

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 944723 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **944723**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B22D 2/00
C21C 1/08**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.04.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.10.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **07.10.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **06.04.1993 PCT/SE1993/000296**
Internationell ansökan - International
application

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

09.04.1992 SE 9201141

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • SinterCast AB, 100 55 Stockholm, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bäckerud, Stig Lennart, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Hiiliekvivalentin määrittäminen rakennemodifioidussa valuraudassa

Bestämning av kolekvivalenten i strukturmodifierat gjutjärn

Hiiliekvivalentin määrittäminen rakennemodifioidussa valuraudassa

5 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää hiiliekvivalentin määrittämiseksi rakennemodifioidussa valuraudassa, kuten taottavassa ja yhteenpuristetussa grafiittiraudassa.

10 Raudan ja hiilen välisellä kaksifaasidiagrammilla on rajoitettua mielenkiintoa valimoteollisuudessa, koska kaikki materiaalit, joita käytetään valuraudan valmistukseen, sisältävät aina lejeerausalkuaineita, kuten piitä ja mangaania yhdessä epäpuhtauksien, kuten rikin ja fosforin, kanssa, jotka kykenevät muuttamaan faasisuhteita. Jotkut
15 näistä alkuaineista voivat korvata hiiltä eri suhteissa ja vaikuttaa sen kautta faasidiagrammiin. Näiden aineiden kokonaisvaikutuksen seurauksena faasidiagrammiin likviduslämpötila, joka esiintyy sulatteen määrätyllä koostumuksella ja josta käytetään nimitystä "hiiliekvivalentti" tai C.E., voidaan ilmaista yhtälöllä

20

$$\text{C.E.} = \% \text{ C} + \% \text{ Si}/x + \% \text{ P}/y + \dots$$

25 jossa x:n katsotaan saavan arvot välillä 3 - 4 ja y:n katsotaan saavan arvot välillä 3 - 6. Yhdysvalloissa tämä yhtälö yksinkertaistetaan normaalisti muotoon

$$\text{C.E.} = \% \text{ C} + \% \text{ Si}/3$$

ja tätä yhtälöä käytetään niin muodoin seuraavassa.

30

Tätä lyhennettyä kaavaa voidaan käyttää, koska niiden sulatteiden fosforipitoisuus, joita valimoteollisuudessa käytetään käsiteltyyn valurautaan, on hyvin pieni ja sen vuoksi merkityksetön. Mielenkiintoinen alue yhteenpuristetun grafiittiraudan ja taottavan raudan valmistuksessa osuu välille C.E. = 3 - 5.

35

Pääosa julkaistuista rauta-hiili-piifasidiagrammeista koskee niitä olosuhteita, joissa harmaa valurauta jähmettyy, ts. käsittelemätön rauta, jossa grafiittikiteet kasvavat levinneeseen ja haarautuneeseen hiutalemuotoon.

- 5 Tässä systeemissä eutektinen reaktio γ -raudan (austeniitti) ja grafiittihiutaleiden välillä tapahtuu C.E.-arvolla noin 4,35 % ja noin 1155 °C:n lämpötilassa. Valuraudasta, jonka hiilipitoisuus tai C.E. < 4,35 %, käytetään normaalisti nimitystä hypoeutektinen, kun taas materiaalista, joiden hiilipitoisuus tai C.E. on suurempi kuin 4,35 %, käytetään nimitystä hypereutektinen. Kuten edellä mainittiin, tämä määritelmä on merkitsevä ainoastaan hiutalemaisen harmaan valuraudan suhteen.

- 15 On mahdollista määrittää hypoeutektisen valuraudan fysikaalinen C.E.-arvo faasinmuutoslämpötilan avulla. Jäähtymiskäyrässä esiintyy lämpötilan pysähdys, kun näytteen lämpötila ohittaa likviduskäyrän ja γ -faasi alkaa erkautua. Syynä tähän lämpötilan pysähdykseen on se, että austeniittifaasin kasvukinetiikka on erittäin suuri ja että sama pätee myös γ -faasin kiteytymislämpöön.

