

Lehrstuhl für Gießereikunde, Department für Metallurgie Vorstand Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Peter Schumacher



Masterarbeit

Thema:

Optimierung der Sphärogussbehandlung mittels einer Drahteinspultechnik

Ersteller:

Suat Sönmez, BSc

Betreuer: Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Peter Schumacher Ing. Johann Girardi DI Dr.-Ing Alexander Mayr



Leoben, im Juni 2012

Kurzfassung

Bei der Herstellung von Sphärogusseisen im Überschüttverfahren entsteht während der Magnesiumbehandlung ein dichter Oxidrauch, der unkontrolliert an die Umgebungsluft abgegeben wird und so zu einer erhöhten Staubbelastung führt. Ein Industriepartner (Eisenwerk Sulzau-Werfen) strebt danach, die gesamte Sphärogussproduktion sowohl in ökologischer als auch in qualitativer Hinsicht zu optimieren und gleichzeitig die Arbeitsbedingungen der Mitarbeiter zu verbessern. Daher soll die Sphärogussbehandlung von großen Mengen auf eine automatisierte Drahteinspultechnik, bei der der entstehende Magnesiumoxidrauch gezielt abgesaugt werden kann, umgestellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, alle Randbedingungen bei der Sphärogussherstellung mittels Drahteinspulverfahren abzuklären und eine Lösung für die angedachte Umsetzung dieser Herstellungsmethode für große Behandlungsmengen zu finden. Dazu wurde eine neue Anlage bestehend aus einer 3t Gießpfanne, einem selbstentworfenen Deckel und einer Einspulmaschine mit Steuerungseinheit gebaut. Mit Hilfe dieser Anlage konnten Versuche durchgeführt werden, um die Magnesiumausbringung nach dem Drahteinspulen, die Entschwefelung der Schmelze, das Abklingverhalten von Magnesium, den Temperaturverlust der Pfanne, die Rauchentwicklung während des Drahteinspulens, Überbehandlungen und Verschneidungen zu untersuchen. Zur Überprüfung der Qualität der Endprodukte wurden bei den letzten Versuchen Abgüsse hergestellt.

Diese Diplomarbeit beinhaltet neben den theoretischen Grundlagen zu Sphäroguss und seiner Herstellung eine Beschreibung der durchgeführten Versuche sowie die ausgewerteten Ergebnisse der Untersuchungen.

Abstract

During the production of ductile graphite iron with the tundish cover process extensive dense fumes of oxide products arise during magnesium treatment. This fume rises up in the air uncontrolled and causes an increased dust loading of the working environment. An industrial partner (Eisenwerk Sulzau-Werfen) aspires to develop and to optimize a production processes in both ecological and qualitative terms. Furthermore, the firm wants to improve the working conditions of its employees. The company is therefore striving to change the production of large scale ductile graphite iron castings to an automated cored wire treatment. With this method the fume can be extracted systematically.

In this work the current understanding and work practices for the production of ductile iron with the cored wire treatment are presented to find an improvement for the fabrication on large scales. Therefore, a new facility was built in the foundry which consisted of a 3t casting ladle, a self designed cover plate and a spool-in machine with control unit. With this equipment experiments were performed to assess the magnesium extraction and desulphurization after the cored wire treatment, the fading behaviour of magnesium, the temperature loss of the melt, the fume development, over treatment and mixing with under treated melt. Finally experimental castings were performed to test the quality of the final products.

This work examines basic information on ductile iron and its production methods. It describes the realized experiments and includes the results of the research.

Industriepartner Eisenwerk Sulzau - Werfen

Der Industriepartner ESW (Eisenwerk Sulzau-Werfen) hat im Jahr 1770 unter der damaligen Name "Konkordiahütte", aus Brauneisenerz und der aus den umliegenden Wäldern gewonnen Holzkohle Roheisen erzeugt, gefrischt und in einem mit Wasserkraft betriebenen Hammerwerk zu Schmiedeprodukten verarbeitet. Bereits im Jahr 1850 wurden die ersten Warmwalzen für die Warmverformung von Stahl hergestellt. Im Laufe der Zeit hat sich das Anforderungsprofil an diese Walzen wesentlich verändert. Früher wurden die Walzwerkwalzen noch im Monogussverfahren in niedrig legiertem Hartguss und einfachem Layout erzeugt. Heute werden diese Walzen für die Warmverformung von mikrolegierten Feinkornstählen bis hin zu hochlegierten, rostfreien Stahlsorten problemlos zu erfüllen. Diese hochwertigen Walzen bestehen aus einem Kern aus Sphäroguss (GJS) und einem im Schleuderguss hergestellten Außenmantel, welche mittels Verbundguss zusammengefügt werden.

Im ESW werden Arbeitswalzen für Warmbreitband-, Steckel- und Grobblechwalzwerke im horizontalen Schleuderverbundgussverfahren hergestellt. Im Jahr 2008 wurden rund 2100 Walzen mit einem mittleren Stückgewicht von ca. 10,7 Tonnen erzeugt, wofür insgesamt 35 000 Tonnen an Flüssigeisenmengen bereitgestellt werden mussten.

Das Unternehmen, das im Jahr 2008 mit seinen 289 Mitarbeitern einen Umsatz von rund 83 Mio. Euro bei einem Exportanteil von ca. 97% erwirtschaftete, zählt damit heute zu den führenden Walzengießereien der Welt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Leoben, 15. Juni 2012

Suat Sönmez

Danksagung

Ich bedanke mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Schumacher, der es mir ermöglichte, diese Diplomarbeit am Lehrstuhl für Gießereikunde zu schreiben. Als kompetenter Betreuer unterstützte er mich mit seinem Wissen und stand mir vor allem beim wissenschaftlichen Überarbeiten der Masterarbeit zur Seite.

Ebenso will ich mich bei Herrn Mag. Weinberger dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, die Forschungsarbeiten für die Diplomarbeit in der Firma Eisenwerk Sulzau-Werfen durchzuführen, wo ich nicht nur herzlich in das Team aufgenommen wurde, sondern im Rahmen meiner dortigen Beschäftigung auch sehr viel gelernt habe.

An dieser Stelle möchte ich besonders meinem Firmenbetreuer Herrn Ing. Girardi danken, der mich bei allen Versuchen unterstützt und seine langjährige Erfahrung mit mir geteilt hat. Er war immer für mich da, wenn ich Hilfe gebraucht habe.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem zweiten Firmenbetreuer Herrn DI Dr.-Ing. Mayr für seine Unterstützung während der gesamten Projektphase.

Mein Dank gilt außerdem den MitarbeiterInnen der Firma ESW für die gute Zusammenarbeit, trotz ihrer anstrengenden Alltagsarbeit im Betrieb.

Ich danke ebenso Herrn Dr. Jonuleit von der Firma SKW, der die Geräte für die Magnesiumbehandlung zur Verfügung gestellt und zahlreiche wichtige Informationen darüber gegeben hat.

Mein besonderer Dank geht an meine zukünftige Frau, Mag. Staudinger, die mich vor allem bei der Endphase der Arbeit Tag und Nacht unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfa	assun	ıg	I
Abstra	act		II
Indust	triepa	rtner Eisenwerk Sulzau - Werfen	. 111
Eides	stattli	che Erklärung	.IV
Dabks	agun	g	V
Inhalts	sverz	eichnis	. VI
Allgen	neine	Formelzeichen und Akronyme	. IX
Abbilo	lungs	sverzeichnis	.XI
Tabell	enve	rzeichnisX	(VII
1 Ei	nleitu	ng	1
2 Th	eore	tische Grundlagen	3
2.1	Gus	seisen mit Kugelgraphit	3
2.1	.1	Der Erstarrungsvorgang	3
	2.1.1.1	Einfluss von Silizium auf die Graphitbildung	6
	2.1.1.2	Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Graphitbildung	7
2.1	.2	Wachstum und Modifikation von Graphit	7
2.1	.3	Keimbildung und Graphitmodifikation	. 11
2.1	.4	Impfen	17
2.1	.5	Bewegung der Partikel in der Schmelze	. 20
2.1	.6	Chemische Zusammensetzung	. 21

	2.	.1.6.1	Primär Elemente	
	2.	.1.6.2	Sphärolithenbildende Elemente	
	2.	.1.6.3	Legieren von Sphäroguss	
	2.	.1.6.4	Karbidfördernde Elemente	
	2.	.1.6.5	Graphitschädigende Elemente	
	2.2	Hers	tellung von Gusseisen mit Kugelgraphit	
	2.2.	1	Schmelzen und Vorbereiten der Basisschmelze	31
	2	.2.1.1	Schmelzen im Induktionsofen	31
	2.2.2	2	Sphärolithenbildung mit Magnesium	
	2.	.2.2.1	Geschichte	
	2.	.2.2.2	Probleme bei der Zugabe von Magnesium in die Schmelze	
	2.	.2.2.3	Methoden zu Herstellung von Sphärolithen mit Magnesium	
	2.2.3	3	Kugelgraphitbildung mit Drahteinspulverfahren	42
	2.	.2.3.1	Haupteinflussgrößen beim Drahteinspulverfahren	45
	2.	.2.3.2	Vorteile des Verfahrens	53
3	Exp	berin	nentelle Methoden	55
	3.1	Ausv	vahl der Behandlungspfanne und die Deckeloptimierung	55
	3.2	Anla	genbau	
	3.2.	1	Arbeitsprinzip der Drahteinspulstation	59
	3.2.2	2	Beschreibung der verwendeten Behandlungsdrähte	59
	3.2.3	3	Einstellung der Einspulgeschwindigkeit	60
	3.3	Drah	teinspulversuche	63
	3.3.	1	Versuche von Überbehandlungen und Verschneidungen	64
	3.3.2	2	Probeabgüsse / Walzenzapfen	
	3.4	Ther	mische Analyse	68
	3.5	Ther	mische Analyse von OCC	70
	3.6	Chei	mische Analyse	72
	3.7	Licht	mikroskopische Analyse	73
4	Erg	jebni	sse	74
	4.1	Mag	nesiumausbringung	75
	4.2	Mag	nesiumabklingen	77
	4.3	Ents	chwefelung	
	44	Rau	chentwicklung	83
	4.5	Tem	neraturverlust in der Pfanne	
	ч.0	1 GUI		

4.6	Übe	erbehandlungen	90
4.0	6.1	Schwefelgehalt nach Verschneiden	90
4.0	6.2	Magnesiumgehalt nach Verschneiden	91
4.7	Lich	ntmikroskopische Bewertungen	92
4.	7.1	Einfluss des Impfens auf die Graphitmorphologie	92
	4.7.1.1	Versuche mit Impfmittel SB5	94
	4.7.1.2	2 Versuche mit Impfmittel Ultraseed	95
4.8	Ver	suchsabgüsse / Walzenzapfen	96
4.9	Мес	chanische Prüfung / Zugproben	99
5 Zı	usamı	menfassung und Ausblick	. 101
Litera	turve	rzeichnis	. 104
Anha	Anhang110		

Allgemeine Formelzeichen und Akronyme

GJS	Gusseisen mit Kugelgraphit
GJL	Gusseisen mit Lamellengraphit
α	Alpha
GJS	Gusseisen mit Kugelgraphit
GJL	Gusseisen mit Lamellengraphit
L	Flüssig-Phase
G	Graphit-Phase
Ν	Kern
r	Kugelradius
θ	Kontaktwinkel
${\gamma}_{_{GN}}$	Grenzflächenenergie zwischen Graphit und Kern
$\gamma_{_{GL}}$	Grenzflächenenergie zwischen Graphit und Flüssigkeit
${\cal Y}_{NL}$	Grenzflächenenergie zwischen Kern und Flüssigkeit
R	Wachstumsgeschwindigkeit
ΔΤ	Unterkühlung
R _{G1}	Graphitwachstum in Richtung [1010]
R _{G2}	Graphitwachstum in Richtung [0001]

- R_γ Austenitwachstum
- Hz Hertz
- CE Kohlenstoffäquivalent
- SO03 Schmelzofen 3 (3 tonnen)
- SO06 Schmelzofen 6 (6 Tonnen)
- DEV_V Drahteinspulverfahren_Versuch

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm; blaue Linie: stabiles System, rote Linie: Abbildung 2-2: Erstarrungsablauf eines untereutektischen Gusseisens mit Kugelgraphit nach [4]......5 Abbildung 2-3: Abkühlkurven und Gefügebilder vom a) meliert erstarrten, b) weiß erstarrten Abbildung 2-4: Vertikalschnitte durch das stabile System Eisen – Kohlenstoff – Silizium bei verschiedenen Siliziumkonzentrationen a) 2,4% Si, b) 4,8% Si, c) 6,0% Si nach [7]......6 Abbildung 2-5: Einfluss von Begleitelementen im Gusseisen auf die eutektische Temperatur im Gleichgewichtszustand für das stabile und metastabile System [9]......7 Abbildung 2-6: Hexagonale Kristallstruktur von Graphit. Das linke Bild zeigt die Abbildung 2-7: Graphitwachstum nach Herfurth: Veränderung des V_P/V_B Verhältnisses und deren Auswirkung auf die Graphitmorphologie, a) Zugabe von Modifikatoren, b) in Reinschmelzen, c) unter Anwesenheit von oberflächenaktiven Elementen O und S [10]......9 Wachstumsmechanismen Abbildung **2-8**: des hexagonalen Graphitgitters. a) Wachstumsmechanismus in Richtung der c-Achse, Wachstumsspiralen in Graphit mit adsorbierten Fremdatomen; b) Wachstumsmechanismus in Richtung der a-Achse, Anlagerung von Atomen auf Plätzen einer Drehgrenze eines Bikristalles (α =13, 21, oder 28) [14].....10

Abbildung2-9:a)SpiralförmigesGraphitwachstumnachDoubleundHellawell,b)InselförmigesGraphitwachstumnachHerfurth [15]
Abbildung 2-10 : Freie Bildungsenthalpie ΔG als Funktion des Keimradius <i>r</i> [22]
Abbildung 2-11: Kritischer Keimradius in Abhängigkeit von der Unterkühlung [26]14
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der heterogenen Keimbildung [22]15
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines Graphitwachstumskeimes mit komplexen Sulphiden und Oxidphasen nach Skaland: Sulfidkern mit oxidischem Körper und einer silikatischen Aktivierungsschicht (X=Ca, Sr, oder Ba) [36]17
Abbildung 2-14: Abkühlkurven von geimpften und ungeimpften Gusseisen [8]
Abbildung 2-15: Abklingeffekt des Impfens nach Erreichung des Maximums [2]19
Abbildung 2-16: Schematischer Abkühlvorgang von Gusseisen mit Kugelgraphit, a) ohne,b) mit Bildung eutektischer Carbide [2]
Abbildung 2-17: Stromlinien um eine steigende Kugel in einer Flüssigkeit, F _A : Auftriebskraft, F _G : Gravitationskraft [42]
Abbildung 2-18: Das Hendersson Diagramm - typische Kohlenstoff- und Siliziumkonzentrationen in GJS [2]22
Abbildung 2-19: Typische Beziehung zwischen Bruchdehnung und Streckgrenze von GJS mit unterschiedlichen Gefügen [2]
Abbildung 2-20: Produktionsschaubild des Sphärogusses
Abbildung 2-21: Schematische Darstellung eines Induktionsofens mit einer Kupfer-Wasser- Kühlvorrichtung und Bedienungskomponenten [46]
Abbildung 2-22: Eine optimale Pfannengeometrie für ideale Magnesiumausbringung [37]. 35
Abbildung 2-23: Schematische Darstellung des Sandwichverfahrens mit abgedeckter Behandlungslegierung [2]
Abbildung 2-24: Einfluss der Behandlungstemperatur auf die Mg-Ausbringung [2]37
Abbildung 2-25: Beispiel für eine Tundish Cover Pfanne [37]
Abbildung 2-26: Systematische Verbesserung des Überschüttverfahrens zur Reduzierung der Vorlegierungsmenge [47]
Abbildung 2-27: Typische Stellung des Fischerkonverters mit Füll-, Behandlungs- und Abgießvorgängen [56]

Abbildung 2-28: Verhalten des Schwefels und Magnesiums mit Magnesiumzugabe in Fischerkonverter [37]
Abbildung 2-29: Schematische Darstellung eines Drahteinspulverfahrens zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit [51]43
Abbildung 2-30: Drahtzugabe in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur und vom Schwefelgehalt [49]
Abbildung 2-31: Einfluss der Pfannenabmessungen beim Mg-Drahteinspulverfahren [49]. 47
Abbildung 2-32: Magnesiumausbringung beim Drahteinspulverfahren in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur [49]48
Abbildung 2-33: Abhängigkeit der Eisenmenge auf die Magnesiumausbringung beim Drahteinspulverfahren [49]
Abbildung 2-34: Die Höhe der Einspulgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Eisensäule und Eisentemperatur [49]
Abbildung 2-35: Verhalten des Drahtes beim Einbringen in die Pfanne [49]50
Abbildung 2-36: Schematische Darstellung von Wärmeübertragung und Karbondiffusion [59]
Abbildung 2-37: Unterschiedliche Möglichkeiten der Drahtzuführung in die Pfanne [49]52
Abbildung 2-38: Drahtverbrauch von unterschiedlichen Behandlungsmengen nach einer Mg-Behandlung [49]
Abbildung2-39:BehandlungsergebnissevonMagnesiumbeiwechselndenAusgangsbedingungen von Schwefel (S _A) und Temperatur [49]
Abbildung 3-1: Für das Einspulverfahren verwendete 3t Pfanne
Abbildung 3-2: Die 2D AutoCad - Zeichnung des selbst entworfenen Behandlungsdeckels.
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des selbst entworfenen Pfannendeckels, der bei
den Versuchen verwendet wurde. a) Ansicht von oben, b) Ansicht von unten
Abbildung 3-4: Die Drahteinspulbehandlungsstation, die für die Magnesiumbehandlung verwendet wurde
Abbildung 3-5: Schmelzzeit eines Stahlbleches von einem Behandlungsdraht mit 0,4% C bei einer Behandlungstemperatur von 1500°C [59]61

