

(12) **Übersetzung der neuen europäischen
Patentschrift**

(97) Veröffentlichungsnummer: EP 1887090

(96) Anmeldenummer: 2007252936
(96) Anmeldetag: 24.07.2007
(45) Ausgabetag: 10.06.2022

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

(30) Priorität:
25.07.2006 GB 0614705 beansprucht.

(97) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.2008 Patentblatt 08/07

(97) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.03.2012 Patentblatt 12/12

(97) Hinweis auf Einspruchsentscheidung:
31.10.2018 Patentblatt 18/44

(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 MT NL PL PT
RO SE SI SK TR

(56) Entgegenhaltungen:
Die Entgegenhaltungen entnehmen Sie bitte der
entsprechenden europäischen Druckschrift.

(73) Patentinhaber:
FOSECO INTERNATIONAL LIMITED
Barlborough Links Derbyshire S43 4XA (GB)

(72) Erfinder:
Berthelet, Emmanuel
60810 Crepy-en-Valois (FR)

(74) Vertreter:
Patentanwalt Mikovsky KG
2100 Korneuburg (ÖSTERREICH)

(54) **Verbessertes Verfahren zur Herstellung duktilen Eisens**

Die vorliegende Erfindung beruht auf einem Verfahren zur Herstellung duktilen Eisens.

Um die erwünschten mechanischen Eigenschaften bei eisernen Gussstücken zu erreichen, muss das flüssige Eisen die richtige Zusammensetzung aufweisen und es muss auch geeignete Kristallisationskerne zum Induzieren der richtigen Graphitmorphologie beim Verfestigen enthalten. Das flüssige Eisen muss ein
5 geeignetes „Graphitisierungspotential“ aufweisen. Dieses wird hauptsächlich durch seinen „Kohlenstoffäquivalenzwert“ bestimmt. Die normale Vorgehensweise besteht darin, das Graphitisierungspotential durch Keimbildung, z.B. durch reguliertes Hinzusetzen von sogenannten
Impfmitteln, einzustellen. Impfmittel basieren hauptsächlich auf Graphit, Ferrosilicium oder Calciumsilicid, wobei Ferrosilicium das am häufigsten Verwendete ist.

10 Duktilen Eisen, auch als sphäroidisches Graphit- (SG-) Eisen oder kugeliges Eisen bekannt, unterscheidet sich von Graugusseisen dadurch, dass bei ersterem die Ausfällung von Graphit in Form einzelner Nodule statt miteinander verbundener Flocken erfolgt. Die Unterstützung der Ausfällung von Graphit zu Nodulen wird durch Behandeln des flüssigen Eisens mit einem sogenannten Nodularisierer, im
Allgemeinen Magnesium, vor dem Gießen (und vor dem Impfen) erreicht. Das Magnesium kann als reines
15 Metall oder noch häufiger als Legierung, wie beispielsweise als Magnesium-Ferrosilicium oder Nickel-Magnesium, hinzugegeben werden. Andere Materialien umfassen Presskörper, wie beispielsweise „NODULANT“ (WZ), das aus granulären Mischungen von Eisen und Magnesium gebildet ist, und hohlen Flusstahldraht, der mit Magnesium oder anderen Materialien gefüllt ist. Im Allgemeinen sollte die
Magnesiumbehandlung zu etwa 0,04 % verbleibendem Magnesium in dem flüssigen Eisen führen. Es tritt
20 jedoch eine Anzahl von Schwierigkeiten bei dieser Magnesiumzugabe auf. Magnesium siedet bei einer relativ niedrigen Temperatur im Vergleich mit dem flüssigen Eisen, so dass eine heftige Reaktion aufgrund des hohen Dampfdrucks von Magnesium bei der Behandlungstemperatur stattfindet, was ein heftiges
Aufwühlen des flüssigen Eisens und einen beträchtlichen Verlust an Magnesium in Dampfform verursacht. Außerdem werden während der Behandlung Oxid und Sulfide im Eisen gebildet, was zu Schlackenbildung
25 auf der Metalloberfläche führt. Diese Schlacke muss vor dem Gießen so vollständig wie möglich entfernt werden. Auch oxidiert sich verbleibendes Magnesium im flüssigen Eisen nach der Behandlung kontinuierlich an der Metalloberfläche, wo es Luft ausgesetzt ist, was zu Verlust von Magnesium führt, was die Struktur der Graphitsphäroide beeinflussen kann, und die gebildete Schlacke kann zu nachteiligen
Einschlüssen in den Gussstücken führen. Der Verlust von Magnesium an die Atmosphäre und durch die
30 Bildung von Sulfiden und Oxiden ist variabel und erschwert das Voraussagen des geeigneten Zugabeneiveaus für eine spezifische Charge und erfordert auch, dass das Eisen um bis zu 100 % oder sogar mehr (50 % oder mehr des Magnesiums kann verloren gehen) „überdosiert“ wird. Diese Faktoren sind offensichtlich bezüglich der Kosten, Leichtigkeit der Handhabung und Voraussagemöglichkeit der
mechanischen Eigenschaften und Gesamtqualität der endgültigen Gussstücke nachteilig.

35 Des Weiteren ist Magnesium in der Tat ein Unterstützer der Carbidbildung, so dass das Niveau von Impfmitteln, das nach der Magnesiumbehandlung erforderlich ist, relativ hoch ist. Da irgendwelcher Ausschuss im Allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen an den Anfang des Verfahrens zurückgeschickt wird, neigt der Siliciumgehalt des Eisens (aus der Impfmittel- und Nodularisierergabe) dazu, über eine gewisse Zeitspanne anzusteigen, wodurch der Anteil von Ausschuss, der verwendet werden kann (das

Niveau von Silicium, das am Ende des Verfahrens erforderlich ist, wird durch die Spezifikation für das Gussstück bestimmt) eingeschränkt wird.