Nämä tekijät ovat osaltaan syynä terävän ja hyvin näkyvän pisteen muodostumiseen lämpötila-aikakäyrään lämpötilan pysähdyksen ollessa annetun ajanjakson pituinen.

- 25 Tätä periaatetta on pitkään käytetty hyväksi valimoissa. Esimerkiksi aikaisemmassa julkaisussa SE-B-350 124 annetaan ohjeet välineelle tällaisen jäähtymiskäyrän aikaansaamiseksi sulalle raudalle.

- 30 Yritykset käyttää samaa tekniikkaa tarkoituksena määrittää C.E. hypereutektisissa lejeeringeissä eivät ole kuitenkaan onnistuneet. Hiutalemainen hiili on ensimmäinen kiinteä faasi, joka erkanee tästä sulatteesta. Hiilikiteet eivät kuitenkaan muodosta ytimiä välittömästi ohitettuaan likviduskäyrän ja kehittynyt sitoutunut lämpö on merkityksetön ja levittäytynyt tietylle lämpötila-alueelle. Tästä johtuen on mahdotonta suhteuttaa jähmettymiskäyrän muutok-
- 35

sia hyvin näkyvään faasinmutoslämpötilaan, mikä tekisi mahdolliseksi määrittää C.E.-arvon.

Tämä ongelma ratkaistaan julkaisussa SE-B-342 508 neuvotulla menetelmällä. Tässä julkaisussa paljastetaan, että kun grafiitin muodostumista voidaan vähentää lisäämällä tiettyjä alkuaineita sulatteeseen, sulate alijäähtyy, kunnes vastaava käyrä metastabiilissa systeemissä, γ -rauta ja sementtiitti saavutetaan. Ensimmäinen faasi, joka muodostuu erittäin hypereutektisiin sulatteisiin jäähmettymisen aikana, on tällöin sementtiitti, joka johtuen sen suuresta kasvukinetiikasta vapauttaa riittävästi lämpöä lämpötilan laskun pysäyttämiseksi annetuksi ajanjaksoksi. Edellä mainitun julkaisun SE-B-342 508 hakijaa ei näytä huolestuttavan se seikka, että kaksi täysin erilaisista sulatetta, toinen hypoeutektinen, jossa esiintyy primaarisa γ -faasin erkanemista, ja toinen pääasiassa sementtiittiä oleva hypereutektinen erkaneminen antavat saman tuloksen. Hakemuksen tekijät ovat myös näin ollen jättäneet homiota erittäin tärkeän γ -likvidussiiirtymän stabiilin ja metastabiilin tilan välillä.

Edellä mainitun patenttijulkaisun hakija väittää myös, että tietyt alkuaineet vähentävät grafiitin muodostumista ja että telluuri, boori ja sesium osoittautuisivat tehokkaimmiksi alkuaineiksi, vaikka myös magnesium mainitaan tässä yhteydessä. Vaikka tämä väite on osittain totta, miljoonia tonneja takorautaa tuotetaan vuosittain rajoitetuilla sesiumin (ja muiden harvinaisten maametallien ja magnesiumin) lisäyksillä sementtiitin muodostumisvaaran ollessa hyvin vähäinen.

Modifioidun valuraudan (ts. harvinaisten maametallien ja/tai magnesiumin lisäyksen jälkeen) tutkiminen on osoittanut, että näitä rautatyyppejä on kuvattava täysin erilaisella faasidiagrammilla, jossa sekä γ -likviduskäyrä että modifioitujen grafiittijyvästen likviduskäyrä, C.E.

ja eutektisen reaktion lämpötila ovat siirtyneet paikaltaan.

Tätä keksintöä kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin viitaten liitteenä oleviin piirroksiin, joissa kuvio 1 esittää aluetta eutektisen reaktion ympärillä modifioitua valurautaa koskevassa faasidiagrammissa; ja kuvio 2 esittää jähmettymiskäyriä aikaisemmin tunnetun tekniikan mukaisesti ja myös tämän keksinnön mukaisesti.