Abbildung 3-6: Schmelzverhalten eines Drahtes. a) Nicht gewünschte Schmelzstelle des Drahtes mit falsch ausgewählter Kombination von Einspulgeschwindigkeit und Temperatur, b) Gewünschte Schmelzstelle des Drahtes mit einer richtig berechneten Kombination von Einspulgeschwindigkeit und Temperatur......62 Abbildung 3-7: Vergleich der SOLL - Geschwindigkeit aus dem Anzeiger der Abbildung 3-8: Schematische Darstellung einer im ESW gegossenen Arbeitswalze Abbildung 3-9: Abbildung eines fertig gegossenen Zapfens vom Versuch 25 (DEV V25). a) Für die Herstellung von Zugproben verwendeter Oberteil des Zapfens, b) Für die mikroskopischen Untersuchungen herausgeschnittene Scheibe aus dem mittleren Bereich des Zapfens, c) Die restliche zweite Hälfte des Zapfens......67 Abbildung 3-10: Schematische Darstellung einer Abkühlkurve mit Angabe der Abbildung 3-11: Schnitt des Probentiegels von OCC mit zwei Kammern und einem Abbildung 3-12: Darstellung des Messprinzips mit TA von OCC [64]......71 Abbildung 3-13: Schematische Darstellung einer Schilling-Probe, die für die Bestimmung Abbildung 3-14: Für die Gefügeuntersuchungen verwendetes Lichtmikroskop der Marke Abbildung 4-1: Magnesiumausbringung des Drahtes Inform M 32613 (33gMg/m) in Abbildung 4-2: Magnesiumausbringung des Drahtes Inform M 20713 (65gMg/m) in Abbildung 4-3: Magnesiumausbringung von zwei Behandlungsdrähten mit Änderung der Temperatur. Inform M 32613 (33gMg/m), Inform 20713 (65gMg/m)......77 Abbildung 4-4: Abklingverhalten des Magnesiums in der Schmelze nach der Behandlung mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m), links: Änderung des absoluten Gehaltes an Magnesium in der Schmelze über die Zeit, rechts: Prozentueller Verlust des Magnesiums

Abbildung 4-22: Mikroskopische Bilder von Versuch 24 für die Graphitbeurteilung. a) ungeimpfte Schmelze, b) geimpfte Schmelze mit Ultraseed Impfmittel (Menge des Impfmittels: 0,4% der behandelten Schmelze). Proben stammen aus Quik-Cup Tiegeln......96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Zusammensetzung von Elementen und Phasen, die in Einschlüssen innerhalb von Graphitkugeln gefunden wurden, welche als Keime für Sphärolithen wirken [22]......16 Tabelle 2-2: Auswirkung des Seltene-Erden-Gehalts auf die Sphärolithenzahl in einer magnesiumbehandelten Schmelze [3]......26 Tabelle 2-3: Zusammenfassung der Wirkungen von Legierungselementen auf die Tabelle 2-4: Eine vereinfachte Klassifikation der graphitschädigenden Elemente [2]...........29
 Tabelle 2-5: Systematische Darstellung der Magnesiumbehandlungsverfahren [37].

 Tabelle 2-6: Typische Vorlegierungssorten f
 ür das
 Übersch
 ütverfahren [37].40
 Tabelle 2-7: Typische Beispiele für Drähte, die beim Drahteinspulverfahren benutzt werden
 Tabelle 3-1: Die bei den Versuchen verwendeten Mg-Behandlungsdrähte......60
 Tabelle 3-2: Ausgewählte Einspulgeschwindigkeitswerte bei unterschiedlichen Eisenmengen Behandlungstemperaturen für das optimale Aufschmelzen des Drahtes am bzw. Tabelle 3-3: Die chemische Zusammensetzung der Schmelze vor und nach der Behandlung von Versuch 26 (DEV_V26).65 Tabelle 3-4: Die chemische Zusammensetzung der Schmelze vor und nach der Behandlung von Versuch 27 (DEV_V27).65
 Tabelle 3-5: Die bei den Versuchsabgüsse verwendete Impfmittel.
 66

Tabelle 3-6: Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Impfmitteln	67
Tabelle 4-1: Ergebnisse nach Verschneidungsversuchen	92
Tabelle 4-2: Ergebnisse der Zugversuche von abgegossenen Zapfen	100

1 Einleitung

Im Eisenwerk Sulzau-Werfen (ESW) wird das gesamte Sphärogusseisen zurzeit im Überschüttverfahren hergestellt, weil dadurch beliebig große Mengen produziert werden Beim Überschüttverfahren reagiert die Magnesiumvorlegierung mit dem können. Flüssigeisen, wobei das enthaltene Magnesium den Sauerstoff in der Schmelze bindet. Da die Reaktion zwischen Vorlegierung und Flüssigeisen sehr heftig abläuft, kommt es auch zu einer Reaktion mit dem Luftsauerstoff und es entsteht dichter Magnesiumoxidrauch. Dieser steigt in der Halle auf und wird über eine Entstaubungsanlage abgesaugt und gefiltert. bei Behandlungen von großen Mengen Flüssigeisen Trotzdem kommt es im Überschüttverfahren aufgrund betrieblicher Gegebenheiten zu kurzzeitig auftretenden hohen Magnesiumrauchkonzentrationen in der Gießereihalle. Dies hat zur Folge, dass die Mitarbeiter trotz vorhandener Absauganlage kurz einer höheren Feinstaubbelastung ausgesetzt sind. Außerdem treten Teilmengen des Rauches unkontrolliert in die Umgebungsluft aus, was zu einer erhöhten Staubbelastung der Umwelt führt.

Das ESW strebt danach, bei der Produktion möglichst umweltfreundlich vorzugehen. Bei mindestens gleich bleibender Qualität des Sphärogusses soll die Feinstaubbelastung verringert und die Arbeitssicherheit in der Gießerei verbessert werden. Um dies zu erreichen, möchte das Unternehmen die Produktion von dem jetzt praktizierten Überschüttverfahren auf eine automatisierte Drahteinspultechnik umstellen. Beim Drahteinspulverfahren wird die Magnesiumvorlegierung mittels Fülldraht in das Flüssigeisen eingebracht, wobei die Behandlungspfanne mit einem Deckel abgedeckt ist. Zwar entsteht auch bei diesem Verfahren Magnesiumoxidrauch, dieser kann aber gezielt im Deckel erfasst und abgesaugt werden, sodass die diffuse Verteilung des Magnesiumrauches auf ein Minimum reduziert

werden kann. Dies führt einerseits zu einer Verbesserung der Arbeitsbedingungen der Mitarbeiter, andererseits wird durch die geringere Staubbelastung die Umwelt geschont.

Ziel dieser Diplomarbeit war es, alle Randbedingungen bei der Sphärogussherstellung mittels Drahteinspulverfahren abzuklären und einen Vorschlag für die Sphärogussbehandlung von großen Mengen zu geben. Dafür wurden zahlreiche Versuche mit einer neu gebauten Versuchsanlage durchgeführt. Diese bestand aus einer 3t Gießpfanne, einem selbst entworfenen Deckel sowie einer Einspulmaschine mit Steuerungseinheit. Für die Versuche wurden zwei unterschiedliche Drähte verwendet, die verschiedene magnesiumhaltige Vorlegierungen als Behandlungsmaterial enthielten.

Untersucht wurden das Einspulverhalten der Behandlungsdrähte, die Magnesiumausbringung nach dem Drahteinspulen, das Abklingverhalten von Magnesium in der Pfanne, die Entschwefelung der Schmelze beim Drahteinspulen, der Temperaturverlust der behandelten Schmelze in der Pfanne und die Rauchentwicklung während des Drahteinspulens. Außerdem wurden Überbehandlungen durchgeführt und diese mit nicht behandelten Schmelzen zusammengemischt (Verschneidungen), um die geplante zukünftige Produktion von Sphäroguss in großen Mengen zu untersuchen. Schließlich wurden zur Überprüfung der Qualität der Endprodukte bei den letzten Versuchen Abgüsse hergestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Gusseisen mit Kugelgraphit

Gusseisen mit Kugelgraphit (GJS) ist eine Eisen-Kohlenstoff-Silizium-Legierung, dessen als Graphit vorliegender Kohlenstoffanteil in runder Form auftritt. Der Kohlenstoffgehalt liegt zwischen 3,5 und 3,9 Gew. %, der Siliziumgehalt zwischen 1,8 und 2,8 Gew. % [3]. Die innere Kerbwirkung der kleineren, kugeligen Graphiteinschlüsse ist gegenüber dem Lamellengraphit sehr gering, so dass die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes in großem Maß durch die Art und Ausbildung des Grundgefüges bestimmt werden. Es hat eine dem Stahl ähnliche Streck- bzw. Dehngrenze und Bruchdehnung, verbunden mit hoher Zugfestigkeit und guter Bearbeitbarkeit. Gusseisen mit Lamellengraphit (GJL) besitzt dagegen praktisch keine Dehnung. Neben den günstigen mechanischen Eigenschaften ist das optimale Preis-Leistungs-Verhältnis eine der Treibkräfte für das dynamische Wachstum der Produktion von Gusseisen mit Kugelgraphit [1].

2.1.1 Der Erstarrungsvorgang

Bei der Erstarrung von Gusseisen mit Kugelgraphit wandelt sich der Kohlenstoff in Graphit um und liegt in Sphäroguss kugelförmig vor. Die Bildung von kugelförmigen Graphiten ist abhängig vom C- und Si-Gehalt der Schmelze, der Legierungsreinheit und der Menge der Kugelbildner. Die Zahl der Graphitkugeln im Gusseisen wird mit C- und Si-Gehalt und Abkühlparametern kontrolliert [3]. Die Erstarrung von Sphäroguss erfolgt wie bei anderen Eisen-Kohlenstofflegierungen auch nach dem Eisen-Kohlenstoff Diagramm. Beim Temperguss und beim verschleißbeständigen Gusseisen, traditionell Hartguss genannt, erfolgt die Erstarrung nach dem metastabilen Fe-Fe₃C-Diagramm. Bei allen anderen Gusseisen-Werkstoffgruppen bzw. dem Sphäroguss, wie in **Abbildung 2-1**, jedoch nach dem stabilen FeC-Diagramm [4].

Wie bereits erwähnt, hat der Sphäroguss einen Kohlenstoffgehalt zwischen 3,5 und 3,9 Gew. %. Wenn der Kohlenstoffgehalt auf der linken Seite bzw. unterhalb des eutektischen Punktes liegt (im binären System), wird die Erstarrung als untereutektisch bezeichnet. In diesem Fall beginnt die Erstarrung mit der Ausscheidung von primären Austenit-Kristallen, nach der Unterschreitung der B-C' Linie (siehe **Abbildung 2-1**). Dann reichert sich die Schmelze langsam durch die Ausscheidung der kohlenstoffarmen Primärkristalle des Austenits mit Kohlenstoff an, bis sie die eutektische Zusammensetzung in Punkt C' erreicht und dann eutektisch erstarrt. Hier bildet das System ein Austenit-Graphit Eutektikum. Mit weiter sinkender Temperatur, entlang der Linie E'-S', verarmt der Austenit an Kohlenstoff unter Ausscheidung von Sekundärgraphit und lagert sich an den eutektoiden Temperatur M-S' in α -Mischkristalle und eutektoiden Graphit um. Das Gefüge eines untereutektischen Gusseisens enthält bei Raumtemperatur Ferrit, der aus den primären Austenit-Kristallen entstanden ist, und das Graphit-Eutektikum aus Graphitkristallen und dem eutektoiden Ferrit [4].



Abbildung 2-1: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm; blaue Linie: stabiles System, rote Linie: metastabiles System [1].

In **Abbildung 2-2** ist eine Erstarrung eines untereutektischen Gusseisens mit Kugelgraphit (GJS) schematisch dargestellt. Hier erkennt man, dass sich die primären Austenit-Kristalle aus der Schmelze ausscheiden. Dann folgt nach gewisser Unterkühlung die Erstarrung des Graphit-Eutektikums in Form von eutektischen Zellen, die sich ständig vergrößern, bis die Schmelze aufgebraucht ist. Der Grund für die Unterkühlung der Schmelze ist die Schwierigkeit der Graphitkeimbildung [4].

Ist die Unterkühlung der Schmelze so groß, dass die Temperatur des metastabilen Eutektikums erreicht wird, bevor sich die Graphitkeime bilden, so erstarrt die Schmelze nach dem metastabilen System. Mit dieser Erstarrung entsteht ein weißes Gusseisen. Das Erstarrungsgefüge eines untereutektischen, nach dem metastabilen System erstarrten Gusseisens besteht aus primärem Austenit sowie eutektischem Austenit und Zementit. Das erstarrte Gefüge bei Raumtemperatur besteht aus Perlit und Zementit bzw. Ledeburit [5].



Abbildung 2-2: Erstarrungsablauf eines untereutektischen Gusseisens mit Kugelgraphit nach [4].

Das nach dem stabilen System erstarrte Gusseisen wird aufgrund der grauen Färbung der Bruchfläche, graues Gusseisen genannt (Graphit: Schwarz, α bzw. Fe₃C: Weiß). Graues Gusseisen besteht bei Raumtemperatur meist aus Perlit und Graphit. Gusseisen, das sowohl nach dem stabilen als auch metastabilen System erstarrt, wird meliertes Gusseisen genannt [1]. In **Abbildung 2-3** erkennt man die Abkühlkurven und die Gefügebilder von weiß, grau und meliert erstarrtem Gusseisen.



Abbildung 2-3: Abkühlkurven und Gefügebilder vom a) meliert erstarrten, b) weiß erstarrten und c) grau erstarrten Gusseisen, V = 100:1 [1].

2.1.1.1 Einfluss von Silizium auf die Graphitbildung

Das Element Silizium spielt eine wichtige Rolle in der Metallurgie des Gusseisens. Durch Zugabe von Silizium werden die eutektischen bzw. eutektoiden Punkte zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten verschoben [7]. Wie in **Abbildung 2-4** ersichtlich ist, entsteht mit Vorhandensein des Siliziums aus der eutektischen Linie ein 3 Phasengebiet, in dem γ , Schmelze und Graphit (bzw. γ , Schmelze und Zementit) stabil sind. Mit steigendem Siliziumgehalt und abnehmender Temperatur wird dieser Bereich breiter bzw. stabiler (siehe die rote schraffierte Linie). Die Abbildung zeigt die Vertikalschnitte durch das stabile System Eisen-Kohlenstoff-Silizium bei verschiedenen Siliziumkonzentrationen.



Abbildung 2-4: Vertikalschnitte durch das stabile System Eisen – Kohlenstoff – Silizium bei verschiedenen Siliziumkonzentrationen a) 2,4% Si, b) 4,8% Si, c) 6,0% Si nach [7].

2.1.1.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Graphitbildung

Wie beim Silizium nehmen auch andere Zusatzelemente Einfluss auf die Phasengrenze des Eisen- Kohlenstoff Systems. Ein besonderer Einfluss ist bei den eutektischen Gleichgewichtstemperaturen von beiden Systemen (stabil und metastabil) zu beachten. Die Legierungselemente wirken in der Weise, dass die Temperaturen gesenkt oder angehoben werden. Dadurch wird das eutektische Temperaturintervall zwischen stabilem und metastabilem System geändert. Wie in **Abbildung 2-5** ersichtlich ist, kann dies zu einer Erweiterung oder Einengung des eutektischen Bereichs führen [8].



Abbildung 2-5: Einfluss von Begleitelementen im Gusseisen auf die eutektische Temperatur im Gleichgewichtszustand für das stabile und metastabile System [9].

2.1.2 Wachstum und Modifikation von Graphit

Graphit kristallisiert in hexagonalen Ringen, die sich in Schichten aneinanderlagern. Diese Schichten stehen mittels starken kovalenten Bindungen (ähnlich wie die des Diamanten) zusammen. Die schwächeren van-der-Waals Kräfte halten dagegen die einzelnen Lagen zusammen. Wie in **Abbildung 2-6** zu erkennen ist, entsteht dadurch eine Basalfläche, die auch als Graphene schicht bezeichnet wird. Diese Flächen bestehen aus einer Diamantbindung und weisen eine höhere Atomdichte auf im Vergleich zur Prismenfläche. Die Leitungseigenschaften (Wärmeleitung + elektrische Leitung) sind im Graphit daher entlang der a-Achse wesentlich höher als in der c-Achse [10].



Abbildung 2-6: Hexagonale Kristallstruktur von Graphit. Das linke Bild zeigt die kristallographischen Orientierungen der Graphiteinheitszellen [10].

Die eutektische Erstarrung in Gusseisen mit Lamellengraphit erfolgt zwischen den wachsenden Lamellen und Austenit gekoppelt. Anders als beim lamellaren Wachstum erfolgt das Wachstum im Gusseisen mit Kugelgraphit entkoppelt. Dabei bilden sich die Graphitsphärolithen in der Schmelze [10].

Herfurth untersuchte die Modifikation des Gusseisens mit Kugelgraphit und entwickelte einen theoretischen Ansatz zur Klärung von Graphitbildung und –wachstum sowie zur Modifikation der Graphitmorphologie [11], [12]. Als Ausgangspunkt für seine Untersuchungen wählte er die Regel von Bravais und den Satz von Gibbs-Curie-Wulf.