Es haben Versuche stattgefunden, die mit der Magnesiumzugabe verbundenen Probleme zu mildern. Beispielsweise haben Foseco die Zugabe von Magnesiumnodularisierer mit einer Zugabe einer Bariumlegierung (z.B. die unter der Handelsbezeichnung „INOCULIN 390“ vertrieben wird und die folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) aufweist 60-67 Si, 7-11 Ba, 0,8-1,5 Al, 0,4-1,7 Ca, wobei der Rest aus Fe besteht) kombiniert. Alle im Folgenden aufgeführten Zusammensetzungen sind in Gew.-% aufgeführt, es sei denn, es wird etwas anderes angegeben. Die Verwendung derartiger Legierungen kann einige der oben skizzierten Probleme, jedoch nicht auf verlässliche und vorhersagbare Weise, mildern.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung duktilen Eisens bereitzustellen, das eines oder mehrere der mit den Verfahren des Stands der Technik verbundenen Probleme umgeht oder mildert.

Einer ersten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung gemäß wird ein Verfahren zur Herstellung duktilen Eisens Anspruch 1 gemäß bereitgestellt.

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Entdeckung, dass das Vorbehandeln des Eisens mit einem Initialisator vor der Nodularisierergugabe zu einer Anzahl signifikanter und überraschender Vorteile führt.

Das Metall der Gruppe IIa des in Schritt (i) verwendeten Initialisators ist Ba.

Der Initialisator von Schritt (i) ist eine Ferrosiliciumlegierung. Noch bevorzugter beträgt die Ferrosiliciumlegierung in Gewichtsprozent

40-55 Si, 5-15M,

sogar noch bevorzugter beträgt sie

46-50 Si, 7-11M,

wobei M das Metall der Gruppe IIa, nämlich Ba, ist und wobei der Rest Fe und irgendwelche unvermeidlichen Verunreinigungen, die vorliegen können, ist.

Die Legierung kann geringe Mengen anderer legierender Elemente ausgewählt unter einem oder mehreren der Folgenden enthalten: beispielsweise unabhängig Al, Ca, Mn und Zr, 0-2,5 Al, bevorzugt 0-1,5 Al, 0-2 Ca, 0-3 Mn und 0-1,5 Zr. Liegen sie vor, so betragen die Mindestniveaus derartiger Elemente bevorzugt: 0,5 Al, 1 Ca, 2 Mn und 0,5 Zr.

Eine äußerst bevorzugte Legierung besteht aus 33,7-41,3 Fe, 46-50 Si, 7-11 Ba, 0,01-1 Al, 1,2-1,8 Ca, 0,01-2,5 Mn, 0,01-1 Zr.

Der Mg-haltige Nodularisierer, der in Schritt (ii) verwendet wird, kann aus Mg-Metall (z.B. Barren oder mit Kern versehenem Draht), MgFeSi-Legierung (bevorzugt 3-20 % Mg), Ni-Mg-Legierung (bevorzugt 5-15 % Mg) oder Mg-Fe-Presslingen (bevorzugt 5-15 % Mg) bestehen.

Am praktischsten wird der Schritt (ii) etwa 4 Minuten nach Schritt (i) ausgeführt.

Bevorzugt wird die Menge an Initialisator, der in Schritt (i) zugegeben wird, so berechnet, dass sie mindestens 0,035 % des Metalls der Gruppe IIa, nämlich Ba (auf das Gewicht des flüssigen Eisens bezogen), liefert. Überdosieren verursacht kein besonderes Problem, jedoch sollten 0,04 % (z.B. 0,4 % eines 10 % Ba enthaltenden Initialisators) für die meisten Anwendungen ausreichen.

Normalerweise wird das Niveau von Si in duktilem Eisen auf etwa 2,2-2,8 % optimiert. Bei darunterliegenden Niveaus wird der Anteil von Ferrit reduziert und es werden unannehmbare Niveaus von Carbid gebildet. Das vorliegende Verfahren gestattet eine Reduzierung des Niveaus an Silicium um etwa 10 bis 15 %. Dadurch werden nicht nur die Verwendung und Kosten der Zugabe von Siliciumlegierungen zu dem Eisen reduziert, sondern die Schlagfestigkeit des Eisens wird vorteilhaft erhöht und die maschinellen Bearbeitungseigenschaften des Gussstücks ebenfalls.

Bevorzugt wird die Menge an Mg-haltigem Nodularisierer so berechnet, dass sie zu etwa 0,03 % (d.h. 0,025 bis 0,035 %) Rest-Mg in dem flüssigen Eisen, d.h. einer Reduktion von etwa 25 % im Vergleich mit einem herkömmlichen Verfahren, führt.

Die spezifische Natur des Impfmittels von Schritt (iii) ist nicht signifikant und irgendein bekanntes Impfmittel, das für duktilen Eisen geeignet ist, beispielsweise Impfmittel auf der Basis von Ferrosilicium (bevorzugt) oder Calciumsilicid, kann verwendet werden.

Der Fachmann wird sich im Klaren darüber sein, dass der Sauerstoffgehalt eines flüssigen Basiseisens mit seiner Temperatur (Gasabsorptionsrate), Haltezeit, dem Kastengewicht und der Schnelligkeit der Formproduktionsstraße in Bezug steht. Allgemein gesprochen enthält ein langsamer Gießereiprozess ein niedriges Sauerstoffniveau (z.B. weniger als 40 ppm) und ein schnell vor sich gehender Gießereivorgang enthält ein hohes Sauerstoffniveau (z.B. mehr als 80 ppm). Der Sauerstoffgehalt wirkt sich direkt auf die Menge Magnesium auf, die zur Nodularisierung erforderlich ist, da Magnesium sich mit irgendeinem vorliegenden Sauerstoff unter Bildung von MgO kombiniert und nur das freie Restmagnesium die Nodularisierung von Graphitsphäroiden unterstützt. Da die Menge an Sauerstoff variabel (und im Wesentlichen unbekannt) ist, ist es unmöglich, das Eisen mit der richtigen Menge Magnesium zu dosieren. In denjenigen Fällen, wo das Sauerstoffniveau gering ist, wird eine übermäßige Menge von freiem Magnesium vorliegen. Dies führt zum Unterstützen von Carbid (harter Phase) und erhöhten Gasdefekten und Schrumpfungen. Andererseits wird dort, wo das Sauerstoffniveau hoch ist, eine übermäßige Menge MgO vorliegen, was zu unrunder Graphitsphäroiden, Schlackeeinschlüssen und Oberflächendefekten führt.