Kuvio 1 kuvaa muutosta normaalista rauta-hiili-piifaasidiagrammista takoraudan tapaukseen, jonka ytimenmuodostustaso on 100 ± 50 jyvää/mm² koesauvassa, jonka halkaisija on 2,5 cm. Eutektisellä koostumuksella havaittiin olevan C.E.-arvo noin 4,7 ja lämpötilan eutektisessä jähmettymisessä havaittiin olevan noin 1 140 °C. Tässä pisteessä γ -rauta- ja grafiittijyvät erkanivat vipusäännön mukaisesti. Alemmilla C.E.-arvoilla gammafaasi kehittyy olennaisesti haaraisiin muotoihin, kun taas C.E.-arvoilla yli noin 4,7 sulatteesta voi erkaantua pääasiassa grafiittijyviä, jotka jyvät pyrkivät kohoamaan sulatteen yläosiin (kelluttuminen).

Tämä 100 ± 50 jyvään/mm² ympäyrystaso valitaan, koska useimmissa tapauksissa se edustaa takorautasulatteiden todellista tilaa peruskäsittelyn jälkeen (ts. sellaisten aineiden kuin FeSi₃ ja FeSi ja valinnaisesti harvinaisten maametallien annetun määrän lisäyksen jälkeen).

Kun tämä taso on saavutettu sulatteessa, on mahdollista määrittää suuremmalla tarkkuudella se ympäyrysyneen määrä, joka vaaditaan, jotta saavutetun haluttu jyvään määrällinen taso (tai jyvään lukumäärä pinta-alayksikköä kohti). Jäännösmagnesiumpitoisuuden tässä rautatyypissä on ylitettävä 0,020 paino-%.

Valimoteollisuudelle on mitä toivottavinta valmistaa valutuotteita, joiden koostumus on juuri dynaamisen paikaltaan siirtyneen eutektisen pisteen alapuolella. Tällä alueella, esimerkiksi C.E.-arvojen 4,55 - 4,65 välillä,

jähmettyminen alkaa hienojakoisen haarautuneen verkoston erkanemisella kaikkialla koko valutuotteessa. Tämä verkosto antaa valutuotteelle tietynasteista stabiilisuutta ja estää prosessin myöhäisemmässä vaiheessa muodostuneita grafiittijyväsiä kelluttumasta ylöspäin sulatteessa. Tämä hienojakoinen haarautunut verkosto ei rajoita vakavasti sulatteen haarautumien välistä virtausta, mikä vähentää huokoisuuksien ja kutistuman muodostumisen vaaraa.

Luotettava menetelmä todellisen C.E.-arvon kontrolloimiseksi näin kapeisiin rajoihin prosessin aikana olisi erittäin arvokas valimoteollisuudelle. Mikään aikaisemmista menetelmistä ei tuota haluttuja tuloksia johtuen joko tarkkuuden puutteesta ja siitä, että niitä ei voida soveltaa rakennemodifioidulle valuraudalle johtuen epämieluisasta karbidin muodostuksesta, joka peittää alleen oleellista tietoa.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on havaittu, että näytettä, joka on otettu termiseen analyysiin ja tiedon saamiseksi koskien rakennemodifioitujen sulatteiden kiteytymisominaisuuksia, joita on kuvattu yksityiskohtaisemmin aikaisemmassa US-patenttijulkaisussa 4 667 725, voidaan myös käyttää tiiviin grafiittivaluraudan ja takoraudan fysikaalisen C.E.-arvon määrittämiseen todelliseen eutektiseen pisteeseen asti, ts. edellä olevassa tapauksessa C.E.-arvoon 4,7 % asti tiettyjen lisätoimenpiteiden suorittamisen jälkeen.

US-patenttijulkaisun 4 667 725 mukainen menetelmä perustuu näytteen ottamiseen kyseessä olevasta rautasulatteesta säiliöön, joka on esikuumennettu tai kuumennettu upottamalla mainittuun sulatteeseen ja joka on varustettu kahdella lämpötilatunnistimella, kuten esimerkiksi termopareilla, joista toinen on sijoitettu lähelle säiliön sisäseinämää ja toinen on sijoitettu säiliön keskelle suunnilleen yhtä kauas lähimmistä ulkoseinämistä.