Bei seiner Theorie wurde angenommen, dass die verschiedenen Graphitformen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit der Prismenfläche V_P und der Basalfläche des Graphitgitters V_B entstehen. Ist das Verhältnis V_P/V_B groß, so dominiert V_P, und es wird die Entstehung von Graphitlamellen bevorzugt. In Hinblick auf die Graphitstruktur tritt das Wachstum in Richtung a-Achse auf. Wenn das Verhältnis V_P/V_B klein ist, können sich die Graphitkugeln ausbilden und somit herrscht das Wachstum des Graphitgitters in Richtung c-Achse vor.

Das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit (V_P/V_B) ist hauptsächlich von der Unterkühlung und dem Einfluss adsorbierbarer Fremdatome in der Schmelze abhängig. Nach Herfurth [11], [12] lagern sich die Fremdatome, wie S und O, auf die Prismenfläche an und erhöhen deren Packungsdichte. So wird die Oberflächenenergie an der Basalfläche größer als an der Prismenfläche und der Graphit wächst bevorzugt in a-Richtung. Dies führt zur Bildung von einer Lamelle. Wenn die adsorbierten Atome durch beispielsweise Mg, Ce oder La abgebunden werden, ändert sich das Verhältnis der Grenzflächenenergien in Richtung der Prismenflächen. Somit wird das Wachstum in c-Richtung bevorzugt und es bildet sich durch die polykristalline Natur des entstehenden Graphits eine Graphitkugel aus (siehe Abbildung 2-7)



Abbildung 2-7: Graphitwachstum nach Herfurth: Veränderung des V_P/V_B Verhältnisses und deren Auswirkung auf die Graphitmorphologie, a) Zugabe von Modifikatoren, b) in Reinschmelzen, c) unter Anwesenheit von oberflächenaktiven Elementen O und S [10].

Die durchgeführten Experimente von Minkoff [13] zeigte, dass bei der Graphitkristallisation aus der Schmelze für Lamellengraphit, Kugelgraphit und primär ausgeschiedenen Graphit die folgenden molekularen Anlagerungsmechanismen Wirksam [13]:

- Wachstum der (0001)-Basisfläche, c-Richtung: Wachstumsstufen an Schraubenversetzungen (siehe Abbildung 2-8 a)
- Wachstum der (1010)-Prismenebene, a-Richtung: Wachstumsstufen an Drehgrenzen (siehe Abbildung 2-8 b)

Die eine Kugelbildung hervorrufenden Elemente werden nach Minkoff [13] an den Stufen von Drehgrenzen und Schraubenversetzungen adsorbiert und blockieren somit die Wachstumsmechanismen. Zuerst wird die wachsende Drehgrenze durch die Fremdatomen blockiert. Diese führt zu einer Erhöhung der Unterkühlung. Dadurch wird die Bildung von Lamellen verhindert. Die Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu höheren Unterkühlungen verursacht eine Zunahme an den Wachstumsspiralen. So tritt ein bevorzugtes Wachsen in der c-Richtung des Graphitkristalles auf. Nach Minkoff [13] ist die auftretende Unterkühlung proportional der Menge der adsorbierten Fremdstoffe [14].



Abbildung 2-8: Wachstumsmechanismen des hexagonalen Graphitgitters, a) Wachstumsmechanismus in Richtung der c-Achse, Wachstumsspiralen in Graphit mit adsorbierten Fremdatomen; b) Wachstumsmechanismus in Richtung der a-Achse, Anlagerung von Atomen auf Plätzen einer Drehgrenze eines Bikristalles (*α* =13, 21, oder 28) [14].

Nach Double und Hellawell erfolgt das Wachstum von Graphitkristallen ebenfalls spiralförmig. Das Blockieren der Graphene (Basalfläche) durch die Fremdatome führt zu Fehlern an den Schraubenversetzungen. Somit wachsen die Graphitkristalle in Richtung der c-Achse und bilden sie eine Graphitkugel (siehe **Abbildung 2-9**) [15].



Abbildung 2-9: a) Spiralförmiges Graphitwachstum nach Double und Hellawell, b) Inselförmiges Graphitwachstum nach Herfurth [15].

In den letzten Jahrzehnten bei der Erforschung von Sphäroguss wurden viele andere Theorien über Graphitwachstum verfasst. Der Großteil der Graphittheorien basiert auf zahlreichen Untersuchungen, die durch die folgenden Autoren erfasst wurden: Minkoff und Lux [13], Subramanian et al.[16], Sadocha und Gruzleski [17], Liu und Liu [18], Double and Hellawell [19], [20], Itofuji et al. [21].

2.1.3 Keimbildung und Graphitmodifikation

Bildung eines Keims in der homogenen flüssigen Ausgangsphase ist eine Funktion der Änderung der freien Enthalpie (Δ G) des Systems. Durch die Änderung der Phase wird die Umwandlungsenergie gewonnen, weil der feste Zustand eine geringere innere Energie hat. Der freiwerdende Energiebetrag - Δ G_V ist dem Volumen des Keims bzw. der Anzahl der in ihm aneinander gelegten Atome proportional. Für die Bildung der Oberfläche des Keims, d. h. seiner Grenzfläche gegen die ihn umgebende flüssige Phase, wird Energie benötigt. Dies bedeutet eine Erhöhung der freien Enthalpie um + Δ G_G. Sie wirkt dem Phasenübergang entgegen. Die Formel zeigt die mit dem Entstehen des Keims verbundene gesamte Änderung der freien Enthalpie [22], [24], [25].

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_G$$

Gleichung 2-1

Somit werden die sich bildenden Kristallkeime eine polyedrische Form haben. Dies kann man auch näherungsweise als kleine kugelförmige Teilchen mit dem Radius r beschreiben. Da ΔG_V dem Volumen und ΔG_G der Oberfläche proportional ist, ergibt sich aus der vorangegangenen Gleichung:

$$\Delta G_{(r)} = -\frac{4}{3}\pi r^{3} \Delta g_{\nu} + 4\pi r^{2} \gamma$$
 Gleichung 2-2

wobei Δg_{ν} die auf die Volumeneinheit bezogene freie Bildungsenthalpie der festen Phase und γ die Grenzflächenenergie ist.

Abbildung 2-10 zeigt eine graphische Darstellung der Gleichung. Hier erkennt man, dass bei einem kleinen Keimradius *r* die Oberfläche gegenüber dem Volumen des Keimes größer ist. Dies führt die gesamte freie Keimbildungsenthalpie ΔG zu positiven Werten. Mit zunehmender Keimgröße wird der aus der Umwandlung austretender Anteil ΔG_{ν} größer als $\Delta G_{\bar{g}}$, sodass die Funktion ΔG_r ein Maximum erreicht, dem ein kritischer Keimradius r^* entspricht. Keime mit $r < r^*$ sind thermodynamisch nicht beständig und lösen sich wieder auf, da ihr Wachstum zunächst mit einer Zunahme der freien Enthalpie verbunden ist. Deshalb muss bis zum einstellen des kritischen Keimradius eine dem Höchstwert ΔG^* entsprechende Energie, die Keimbildungsarbeit oder Aktivierungsenergie für die Keimbildung aufgewendet werden. Ist $r > r^*$, wird der Keim stabil und wächst unter Verringerung der freien enthalpie des Systems weiter. Die benötigte Keimbildungsarbeit wird durch eine Unterkühlung bzw. Übersättigung der Schmelze erreicht.



Abbildung 2-10: Freie Bildungsenthalpie ΔG als Funktion des Keimradius *r* [22].

Für die Kristallisation erfolgt aus der Bedingung $d(\Delta G)/dr = 0$ ein kritischer Keimradius

$$r^* = 2\gamma / \Delta g_y$$
 Gleichung 2-3

wobei Δg_{ν} eine Funktion der Unterkühlung entsprechend

$$\Delta g_V = (H_S / T_S)(T_K - T) = (H_S / T_S)\Delta T$$
 Gleichung 2-4

ist. Sie ergibt sich, indem in die für thermodynamische Reaktionen allgemein gültige Beziehung.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$
 Gleichung 2-5

Anstelle der Änderung der Enthalpie ΔH die Schmelzenenthalpie H_s und für die Entropieänderung ΔS die Schmelzenentropie H_s / T_s eingesetzt wird. Damit hängt auch der kritische Keimradius r^* von der Unterkühlung ΔT ab (siehe **Abbildung 2-11**)



Abbildung 2-11: Kritischer Keimradius in Abhängigkeit von der Unterkühlung [26].

Die Keimbildung erfolgt aber in der Praxis nicht homogen, sondern heterogen, also an vorhandenen Oberflächen (z. B. Oberfläche der Tiegelwand oder an Partikeln) in der Schmelze. Durch diese bereits vorhandenen Oberflächen wird die zu überwiegende Grenzflächenenergie verringert, wodurch sich bereits bei kleinen kritischen Keimradien r^* ein stabiler Keim ausbildet. Die Folge davon ist, dass die zum Einsetzen der Keimbildung notwendige Unterkühlung viel geringer ist als bei einer homogenen Keimbildung [Böhm].

Die Erstarrung von Kohlenstoff zu Graphit und der Schmelze zu Austenit ist ein heterogener Prozess. Im Sphäroguss ist die Anzahl stabiler Zellen eutektischer Erstarrung rund 200 Mal höher als in GJL bei gleicher Unterkühlung [28]. In der Literatur gibt es viele verschiedene Theorien zur Keimbildung. Die Gasblasen-Theorie [29], die Graphit-Theorie [30], die Silikon-Karbid-Theorie [31], [32], die Salzähnlichkeitstheorien [33], die Sulfid/Oxid-Theorie [34] und die Silikat-Theorie zählen zu den wichtigsten.

Ein klassisches Modell der heterogenen Keimbildung ist in Abbildung 2-12 ersichtlich. Hier kann gesehen werden, dass die Graphit-Phase (G) vom Substrat (N) hinaus wächst und somit die Sphärolithen bildet.



Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der heterogenen Keimbildung [22].

Weiters kann in **Abbildung 2-12** betrachtet werden, dass die Geometrie des Graphits ein Teil vom Kugelradius (*r*) und Kontaktwinkel (θ) ist. Die Grenzflächenenergien zwischen drei Phasen Graphit (G), Substrat (N) und Flüssig (L) sind γ_{GN} , γ_{GL} und γ_{NL} . Die **Gleichung 2-6** zeigt die Beziehung zwischen diesen drei Grenzflächenenergien [22].

$$\gamma_{GL} \cdot \cos \theta + \gamma_{GN} = \gamma_{NL}$$
 Gleichung 2-6

In der bisherigen Beschreibung der heterogenen Keimbildung wurde von einer unendlich weiten Oberfläche ausgegangen, tatsächlich spielt bei der Keimbildung auf Partikeln deren Größe eine entscheidende Rolle. Ein freies Wachstum des Keims vom Partikel ist nur möglich, wenn die Partikelgröße dem des doppelten kritischen Keimradius r^* entspricht [23]. Die Größe der Partikel beeinflusst zum einen das freie Wachstum von Partikeln sowie auch deren Aufschwimmen, welches nach Stokes beschrieben wird (siehe **Kapitel 2.1.5**).

Keime für die Austenitbildung findet man besonders in kohlenstoffarmen Bereichen der Schmelze. Elemente wie Ti, V, Zr und Al bringen Keime in die Schmelze und erhöhen die Anzahl der Austenitdendriten. Es werden zum Teil Carbide, Nitride oder Karbonitride gebildet, die dann als Kristallisationskeime für Austenit wirken. Die Anzahl der sich während der Erstarrung bildenden Sphärolithen bzw. die Anzahl der Keime, an denen die Zellenbildung stattfindet, hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Unterkühlung bzw. Abkühlgeschwindigkeit des Eisens ab. Durch eine Impfung der Schmelze wird die Anzahl der Keime stark verändert [3]. Daher können im Zentrum von Graphitsphäroliten verschiedene Einschlüsse, die aus Legierungselementen bzw. aus dem Impfmaterial bestanden, gefunden werden [2]. In der **Tabelle 2-1** ist eine Liste mit der Zusammensetzung derartiger Einschlüsse ersichtlich.

MgS	(Mg, Al) ₃ O ₄
CaS	(Mg, Al)SiO₃
SrS	(Mg, Ca, Al)SiO₃
CeS	Fe ₂ O ₃
LaS	Fe ₂ SiO ₄
MgO	Mg-Al-Si-Ti-O
SiO ₂	CeO ₂
MgO.SiO ₂	MgSiN ₂
2MgO.SiO ₂	MgN ₂
CaOAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	CaOSiO ₂

 Tabelle 2-1: Zusammensetzung von Elementen und Phasen, die in Einschlüssen innerhalb von

 Graphitkugeln gefunden wurden, welche als Keime für Sphärolithen wirken [22].

Skaland [36] untersuchte die Abklingeffekte von Impf- und Behandlungslegierungen und Impfung. Er analysierte die Behandlungs- und Impfmaterialien sowie die gefundenen Einschlüsse in den Graphitwachstumskeimen. In den Zentren von Sphärolithen wurden zwei Arten von Keimen entdeckt (siehe **Abbildung 2-13**). Die Erste war eine chemische Verbindung mit Sulfiden im Kern (MgS oder CaS), außen von einer Magnesium-Siliziumdioxid-Schicht (XMg.SiO₂) umgeben. Die zweite Art bestand aus einem Magnesium-Siliziumdioxid-Kern (MgO.SiO₂). Nach einer Impfung mit einem Ferrosilizium-Impfmaterial, das Ca und Al beinhaltete, dienten alle zwei Arten von Einschlüssen als Keime der Ausscheidung einer hexagonalen Siliziumdioxid-Phase der Art XOSiO₂ oder XOAl₂O₃.2SiO₂, wobei X für Ca, Sr oder Ba steht. Diese Keime fördern das Wachstum der Kristalle bzw. Zellen nach dem stabilen System der Graphitbildung. An diesen Facetten bilden sich kohärente und semi-kohärente Schnittstellen mit geringem Energiegehalt zwischen Kern und Graphit. Das Abklingen wird durch die Vergrößerung der Einschlüsse und durch den Dichteunterschied hervorgerufenen Aufschwimmens über die Zeit erklärt (**Gleichung 2-11**). Mit zunehmender Unterkühlung während der eutektischen Erstarrung wird die

Keimbildungsrate bzw. die Sphärolithenzahl erhöht. Auch die Unterkühlung im eutektischen Temperaturbereich wird durch schnelleres Abkühlen vergrößert.



Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines Graphitwachstumskeimes mit komplexen Sulphiden und Oxidphasen nach Skaland: Sulfidkern mit oxidischem Körper und einer silikatischen Aktivierungsschicht (X=Ca, Sr, oder Ba) [36].

2.1.4 Impfen

Impfen ist ein kritischer, aber bedeutender Schritt zur Herstellung von Sphäroguss. Ziel des Impfens ist die Bildung von Keimen, welche neben der metallurgischen Qualität der Schmelze, der chemischen Zusammensetzung und der Gießtemperatur eines der wichtigsten Kriterien bei der Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit ist. Um das Ziel erreichen zu können, müssen bestimmte Anteile an aktiven Elementen wie Sauerstoff, Schwefel, Aluminium und Silizium in der Schmelze vorhanden sein [37].

Um die nötige Keimbildung zu gewährleisten, wird Gusseisen meist mit Siliziumträgern wie SiC oder FeSi behandelt. Wie bereits erwähnt, gelten die SiO₂ - Partikeln als keimwirksame Kristalline.

Reines Silizium besitzt keine Impfwirkung. Seine Impfwirkung beruht im chemischen Sinne auf einer Desoxidation der Schmelze. Bedingung für eine erfolgreiche Impfung ist daher das Vorhandensein freien Sauerstoffs in der Schmelze. Dies wird durch kurzes Überhitzen der Schmelze bzw. dem Gleichgewichts O-Gehalt in der Schmelze erzielt. Dabei darf die Schmelze einerseits nicht zu hoch erhitzt werden, anderseits darf die Haltezeit in diesem Temperaturbereich nicht zu lange andauern. Dies würde sonst zum so genannten "Totbraten" führen. Hier handelt es sich um eine Reaktion zwischen gelöstem Sauerstoff und dem in der Schmelze vorhandenen Kohlenstoff. Als Produkt dieser Reaktion entsteht das gasförmige CO. Eine totgebratene Schmelze ist nicht mit Silizium impfbar [5].
Durch das Impfen mit einem siliziumhaltigen Impfmittel entstehen in der Schmelze lokal mit Silizium übersättigte Bereiche. In diesen lokal übersättigten Bereichen wird die Kohlenstoffaktivität durch das Vorhandensein des Siliziums erhöht. Durch die hohe Kohlenstoffaktivität wird eine Graphitausscheidung begünstigt. Dieser Effekt wird noch zusätzlich dadurch verstärkt, dass die Gleichgewichtstemperatur des stabilen Eutektikums angehoben und die des metastabilen Systems gesenkt wird [38].

Die Impfwirkung kann durch die Unterkühlung, die die eutektische Erstarrung bestimmt, gemessen werden. Je kleiner dabei die Unterkühlung ist, desto eher wird in der Schmelze Graphit ausgeschieden (siehe **Abbildung 2-14**). Impfen verbessert die Kugelform (Nodularität) und erhöht die Anzahl der Sphärolithen. Durch das Impfen werden Zugfestigkeit, Dehnung, Härte und Bearbeitbarkeit von Gussstücken verbessert [2].



Abbildung 2-14: Abkühlkurven von geimpften und ungeimpften Gusseisen [8].

Die Wirkung eines Impfmittels ist nach der Zugabe des Impfmaterials am stärksten, lässt aber so wie in **Abbildung 2-15** ersichtlich ist, mit der Zeit nach. Dieser Abklingeffekt hängt von verschiedenen Faktoren wie der Zusammensetzung des Impfmittels, der Zusammensetzung der Schmelze, der Temperatur der Schmelze, dem Zeitpunkt der Zugabe und der Erstarrungszeit des Gussstücks ab [2], [39], [40], [41].