Der Zweck des Initialisators besteht daher darin, die verschiedenen Sauerstoffniveaus durch „Wiedereinstellen“ oder Inaktivieren der Sauerstoffaktivität auszugleichen. Da kein Magnesium bei der Bildung von MgO auf die darauffolgende Magnesiumzugabe hin verbraucht wird, kann das erforderliche Niveau der Mg-Zugabe viel genauer berechnet werden. Da die erforderliche Menge Mg unvermeidlicherweise geringer ist als vorher verwendet worden wäre, wird die Heftigkeit der Reaktion ebenfalls reduziert, wodurch das Erfordernis des Überdosierens noch weiter minimiert wird. Jedenfalls besteht ein Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung darin, dass die verbleibenden Parameter, die das Niveau der Mg-Zugabe bestimmen, entweder konstant sind, vorausgesagt oder gemessen werden können.

Die sequenzielle Verwendung eines Initialisierers der Gruppe IIa, nämlich Barium, und eines Magnesium-Nodularisierers ist besonders wirksam. Die praktische Erfahrung hat gezeigt, dass Magnesium bei weitem das beste Material zum Induzieren des Wachstums der Graphitnodule in der erforderlich sphäroidalen Gestalt ist. Jedoch ist Mg bezüglich seiner anderen Eigenschaften bei weitem nicht ideal: Es reagiert heftiger als die anderen Mitglieder der Gruppe, sein Oxid ist weniger beständig, es neigt stark zum Verschwinden, es bildet große Mengen „klebriger“ Silicatschlacken, die Defekte in den endgültigen Gussstücken fördern und es ist nicht besonders wirksam, die anfängliche Bildung der Graphitnodule zu

nukleieren. Wenn man bei der Gruppe von Ca bis zu Sr und Ba heruntergeht, so wird die Reaktionsheftigkeit reduziert, die Beständigkeit der Oxide nimmt zu, die Verblassungstendenz wird reduziert und die Nukleierungskraft nimmt zu. Außerdem neigen die Schlacken dazu, Oxide zu sein statt Silicate und sind leichter von dem Eisen zu trennen.

5 Man wird sich im Klaren darüber sein, dass, gleichgültig ob der Sauerstoff in dem Eisen durch Mg oder den Initialisierer verbraucht wird, sein Niveau immer noch unbekannt ist, so dass ein Überdosieren immer noch erforderlich ist. Jedoch sind die Folgen von Überdosieren mit Initialisierer bei weitem nicht so nachteilig wie sie beim Überdosieren mit Mg sind, da das Metall der Gruppe IIA des Initialisierers, nämlich Ba, weniger Carbidbildung unterstützend ist als Mg und leichter zu handhabende Schlacke erzeugt.

10 Obwohl alle Metalle der Gruppe IIA bezüglich des Deoxidierens der Schmelze vorteilhaft sein werden, ist die Verwendung von Ba besonders vorteilhaft. Wird überschüssiger Initialisierer verwendet, so scharen sich die relativ kleinen Keime zusammen, wodurch ihr Oberflächenbereich vergrößert wird und der Flotationsmechanismus die Führung übernimmt, so dass der Überschuss als Schlacke entfernt wird (anders ausgedrückt ist, im Gegensatz zu Mg, wo die Menge an freiem Mg in dem Rest-Mg variieren kann, dies
15 keine Variable in der Komponente im gegossenen Zustand). Anders ausgedrückt kann die Erfindung als eine Möglichkeit zum Umwandeln einer metallurgischen Variable (Sauerstoffniveau), die als Variabilität in der Komponente im gegossenen Zustand auftritt, zu einer Prozessvariablen (Schlacke auf Sauerstoffbasis) angesehen werden, bei der es sich um einen Parameter des Verfahrens handelt und die von der Komponente im gegossenen Zustand völlig getrennt ist. Elemente oberhalb Barium im Periodensystem der Elemente
20 neigen dazu, schneller zu verschwinden, da sie leichter sind und schneller ausschimmen. Elemente unterhalb Ba (d.h. Ce) neigen dazu, in Öfen/Pfannen auf den Boden zu sinken. Andererseits besitzt BaO ungefähr dieselbe Dichte wie flüssiges Eisen, so dass die Gelegenheit zum Maximieren und Erhalten von Homogenität im Nukleierungsvorgang nur mit Ba realisiert werden kann.

Ausführungsformen der Erfindung werden nun unter Bezugnahme auf die beiliegenden
25 Zeichnungen beschrieben, wobei:

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Gießereianordnung zum praktischen Durchführen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist,

Figur 2 optische Mikrographien von Eisenproben, die der vorliegenden Erfindung gemäß hergestellt worden sind, im Vergleich mit einer Probe des Stands der Technik zeigt und

30 die Figuren 3 bis 9 Diagramme von Nodulzahlen, dem Ferritprozentsatz, der Härte, des Rest-Mg-Prozentsatzes, des Prozentsatzes von Nadellochpromotoren, des Prozentsatzes von Schwefel bzw. des Prozentsatzes von Silicium bei Gussproben aus einem Gießereiversuch wobei die Mg-Behandlung des Stands der Technik mit Verfahren der vorliegenden Erfindung verglichen werden.