Kun käytetään tällaista näytesäiliötä, on normaalisti mahdollista havaita gamma-haarautumien kasvua enemmän tai vähemmän selvästi osoitettuna jähmettymisnopeuden laskuna näytteen keskellä. Tämä menetelmä on samantapainen

5 kuin tunnetut tekniikat C.E.-arvon tarkan suuruuden määrittämiseksi kyseisen tyyppisissä materiaaleissa. On kuitenkin havaittu, että sellaiset menetelmät, joita on esitetty esimerkiksi julkaisussa SE-B-342 508, eivät ratkaise ongelmaa, johon esillä oleva keksintö perustuu.

10 Esillä olevan keksinnön mukaisesti on havaittu, että tämä ongelma voidaan ratkaista laukaisemalla γ -faasin ytimenmuodostus ja erkaantumisen alkaminen mekanismilla, joka pysyvästi takaa, että terminen signaali voidaan saada tarkalleen silloin, kun näytteen lämpötila ylittää likviduskäyrän kyseessä olevassa faasidiagrammissa.

15

Tämä mekanismi voidaan saavuttaa syöttämällä yksi tai useampia palasia puhdasta rautaa kosketukseen näytesäiliössä olevan sulatteen kanssa. Tässä mielessä käytetyn rautapalasan tai -palasten tulee sisältää niin vähän rautaa, ettei se vaikuta oleellisesti näytteen keskimääräiseen koostumukseen kaiken kaikkiaan, mutta riittävästi

20 niin, ettei se sula täysin ja sekoitu näytetilavuuteen, kun näytesäiliö täytetään ja näytteen seuraavan jäähtytyksen aikana. Tämä tarkoittaa käytännössä, että pieni määrä suhteellisen puhdasta rautaa on läsnä näytteessä. Jäähtytysprosessin aikana nämä pienet määrät rautaa kiteytyvät paljon korkeammassa lämpötilassa kuin on γ -faasin likviduslämpötila laskettuna näytteen keskimääräisestä koostumuksesta. Tästä johtuen pieni γ -faasikide on jo muodostunut, kun lämpötila ohittaa γ -faasin likviduskäyrän käytetyssä systeemissä, joka edustaa näytteen pääosan koostumusta.

25

30

On välttämätöntä, että näytteen sisäosan jäähtymistä viivytetään verrattuna säiliön seinämän lämpötilaan ja

35 että säiliöt asetetaan sulatteen päätilavuuteen ohimene-

vien pintareaktioiden välttämiseksi, joita normaalisti tapahtuu seinämässä ja jotka ulottuvat 2 tai 3 mm:n syvyyteen päätilavuuteen.

5 Vaihtoehtoisesti lämmönsiirtoa näytesäiliön läpi voidaan pienentää seinämän rajoitetun osan lämpöeristyksellä, joka tällöin itsessään voi olla valmistettu vähähiilisestä teräksestä tai rautakappaleesta, joka on kiinnitetty suoraan tällaiseen seinämän eristettyyn kohtaan.

10 Tällä ajanhetkellä γ -haarautumia voi välittömästi alkaa kehittyä kaikkialle koko näytteen tilavuuteen. Tämän γ -faasihaarautumien ensimmäisen kehittymisen alkua osoittaa selvä taipuma jähmettymiskäyrässä, joka on otettu näytetilavuuden keskeltä. Tästä käyrästä, joka nähdään selvimmin lämpötila-aikakäyrän derivaatasta, voidaan käyttää 15 nimitystä γ -funktio. Tämä lämpötila voidaan suhteuttaa absoluuttisena lämpötilana (celsiusasteina) todelliseen likviduslämpötilaan tai se voidaan kalibroida useiden näytteiden kemiallisen analyysin suhteen.