Abbildung 2-15: Abklingeffekt des Impfens nach Erreichung des Maximums [2].

Wie bereits in **Abschnitt 2.1.2** erörtert, erfolgt die Erstarrung des Gusseisens im stabilen System nahteutektisch. Durch die Impfung hat man die Möglichkeit, den Erstarrungsablauf nach dem stabilen System kontrolliert ablaufen zu lassen. Die Unterkühlung unter die stabile eutektische Temperatur ist zwar unvermeidlich, beschränkt sich jedoch, wie man in **Abbildung 2-16 a)** erkennt, auf den Bereich zwischen der stabilen und der metastabilen eutektischen Gleichgewichtstemperatur. An dieser Stelle entsteht das gewünschte carbidfreie Gefüge. Wenn aber die Abkühlung unter die metastabile eutektische Gleichgewichtstemperatur geht (siehe **Abbildung 2-16 b**), so entsteht ein Gefüge mit Carbiden, das normalerweise nicht erwünscht ist [2], [41].





2.1.5 Bewegung der Partikel in der Schmelze

Das Aufsteigen der Partikel in einer Schmelze kann mit dem Stokes'schen Gesetzt erklärt werden. Mit Hilfe dieses Gesetzes können die Sedimentationsgeschwindigkeit bzw. Sinkgeschwindigkeit sphärischer Körper in einer Flüssigkeit bestimmt werden. **Abbildung 2-17** zeigt die Stromlinien bzw. auftretende Kräfte einer steigenden Kugel in einer Flüssigkeit [42].



Abbildung 2-17: Stromlinien um eine steigende Kugel in einer Flüssigkeit, F_A: Auftriebskraft, F_G: Gravitationskraft [42].

Die Stokessche Reibungskraft in einer Flüssigkeit ist:

$F_{\text{Reibung}} = F_{Auftrieb} - F_{Gravitation}$	Gleichung 2-7
$F_{\text{Reibung}} = 6\pi \eta v_p$ (Stokes Reibung)	Gleichung 2-8
$F_{Auftrieb} = \rho_f V_p g$ (statische Auftriebskraft)	Gleichung 2-9
$F_{Gravitation} = \rho_p V_p g$ (Gravitation)	Gleichung 2-10

Somit ist die stationäre Geschwindigkeit des steigenden Partikels in der Schmelze:

$$\upsilon_p = \frac{2r^2g(\rho_f - \rho_p)}{9n}$$

Gleichung 2-11

Dynamische Viskosität des Fluids

$\boldsymbol{\nu}_p$:	Sedimentationsgeschwindigkeit	$ ho_{p}$:	Dichte des Partikels
V_p :	Volumen des Partikels	$ ho_{_f}$:	Dichte der Fluids

- g: Erdbeschleunigung
- *r* : Radius des steigenden Partikels

Laut Gleichung kann betrachtet werden, dass die Geschwindigkeit eines steigenden Partikels in einer Flüssigkeit Radius bzw. Volumen abhängig ist. Je größer das Volumen des Partikels ist, umso schneller steigt es. Diese Gleichung kann auch zum Erklären der Magnesiumausbringung bei einer Sphärogussproduktion verwendet werden. Es ist zu erwarten, dass große Vorlegierungspartikel schneller auf die Badoberfläche steigen und somit in einer Schmelze eine geringe Magnesiumausbringung verursachen. Auch die Impfwirkung eines Impfmittels mit kleinen Stückgrößen ist effektiver.

 η :

2.1.6 Chemische Zusammensetzung

Das Gefüge und die Eigenschaften von Sphäroguss werden durch viele Faktoren beeinflusst. Diese Faktoren sind [2];

- Schmelzprozess
- Chemische Zusammensetzung
- Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze
- Abkühlgeschwindigkeit in festem Zustand

Der wichtigste Faktor ist die chemische Zusammensetzung. Einerseits bestimmt sie die Graphitausbildung und anderseits hat sie einen großen Einfluss auf das Grundgefüge und das Verhalten bei einer Wärmebehandlung. Man kann die Elemente nach ihrem Einfluss auf die Gefügebildung einteilen:

- primär Elemente C, Si, Mn, S, P
- sphärolithenbildende Elemente Mg, Seltene Erden (Ce, La usw.)
- gefügesteuernde Elemente Cu, Sn
- legierende Elemente Ni, Mo
- karbidfördernde Elemente Cr, V, B, Mo, Te
- graphitschädigende Elemente

In diesem Abschnitt werden die Elemente, die für das Gusseisen mit Kugelgraphit eine besondere Bedeutung haben, betrachtet.

2.1.6.1 Primär Elemente

2.1.6.1.1 Kohlenstoff und Silizium

Der prozentuale Anteil dieser Elemente, besonders von Silizium, hat großen Einfluss auf die karbidfreie Gefügeausbildung beim Erstarren der Schmelze. Das Henderson Diagramm (siehe **Abbildung 2-18**) ist zur Bestimmung der optimalen Sollkonzentration von Kohlenstoff und Silicium nützlich.



Abbildung 2-18: Das Hendersson Diagramm - typische Kohlenstoff- und Siliziumkonzentrationen in GJS [2].

Der Kohlenstoffgehalt im Sphäroguss liegt (abhängig vom Siliziumgehalt) im Bereich zwischen 3,40 und 3,90%, wobei die höheren Gehalte für dünne Querschnitte (< 5 mm) und die niedrigeren eher für dickere Querschnitte (>50 mm) verwendet werden. Bei hohen Kohlenstoffäquivalentwerten (CE-Werten, siehe **Gleichung 2-2**) und langsamem Erstarren kann es zum Auftreiben der Graphitkugeln und schlechter Graphitform kommen **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden**.

CE = C% + 1/3(Si% + P%)

Gleichung 2-12

Nachdem das erforderliche Kohlenstoffäquivalent bestimmt ist, wird das optimale Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Silizium eingestellt. Der gewünschte Siliziumgehalt im Sphäroguss liegt zwischen 2,0 und 2,8%. Neben der Förderung der Graphitbildung und Verhinderung der Karbidbildung, steigert Silizium die Festigkeit (Zugfestigkeit und Streckgrenze) sowie die Duktilität. Silizium unterstützt die Ferritbilduna in Gussstücken. den Sofern Kerbschlagzähigkeit und Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen keine Bedeutung haben, ist Silizium ein nützliches Legierungselement zum Erreichen eines voll ferritischen Gefüges im Sphärogussstück. Dies führt zu einer gleichmäßigen Härte und damit zu einer sehr guten Bearbeitbarkeit Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.. Silizium verringert bei hohen Temperaturen die Zunderbildung und steigert die Streckgrenze. Sphäroguss mit hohem Siliziumanteil kann bei Raumtemperatur sehr spröde werden und weist gewöhnlich ferritisches Gefüge auf. Im Grundgefüge können aber auch etwas Perlit und einige Carbide enthalten sein. Oft ist eine Wärmebehandlung notwendig [2].

2.1.6.1.2 Mangan

Mangan ist ein Carbidbildner. Man soll den Mangangehalt so einstellen, dass Carbidbildung beim Gießen vermieden wird. Der Mangangehalt des Gussstücks ist vom Siliziumgehalt und der Wanddicke abhängig.

2.1.6.1.3 Schwefel

Ein hoch vorkommender Schwefel im Basiseisen wird während der Mg-Reaktion zu MgS gebunden und bildet in der Schmelze eine Schlacke in Form von Dross. Aus diesem Grund versucht man bei der Sphärogussherstellung, Rohstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt zu verwenden sowie Schmelzverfahren einzusetzen, bei denen die Basisschmelze einen niedrigen Schwefelgehalt hat. Ein hoher Schwefelgehalt in der Basisschmelze (> 0,02%) verbraucht mehr kugelbildende Vorlegierungen, da ein Teil des Magnesiums bei der

Entschwefelungsreaktion verloren geht [2]. Eine andere unerwünschte Wirkung des hohen Schwefelgehaltes in der Schmelze ist die Bildung von MgS, welches zusammen mit Sauerstoff Magnesiumoxide und mit Siliziumdioxid Mg-Silikat (MgSiO₃) bildet. Diese schwimmen in der Schmelze und werden beim Erstarren des Gussteils oft im Gussstück eingeschlossen. Außerdem kann MgS in der Schlacke oxidieren und MgO bilden. Dadurch kehrt Schwefel in die Schmelze zurück und reagiert wieder mit Magnesium. Der freie Mg-Gehalt in der Schmelze nimmt dabei ab und steht nicht mehr für die Sphärolithenbildung zur Verfügung.

Es ist auch bekannt, dass Basisschmelzen mit besonders wenig Schwefel (< 0,005%) genauso unerwünscht sind. Diese Arten von Schmelzen reagieren sehr schlecht auf das nach der Mg-Behandlung notwendige Impfen. Dies ist deutlich an der Zahl der Sphärolithen und der Neigung zur Carbidbildung zu sehen. Aus diesem Grund liegt der empfohlene Gehalt an Schwefel in der Schmelze in einem Bereich von 0,008 – 0,015% [2].

2.1.6.1.4 Phosphor

Phosphor ist ein unerwünschtes Element im Sphäroguss. Es versprödet das Gefüge und setzt die Dehnung herab. Der Phosphorgehalt soll sehr niedrig gehalten werden. Im Idealfall unterhalb von 0,03%.

2.1.6.2 Sphärolithenbildende Elemente

2.1.6.2.1 Magnesium

Magnesium ist wegen seinem niedrigen Preis, seiner Verwendbarkeit bei hohen Kohlenstoffäquivalenten und seiner hohen Affinität zu Schwefel und Sauerstoff das am meisten benutzte Element für die Sphärolithenbildung [3]. Infolge der tiefen Schmelztemperatur von 672°C und der niedrigen Verdampfungstemperatur von 1102°C liegt der Magnesiumdampfdruck bei den üblichen Behandlungstemperaturen bei ca. 10 bar [37].

Wenn Magnesium der Basisschmelze zugegeben wird, wird die Schmelze zuerst desoxidiert und entschwefelt. Erst danach erfolgt die Herstellung der gewünschten Bedingungen, die zur Kugelgraphitbildung notwendig sind. Besteht ein Überschuss an Magnesium, kann es zu eutektischer Carbidbildung kommen. Abhängig vom Schwefel- und Sauerstoffgehalt der Schmelze kann die gewünschte Magnesiummenge zur Herstellung eines vollständigen sphärolitischen Gefüges zwischen 0,02 und 0,08% Mg liegen [3]. Magnesium ist ein starkes Desoxidationsmittel. Schmelzen mit Magnesium nehmen Sauerstoff aus allen möglichen Quellen auf. Aus diesem Grund nimmt der Magnesiumgehalt der Schmelze mit der Zeit ständig ab, und es steht immer weniger Magnesium zur Sphärolithenbildung zur Verfügung.

Magnesium hat durch die Magnesium-Sulfid-Reaktion auch eine stark entschwefelnde Wirkung. Das entstandene MgS schwimmt aufgrund seiner geringen Dichte (nach dem Gesetz des Stokes) in der Schmelze in die Schlacke auf. Da MgS relativ instabil ist, verbindet es sich mit Sauerstoff zu MgO und setzt Schwefel frei, der nochmals in die Schmelze geht und sich mit Magnesium verbindet. Dieser Zyklus von Desoxidation und Entschwefelung reduziert die Menge von Magnesium, die für die Sphärolithenbildung zur Verfügung steht. Daher soll man vor dem Impfen und Abgießen möglichst viel Schlacke mit dem Magnesiumsulfid von der Oberfläche der Pfanne entfernen.

Wie in **Abschnitt 2.1.3** erwähnt, fördert das Magnesium die Sphärolithenbildung durch magnesiumhaltige Keime. Wenn die Basisschmelze wenig Schwefel und Sauerstoff enthält, reichen schon 0,018% Magnesium aus, um eine vollständig sphärolitische Graphitstruktur zu erzeugen. Falls der Restmagnesiumgehalt der Schmelze zu hoch ist, etwa über 0,06%, besteht die große Gefahr, dass Magnesium die Bildung von Carbiden, Porösitäten und Dross verursacht [2], [16]. Diese Gefahr steigt mit zunehmender Erstarrungsgeschwindigkeit. Um eine hohe Anzahl von Sphärolithen zu erhalten, ist es notwendig, die Schmelze sehr gut zu impfen. Dadurch wird außerdem die Gefahr der Karbidbildung vermindert [2].

2.1.6.2.2 Cer und Seltene Erden

Ähnlich wie Magnesium zeigt Cer eine hervorragende Desoxidationsund Entschwefelungswirkung. Im Gegensatz zu Magnesium weist es einen hohen Siedepunkt von 2406°C auf und reagiert somit in der Eisenschmelze nicht wie Magnesium heftig und unter starker Rauchentwicklung. Da die Oxide und Sulfide von Cer (bzw. Oxisulfide) stabiler als die von Magnesium sind, lässt die Wirkung des Cers im Lauf der Zeit nicht so stark nach, und auch die Gefahr der Drossentstehung ist geringer [2]. Da jedoch Cer ein sehr stark carbidbildendes Element ist, muss der Kohlenstoffgehalt der Schmelze hoch sein (> 3,8% C), und die Schmelze muss sich mit Fe-Si-Verbindungen gut impfen lassen. Sphäroguss mit Cer ist querschnittssensibel. Bei der Behandlung von Sphäroguss mit Cer ist die Gusswandstärke entscheidend, da es schwierig ist, dünnwandigen Guss ohne Wärmebehandlung carbidfrei herzustellen. Andere seltene Erden sind Lanthan (La), Neodyum (Nd) und Praseodyum (Pr). In den handelsüblichen Ferrosilizium-Vorlegierungen

mit Mischmetall ist Cer das vorwiegende Element der Seltenen Erden Komponenten (50% Cer, 25%La und 15%Nd) [3]. Optimale Kombinationen von Seltenen Erden und Rest-Magnesium, um eine hohe Sphärolithenzahl zu erzeugen, sieht man unten in der **Tabelle 2-2**.

Rest-Magnesium [%]	Seltene Erden [%]	Sphärolithenzahl [1/mm²]
0,015	0	226
0,015	0,003	342
0,016	0,008	292
0,025	0	225
0,027	0,004	275
0,025	0,012	250
0,043	0	150-175
0,032	0,010	200-225

 Tabelle 2-2: Auswirkung des Seltene-Erden-Gehalts auf die Sphärolithenzahl in einer

 magnesiumbehandelten Schmelze [3].

Wie andere Seltene Erden auch, eignet sich Cer zur Abschwächung der Wirkung graphitschädigender Störelemente wie z. B. Pb, As, Ti, Sb, usw. Restgehalte zwischen 0,002 und 0,005% Cer sind ausreichend, diesen Störelementen entgegenzuwirken. Über Eine übermäßig hohe Cer-Konzentration ist im Sphäroguss allerdings zu vermeiden. In dünnwandigen Querschnitten besteht die Gefahr von Carbidbildung, in dickwandigen die Gefahr der Flotation der Graphitkugeln und der Bildung von "Chunky-Graphit", welcher wie ein explodierter Graphit aussieht [3].

2.1.6.3 Legieren von Sphäroguss

Die Eigenschaften von Sphäroguss werden vorwiegend vom Gefüge bestimmt. In **Abbildung 2-19** sieht man die Beziehung zwischen Gefüge, Streckgrenze und Dehnung. Sphärogussteile mit gleicher chemischer Zusammensetzung können unterschiedliche Gefügestrukturen von perlitisch bis ferritisch aufweisen. Entscheidend für das Gefüge ist sehr häufig nur die Abkühlgeschwindigkeit des Gussstücks inner- oder außerhalb der Form. Dennoch hat die chemische Zusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf das zu

erwartende Gefüge. Alle Gefügeumwandlungen sind von der chemischen Zusammensetzung abhängig [2].



Abbildung 2-19: Typische Beziehung zwischen Bruchdehnung und Streckgrenze von GJS mit unterschiedlichen Gefügen [2].

In der **Tabelle 2-3** werden die Wirkungen der Legierungselemente auf das GJS-Gefüge zusammengefasst. Ebenso werden Mengenempfehlungen für ferritische und perlitische Sorten gegeben.

Tabelle 2-3: Zusammenfassung der Wirkungen von Legierungselementen auf die Eigenschaften von GJS [3].