Unter Bezugnahme auf Figur 1 ist dort eine schematische Anordnung zum Durchführen des
35 Verfahrens der vorliegenden Erfindung gezeigt. Das Basiseisen wird in einem Ofen 2 geschmolzen und in eine Haltevorrichtung 4 (Weg A) überführt. Das geschmolzene Eisen wird dann in eine erste (initialisierende) Pfanne 6 gegossen, in die der Initialisierer vordosiert worden ist. Es ist wichtig, eine geeignete Temperatur zum Unterstützen der Bildung von Bariumoxiden aufrechtzuerhalten und je nach dem
40 genauen System kann dies durch „Überhitzen“ des Halteofens 4, wo keine Temperaturregelung der ersten Pfanne 6 vorliegt (um der Haltezeit in der ersten Pfanne 6 Rechnung zu tragen) oder durch Benutzen einer

erhitzten ersten Pfanne 6 erreicht werden. Das initialisierte Eisen wird dann in eine zweite Pfanne 8 gegossen, die mit dem Nodularisierer vordosiert worden ist (alternativ kann der Nodularisierer dem initialisierten Eisen z.B. durch ein Kolbenverfahren oder als einen mit einem Kern ausgestatteten Draht hinzugegeben werden). Das Metall kann dann auf herkömmliche Weise bezüglich der Impfung, des Gießens usw. behandelt werden.

Beim Weg B wird im Wesentlichen dasselbe Verfahren mit einem einzigen Behälter, wie beispielsweise einer GF-Konverterpfanne, 10 durchgeführt. Eine GF-Konverterpfanne ist im Wesentlichen ein großer Behälter, der mit feuerfestem Material ausgekleidet und um 90° drehbar ist. Wenn der Konverter 10 so angeordnet ist, dass er die Charge von geschmolzenem Eisen aufnimmt, wird der Initialisierer 12 auf den Boden des Konverters dosiert und der Nodularisierer 14 wird in einem Hohlraum zurückgehalten, der zwischen einer Seitenwand und der Decke der Konverterpfanne 10 durch eine sogenannte Salamanderplatte 16 gebildet wird, so dass der Nodularisierer in dieser Position oberhalb der Eisenscharge verbleibt. Sobald die Initialisierung stattgefunden hat, wird der Konverter um 90° gedreht, so dass der Nodularisierer sich nun zwischen dem Boden und der Seitenwand der Konverterpfanne in der gekippten Position befindet. Flüssiges Eisen dringt in den Hohlraum ein und die Nodularisierung wird ausgeführt.

GIESSEREIVERSUCH 1: HERSTELLUNG EINES ROHRS AUS DUKTILEM EISEN – FALLSTUDIE

Ein wesentlicher Anteil der Erzeugung von duktilem Eisen ist der Herstellung von Rohren, z.B. für Leitungswasser oder Abwassersysteme, gewidmet. Rohre aus duktilem Eisen bieten alle die Vorteile von Guss- (Grauguss-) Eisen, sind jedoch widerstandsfähiger, dauerhafter und flexibel. Bei einem vorgegebenen Innendurchmesser kann ein Rohr aus duktilem Eisen dünnwandiger, leichter und daher billiger hergestellt werden als ein Gusseisenäquivalent.

BESTEHENDES VERFAHREN

In der Gießerei ist ein Hochofen vorhanden, der 700 Tonnen/Tag Basiseisen erzeugt, wovon 50 % als Roheisen verkauft und 50 % in der Rohrfertigungsanlage verwendet werden. Das für die Rohrfertigung verwendete Roheisen wird mit 10 % Stahlschrott (5 % CRCA Stahl mit geringem Mn-Gehalt und Stahl mit 5 % Mn-Gehalt) ergänzt ist. Die Rohrherstellungsanlage arbeitet mit einer Standardpermanentrotationsform für Rohre. Der Siliciumgehalt des Eisens wird mithilfe von FeSi75 (0,15 %) in einem Halteofen vor dem Abstechen in einen GF-Konverter eingestellt. Die Nodularisiererbehandlung wird unter Anwendung von reinem Mg mit einer Zugaberate von 0,12 Gew.-% Mg durchgeführt. Eine Spätstromimpfung wird unter Anwendung von ZIRCOBAR-F(WZ) durchgeführt, dessen Zusammensetzung (ausschließlich Fe) aus Si 60-65, Ca 1-1,5, Al 1-1,6, Mn 3-5, Zr 2,5-4,5, Ba 2,5-4,5 (0,15 %) besteht und 0,35 % Formpulver (INOPIPE E04/16(WZ), dessen Zusammensetzung (ausschließlich Fe) aus Si 57-63, Ca 13-16, Al 0,5-1,2, Ba 0,1-0,5, Mg 0,1-0,4 besteht) wird während der Rohrbildung ebenfalls verwendet.

ERFINDUNGSGEMÄSS MODIFIZIERTES VERFAHREN

Das obige Verfahren wurde modifiziert, um eine Initialisierungsbehandlungsstufe mit INOCULIN 390 (60-67 Si, 7-11 Ba, 0,8-1,5 Al, 0,4-1,7 Ca, wobei der Rest aus Fe und Spurenverunreinigungen besteht) mit einer Rate von 0,4 Gew.-%, 4 Minuten vor der Mg-Behandlung angewendet, zu umfassen. Metallographische Studien wurden an Schnitten durch die hergestellten Rohre durchgeführt, um die Graphitausfällung im Eisen zu untersuchen. Weitere Modifikationen des Verfahrens wurden durch schrittweise Reduzierung des Niveaus der Magnesiumbehandlung nach der Initialisierung durchgeführt. Die

Ergebnisse sind in Figur 2 gezeigt, die Schnitte durch verschiedene 9 mm-Rohre von der Außenoberfläche des Rohrs (OD) durch die Mitte bis zur Innenfläche des Rohrs (ID) zeigt. Der Mn-Gehalt des Eisens betrug 0,45 % und die Bedeutung des Mn-Gehalts wird unten besprochen.