20 Vielä mielenkiintoisempaa on kuitenkin asettaa γ -faasin kasvun alkaminen vakiotilan lämpötilan suhteen sen eutektisen reaktion aikana, joka seuraa välittömästi haarautuman kehittymistä jähmettymisprosessin aikana. Kuvio 2 kuvaa tätä keksintöä ja esittää jähmettymiskäyriä, jotka on saatu keskelle sijoitetuista lämpötila-antureista 25 tapauksessa a), joka esittää γ -haarautuman kasvua käyttämättä puhtaasta raudasta koostuvaa lakaisuaainetta. Kuvios- ta 2 nähdään, että haarautuman kasvu alkaa jossain kuvion viivoitetun alueen aikana, suunnilleen kohdassa Ty. Kun käytetään laukaisuaainetta, Ty voidaan tunnistaa määrätyksi 30 lämpötilaksi. Edullisemmin voidaan käyttää lämpötilojen Ty ja T_c välistä eroa, joka ero on esitetty kuviossa merkin- nällä T. Tämä tekee mahdolliseksi saada suoraan lämpötilan ja sen ajan välisen riippuvuuden, joka kuuluu haarautuman kasvun alkamisesta eutektiseen reaktioon. Tämä saa 35 aikaan paremman kuvan jähmettymisprosessin kulusta valet-

taessa rakennemodifioitua rautaa ja menetelmä tekee myös mahdolliseksi määrittää hiiliekvivalentti erittäin suurella tarkkuudella.

Näin ollen, sen jälkeen kun on saatu arvot jähmettymisnäytteestä ja T_γ :n ja ΔT :n todellisen arvon avulla, kun $T_{\max}$ on määritetty, on mahdollista määrittää todellinen T_γ -lämpötila ja sen myötä myös sulatteen C.E. rautahiili-piidiagrammin avulla siirtyneiden arvojen riippuessa lejeerinkilisäyksistä kyseessä olevaan sulatteeeseen. Kuvio 1 esittää näin ollen diagrammia b), joka koskee takorautaa, jossa on 100 ± 50 jyvistä/mm² halkaisijaltaan 2,5 cm:n näytetangossa. Näin ollen, jos lämpötila T_γ on 1 150 °C tai ΔT on 10 K, C.E.-arvon voidaan laskea olevan 4,52 % tässä nimenomaisessa tapauksessa kuvion 1 avulla.

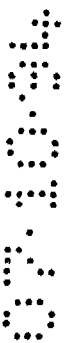
Ympäysominaisuuksien lopullinen arviointi saavutetaan tekemällä piiraudan jatkolisäys (Fe + 75 % Si). Tämä piilisäys johtaa kuitenkin lopullisen C.E.-arvon kasvuun valetussa materiaaalissa, mikä on otettava huomioon C.E.-arvoa laskettaessa.

Esimerkiksi, jos 0,16 % Fe - 75 % Si lisätään C.E.-arvon määrittämisen jälkeen, C.E. kasvaa 0,04 %:lla, kuten seuraavista yhtälöistä helposti nähdään:

$$\frac{75 \% \cdot 0,16}{100} = 0,12 \% \text{ Si, mikä antaa } \frac{0,12 \% \text{ Si}}{3} = 0,04 \% \text{ C.E.}$$

Näin ollen tämä keksintö muodostaa olennaisen parannuksen US-patenttijulkaisussa 4 667 725 kuvattuun tekniikkaan. Tässä patentissa neuvotaan samantapaisia näytteenottomenettelyjä ja menettelyjä valurautasulatteiden luontaisten kiteytymisominaisuuksien, kuten modifiointias-teen ja kiteytymisen ytimenmuodostajien, lukumäärän säättämiseksi. Aikaisemmin ei ole ollut mahdollista saada samanaikaisesti tietoa hiiliekvivalentista toistettavalla tavalla ja vielä vähemmän on ollut mahdollista mitata hiili-

ekvivalenttia tavalla, joka tekee mahdolliseksi saada jatkuva tai pysyvää arvoa lyhyessä ajassa, mikä tekee mahdolliseksi säätää hiilliekvivalentti ennen sulatteen valua.



Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä rakennemodifioitujen valurautasulatteiden hiilliekvivalentin määrittämiseksi, jossa menetelmässä sulatteesta otetaan näyte näytesäiliöön, joka on termisessä tasapainossa sulatteen kanssa ja joka näytesäiliö on varustettu keskelle asetetulla lämpötila-anturilla ja jossa sulatteen annetaan jähmettyä, samalla kun lämpötila rekisteröidään ajan suhteen, t u n n e t t u siitä, että näytesäiliö varustetaan yhdellä tai useilla hiilipitoisuudeltaan pienen raudan palasilla, jotka ovat kosketuksessa rautasulatteeseen; että rautapalasella tai -palasilla on sellainen koko, että mainittu palanen tai palaset eivät sula täysin jähmettymisprosessin aikana eivätkä vaikuta suuressa määrin sulatteen keskimääräiseen koostumukseen; että jäähtyminen viivästyy rautapalasten kohdalla verrattuna jäähtymiseen näytesäiliön seinämässä, että lämpötila γ -faasin likviduskäyrän ohittamiseksi rekisteröidään absoluuttisena lämpötilana tai lämpötilaerona eutektisen lämpötilan mitatun ja kalibroidun arvon suhteen tarkasti samanlaista tyyppiä olevalla rakennemodifioidulla valuraudalla; ja että hiilliekvivalentti määritetään perustuen faasidiagrammiin, joka soveltuu rakennemodifioidulle valuraudalle.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän käyttö, t u n n e t t u siitä, että sulatteen hiilliekvivalentti määritetään ja hiilliekvivalenttia säädetään tarvittaessa lisäämällä hiiltä ja/tai piitä tai hiilipitoisuudeltaan pientä rautaa sulatteeseen.

Patentkrav:

1. Förfarande för bestämning av kolekvivalenten hos strukturmodifierade gjutjärnssmältor, varvid ett prov på smältan tages i en provbehållare i termisk jämvikt med smältan, vilken provbehållare är försedd med ett centralt placerat temperatursensor, varvid smältan tillåtes stelna under registrering av temperaturen i förhållande till tiden, k ä n n e t e c k n a t av, att provbehållaren är försedd med ett eller flera stycken av järn med låg kolhalt; att järnstycket eller styckena har en sådan storlek att nämnda stycke eller stycken icke fullständigt smälter under stelningsförloppet och ej heller i större utsträckning påverkar smältans genomsnittliga sammansättning; att avsvalnandet hos järnstyckena fördröjs jämfört med avsvalnandet i väggen hos provbehållaren, temperaturen för passage av γ -faslikviduslinjen registreras som en absolut temperatur eller en temperaturdifferens i förhållande till uppmätta och kalibrerade värden på den eutektiska temperaturen för strukturmodifierat gjutjärn av nära liknande typ; och att kolekvivalenten bestämmas med ledning av ett fasdiagram gällande för detta strukturmodifierade gjutjärn.

2. Användning av förfarandet enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att kolekvivalenten bestämmas hos en smälta, och i mån av behov justeras kolekvivalenten genom tillsats av kol och/eller kisel eller lågkolhaltigt järn.