Element	Maximale Werte	Einfluss auf stabiles und metastabiles Eutektikum	Einfluss auf die eutektoide Temperatur	Einfluss auf das Gefüge	Einfluss auf die Härtbarkeit	Einfluss auf die Graphitstruktur	Neigung zur Segregation
Kupfer	Bis 1% Perlitbildner	Erhöht die Temperaturdifferenz zwischen stabilem und metastabilem Eutektikum	Erniedrigt die eutektoide Temperatur, genannt Austenitstabilisator	Unterstützt die Perlitbildung, hemmt die Kohlenstoffdiff usion, stabilisiert den Perlit	Verbessert die Härtbarkeit, aber weniger als Mo	Fördert die Bildung von Graphitlamellen an den Zellgrenzen	In der zuerst erstarrenden Schmelze, Überschuss segregiert
Zinn	Bis 0,25% Perlitbildner	Erniedrigt beide eutektischen Temperaturen	Nicht bekannt	Unterstützt die Perlitbildung, hemmt die Kohlenstoff- diffusion, stabilisiert den Perlit	Nicht bekannt	Fördert die Bildung von interzellulärem Lamellengraphit	Zuerst erstarrende Schmelze, falls über 0,1% Filmbildung zwischen Zellen
Nickel	Bis 0,25% im Ferritgefüge	Erhöht die Temperaturdifferenz zwischen stabilem und metastabilem Eutektikum	Erniedrigt die eutektoide Temperatur, genannt Austenitstabilisator	Unterstützt etwas die Perlitbildung	Verbessert die Härtbarkeit, aber weniger als Mo	Fördert die Bildung von Chunky- Graphit, vermindert Karbidbildung	Befindet sich in der zuerst erstarrende Schmelze, Überschuss segregiert
Molybdän	Perlitbildner	Erniedrigt die eutektischen Temperaturen	Erhöht die eutektoide Temperatur, Ferritstabilisator	Unterstützt die Perlitbildung im Gusszustand, nicht so effektiv wie Cu und Zn	Verbessert die Härtbarkeit, wirksamer durch die Verzögerung der Perlitbildung	Starker Bildner von Carbid an Zellgrenzen, diese Carbide können beim Glühen nicht aufgelöst werden	Seigert sehr stark
Mangan	Bis 0,35% Perlitbildner	Erhöht die Temperaturdifferenz zwischen stabilem und metastabilem Eutektikum	Erniedrigt die Eutektoide Temperatur, genannt Austenitstabilisator	Unterstützt etwas die Perlitbildung, 5 Mal mehr als Ni	Verbessert die Härtbarkeit, verzögert die Perlitbildung	Fördert die Bildung von Karbiden an den Zellgrenzen, segregiert an den Zellgrenzen	Seigert sehr stark

2.1.6.4 Karbidfördernde Elemente

Karbide sind im GJS-Gefüge unerwünscht, da sie die Duktilität und Kerbschlagzähigkeit reduzieren und die mechanischen Eigenschaften verschlechtern. Sie verschlechtern weiters die Bearbeitbarkeit des Gusses enorm und erhöhen den Verzeugverschleiß. Karbide können in drei Hauptformen auftreten:

- Eutektische Karbide (Weißerstarrung)
- Umgekehrte Weißerstarrung in der Mitte des Gussstücks
- Karbide, die durch die Segregation Karbidstabilisierender Elemente entstehen

Bekannte carbidstabilisierende Elemente, die ähnlich wirken, aber stärker sind als Mn, sind Cr, V. B und Te [2].

2.1.6.5 Graphitschädigende Elemente

Während die Bildung von Sphärolithen durch das Vorhandensein von Magnesium sichergestellt wird, gibt es eine Reihe von Elementen, die diese Sphärolithenbildung stören. Magnesium ist unzweifelhaft das wesentliche Element für die Sphärolithenbildung. Wenn jedoch der Mg-Restgehalt über 0,1% steigt, bilden sich in großen Querschnitten bei langsamer Abkühlung Filme an den Zellgrenzen oder Graphitlamellen bzw. entarteter Graphit in Form von "Chinesenschrift" [2].

Wie bereits erwähnt, kann die Kugelgraphitbildung mit Cer erreicht werden. Ist der Cer-Gehalt zu hoch, insbesondere in großen Querschnitten, dann kann sich "Chunky-Graphit" bilden. Dieser entsteht auch durch übermäßig viel Kohlenstoff und/oder Silizium in langsam übereutektisch abkühlenden dicken Querschnitten. Aus diesem Grund ist die richtige Dosierung der Elemente sehr wichtig. Elemente, die die Werkstoffeigenschaften verbessern sollen, können zu hoch dosiert schädliche Wirkungen hervorrufen [2].

Elemente, die die Kugelgraphitbildung stören, werden als Störelemente bezeichnet. Durch die Störelemente gebildete Graphitentartungen können die mechanischen Eigenschaften erschreckend verändern [43], [44]. Die Elemente sind im Allgemeinen sehr oberflächenaktiv und konzentrieren sich bevorzugt an dem sich bildenden Graphit. Dadurch stören sie die Graphitmorphologie und bilden andere Arten von Graphit. In der **Tabelle 2-4** wird eine vereinfachte Klassifikation dieser Elemente und ihre Ursachen in der Schmelze gezeigt.

Tabelle 2-4: Eine vereinfachte	Klassifikation der graphitschädigenden	Elemente [2].
		[-].

Chunky-Graphit	Zellengrenzen- Graphit	Graphitschädigend	
Ce; Ca; Si; Ni; C	Bi; Cu; Al; Pb; Sb; Sn; As; Cd	Zr; Zn; Se; Ti; N; S; O	

2.2 Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit

In Abbildung 2-20 sieht man ein Verfahrensfließbild der Gusseisenproduktion mit Kugelgraphit. Die metallurgische Qualität von Kugelgraphit ist von der Qualität des Einsatzmaterials, der Zusammensetzung der Charge, der Steuerung des Schmelzprozesses und der Vorbereitung der Schmelze vor der Magnesiumbehandlung und dem Impfen abhängig. Als erster Schritt der Produktion soll das Einsatzmaterial, welches aus hochreinem Eisen, Stahlschrott, Kreislaufmaterial, FeSi / SiC und Ferrolegierungen bestehen kann, vorsichtig ausgewählt werden. Vor der Auswahl muss man sich überlegen, welche chemische Zusammensetzung für das Gussteil notwendig ist, in welchem Ofen geschmolzen wird, wie schnell geschmolzen werden muss und welche metallurgische Qualität gefordert wird [3].



Abbildung 2-20: Produktionsschaubild des Sphärogusses.

2.2.1 Schmelzen und Vorbereiten der Basisschmelze

Die wichtigsten Schmelzverfahren für GJS sind heute:

- Schmelzen im Kupolofen
- Schmelzen im Induktionsofen
- Schmelzen im Lichtbogenofen
- Schmelzen im Drehtrommelofen
- Schmelzen im Elektrodenofen und Kokslosen Kupolofen

Da der Industriepartner ESW Netzfrequenz- und Mittelfrequenzinduktionsöfen als Schmelzöfen benutzt, wird in diesem Kapitel ein Überblick über diese zwei Arten gegeben.

2.2.1.1 Schmelzen im Induktionsofen

Im Vergleich zu Kupolofen bieten Induktionsöfen die Möglichkeit, das Eisen mit genauer Analyse, niedrigem Schwefelgehalt, frei von Schlacke und mit einer vorbestimmten Temperatur zu erschmelzen. Da im Induktionsofen als Energieträger nur elektrischer Strom verwendet wird, gibt es keine Probleme mit Schwefel. Durch die richtige Auswahl der Gattierung kann die Basisschmelze mit geringem Schwefelgehalt geschmolzen werden [2].

Die heute noch am meisten verwendeten Induktionstiegelöfen sind Netzfrequenz-Tiegelöfen (50Hz). Bei der Verwendung eines Netzfrequenzofens soll nach dem Abstich einer bestimmten Menge Eisen sofort wieder dieselbe Menge nachchargiert und aufgeschmolzen werden, da die Stromankopplung nur bei einem gefüllten Ofen optimal ist. Das feste Einsatzmaterial wird laufend in die Schmelze eingerührt. Das Aufschmelzen in einem leeren Ofen benötigt viel Zeit. Aus diesem Grund soll mindestens 20 bis 30% der Schmelze aus dem Ofen entnommen und danach wieder in die Restschmelze hineinbeschickt werden. Mittelfrequenzöfen (Frequenz>150Hz) bieten dagegen den Vorteil, dass die Stromanbindung an das Schmelzgut wesentlich besser als bei Netzfrequenzöfen ist [46]. Dies hat wiederum den Vorteil, dass man den Ofen komplett entleeren und neu füllen kann. In **Abbildung 2-21** erkennt man eine schematische Darstellung eines Induktionsofens mit Kupfer-Wasserkühlungssystem und Bedienungskomponenten [46].



Abbildung 2-21: Schematische Darstellung eines Induktionsofens mit einer Kupfer-Wasser-Kühlvorrichtung und Bedienungskomponenten [46].

2.2.2 Sphärolithenbildung mit Magnesium

Wie bereits im **Abschnitt 2.1.2.3** behandelt, sind Cer und Magnesium als effiziente Elemente zum Erzeugen von Graphitteilchen in Kugelform in flüssigem Eisen bekannt. Aufgrund der Kosten und Nebenwirkungen von Cer als Carbidbildner, benutzt man heutzutage fast nur Magnesium als Hauptsphärolithenbildner. Seine praktische Benutzung und Wirtschaftlichkeit macht seine Verwendung für die Herstellung von Sphäroguss vorteilhafter als Cer. Es werden jedoch geringe Mengen von Cer und Seltener Erden mit Magnesium zugegeben, um in der Schmelze die optimale Sphärolithenzahl zu erreichen (siehe **Tabelle 2-2**).

2.2.2.1 Geschichte

Im Jahr 1948 wurde Sphäroguss das erste Mal in einer offenen Pfanne unter Einsatz einer Nickel-Magnesium-Legierung hergestellt. Im gleichen Jahr vergab INCO die erste Lizenz an Cooper-Bessemer. 1949 wurde das Verfahren weiterentwickelt, so dass der Sphäroguss sicher in gleichmäßiger Qualität hergestellt werden konnte. INCO erhielt in den USA das Patent zur Sphärogussherstellung (GJS, GGG) unter Verwendung von Magnesium. NiMg wurde durch kostengünstige Fe-Si-Mg-Legierungen ersetzt. Eine gut dokumentierte Geschichte des Sphäroguss findet man in Literatur [2].

2.2.2.2 Probleme bei der Zugabe von Magnesium in die Schmelze

- Die Löslichkeit des Magnesiums ist sowohl im flüssigen als auch im festen Eisen niedrig. Es ist sogar schwierig, nur kleine Mengen (0,04% Mg) in flüssigem Eisen zu lösen.
- Magnesium hat einen niedrigen Siedepunkt (1102°C). Aus diesem Grund ist der Verdampfungsdruck von Mg in der Eisenschmelze sehr hoch. Es besteht die Gefahr, dass es durch explosive Reaktionen zu einem Auswurf der Schmelze aus der Pfanne kommt [2].
- Wegen seiner niedrigen Dichte (1,74g/cm³) kann Magnesium in der Eisenschmelze an die Oberfläche aufsteigen und dort verdampfen und verbrennen. Dies kann die Magnesiumausbringung senken [37].
- Magnesium hat eine hohe Affinität zu Sauerstoff und bildet mit ihm inertes MgO (siehe Gleichung 2-3), das als dichter, weißer Rauch zu sehen ist. Dieser kann für Mitarbeiter und sich in der Umgebung befinden Menschen irritierender Staub sein.

[Mg] + [O] = (MgO)

Gleichung 2-13

Das oxidierte Magnesium reagiert oft mit SiO₂ unter Bildung von MgSiO₃. Ein Teil des zugegebenen Magnesiums verbindet sich mit Schwefel zu Magnesiumsulfid (MgS). Diese Oxide, Silikate und Sulfide bilden Schlacken (sog. Dross) und schwimmen in der Schmelze auf. Wegen ihres niedrigeren spezifischen Gewichts als die Schmelze dauert es lange, bis sie an die Oberfläche der Schmelze gelangen. Häufig bleiben sie in der Schmelze und werden beim Erstarren in den Guss eingeschlossen. Derartige Einschlüsse werden als "Drossfehler" bezeichnet und sind eine häufig anzutreffende Form von Gießfehlern [2], [44], [47].

Magnesiumausbringung (siehe unten **Gleichung 2-4**) ist wegen Reaktionsverhalten der Mg-Behandlung oder der Mg-Vorlegierung ein sehr wichtiger Ausdruck.

 $MgAusbring \quad ung \ (\%) = \frac{0.75 * (S _ Basisschme \ ze\% - S _ Re \ stgehalt \ \%) + Re \ stgehaltMg \ \%}{Mg \ \% _ Zugegeben}$

Die Magnesiumausbringung wird mit steigender Behandlungstemperatur niedriger. Sie hängt auch stark von der Mg-Behandlungsmethode ab. Die Form und Wartung der Behandlungspfanne sowie die Wahl der Mg-Vorlegierung sind Kriterien, die die Magnesiumausbringung beeinflussen können [48].

2.2.2.3 Methoden zu Herstellung von Sphärolithen mit Magnesium

In der Entwicklung der Behandlungsverfahren wurden zwei unterschiedliche Verfahrenswege beschritten. Einerseits wurden die Aktivität des Magnesiums und damit seine Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe von neutralen Materialien wie Silizium und Nickel reduziert. Anderseits wurden Verfahren entwickelt, welche durch die Verfahrens- und Gerätetechnik die Magnesiumreaktion steuern und dadurch eine Reinmagnesiumbehandlung ermöglichen [37].

Es sind mittlerweile ca. 75 verschiedene Magnesiumbehandlungsverfahren bekannt und ständig werden weitere Varianten veröffentlicht oder patentiert. Die Verfahren können, wie bereits erwähnt, als Vorlegierungs- und Reinmagnesiumverfahren klassifiziert werden. Auch die Stelle, an der die Behandlung durchgeführt wird, wird in der Klassifikation berücksichtigt. **Tabelle 2-5** zeigt eine systematische Klassifizierung der wichtigsten Magnesiumbehandlungsverfahren.

Magnesiumbehandlungsmethoden							
	Vorlegierung		Reinmagnesium				
Pfanne	Giessform	Giessstrahl	Autoklav				
Übergiessen	Inmold	Instream	Druckpfanne				
Sandwich	Overmold	Flotret	Tauchen				
Tundish Converter	usw.	Imconod	Fischer-Konverter				
Trigger		T-Nock	Drahteinspulen				
Tauchendraht		usw.					
Teapot Ladle							
Ostberger							
usw.							

 Tabelle 2-5:
 Systematische Darstellung der Magnesiumbehandlungsverfahren [37].

In diesem Kapital werden die Übergieß-, Fischer-Konverter- und Drahteinspulverfahren detailliert erläutert.

2.2.2.3.1 Übergießverfahren

Offene Pfanne

Diese Methode ist die einfachste Behandlungsmethode und war sehr lange Zeit die meistverwendete Methode für die Sphärolithenbildung. Das Verfahren findet in einer offenen Pfanne statt. Die Vorlegierung, die aus NiMg oder FeSiMg bestehen kann, wird auf den Boden der leeren Pfanne gebracht und mit der Schmelze übergossen. Da die Vorlegierungen eine höhere Dichte als die Schmelze haben, schwimmen sie während des Füllens der Pfanne nicht sofort auf. Abhängig von der Art und Geschwindigkeit des Füllens und von der Art der ausgewählten Vorlegierung erreicht die Magnesiumausbringung unterschiedliche Werte. Eine optimale Magnesiumausbringung und ein optimales Reaktionsverhalten erreicht man mit einer idealen Pfannengeometrie. Wie man in **Abbildung 2-22** erkennt, wird für diese Bedingungen ein Mindestverhältnis von Pfannenhöhe zu Durchmesser >2 empfohlen. In so einem Fall wird in der Pfanne ein ausreichend hoher ferrostatischer Druck aufgebaut. Dadurch wird eine optimale Verweilzeit der entstandenen Magnesiumgasblasen in der Schmelze ermöglicht [2].



Abbildung 2-22: Eine optimale Pfannengeometrie für ideale Magnesiumausbringung [37].

Darüber hinaus kann in **Abbildung 2-22** erkannt werden, dass im Pfannenboden eine Vertiefung eingebaut ist. Diese Vertiefung, die auch Tasche genannt werden kann, dient der

Aufnahme der Vorlegierungsladung. Dadurch bleibt nach dem Füllen der Pfanne noch genügend freie Höhe bis zur oberen Pfannenkante, wodurch ein Überspritzen oder Überlaufen von flüssigem Eisen während der Behandlung vermieden werden kann [37].

Sandwichbehandlung

Durch Abdecken der in die Tasche eingegebenen Mg-Legierung mit Stahlschrott-Stanzabfällen oder GJS-Spänen, CaC₂ oder gekörntem FeSi entsteht eine Abdeckschicht, welche den Kontakt zwischen Mg-Legierung und Schmelze beim Füllen der Pfanne verhindert. Dadurch wird der Mg-Reaktionsstart für einige Sekunden verzögert. Befindet sich über der Mg-Legierung genügend Schmelze bevor die Reaktion beginnt, wird die Magnesiumausbringung im Vergleich zum Übergießverfahren durch den metallostatischen Druck wesentlich verbessert [2]. In **Abbildung 2-23** sieht man eine schematische Darstellung der Sandwichbehandlung. Hier erkennt man, dass die Vorlegierung abgedeckt ist und die Schmelze nicht direkt auf die Tasche gegossen wird. Dies ermöglicht eine langsame Überdeckung der Abdeckung und somit eine Reduzierung der Reaktionsheftigkeit zwischen Magnesium und der Schmelze.



Abbildung 2-23: Schematische Darstellung des Sandwichverfahrens mit abgedeckter Behandlungslegierung [2].

Der Pfannenboden kann auch mittels einer Zwischenwand aus feuerfesten Steinen getrennt werden. In diese zwei Kammern kann man die Vorlegierung kompakt platzieren. Dies ermöglicht eine abwechselnde Verwendung der sog. Taschen. Dadurch wird die Verwendbarkeit der Pfanne erhöht und der Wartungsaufwand reduziert.

Man erreicht durch den Einbau der Kammern im Vergleich zu den Sandwichbehandlungen eine bessere Magnesiumausbringung. Diese lässt sich außerdem verbessern, wenn die Behandlungstemperatur der Schmelze, wie in **Abbildung 2-24**, weiter abgesenkt werden kann [2].



Abbildung 2-24: Einfluss der Behandlungstemperatur auf die Mg-Ausbringung [2].