Die erste Spalte der Figur 2 („Bezugsbeispiel“) zeigt die Ergebnisse des Durchführens des Standardverfahrens. Die Graphitnodule (graue Punkte) sind klar sichtbar und lagen im mittleren Abschnitt mit einer Häufigkeit von 170 /mm² vor. Die Initialisierungsbehandlung (Spalte 2 „S1“) führte zu einer beträchtlichen Erhöhung der Graphitnodule (550/mm²). Die nächsten vier Bilder zeigen die Wirkung des Reduzierens des Mg im Vergleich mit dem „Bezugsbeispiel“ um 10% („S5“), 20 % („S7“) 30 % („S9“) und 35 % („S10“). Mit dem Reduzieren des Magnesiumniveaus fällt die Anzahl von Nodulen (S5 - 500/mm², S7 - 470/mm², S9 - 400/mm² und S10 - 260/mm²) ab. Alle diese Werte sind höher als diejenigen der Bezugsbehandlung. Nur bei der Probe S10 (Mg-Reduktion 35 %) beginnt der Graphit sich als Flocken statt Nodulen der Innenfläche des Rohrs zu auszufällen.

Das Endbild in Figur 2 („S11“) zeigt die Wirkung der Initialisierungsbehandlung mit einer um 30 % reduzierten Mg-Zugabe auf ein Eisen, das einen relativ hohen Mn-Gehalt (0,72 %) aufweist. Mn ist ein Carbidpromotor und frühere praktische Erfahrung hat gezeigt, dass der maximale Mn-Gehalt, den die Rohranlage unter Anwendung des Standardverfahrens bewältigen könnte, 0,5 % betrug. Die S11-Probe weist eine ausgezeichnete Graphitnodularisierung auf und dies zeigt, dass ein höherer Mn-Gehalt nun in der Rohranlage verarbeitbar ist. Dies erlaubt es der Gießerei, billigeren Mn-Stahlschrott einzusetzen. Außerdem erhöht, obwohl dies für den Rohrherstellungsvorgang nicht direkt relevant ist, der höhere Mn-Gehalt des Eisens den Wert des durch diese Gießerei hergestellten Roheisens.

Ein weiterer Vorteil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, dass es eine signifikante Reduktion der Anwendung von Impfmittel erlaubt, da weniger Mg (ein starker Carbidpromotor) vorliegt. Dies reduziert nicht nur die Kosten, sondern auch die Menge an Silicium, die dem Eisen hinzugegeben wird. Dies gestattet wiederum, dass ein höherer Anteil von Schrott in den Ofen zurückgeführt werden kann. Es ist auch vorauszusehen, dass die FeSi-Zugabe in den Halteofen vollständig ausgelassen werden kann – da weniger Carbid-förderndes Mg vorliegt, kann ein geringeres Kompensationsniveau von Si in dem Eisen toleriert werden.

Aufgrund des obigen Versuchs ist vorauszusehen, dass eine Reduktion des Mg-Niveaus um 28 % mit Bezug auf die Bezugsprobe gut toleriert wird und dass die Verwendung sowohl der Spätstromimpfung als auch des Formpulvers um 20 % reduziert werden kann.

Mg und Al und Ti-Verunreinigungen in den verwendeten Mg-Legierungen reagieren mit Wasser unter Bildung von Oxiden und Wasserstoffgas, das für die Bildung von Nadellochern verantwortlich ist. Durch Mitführen von Mg-Schlacke in das Eisen werden Schwächebereiche in das Rohr eingeführt, die zu Lecks unter Druck führen können. Die Reduktion der Mg-Ladung reduziert auch die Menge an produzierter Mg-Schlacke und dadurch wird wiederum die Menge an Schlacke, die in das Eisen mitgerissen wird, reduziert. Es ist vernünftigerweise zu erwarten, dass das Einführen des obigen Verfahrens die Rate der Nadellochbildung und Lecks um 50 % reduziert. Berechnungen haben angezeigt, dass diese Gießerei ihre Gewinnmarge bei der Rohrherstellung durch Einführen des erfindungsgemäßen Verfahrens um etwa 50 % erhöhen konnte.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung gestattet eine effizientere Herstellung dünnerer Rohre. Man wird sich im Klaren darüber sein, dass dünnere Rohre sich nicht nur schneller abkühlen, was sich auf die Morphologie des Eisens auswirkt, sondern irgendwelche Defekte im Eisen führen wahrscheinlicher zu Lecks.

5 GIESSEREIVERSUCH 2: GUSSSTÜCKE AUS DUKTILEM EISEN
VORHANDENES VERFAHREN („BEZUGSBEISPIEL“)

Eisen wurde in einem Lichtbogenofen geschmolzen und daraufhin in einen Halteofen überführt. FeSi 75 wurde vor der Mg-Behandlung (FeSi 44-48 Mg 6) (0,9 %) in einem GF-Konverter) hinzugegeben. Eine Cer-Tablette (0,1 %) wurde ebenfalls hinzugegeben, um die Schmelze zu deoxidieren.

10 Für jede Pfanne wurde eine Reihe von Formen begossen, in den Figuren stellt „A“ die erste begossene Form und „Z“ stellt die letzte begossene Form dar. In jeder Form wurden zwei identische Gussstücke (mitteldickes Stück eines Fahrzeugteils) hergestellt, die „1“ und „2“ etikettiert wurden. Die Spätstromimpfung wurde mit INOLATE 40(WZ) (70-75 Si, 1,0-2,0 Ca, 0,7-1,4 Al, 0,8-1,3 Bi, 0,4-0,7 Seltenerden, wobei der Rest aus Fe und Spurenverunreinigungen besteht) (0,03 %) durchgeführt.

15 MODIFIZIERTES VERFAHREN DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG GEMÄSS

Eine Reihe von Tests wurde auf der Basis des Bezugsverfahrens durchgeführt. In Test 1 wurde die Initialisierung 4 Minuten vor der Mg-Behandlung (ohne Cer-Tablette) unter Anwendung von INOCULIN 390 (60-67 Si, 7-11 Ba, 0,8-1,5 Al, 0,4-1,7 Ca, wobei der Rest aus Fe und Spurenverunreinigungen besteht) durchgeführt. In den Tests 2 bis 5 wurde der Mg-Nodularisierer schrittweise um etwa 11 % (Test 2), 15 % (Test 3), 19 % (Test 4) und 26 % (Test 5) reduziert.