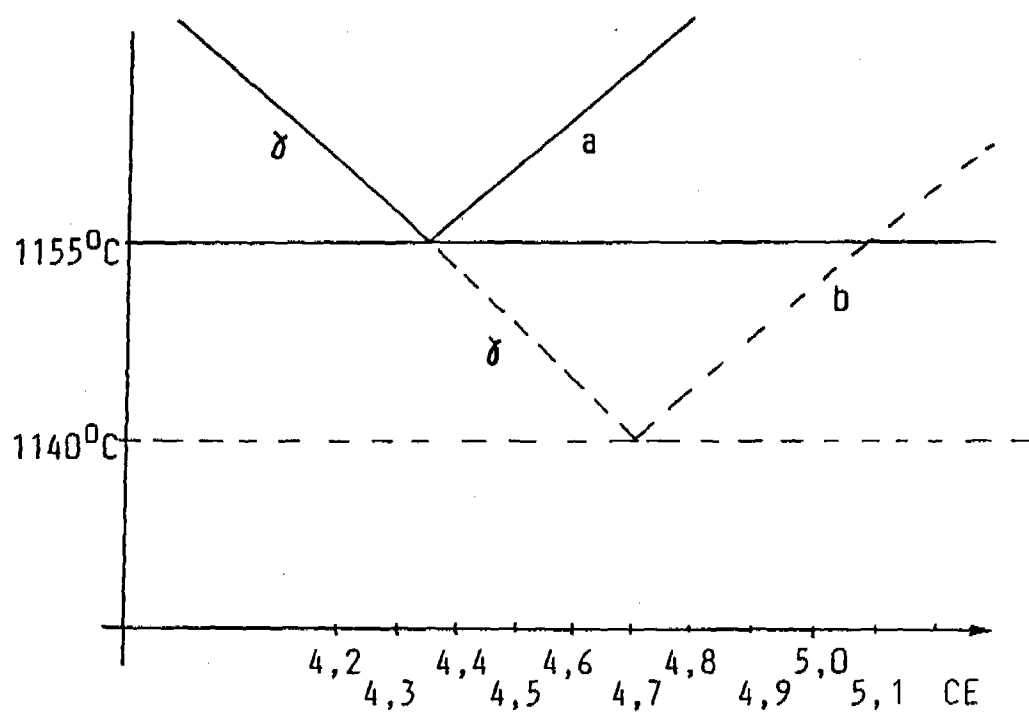


FIG.1

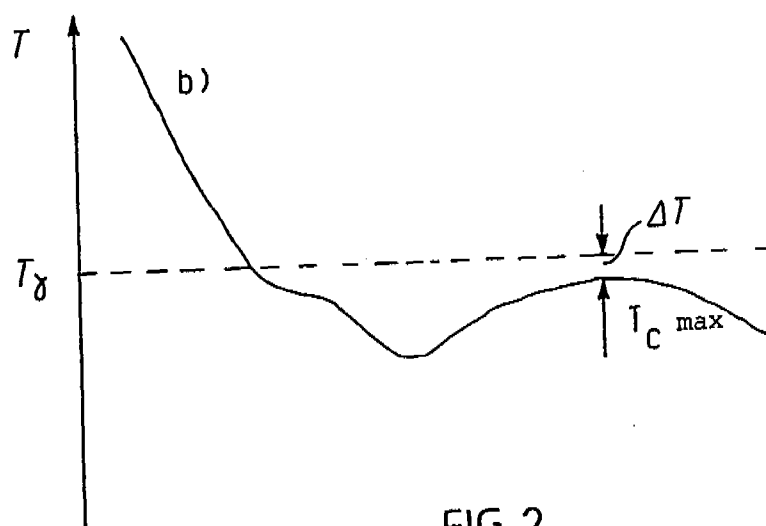
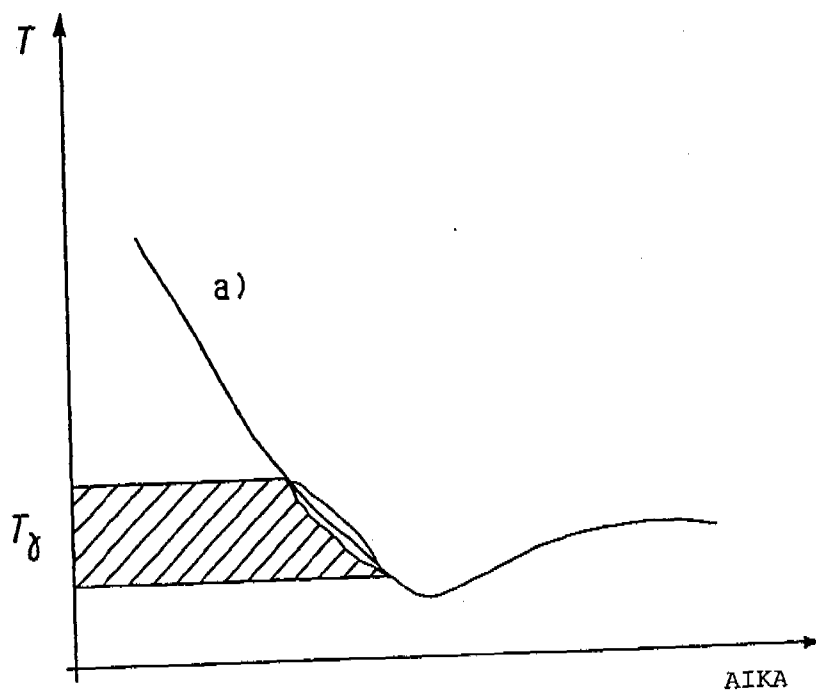


FIG. 2