Tundish Cover-Verfahren

Das Tundish Cover-Verfahren ist eine Weiterentwicklung des Sandwichverfahrens. Ähnlich wie beim Sandwichverfahren wird hier die Vorlegierung in eine Tasche geladen und abgedeckt. Um die Oxidation und Rauchentwicklung zu reduzieren, wird die Pfanne mit dem Tundish zugedeckt und die Schmelze wird durch eine Öffnung im Tundishboden in die Pfanne gegossen (siehe **Abbildung 2-25**).



Abbildung 2-25: Beispiel für eine Tundish Cover Pfanne [37].

Durch ein beschränktes Sauerstoffangebot während der Reaktion in der Tundish Cover Pfanne werden folgende Vorteile erreicht [2], [37], [47]:

- Da weniger Magnesium durch Vermeidung der Oxidation verloren geht, zeichnet sich das Verfahren durch einen höheren Wirkungsgrad aus. Man benötigt weniger Vorlegierung und erreicht eine höhere Magnesiumausbringung als die anderen Übergießverfahren (siehe Abbildung 2-26).
- Aufgrund der geringen Magnesiumverbrennung entsteht bedeutend weniger MgO-Rauch. Dies dient dem Umweltschutz der Atmosphäre innerhalb und auch außerhalb der Gießerei.
- Die Verwendung einer Pfannenabdeckung verbessert die Temperaturhaltung und verhindert die Abkühlverluste während der Mg-Behandlung.
- Erhöhung des Magnesiumgasdrucks



Abbildung 2-26: Systematische Verbesserung des Überschüttverfahrens zur Reduzierung der Vorlegierungsmenge [47]

Kugelbildende Vorlegierungen für Überschüttverfahren

Vorlegierungen basieren meistens auf Ferrosilizium (FeSi) und haben einen Magnesiumgehalt zwischen 3 und 43%. Viele Vorlegierungen können auch Seltene Erden Metalle beinhalten, welche den Effekt der Magnesiumbehandlung verbessern und die Auswirkung der Störelemente reduzieren bzw. neutralisieren [37]. Es werden auch Vorlegierungen benutzt, bei denen Nickel mit Magnesium (NiMg) bzw. Kupfer mit Magnesium (CuMg) legiert ist.

Die NiMg-Legierung war eine der ersten Legierungen zur Sphärolithenbildug. Bei der Verwendung lässt man einfach NiMg-Stücke in die Pfanne mit der Schmelze hineinfallen oder man kann sie überschütten oder tauchen lassen. Da die NiMg-Legierung eine höhere Dichte als die Basisschmelze hat, sinkt sie kontrolliert und langsam durch die Schmelze. Das Mg-Ausbringen ist somit zwar hoch, aber das enthaltene Ni-Metall macht die Vorlegierung sehr teuer. Wenn aber beim Guss ein Nickelzusatz für die Matrix erforderlich ist, dann ist die Nickelvorlegierung zu empfehlen, da seine Wirkung in der Schmelze ähnlich wie Si ist [2].

Einige typische FeSi- und Ni-Vorlegierungssorten bzw. ihre Zusammensetzungen sind in der **Tabelle 2-6** dargestellt. In der Tabelle erkennt man des Weiteren die Dichten und Schmelztemperaturen von Vorlegierungen, die für die Magnesiumausbringung eine wichtige Bedeutung haben.

Vorlegierung	Mg [%]	Ni [%]	Si [%]	Ca [%]	SE [%]	Fe [%]	Dichte [g/cm3]	Schmelzpunkt [°C]
NiMg4	4,5	94					7,7	1210-1260
NiMg15	15	83					6,2	1050-1130
FeNiMg4	4,2	60				34	7,3	1205-1260
FeNiMg15	15	59		1		Rest	6	1050-1070
FeSiMg5	5,5		47	0,6-2	1	Rest	4,5	950-1250
FeSiMg10	10		47	0,6-2	1	Rest	4	950-1220
FeSiMg30	29		55	3,5- 4,5	1	Rest	2,4	910-990
FeSiMg40	43		43	5,5	1	Rest	2,1	~900

Tabelle 2-6: Typische Vorlegierungssorten für das Überschüttverfahren [37].

Ein wichtiger Parameter für die Magnesiumausbringung ist die Stückgröße und Kornverteilung der Vorlegierung. Zu große Stücke steigen schneller auf die Badoberfläche und verbrennen dort umsonst. Zu kleine Stücke dagegen reagieren zu schnell und verbrennen meistens schon während des Füllvorgangs. Daher soll die Stückgröße bei ca. 40 mm liegen. Die optimale Stückgröße wird allerdings von jeder Gießerei durch Versuche ermittelt [37].

2.2.2.3.2 +GF+ Konverter

Die Reaktionsheftigkeit des reinen Magnesiums in flüssigem Eisen ist sehr hoch. Daher würde das Material in einer offenen Pfanne überlaufen und eine mächtige Dampf- und Rauchentwicklung verursachen. Ein anderes Problem wäre, dass die Schmelze in einer offenen Pfanne immer mit Luft bzw. Sauerstoff in Kontakt ist. Dies würde zu einer raschen Verbrennung des Magnesiums und somit zu einer sehr niedrigen Magnesiumausbringung führen.

Der +GF+ Konverter ist ein bewährtes Magnesiumbehandlungsverfahren, bei dem die Sphärolithenbildung mit reinem Magnesium erfolgt. Der +GF+ Konverter ist eine Weiterentwicklung des klassischen Konverterverfahrens von der Firma Georg Fischer im Jahr 1968. Das wesentliche Merkmal des Prozesses ist die Konstruktion des Konvertergefäßes. Dieses besteht aus drei Teilen, dem Vorder-, Mittel- und Bodenteil. Das Vorderteil hat eine Ein- und Ausgussöffnung. Durch sie wird die Basisschmelze eingefüllt und nach der Behandlung ausgegossen. Während der Behandlung ist die Öffnung geschlossen. Im Bodenteil ist die Reaktionskammer untergebracht [37].

Ein Beispiel für den Fischerkonverter wird in **Abbildung 2-27** dargestellt. Man erkennt die Füll-, Behandlungs- und Abgießpositionen des Konverters.



Abbildung 2-27: Typische Stellung des Fischerkonverters mit Füll-, Behandlungs- und Abgießvorgängen [56].

In horizontaler Stellung des Konverters wird die erforderliche Menge Reinmagnesium zusammen mit einigen Seltenen Erden oder Legierungselementen in die Reaktionskammer gebracht. Nach dem Schließen der Reaktionskammer wird die erforderliche Schmelze in den Konverter gegossen. Das Gefäß wird dann aufrecht gestellt, so dass die Schmelze mit dem Magnesium in Kontakt gelangt. Wenn die heftige Magnesiumreaktion abläuft, wird die magnesiumbehandelte Schmelze durch Zurückdrehen des Konverters in eine Pfanne gegossen. Nach dem Entleeren des Konverters muss die Pfanne zur Schlackenentfernung entweder 180° gedreht werden, oder die Schlacke wird manuell entfernt.

Mit dem Fischerkonverter können Schmelzen mit einem hohen Schwefelgehalt behandelt werden, ohne zuvor eine Vorentschwefelung durchzuführen. Die Aufnahme des reinen Magnesiums beginnt erst dann, wenn der freie Schwefel in der Schmelze auf einen Wert von ca. 0,015% gedrückt wurde. Mit dem Beispiel in der Abbildung 2-28 kann diese Aussage bestätigt werden. Die erreichbare Magnesiumausbringung liegt bei etwa 50%. Der Konverter zeigt seine Vorteile bei regelmäßigem und häufigem Einsatz. Das Verfahren ermöglicht 3-4 Behandlungen pro Stunde. Da in der Schmelze während der Behandlung eine starke Desoxidation stattfindet, wird sie keimarm und muss, damit im Gussstück keine Carbide entstehen, stark geimpft werden [37].



Abbildung 2-28: Verhalten des Schwefels und Magnesiums mit Magnesiumzugabe in Fischerkonverter [37].

2.2.3 Kugelgraphitbildung mit Drahteinspulverfahren

Das Drahteinspulverfahren wurde Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre entwickelt. Zu Beginn wurde es in der Stahlindustrie und zum Impfen von Schmelzen in Gießereien angewendet. Ende der 80er wurde das Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit mit metallischem Magnesium und Vorlegierungen als Füllung eingesetzt. Seither entwickelte sich dieses Drahteinspulverfahren weiter und ist heute am Markt etabliert [49]. Die Gründe, warum sich viele Gießereien für diese Technologie entscheiden sind [50]:

- Verbessertes Ausbringen teurer Legierungselemente
- Sauberes und treffsicheres Verfahren
- Verbessern der mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Endprodukts
- Vermeiden von Verunreinigungen von Schmelzöfen oder Vergießeinrichtungen durch Spurenelemente

Die FeSiMg - Vorlegierung oder das reine Magnesium befindet sich in einem Stahlmantel mit einer geschlossenen Naht. Der Stahlmantel mit Füllung hat üblicherweise einen Durchmesser von 9 oder 13 mm. Über den Stahlmantel des Fülldrahtes kann das aktive Behandlungsmaterial tief in die zu behandelnde Schmelze eingetragen werden. Der Draht wird auf Coil mit Längen von einigen tausend Metern geliefert. Er wird mit Hilfe einer Einspulmaschine in die Schmelze eingeführt. Die Maschine ist so vorprogrammiert, dass der Draht mit vorgegebener Geschwindigkeit (meistens zwischen 0 und 60 m/min) in die Behandlungspfanne der Schmelze gelangt. Ähnlich wie bei anderen Magnesiumsbehandlungsverfahren wird auch bei diesem Verfahren durch die Reaktion zwischen Magnesium und Eisenschmelze Magnesiumdampf erzeugt, welcher zu heftigen Badbewegungen und Eisenspritzern führen kann. Aus diesem Grund ist es notwendig, dass die für die Behandlung benutzte Pfanne geometrisch so angepasst ist, dass genügend Höhe über dem Badspiegel verbleibt und sie mit einem Deckel verschlossen ist. Während der Behandlung entstehender Rauch kann durch eine Sauganlage aus der Pfanne abgezogen und einer Filteranlage zugeführt werden [37], [51], [52], [53]. Eine schematische Darstellung einer typischen Drahteinspulanlage mit bereits erwähnten Bestandteilen für die Mg-Behandlung erkennt man in Abbildung 2-29.



Abbildung 2-29: Schematische Darstellung eines Drahteinspulverfahrens zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit [51].

Wie bereits erwähnt, besteht die Drahtfüllung entweder aus pulverförmiger Vorlegierung oder aus einem Gemisch anderer erforderlicher Komponenten. Die Gemische können sehr genau auf die Erfordernisse der Gießerei angepasst werden. Es können Legierungselemente wie z.B. Cu, C, Ca, Sr, Cer-Mischmetall usw. im Draht vorhanden sein. In **Tabelle 2-7** sieht man Beispiele für Drähte, die bei diesem Verfahren genutzt werden können.

Füllung	Einheit	Vorlegierung	Rein Mg
Drahtdurchmesser	[mm]	13,00	9,00
Gewicht	[g/m]	410,00	182,00
Länge per kg	[m/kg]	2,44	5,49
Stahlhülle Gewicht	[g/m]	22,30	118,00
Anteil an Stahl	[%]	54,22	64,84
Füllgewicht	[g/m]	187,70	64,00
Anteil der Füllung	[%]	45,78	35,16
Chemische Analyse der Füllung			
Mg	[g/m]	61,00	64,00
Mg	[%]	32,50	100,00
FeSi	[g/m]	125,00	0,00
Si	[%]	49,95	0,00
Seltene Erde Elemente SE	[g/m]	1,70	0,00
SE	[%]	0,91	0,00
Fe	[g/m]	31,25	0,00
Fe	[%]	16,65	0,00
Chemische Analyse des Drahtes			
Mg	[g/m]	27,93	64,00
Mg	[%]	14,88	34,10
FeSi	[g/m]	125,00	0,00
Si	[%]	22,87	0,00
Seltene Erde Elemente SE	[g/m]	0,78	0,00
SE	[%]	0,41	0,00
Anderes	[g/m]	253,55	118,00

Tabelle 2-7: Typische Beispiele für Drähte, die beim Drahteinspulverfahren benutzt werden [37].

Die benötigte Drahtlänge für die Mg-Behandlung in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt kann man nach der **Gleichung 2-5** berechnen [54]:

$$L = \frac{M_s \cdot [0,76 \cdot S + Mg']}{Mg_{Aus} \cdot Mg_{Dr}}$$
 Gleichung 2-14

- L: benötigte Drahtlänge [m]
- M_s : Masse der behandelten Schmelze [kg]
- *Mg*': angestrebter Magnesiumgehalt im Eisen [%]
- Mg_{Aus}: Magnesiumausbringung [%]
- *Mg*_{*Dr*}: Magnesiumgehalt im Fülldraht [kg/m]
- S: Schwefelgehalt der Schmelze [%]

2.2.3.1 Haupteinflussgrößen beim Drahteinspulverfahren

Die Einflussgrößen, die die metallurgische Qualität des gewünschten Produkts beeinflussen können sind [49]:

- Schwefelgehalt des Basiseisens
- Mg- bzw. Füllstoffmenge
- Geometrie der Behandlungspfanne
- Behandlungstemperatur
- Behandlungsmenge
- Einspulgeschwindigkeit/Behandlungszeit
- Geometrie der Drahtzuführung/Aufbau des Behandlungsstandes

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über diese Einflussgrößen gegeben.

Schwefelgehalt des Basiseisens:

Die Schwefelmenge in der Eisenschmelze spielt eine wesentliche Rolle für die Mg-Behandlung mit Drahteinspulung. Nach der Mg-Behandlung sollen die S-Endwerte zwischen 0,005 und 0,012% liegen. Das bedeutet, jeder zusätzliche Prozent Schwefel vor der Behandlung verursacht mehr Draht, steigende Kosten und mehr Schlacke [49]. In **Abbildung 2-30** sieht man die Abhängigkeit zwischen Schwefelgehalt des Eisens und Drahtzugabe in Vergleich mit der Behandlungstemperatur. Man erkennt deutlich, dass eine Steigerung des Schwefelgehalts in der Eisenschmelze zu einer höheren Drahtzugabe führt. Weiters kann man sehen, dass die Drahtzugabe mit steigender Behandlungstemperatur zunimmt, um den gewünschten Schwefelgehalt zu erreichen.



Abbildung 2-30: Drahtzugabe in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur und vom Schwefelgehalt [49].

Mg- bzw. Füllstoffmenge:

Die Höhe des Mg-Gehaltes und die Art, wie Mg im Draht vorliegt, bestimmen wesentlich den Reaktionsablauf. Die Reinmagnesiumdrähte sind sehr reaktiv, daher braucht man für die Behandlungen eingeschlossene Behandlungsstationen. Die Gemischdrähte sind weniger reaktiv, da sie meist weniger Mg enthalten. Aus diesem Grund ist die Gefahr einer heftigen Reaktion niedriger. Die Legierungsdrähte sind in ihrem Reaktionsverhalten noch ruhiger. Die Mg-Gehalte liegen um 60g/m.

Geometrie der Behandlungspfanne:

Wie bereits erwähnt, eignen sich schlanke Pfannen (wegen dem hohen ferrostatischen Druck) als Behandlungspfannen besonders gut (siehe **Abbildung 2-22**). Die schlanken Pfannen gewährleisten eine hohe Eisensäule, wodurch die Mg-Dampfbläschen lange Wege durch das Eisen zurücklegen bzw. länger im Eisen bleiben. Außerdem ist bei schlanken Pfannen der Temperaturverlust durch die geringe Oberfläche niedrig. Wegen der geringeren Pfannenoberfläche ist auch die Reaktion zwischen Mg und Luft niedrig bzw. die Bildung von MgO ist weniger [49], [57]. In **Abbildung 2-31** erkennt man, welche Vorteile eine schlanke Pfanne gegenüber einer breiten haben kann.

Aus Kostengründen kann man in manchen Gießereien die bestehenden Pfannen nicht ändern. In solchen Fällen soll beachtet werden, dass eine hohe Eisensäule geschafft werden sollte. Diese sollte nicht unter 500 mm sein. Entscheidend für alle Pfannen ist außerdem ein Freiraum von der Eisenoberfläche bis zur Pfannenoberkante von mindestens 300 mm [49].



Abbildung 2-31: Einfluss der Pfannenabmessungen beim Mg-Drahteinspulverfahren [49].

Behandlungstemperatur:

In der Literatur **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, [37], [49], [57] wird der Einfluss der Temperatur auf die Magnesiumausbringung sinkend bezeichnet. Das bedeutet, mit steigender Temperatur wird das Magnesiumausbringen sinken bzw. umgekehrt steigen (siehe **Abbildung 2-32**).

Die Behandlungstemperatur wird wesentlich durch die Gießtemperatur bestimmt. Diese liegt meistens zwischen 1410 und 1520°C. Ein Vorteil des Drahteinspulverfahrens gegenüber anderen Mg-Behandlungen ist, dass der Temperaturverlust nach der Behandlung im

Normalfall 50°C nicht übersteigt [49]. Das bedeutet: Unabhängig vom Ofen kann durch den geringeren Temperaturverlust des Drahteinspulverfahrens eine höhere Gießtemperatur erhalten und eine Energieeinsparung bei der Produktion erzielt werden.



Abbildung 2-32: Magnesiumausbringung beim Drahteinspulverfahren in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur [49].

Behandlungsmenge:

Wie bereits erwähnt, sollte bei der Behandlungsmenge immer eine Mindesteisensäule von 500mm angestrebt werden. Die in der Praxis üblichen unteren Behandlungsmengen liegen bei 400 bis 500kg. Die größten Behandlungsmengen erreichen mittlerweile bis zu 60t [49].

