo asentaneet puhtaan magnesiumin konvertterin pallografiittivaluraudan valmistamiseksi. Tällöin on mahdollista muuntaa pian ja tarvittaessa ainoastaan lyhyiksi ajoiksi työaineen GGV valmistukseen; tässä tarvitaan vain lisätyn puhtaan magnesiumin vastaavaa painon vähentämistä. Tämä on etenkin siitä syystä mielenkiintoista, koska GGV:n kysyntä GGG:hen verrattuna ei ole vielä suurta.

Erillinen astia esim. CaC_2 :n syöttölaitteen kanssa on turha. Edelleen ei suositella Ti-lisäystä, mm. koska muodostuneet titaanikarbidit ovat vaikeasti liukenevia. Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan luopua Ti:n vahingollisesta lisäyksestä.

Lähtösulatteissa, joita voidaan käsitellä keksinnön mukaisella

menetelmällä, on tyypillisesti seuraava koostumus:

$3,4 \leq \%C \leq 4,0$; / $2,0 \leq \%Si \leq 3,0$; / $0,1 \leq \%Mn \leq 0,6$; /
 $0,02 \leq \%S$; / loput tavanomaisia epäpuhtauksia sisältävää rautaa.

Käsittely puhtaalla magnesiumilla tapahtuu edullisesti puhtaan magnesiumin konvertterissä, joka on tunnettu DE-patenttijulkaisuista 18 15 214, 22 16 796 ja 22 15 416, $1450-1520^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa ja se antaa tyypillisesti seuraavan analyysin:

$3,4 \leq \%C \leq 4,0$; / $2,0 \leq \%Si \leq 3,0$; / $0,1 \leq \%Mn \leq 0,6$; /
 $0,010 \leq \%Mg \leq 0,025$; / $0,005 \leq \%S \leq 0,015$; / loput tavanomaisia epäpuhtauksia sisältävää rautaa.

Tarvitaan korkeaa työtarkkuutta. Siten on käsiteltävän valuraudan, sen S-pitoisuuden ja puhtaan magnesiumin lisäyksen painon esiinnyttävä melko tarkkoina. Myös konvertterin lämpötilan on oltava vähintään $\pm 20^{\circ}\text{C}$:n toleranssirajalla.

Lähdettäessä puhtaan magnesiumin käsittelyn jälkeen esiintyvästi analyysistä säädetään välittömästi ennen valun alkua Mg:S-suhde alueelle 0,8-2,5, mieluummin 1,2-2,0 lisäämällä rikkirautaa tai Mg-esiseosta. Parhaimmat tulokset on saatu Mg:S-suhteella 1,8:1. Optimaalinen Mg:S-suhde on selvitettävä itse jokaisessa valimossa ja tarkastettava säännöllisin välein.

On osoittautunut, että Cer-lisäys sekametallin muodossa ja/tai muiden elementtien, kuten Al:n, Zr:n, Ca:n lisäys hidastaa pallomaiseksi muodostumista puhtaan magnesiumin kanssa tapahtuvassa käsittelyssä ja laajentaa siten aluetta, jolla GGV muodostuu.

Moitteettomissa valmistusolosuhteissa (käsittelykuonan pidätyks konvertterissä, kuljetus- tai valusangossa, ei liiallista kosketusta ilman hapen kanssa, suoja liian nopeaa jäähtymistä vastaan) saatiin tehtaan omissa kokeissa yli 20 min:n valuaikoja.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vermikulaarigrafiittivaluraudan valmistamiseksi konvertterissä, t u n n e t t u siitä, että lähtösulate, jonka rikkipitoisuus on korkeintaan 0,3 %, poistetaan rikistä puhtaan magnesiumin kanssa tapahtuvalla käsittelyllä ja seostetaan magnesiumin kanssa ja Mg:n suhde S:iin säädetään mahdollisesti moniasteisesti arvoon 0,8-2,5.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Mg:S-suhde on 1,2-2,0.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Mg:S-suhteen säätö tapahtuu mieluummin nikkelimagnesiumilla.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että Mg:S-suhteen säätö tapahtuu lisäämällä rikkiä, mieluummin rikkirautaa.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsiteltävään sulatteeseen lisätään harvinaisia maalajeja.
6. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsiteltävään sulatteeseen lisätään lisäainetta Cer-sekametallia ja/tai Al:a ja/tai Zr:a ja/tai Ca:a esim. CaSi:n muodossa.
7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulatteen Mg-pitoisuutta ohjataan siten, että Mg-pitoisuuden ollessa korkea Mg-arvon alentamiseksi lisätään rikkiä rautaa ja Mg-pitoisuuden ollessa alhainen Mg-arvon nostamiseksi lisätään magnesiumisesiosta, kuten esim. Ni-Mg-seosta, niin että sulatteen magnesiumipitoisuus voidaan säätää alueelle 0,010-0,025 %.

8. Laite patenttivaatimusten 1-7 mukaisen menetelmän suorittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siinä on kipattava käsittelyastia, jossa on pohjakulma-alueelle asennettu reaktiokammio, jolloin kammiossa on suljettava aukko astian seinämässä puhtaan magnesiumin lisäämiseksi (DE-patenttijulkaisut 1 815 214 ja 2 219 740).

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av vermikulargrafitgjutjärn i en konverter, k ä n n e t e c k n a t av att utgångssmältan, som har en svavelhalt av högst 0,3 %, avsvavlas genom en med ren magnesium skeende behandling och legeras med magnesium och förhållandet Mg till S regleras eventuellt i flera steg till ett värde av 0,8-2,5.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att Mg:S-förhållandet är 1,2-2,0.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att reglerandet av Mg:S-förhållandet sker företrädesvis med nickelmagnesium.
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att reglerandet av Mg:S-förhållandet sker genom tillsats av svavel, företrädesvis svaveljärn.
5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att i smältan som skall behandlas tillstöttes sällsynta jordartsmetaller.
6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att i smältan som skall behandlas tillsättes som tillsatsmedel Cer-blandmetall och/eller Al och/eller Zr och/eller Ca t.ex. i form av CaSi.
7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att smältans Mg-halt regleras så, att vid hög Mg-halt tillsättes svavelhaltigt järn för sänkande av Mg-värdet och vid låg Mg-halt tillsättes en magnesiumförlegering, såsom t.ex. en Ni-Mg-legering, för höjande av Mg-värdet, så att smältans magnesiumhalt kan regleras inom ett intervall av 0,010-0,025 %.

8. Anordning för utförande av förfarandet enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att den innefattar ett vipptbart behandlingskärl med en i bottenområdet inbyggd reaktionskammare, varvid kammaren ha en tillslutbar öppning i kärlets vägg för tillsats av ren magnesium (DE-patentskrifterna 1 815 214 och 2 219 740).

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP (A1) 20819 (C21 C/88)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

"GIEßEREIPRAXIS", NR. 5, 19222 1981,
BERLIN, D. 79. STEFANIESCU ET AL.,
NEUE FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET
DES GÜßENS MIT VERMICULOGRAPHIE,
P. 77-80

130.86 10

Allekirjoitus