Die relevanten Parameter für das Verfahren sind unten in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Verfahrensparameter für den Gießereiversuch 2

Probe	Pfannen-charge	Impfung FeSi75	Initialisierung mit INOCULIN 390		Mg-Behandlung FeSiMg		
	Gew. (kg)	Gew. (kg)	Gew. (kg)	% Zusatz	Gew. (kg)	% Zusatz	% Ersparnisse
Bezugsbeispiel	650	2	0	0,00	6,0	0,92	0,0
Test 1	660	0	2,6	0,39	6,0	0,91	0,0
Test 2	670	0	2,6	0,39	5,4	0,81	-11,3
Test 3	660	0	2,6	0,39	5,1	0,77	-15,0
Test 4	650	0	2,6	0,40	4,8	0,74	-18,8
Test 5	670	0	2,6	0,39	4,5	0,67	-26,1

Die Ergebnisse sind graphisch in den Figuren 3 bis 9 gezeigt. Die metallurgischen Eigenschaften wurden an Gussstückabschnitten gemessen und die metallurgischen Zusammensetzungen wurden an Kokillenproben, die nach dem Begießen der letzten Form aus der Pfanne genommen wurden, gemessen.

25 Unter Bezugnahme auf Figur 3 ist zu sehen, dass die Reduktion des Mg-Niveaus keine negative Auswirkung auf die Nodulenzahl ausübt. Gleichzeitig erfolgt eine merkliche Erhöhung des Prozentsatzes

von Ferrit in den Gussstücken (Fig. 4) mit einer entsprechenden Reduktion der Härte (Fig. 5). Dies ist als solches nicht unbedingt wünschenswert, insbesondere dann, wenn dieselben mechanischen Eigenschaften wie bei dem Bezugsversuch erforderlich sind. Jedoch gestattet die inhärente Erhöhung des Ferrits die Verwendung von mehr Legierungselementen (z.B. Mn) in der anfänglichen Charge, was dazu tendiert, die Carbidbildung zu unterstützen (derartige Legierungselemente können solche sein, die spezifisch für verbesserte Charakteristiken ausgewählt werden oder einfach als Verunreinigungen in der Charge vorliegen). Wie zu erwarten wäre, wird das Niveau an Rest-Mg reduziert (Fig. 6) und die Anzahl von Nadellochpromotoren (Al+Ti+Mg) ist ebenfalls reduziert (Fig 7). Figur 8 zeigt eine Erhöhung des Niveaus von S in den Gussstücken bei reduziertem Mg-Niveau. Der Grund dafür liegt darin, dass, wie Sauerstoff, Schwefel sich mit Barium während der Initialisierungsbehandlung kombiniert und während der Nodularisierungsbehandlung zum Kombinieren mit Magnesium nicht mehr verfügbar ist. Im Gegensatz zu MgS, wird BaS nicht als Schlacke aus der Schmelze genommen, sondern verbleibt im Eisen. Ein höheres Niveau von Schwefel verbessert die maschinellen Bearbeitungseigenschaften. In Figur 9 ist ersichtlich, dass alle die vorher beschriebenen Vorteile erhalten werden, obwohl das Niveau an Si reduziert ist.

Es ist zu erwarten, dass eine weitere Optimierung das Reduzieren von in der Form erforderlichem Impfmittel umfassen würde und die Herstellung von Gusstücken mit mechanischen Eigenschaften, die mindestens mit denen des Bezugsverfahrens vergleichbar sind, auf billigere und konsistentere Weise erlaubt.

GIESSEREIVERSUCH 3: GROSSE GUSSSTÜCKE AUS DUKTILEM EISEN
VORHANDENES VERFAHREN („BEZUGSVERFAHREN“)

- Ein Induktionsofen wurde wie folgt beschickt:
- Stahl 45 %
- Roheisen 15 %
- Rückware 40 %
- SiC 6 kg/t
- C 3,5 kg/t
- Cu 2 kg/t

und die Charge wurde geschmolzen. Die ersten drei Pfannen (1100 kg) wurden zu Bezugszwecken (repräsentative Daten werden nur für eine einzige Pfanne angegeben) und die vierte Pfanne für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet. FeSi75 (0,4 %) wurde vor der Mg-Behandlung (FeSi 44-48 Mg 6) (1,5 %) in die Pfanne eingegeben. Die Spätstromimpfung wurde mit INOLATE 190 (WZ) (62-69 Si, 0,6-1,9 Ca, 0,5-1,3 Al, 2,8-4,5 Mn, 3-5 Zr, <0,6 Seltenerden, wobei der Rest aus Fe und Spurenverunreinigungen bestand) (0,08 %) durchgeführt. Bei der Impfung in der Form wurde GERMALLOY-Insert (von SKW geliefert, ungefähre Zusammensetzung Si 65, Ca 1,5, Al 4, Rest Fe) (0,1 %) verwendet. Die metallurgischen und mechanischen Eigenschaften der so gebildeten Gussstücke wurden bestimmt.

MODIFIZIERTES VERFAHREN DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG GEMÄSS

Vor dem Gießen wurden 0,45 % INOSET (WZ) 48 Si, 9,4 Ba, 2,4 Al, 1,4 Ca, 1,6 Mn, 2,4 Zr (Rest Fe und Spurenverunreinigungen) in den Ofen eingegeben. Die vorbehandelte Charge (1400 kg) wurde in

die Pfanne, die FeSi 44-48 Mg 6 (1,2 %) enthielt, ohne Zugabe von FeSi75 4 Minuten nach dem INOSET-Dosieren hineingegossen. Die Spätstromimpfung wurde unter Anwendung von INOLATE190 (0,13 %) ohne GERMALLOY-Eingabe in die Form durchgeführt.