Allgemein kann man sagen, dass mit einer zunehmenden Eisenmenge unter Berücksichtigung der Temperatur die Ausbringung zuerst steigt und ihren Maximalwert erreicht. Die Magnesiumausbringung bleibt nach einer bestimmten Eisenmenge konstant und kann mit größeren Behandlungsmengen nicht verbessert werden. Den Einfluss der Eisenmenge auf die Magnesiumausbringung sieht man in **Abbildung 2-33**. Des Weiteren kann gesehen werden, dass die Benützung eines Legierungsdrahtes zu besseren Magnesiumausbringungswerten als ein Reinmagnesiumdraht führt.



Abbildung 2-33: Abhängigkeit der Eisenmenge auf die Magnesiumausbringung beim Drahteinspulverfahren [49].

Einspulgeschwindigkeit/Behandlungszeit:

Die Einspulgeschwindigkeit ist von der Eisensäulenhöhe und der Eisentemperatur abhängig. Wie man in **Abbildung 2-34** erkennt, liegt sie in den meisten Fällen zwischen 15 und 40m/min. Die Geschwindigkeit kann aber wegen unterschiedlicher Einflussgrößen durchaus höher sein [49].



Abbildung 2-34: Die Höhe der Einspulgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Eisensäule und Eisentemperatur [49].

Bei großen Eisenmengen und hoher Eisentemperatur kann mit einer höheren Einspulgeschwindigkeit gearbeitet werden. Um die Einspulzeit zu verkürzen, kann mit dem

Einsatz von zwei Maschinen gefahren werden. Das optimale Einbringen des Drahtes in die Eisenschmelze spielt bei der Mg-Ausbringung ebenfalls eine wichtige Rolle. Die Einspulgeschwindigkeit und Einbringungsgeometrie soll so eingestellt werden, dass die Reaktionen zwischen Magnesium und Eisenschmelze möglicht nah am Pfannenboden stattfinden können.

Die **Abbildung 2-35** zeigt den Einfluss eines falschen Drahteinbringens auf die Stelle der Mg-Eisen-Reaktionen in der Pfanne.



Abbildung 2-35: Verhalten des Drahtes beim Einbringen in die Pfanne [49].

Mit einer richtig ausgewählten Einspulgeschwindigkeit kann der Draht wie gewünscht am Pfannenboden aufgeschmolzen der Stahldraht werden. Nachdem durch die Einspulmaschine die Schmelze in der Pfanne erreicht hat, wird die Wärme des geschmolzenen Eisens, so wie in Abbildung 2-36 mittels Konvektion auf die Stahlhülle des Einspuldrahtes transportiert. Der aufgewärmte Stahl leitet die Wärme mit Hilfe von Konvektion und Abstrahlung zum pulverförmigen Behandlungsmittel ab. Zu beachten ist, dass der Schmelzpunkt der niedriglegierten Stahlhülle des Drahtes während der Behandlung oberhalb der Schmelzetemperatur liegt. Da der Kohlenstoffgehalt der Schmelze höher als der von der Stahlhülle ist, diffundiert der Kohlenstoff der Schmelze zur Stahlhülle, was zur Senkung des Schmelzpunktes der Stahlhülle und nachfolgend zum Aufschmelzen des Drahtes führt. Die Abbildung zeigt den Prozess der Wärmeübertragung und die Diffusion von Karbonatomen zwischen Stahlhülle und Schmelze.



Abbildung 2-36: Schematische Darstellung von Wärmeübertragung und Karbondiffusion [59].

Die differentiale Formel des Wärmetransports ist in **Gleichung 2-15** ersichtlich. Mit Hilfe der abgeleiteten Formel kann der Schmelzdurchgang der Stahlhülle berechnet werden. Dadurch wird die optimale Einspulgeschwindigkeit ausgewählt, damit die Reaktion zwischen Magnesium und Eisenschmelze wie gewünscht am Pfannenboden stattfindet.

$$ho$$
: Dichte der Stahlhülle k: Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

 C_P : Spezifische Wärmekapazität z,

z,*r*: Kreisförmige Zylinderkoordinaten

T: Temperatur

q: Interne Wärmequelle

t: Zeit

Chang [59] fand in seiner Arbeit heraus, dass eine Stahlhülle eines Behandlungsdrahtes mit 4% C und 0,4mm Dicke bei einer Schmelzetemperatur von 1500°C in 1,2 Sekunden völlig aufschmilzt. Mit Hilfe von diesen Parametern erstellte er eine Formel (**Gleichung 2-16**). Durch diese Formel kann die optimale Einspulgeschwindigkeit eingestellt werden, damit der Draht sich am Pfannenboden auflösen kann.

v = (H - 0.15)/t

Gleichung 2-16

- *v*: Einspulgeschwindigkeit
- *H* : Höhe der Eisenschmelze in der Pfanne
- t: Schmelzzeit der Stahlhülle

Geometrie der Drahtzuführung/Aufbau des Behandlungsstandes

Der Aufbau des Behandlungsstandes richtet sich nach den örtlichen Bedingungen, Pfannengrößen und zur Verfügung stehenden Mitteln. Der Behandlungsstand kann offen oder ganz eingehaust aufgebaut werden. Wichtig ist, dass der Draht mit wenig bis gar keiner Biegung in die Schmelze gelangt. Ein anderer wichtiger Punkt ist, dass der Draht die Mitte des Pfannenbodens erreicht, damit die Reaktionen am Pfannenboden stattfinden können [49]. In **Abbildung 2-37** sind unterschiedliche Drahtzuführungsgeometrien ersichtlich. Man erkennt, dass der Draht aus jeder Position, ohne wesentliche Krümmung in die Pfanne gebracht wird.





2.2.3.2 Vorteile des Verfahrens

Die Verwendung des Drahteinspuverfahrens für die Mg-Behandlung hat für die Gießer bzw. die Gießereien viele Vorteile in der Anwendung und technischer Art. Einige davon sind[49], [51], [54], [57], [58]:

- Eine geringe Vorbereitungszeit und keine Deckung der Vorlegierung. Dadurch kann das Personal für andere, weniger anstrengende Aufgaben eingesetzt werden.
- Geringer Materialeinsatz und niedrige Behandlungskosten (siehe Abbildung 2-38).



Abbildung 2-38: Drahtverbrauch von unterschiedlichen Behandlungsmengen nach einer Mg-Behandlung [49].

- Die Temperaturverluste nach der Behandlung sind im Vergleich zum Überschüttverfahren sehr gering und erlauben somit eine Energieeinsparung bei der Produktion.
- Flexibilität in Bezug auf wechselnde Ausgangsbedingungen wie Schwefel, Temperatur und Behandlungsmenge. Das bedeutet, es können trotz unterschiedlicher Schwefelausgangswerte und Behandlungstemperaturen relativ konstante Mg-Werte erreicht werden (siehe Abbildung 2-39).


Abbildung 2-39: Behandlungsergebnisse von Magnesium bei wechselnden Ausgangsbedingungen von Schwefel (S_A) und Temperatur [49].

- Eine gewünschte metallurgische Qualität kann durch eine entsprechende Zusammensetzung des Drahtes optimal erreicht werden.
- Die Qualität der Schmelzbehandlung bleibt von menschlichen Fehlern unbeeinflusst, da das Verfahren mit einer statistischen Prozesssteuerung ausgerüstet werden kann.
- Eine Dampf- bzw. Rauchentwicklung kann durch ein geschlossenes System minimiert werden. Der entstehende Rauch kann mittels einer Sauganlage abgesaugt und dadurch zu den Filtern geführt werden. Dies ermöglicht eine sehr geringe Rauchentwicklung bzw. ein sauberes Arbeitsklima in der Gießhalle.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Auswahl der Behandlungspfanne und die Deckeloptimierung

Wie bereits im **Kapitel 2.2.3.1** erwähnt, eignen sich schlanke Pfannen für das Drahteinspulverfahren besonders gut, um eine optimale Mg-Ausbringung zu gewährleisten. Da beim Industriepartner ESW keine Pfanne mit der gewünschten Größe bzw. Geometrie zur Verfügung stand und die Bestellung einer neuen Pfanne aus wirtschaftlichen Gründen zu kostenintensiv war, wurde eine 3t Pfanne mit den Maßen Höhe: 1090mm x Durchmesser: 990mm (siehe Abbildung 3-1) verwendet. Trotz ihrer ungünstigen Geometrie zeigte die Pfanne während der durchgeführten Versuche keine deutlich negative Auswirkung. Für das Drahteinspulen war der Pfannenrand besonders wichtig, da bei einem ebenen Pfannenrand das Aufsetzen des Pfannendeckels problemlos durchgeführt werden konnte. Der ebene Pfannenrand war außerdem für eine gute Abdichtung zwischen Pfannenrand und Deckel erforderlich, um ein gefahrloses Durchführen der Versuche zu gewährleisten. Durch die gute Abdichtung konnte das Austreten und Spritzen der Schmelze während der heftigen Reaktionen in der Pfanne auf ein Minimum reduziert werden.



Abbildung 3-1: Für das Einspulverfahren verwendete 3t Pfanne.

Das Entwerfen eines passenden Deckels für die 3t Pfanne war ein wichtiger Arbeitsschritt des Projektes. Als Rohmaterial wurde eine Scheibe aus einer Schrottwalze herausgearbeitet. Nach der Konstruktion des Deckels bzw. einer 2D AutoCad Zeichnung (**Abbildung 3-2**) wurde der Deckel mit Hilfe von Schneid-, Dreh-, Fräs- und Bohrmaschinen in die gewünschte Form gebracht.



Abbildung 3-2: Die 2D AutoCad - Zeichnung des selbst entworfenen Behandlungsdeckels.

Auf der Oberseite des Deckels wurde ein rundes Loch (50mm Durchmesser) gebohrt, durch das der Behandlungsdraht in die gewünschte Stelle eingespult werden konnte. Zwei weitere

Löcher (ebenfalls 50mm Durchmesser) dienten dazu, den Reaktionsrauch abzuführen. Für die Probennahme und Temperaturmessung wurde eine quadratische Öffnung in den Deckel gefräst. Diese Öffnung konnte mit einem passenden Metalldeckel verschlossen werden, um während der Versuche mögliches Austreten bzw. Spritzen der Schmelze zu vermeiden. Die untere Seite des Deckels wurde mit Feuerbeton ausgekleidet, damit der Deckel bei den umfangreichen Versuchen den heftigen Reaktionen und Temperaturwechseln standhalten konnte. Die Betonschicht wurde so gestaltet, damit, wie bereits im **Kapitel 2.2.3** beschrieben, zwischen der Schmelzenoberfläche und dem Deckel möglichst viel Freiraum erhalten blieb. So konnte je nach Behandlungsmenge ein Freiraum zwischen 500-550mm gewährleistet werden.

Nach Durchführung der ersten Versuche wurde beobachtet, dass das Führungsrohr des Drahtes, durch die Spulkraft der Einspulmaschine bzw. Reibung des Drahtes, während des Einspulens nicht stabil blieb. Bei höheren Geschwindigkeiten bewegte sich das Führungsrohr bzw. der Spuldraht so stark, dass er beim Einspulen die Öffnung im Deckel verfehlte. Um dieses Problem zu lösen, wurde der Pfannendeckel weiter optimiert. Eine Stabilisierung des Führungsrohrs wurde mittels eines trichterförmigen Aufsatzes auf dem Pfannendeckel gewährleistet. Dieser wurde über der Führungsöffnung des Deckels so angeschweißt, dass man nun den Draht problemlos einspulen konnte. Die **Abbildung 3-3** zeigt den verwendeten Pfannendeckel.



Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des selbst entworfenen Pfannendeckels, der bei den Versuchen verwendet wurde. a) Ansicht von oben, b) Ansicht von unten.

3.2 Anlagenbau

Als letzter Schritt vor dem ersten Versuch wurde die Einspulstation zusammengebaut. In **Abbildung 3-4** ist die fertige Anlage mit den dazugehörigen Bestandteilen ersichtlich. Bei der Behandlungsstation wurde versucht, Maßnahmen für ein sicheres und arbeits-freundliches Umfeld zu treffen, um die Versuche problemlos durchführen zu können.



Abbildung 3-4: Die Drahteinspulbehandlungsstation, die für die Magnesiumbehandlung verwendet wurde.

Die Behandlungsstation besteht aus einer Drahteinspulmaschine, einem Coil, einem Steuergerät, Drahtführungsringen, einem schwenkbaren Drahtführungsrohr, einer Pfanne und einem dazugehörigen Deckel. Die Drahteinspulmaschine für die Mg-Behandlung wurde von der Firma SKW leihweise zur Verfügung gestellt. Die Drahteinspulmaschine hat die Aufgabe, den Behandlungsdraht aus dem Coil zu ziehen und ihn mit einer vorgewählten Geschwindigkeit durch den Pfannendeckel in die Pfanne hineinzuführen. Die Einspulmaschine ist mit einem Steuergerät verbunden. Mit diesem kann die gewünschte Drahtmenge mit der berechneten Geschwindigkeit eingespult werden. Die Führungsringe, durch die der Draht aus dem Coil in die Maschine gezogen wird, sind eingebaut, damit der Draht die Maschine gezielt erreichen kann.

3.2.1 Arbeitsprinzip der Drahteinspulstation

Die wichtigsten Anlagenbestandteile der Drahteinspulstation sind in Abbildung 3-4 ersichtlich. Die Drahteinspulmaschine der Anlage wird über eine SPS gesteuert und verfügt auch im unteren Geschwindigkeitsbereich über ein hohes Antriebsmoment. Die Antriebsleistung wird von einem frequenzgeregelten Drehstrommotor über einen Zahnriementrieb auf die verzahnten Antriebsräder übertragen. Für einen problemlosen Drahttransport ist es wichtig, dass die erforderliche Reibkraft immer an den Transportrollen vorliegt. Über einen in die Steuerung integrierten Frequenzumrichter wird die Drehzahl und in Folge die Einspulgeschwindigkeit geregelt. Am Steuergerät die werden Einspulgeschwindigkeit, die einzuspulende Drahtlänge und die Rückspullänge nach Erreichen der eingespulten Drahtmenge über ein Potentiometer und eine Kontrollanzeige eingestellt.

Das Einfädeln des Behandlungsdrahtes in die Anlage und die exakte Drahtpositionierung bis hin zum Behandlungsdeckel erfolgt im Tipptastenbetrieb. Nach dem Einspulen der vorgegebenen Drahtlänge wird der Draht soweit zurückgezogen, dass das Führungsrohr vom Deckel weggeschwenkt und dieser von der Pfanne abgehoben werden kann.

3.2.2 Beschreibung der verwendeten Behandlungsdrähte

Die Behandlungsdrähte, die bei den Versuchen zur Anwendung kamen, wurden nach einem Besuch der Drahtlieferanten (SKW) ausgewählt. Der Draht soll beim Drahteinspulverfahren so eingespult werden, dass er erst unmittelbar vor Erreichen des Pfannenbodens aufschmilzt und sich das Behandlungsmaterial dort auflöst. So haben die Magnesiumdampfbläschen den längsten Weg in der Schmelze zurückzulegen. Dadurch ist die Reaktionszeit des Behandlungsmaterials mit Sauerstoff und Schwefel optimal, die Magnesiumausbringung maximal und darüber hinaus die Rauchentwicklung minimal. Die Firma SKW empfahl den Legierungsdraht Inform M 20713 mit 65gMg/m. Parallel dazu wurde aufgrund der positiven Erfahrungen im ESW mit Vorlegierungen, deren Magnesiumgehalt geringer war als bei dem im Überschüttverfahren üblichen, ein weiterer Draht mit 33gMg/m (Inform M 32613) mitbestellt. So konnten die Reaktionseigenschaften beider Drähte verglichen werden. Die Daten der beiden Drähte, deren Füllungen eine Korngröße von bis zu 2mm aufweisen, sind in **Tabelle 3-1** ersichtlich.

Drahttyp	Durchmesser [mm]	Stahldicke [mm]	Draht gewicht [g/m]	Füllstoff gewicht [g/m]	Mg Angebot [g/m]	Si Angebot [g/m]	SE Angebot [g/m]
Inform M 20713	13	0,4	398	244	65	108	1,7
Inform M 32613	13	0,4	498	338	33	149	2,2

Tabelle 3-1: Die bei den Versuchen verwendeten Mg-Behandlungsdrähte.

3.2.3 Einstellung der Einspulgeschwindigkeit

Wie bereits im **Kapitel 2.2.3.1** erwähnt, spielt die Einspulgeschwindigkeit des Drahtes bei der metallurgischen Qualität des Endproduktes eine wichtige Rolle. Mit einer richtig berechneten Kombination von Einspulgeschwindigkeit und Temperatur kann eine gewünschte Drahtschmelzung am Pfannenboden erreicht werden, wodurch die Mg-Dampfbläschen lange Wege durch das Eisen zurücklegen können (siehe **Abbildung 3-6**). Dies gewährleistet eine lange Reaktionszeit zwischen Einsatzmaterial und Eisen bzw. eine hohe Magnesiumausbringung. Mit Hilfe von **Gleichung 2-16** und praktischen Erfahrungen von Dr. Jonuleit (Firma SKW) wurden die ersten Versuche mit unterschiedlichen Kombinationen aus Einspulgeschwindigkeit, Schmelzentemperatur und Behandlungsmenge durchgeführt. Wie in **Abbildung 3-5** ersichtlich ist, benötigt ein Draht bei einer Behandlungstemperatur von 1500°C mit Wandstärke von 0,4mm und 0,4% Kohlenstoffgehalt ca. 0,95 Sekunden, bis er völlig aufschmilzt [59].



Abbildung 3-5: Schmelzzeit eines Stahlbleches von einem Behandlungsdraht mit 0,4% C bei einer Behandlungstemperatur von 1500°C [59].