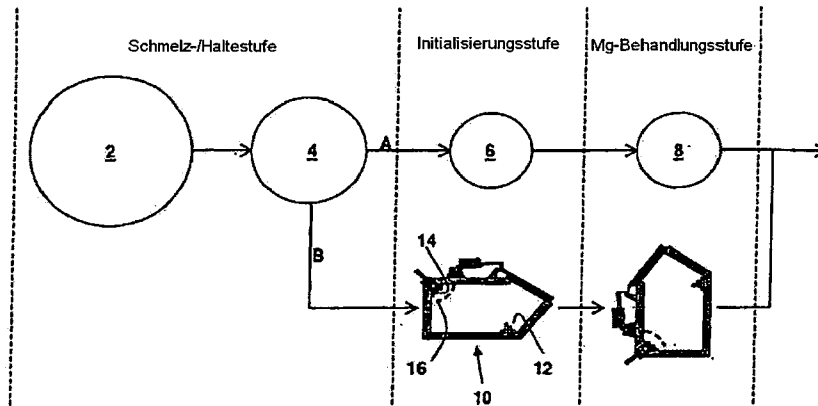
5 Es ergab sich kein wesentlicher Unterschied der metallurgischen oder mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Reißdehnung, % Bruchdehnung) zwischen den beiden Verfahren. Jedoch erlaubt die Verwendung von weniger Mg bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Reduktion des endgültigen Si-Gehalts (aus oben beschriebenen Gründen), wodurch die maschinellen Bearbeitungseigenschaften verbessert werden.

10 Die Effizienz der Verfahren kann durch Bestimmen der Mg-Wiedergewinnung (als Verhältnis von Rest-Mg in dem Gussstück zum gesamten hinzugegebenen Mg definiert) verglichen werden. Das Bezugsverfahren weist eine Mg-Wiedergewinnung von 46,6 % und das erfindungsgemäße Verfahren von 61,1 % auf.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Herstellung von Gussstücken, die eine vergleichbare Metallmatrix und vergleichbare mechanische Eigenschaften bei einer viel konsistenteren und effizienteren Mg-Behandlung aufweisen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung duktilen Eisens, umfassend die sequentiellen Schritte des:
 - (i) Behandeln von flüssigem Eisen mit einem Initialisator, der eine Ferrosiliciumlegierung ist, umfassend eine wirksame Menge eines Metalls der Gruppe IIa, das nicht Magnesium ist, wobei das
5 Metall der Gruppe IIa Barium ist und wobei die wirksame Menge ausreicht, um die Sauerstoffaktivität des flüssigen Eisens zu inaktivieren,
 - (ii) Behandeln des flüssigen Eisens mit einem magnesiumhaltigen Nodularisierer zwischen 2 und 10 Minuten nach Schritt (i),
 - (iii) Behandeln des flüssigen Eisens mit einem Nukleierung induzierenden Impfmittel mit
10 eutektischem Graphit, und
 - (iv) Gießens des Eisens.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ferrosiliciumlegierung in Gewichtsprozent aus 40-55 Si, 5-15 Ba besteht,
wobei der Rest Fe und jedwede möglicherweise vorliegende unvermeidliche Unreinheiten sind.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der in Schritt (ii) verwendete magnesiumhaltige Nodularisierer Mg-Metall, eine MgFeSi-Legierung, eine Ni-Mg-Legierung oder Mg-Fe-Briketten ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Menge des in Schritt (i) hinzugefügten Initialisators berechnet wird, um mindestens 0,035 Gew.-% Barium des flüssigen Eisens zu liefern.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Menge des magnesiumhaltigen
20 Nodularisierers berechnet wird, um von 0,025 bis 0,035% Restmagnesium im flüssigen Eisen zu ergeben.
6. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Legierung 0-2,5 Al, 0-2 Ca, 0-3 Mn und 0-1,5 Zr enthält.

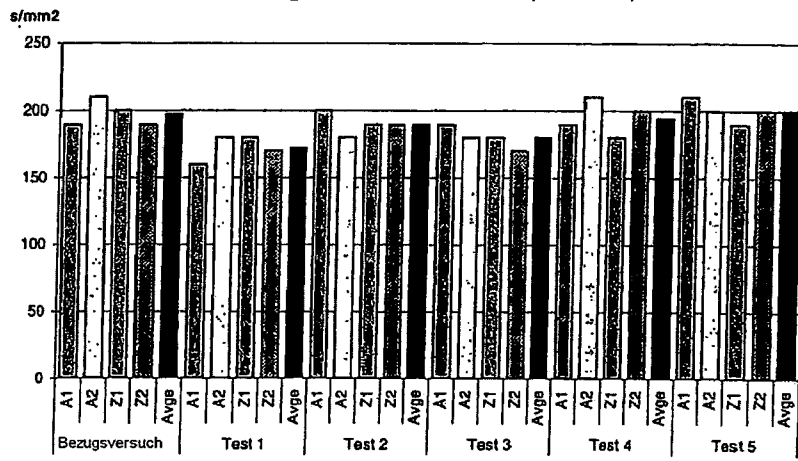


Figur 1

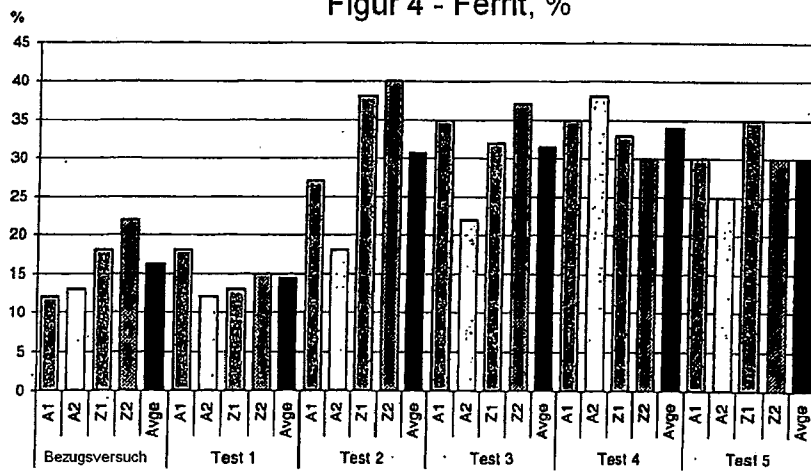
Bezugsversuch Mn%: 0.45 Mg% v S%	S1 Mn%: 0.45 Mg% v S%	S5 Mn%: 0.45 Mg% (-10%)	S7 Mn%: 0.45 Mg% (-20%)	S9 Mn%: 0.45 Mg% (-30%)	S10 Mn%: 0.45 Mg% (-35%)	S11 Mn%: 0.72 Mg% (-30%)
OD						
Mitte	170 s/mm ² 	550 s/mm ² 	500 s/mm ² 	470 s/mm ² 	250 s/mm ² 	700 s/mm ²
ID						

Figur 2

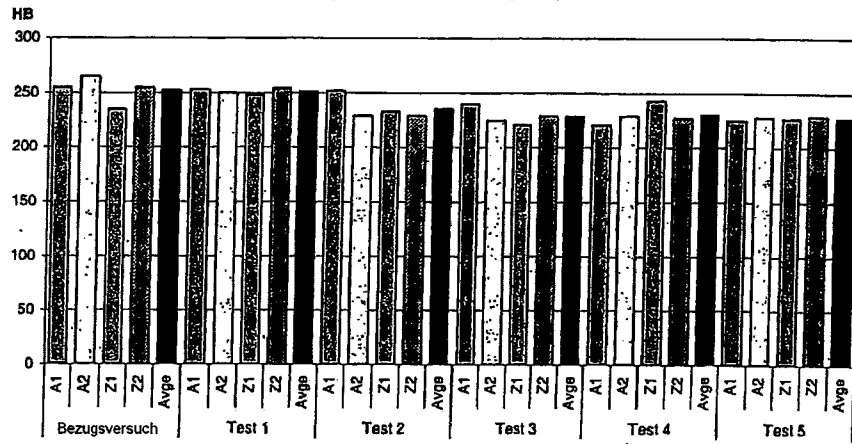
Figur 3 Nodulzahl (s/mm2)



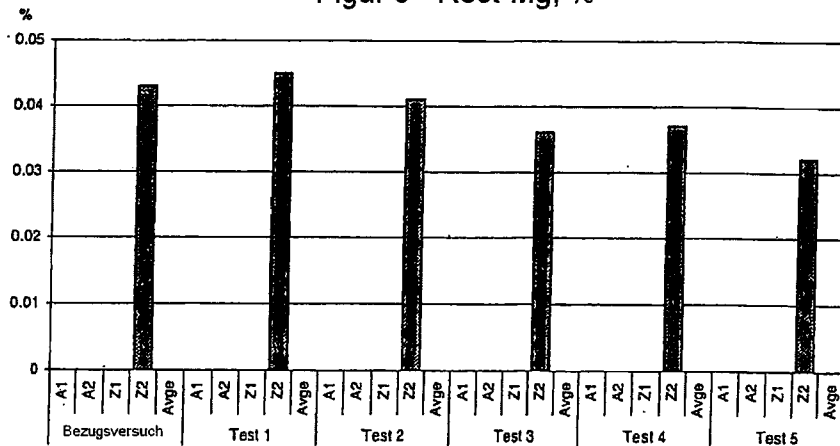
Figur 4 - Ferrit, %



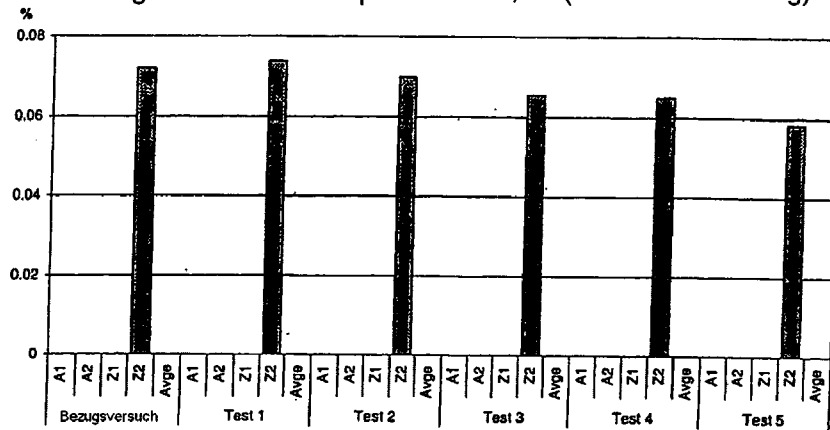
Figur 5 - Härte (HB)



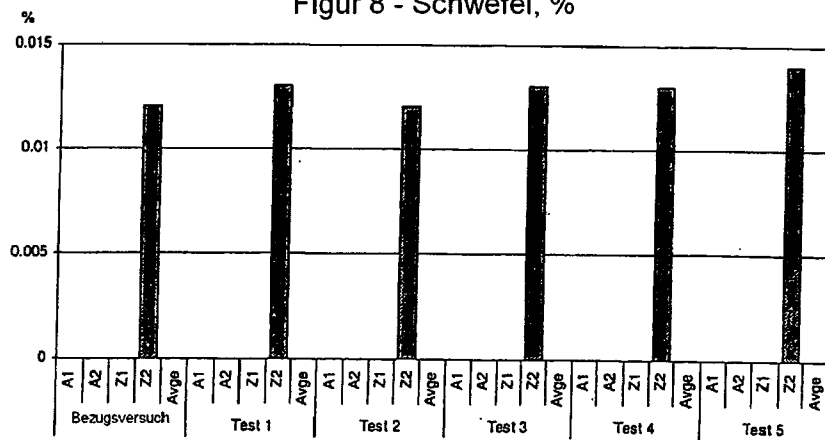
Figur 6 - Rest-Mg, %



Figur 7 - Nadellochpromotoren, % (Al + Ti + Rest-Mg)



Figur 8 - Schwefel, %



Figur 9 - Silicium, %