Die berechnete Einspulgeschwindigkeit für eine Eisensäule von 500mm bei einer Eisentemperatur von 1500°C ergab laut **Gleichung 3-1** 28,5m/min.

$$\mathcal{G}_{Einspul} = \frac{600mm - 0.15}{0.95sek}$$
 $\mathcal{G}_{Einspul} = 28.5 \text{ m/min}$ Gleichung 3-1

Es wurde festgestellt, dass der Einspuldraht bei 1500°C Behandlungstemperatur und 1700 – 1800kg Behandlungsmenge (entspricht ca. 500mm Flüssigeisensäule) mit 28,5 - 30m/min Einspulgeschwindigkeit den Pfannenboden erreicht und dort aufschmilzt. Die weiteren Ergebnisse der Versuche zeigten, dass eine Änderung der Behandlungstemperatur von 10°C eine Änderung der Einspulgeschwindigkeit von ca. 1m/min benötigte, um die gewünschten Bedingungen zu erreichen. Tabelle 3-2 zeigt die berechneten Einspulgeschwindigkeitswerte bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Eisenmengen, bei denen der Draht wie gewünscht am Pfannenboden aufgeschmolzen ist. Bei den Versuchen, wo höhere Mengen von Behandlungsdraht eingespult wurden, wurde der Temperaturverlust der Schmelze berücksichtigt. Es wurde erwartet, dass die Schmelze mit der Zeit und durch die eingespulte Drahtmenge abkühlt. Aus diesem Grund wurde die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze während der Behandlung bei jedem Versuch berechnet. Mit den berechneten Daten konnte die Temperatur der Schmelze nach einer bestimmten Zeit geschätzt werden. So wurde die Geschwindigkeit bei höheren Einspulmengen manuell auf die gewünschten

Werte umgestellt. Dadurch konnte ein optimales Aufschmelzen des Drahtes am Pfannenboden gewährleistet werden.

Tabelle 3-2: Ausgewählte Einspulgeschwindigkeitswerte bei unterschiedlichen Eisenmengen bzw.

 Behandlungstemperaturen für das optimale Aufschmelzen des Drahtes am Pfannenboden.

Eisenmenge [kg]	Behandlungstemperatur [°C]	Einspulgeschwindigkeit [m/min]
1700-1800	1400	20
1700-1800	1420	22
1700-1800	1440	24
1700-1800	1460	26
1700-1800	1480	28
1700-1800	1500	30
1700-1800	1520	32
1700-1800	1540	34



Abbildung 3-6: Schmelzverhalten eines Drahtes. a) Nicht gewünschte Schmelzstelle des Drahtes mit falsch ausgewählter Kombination von Einspulgeschwindigkeit und Temperatur, b) Gewünschte Schmelzstelle des Drahtes mit einer richtig berechneten Kombination von Einspulgeschwindigkeit und Temperatur.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Einstellung der Einspulgeschwindigkeit war die Berechnung der möglichen Abweichung zwischen der realen und laut Maschine angezeigten Geschwindigkeit. Aus diesem Grund wurde bei jedem Versuch die Zeit vom Eintreten des Drahtes in die Schmelze bis zum Ende des Versuchs mit einer Stoppuhr gemessen und danach die Länge des eingespulten Drahtes durch die gestoppte Zeit dividiert, um die tatsächliche Einspulgeschwindigkeit zu berechnen. Die Werte aus der Einspulmaschine und die berechneten Werte wurden dann graphisch verglichen. Wie in **Abbildung 3-7** ersichtlich ist, wiesen die berechneten IST- und SOLL-Werte aus der Einspulmaschine eine Abweichung von ca. +1m/min. auf. Diese Abweichung wurde bei den weiteren Versuchen berücksichtigt und die Maschine deshalb dementsprechend eingestellt.



Abbildung 3-7: Vergleich der SOLL – Geschwindigkeit aus dem Anzeiger der Einspulmaschine mit der berechneten IST – Einspulgeschwindigkeit.

3.3 Drahteinspulversuche

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden 27 Großversuche (DEV) durchgeführt. Bei den ersten Versuchsreihen ging es hauptsächlich um die Optimierung der Anlage bzw. das Gefahrenpotential beim Einspulen so gering wie möglich zu erhalten. Nach diesen Versuchsreihen wurde der Deckel abgeändert bzw. die Anlage gegen Spritzeisen geschützt. Somit konnten bei den nächsten Versuchen aussagekräftige Ergebnisse und bessere Arbeitsbedingungen realisiert werden. Bei den weiteren Versuchsreihen wurden mit bereits erwähnten Messmitteln die Magnesiumausbringung, das Abklingverhalten bzw. der

Schwefelgehalt der Schmelze, der Temperaturverlust in der Pfanne, die Reaktionskinetik und die Rauchentwicklung während der Versuche, Überbehandlungen bzw. Verschneidungen näher untersucht. Bei der letzten Versuchsreihe wurden Probekörper (sog. Zapfen) mit dem behandelten Eisen abgegossen. Um die Animpfbarkeit der Schmelze zu untersuchen, wurden sowohl Pfannen- als auch Formimpfungen durchgeführt. Die metallurgische Qualität der gegossenen Zapfen wurde mikroskopisch und mechanisch geprüft. Für die mechanischen Prüfungen wurden Zugproben aus den gegossenen Zapfen herausgearbeitet.

3.3.1 Versuche von Überbehandlungen und Verschneidungen

Beim Industriepartner ESW werden Walzen mit einem Fertiggewicht bis zu 45t gegossen. Wegen des beschränkten Platzangebotes in der Gießhalle ist es schwierig, so große Mengen mit dem Drahteinspulverfahren zu behandeln. Aus diesem Grund wurden Überbehandlungsversuche durchgeführt. Dabei wurde das Drahteinspulverfahren bei einer geringeren Menge Schmelze (zum Beispiel der Hälfte der gewünschten Menge) angewandt, und ein mehr als doppel so hoher Magnesiumendgehalt als erforderlich, angestrebt. Anschließend wurde diese überbehandelte Schmelze mit einem unbehandelten Flüssigeisen verschnitten, wodurch die erforderliche Menge Schmelze mit dem gewünschten Magnesiumanteil erzielt werden konnte. Es wurde außerdem das Abklingverhalten der überbehandelten Schmelze untersucht.

Bei der Überbehandlung wurde versucht, gleichzeitig eine maximale Entschwefelung zu erzielen, damit der Endschwefelgehalt nach dem Verschneiden mit der nicht behandelten und deshalb auch nicht entschwefelten Schmelze den gewünschten Wert erreichte.

Am Ende der Versuche wurde ein Probezapfen abgegossen und untersucht, ob das Produkt von gleicher Qualität war wie die nach dem klassischen Überschüttverfahren erzeugten Walzenzapfen.

Für den ersten Versuch wurde eine Schmelze von 1710kg mit dem Drahttyp Inform M 32613 (33gMg/m) behandelt. Die eingebrachte Menge von 130m Draht wurde bei einer Schmelzetemperatur von ca. 1505°C eingespult. Die durchschnittliche Einspulgeschwindigkeit betrug 27m/min und es wurde eine Magnesiumausbringung von 40% erhalten. Parallel dazu wurden 1230kg unbehandeltes Flüssigeisen aus dem 3t Schmelzofen (SO03) und 1570kg aus dem 16t Schmelzofen (SO16) in eine 6t Pfanne abgestochen. Anschließend erfolgte in der 6t Pfanne das Verschneiden des unbehandelten Eisens mit der behandelten Schmelze aus der Behandlungspfanne. Alle Schmelzen wurden vor dem Umleeren händisch abgeschlackt. In Tabelle 3-3 sind die chemischen

Zusammensetzungen der Schmelzen aus SO03 und SO16, der mit Einspuldraht behandelten Schmelze und der schließlich verschnittenen Schmelze zusammengestellt

 Tabelle 3-3: Die chemische Zusammensetzung der Schmelze vor und nach der Behandlung von

 Versuch 26 (DEV_V26).

Schmelze	Menge [kg]	Menge [%]	Pfanne	Si [%]	S [%]	Mg [%]
Nicht behandelt (aus SO03 und SO16)	2800	62	6t	2,08	0,015	<0,001
Behandelt	1690	38	3t	3,22	0,005	0,082
Nach Verschneiden	4490	100	6t	2,51	0,011	0,030

Für den zweiten Überbehandlungsversuch wurde eine Eisenmenge von 1700kg behandelt. Es wurde 180m Behandlungsdraht des Typs Inform M 32613 (33gMg/m) bei einer Eisentemperatur von 1414°C eingespult. Die durchschnittliche Einspulgeschwindigkeit betrug 19m/min und es wurde eine Magnesiumausbringung von 35% erhalten. Nach der Behandlung wurde die Schmelze abgeschlackt und mit 970kg Schmelze aus SO03 verschnitten. Schließlich wurde ein Zapfen von 1390kg abgegossen. In **Tabelle 3-4** sind die chemischen Zusammensetzungen von behandelten und nicht behandelten Schmelzen ersichtlich. Darüber hinaus erkennt man hier die Menge bzw. chemische Zusammensetzung des Eisens nach dem Verschneidungsprozess.

Tabelle 3-4: Die chemische Zusammensetzung der Schmelze vor und nach der Behandlung von
Versuch 27 (DEV_V27).

Schmelze	Menge [kg]	Menge [%]	Pfanne	Si [%]	S [%]	Mg [%]
Nicht behandelt (aus SO03)	970	34	-	1,75	0,027	<0,001
Behandelt	1700	66	3t	3,24	0,002	0,108
Nach Verschneiden	2870	100	3t	2,99	0,010	0,068

3.3.2 Probeabgüsse / Walzenzapfen

In **Abbildung 3-8** ist die schematische Darstellung einer im ESW gegossenen Arbeitswalze für das Warmband zu erkennen. Die Ballenoberfläche stellt den harten, verschleißfesten Bereich der Walze dar. Die Walze wird als so genannte Verbundwalze hergestellt. Der Mantel besteht aus einem verschleißfesten, hochlegierten und karbidischen Gusswerkstoff. Der zähe Kern der Walze besteht aus Grauguss oder Sphäroguss.



Verschweißungszone

Abbildung 3-8: Schematische Darstellung einer im ESW gegossenen Arbeitswalze (Verbundguss) [64].

Bei der letzten Versuchsreihe wurden mit den behandelten Schmelzen vier Walzenzapfen (die mit 1 und 2 nummerierten Bereiche in **Abbildung 3-8**) gegossen. Alle Abgüsse wurden in der Pfanne und während des Abgießens in der Form geimpft. In **Tabelle 3-5** sind die verwendeten Impfmittel aufgelistet. Die **Tabelle 3-6** zeigt die chemischen Zusammensetzungen dieser Impfmittel. Der erste und zweite Zapfen wurde ohne Verschneiden, der dritte nach dem Verschneidungsprozess gegossen. Somit konnten die Auswirkungen eines Verschneidungsprozesse bzw. einer Überbehandlung im Endprodukt direkt verglichen werden.

Tabelle 3-5: Die bei den Versuchsabgi	üsse verwendete Impfmittel.
---------------------------------------	-----------------------------

Zapfen von Versuch	Verschneiden	Pfannenimpfung	Formimpfung	Zapfengewicht [kg]
DEV_V24	Nein	0,4% Ultraseed	0,15% VP 216	1110
DEV_V25	Nein	0,4% Ultraseed	0,15% VP 216	1100
DEV_V26	Ja	0,4% SB5	0,15% VP 216	1320
DEV_V27	Ja	0,4% SB5	0,15% VP216 + 0,10% SMW 605	1390

Imnfmittel	Chemische Zusammensetzung [%]					
mpinitor	Si [%] Ca [%]		SE [%]	AI [%]		
SB5	64 - 70	ca. 1	-	ca. 1,5		
VP216	68 - 73	0,5 - 1,5	-	3,2 - 4,5		
SMW605	60 - 64	1,8 - 2,4	ca. 1	max. 0,8		
Ultraseed	70 - 76	0,75 - 1,25	1,5 - 2	0,75 - 1,25		

Tabelle 3-6: Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Impfmitteln.

Für die mechanischen bzw. mikroskopischen Untersuchungen wurden aus den Versuchsabgüssen Proben herausgearbeitet. Wie in **Abbildung 3-9** zu erkennen ist, wurde der Abguss in zwei Teile zertrennt. Aus dem mittleren Bereich des Zapfens wurde eine 2cm dicke ringförmige Scheibe herausgedreht an der die mikroskopischen Untersuchungen durchgeführt wurden.



Abbildung 3-9: Abbildung eines fertig gegossenen Zapfens vom Versuch 25 (DEV_V25). a) Für die Herstellung von Zugproben verwendeter Oberteil des Zapfens, b) Für die mikroskopischen
 Untersuchungen herausgeschnittene Scheibe aus dem mittleren Bereich des Zapfens, c) Die restliche zweite Hälfte des Zapfens.

3.4 Thermische Analyse

Grundsätzlich versteht man unter thermischer Analyse (TA) die Aufnahme und Auswertung von Abkühlkurven erstarrender Schmelzen [60]. Bei Gusseisenschmelzen dient die TA nicht nur der Bestimmung der Liquidus- und Solidustemperatur und daraus der Kohlenstoff- und Siliziumgehalte. Sie gibt auch sehr hilfreiche Informationen über den metallurgischen Zustand der Schmelze und durchaus über Struktur und Eigenschaften der Endprodukte [61]. In der Praxis kann man durch folgende Daten aus den Abkühlkurven (siehe **Abbildung 3-10**) verschiedene Eigenschaften der Schmelze bestimmen [60], [64]:

- Liquidustemperatur (T_{Liq})
- Solidustemperatur (T_{Sol})
- Eutektische Temperatur, graphitisches (grau) Erstarren (Te_{stabil})
- Eutektische Temperatur, Weißerstarrung (Te_{metastabil})
- Niedrigste eutektische Temperatur (Te_{untere})
- Höchste eutektische Temperatur (Te_{obere})
- Unterkühlung (ΔT)
- Rekaleszens (R)
- Dauer der eutektischen Reaktion



Abbildung 3-10: Schematische Darstellung einer Abkühlkurve mit Angabe der verschiedenen Parameter der thermischen Analyse nach [2].

Der Keimbildungszustand der Eisenschmelze unter gewissen Abkühlungsbedingungen und bei einer bestimmten chemischen Zusammensetzung gibt klare Informationen über die metallurgische Qualität der Schmelze. Allgemein kann gesagt werden, je niedriger die Unterkühlung vor der eutektischen Erstarrung der Schmelze einer bestimmten Gusseisensorte ist, desto besser wird deren metallurgische Qualität [61]. Folgende Punkte aus der thermischen Analyse geben ebenfalls Hinweise, um die gewünschte metallurgische Qualität zu erreichen [2]:

- Die Unterkühlung (DT) soll möglichst klein sein, damit die Zementitbildung vermieden werden kann.
- Durch niedrige Rekaleszens (R) kann man die Bildung von Mikroporositäten vermindern.
- Durch eine hohe Differenz zwischen der metastabilen und der stabilen eutektischen Gleichgewichtstemperatur (eutektisches Intervall) erreicht man eine sichere graue Erstarrung.
- Te_{Solidus} muss höher liegen als Te_{Metastabil}, damit in der Mitte des Querschnitts die Weißerstarrung vermieden werden kann.

3.5 Thermische Analyse von OCC

Der Unterschied bei der Thermoanalyse der Firma OCC (Octogon Computer Concepts) im Vergleich zur herkömmlichen Methode ist die Verwendung eines geschlossenen "AccuVo" Tiegels mit zwei Probenkammern und einem Eingusssystem (siehe **Abbildung 3-11**). In einer Kammer befindet sich ein Impfmittel, wodurch eine Impfung durchgeführt wird. Der Tiegel wird mit einem organischen Bindersystem hergestellt, damit der Kern während des Abkühlens stabil bleibt, so dass bis zum Ende der Analyse gleiche Abkühlbedingungen erreicht werden.



Abbildung 3-11: Schnitt des Probentiegels von OCC mit zwei Kammern und einem Eingusssystem [64].

Die Abbildung 3-12 zeigt das Messprinzip mit der TA von OCC. Hier erkennt man zwei Abkühlkurven, die den geimpften und ungeimpften Zustand der Schmelze darstellen. Die rote Kurve beschreibt das Abkühlverhalten der ungeimpften Schmelze, die grüne Kurve das Abkühlverhalten der gleichen Schmelze mit einer bestimmten Menge an Impfmittel. Das Impfmittel kann in Mengen und Art frei gewählt werden und löst sich nach dem Eingießen des Metalls in der Schmelze schnell auf. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Impfmittel (SB5) der Firma SKW verwendet, das eine Menge von 0,1% der Schmelze im AccuVo-Tiegel enthielt. Der Vergleich der zwei unterschiedlichen Kurven gibt Informationen über den Keimhaushalt des Eisens [64].



Abbildung 3-12: Darstellung des Messprinzips mit TA von OCC [64].

In **Abbildung 3-12** ist zu erkennen, dass die zwei Kurven beim Eutektikum einen deutlichen Unterschied zeigen. Die grüne Kurve, welche den geimpften Zustand des Metalls zeigt, benötigt eine geringere Unterkühlung bis zum Beginn der eutektischen Reaktion. Der Grund für die geringere Unterkühlung sind die Fremdkeime, welche durch das Impfmittel in die Schmelze gebracht werden.

Die Thermoanalyse von OCC weist gegenüber herkömmlichen Thermoanalysen folgende Vorteile auf [9]:

- Geringere Streuung der Probenmassen
- Gleichzeitige bzw. gleichmäßige Befüllung der Probenkammer
- Kein Zerfall der Tiegelform, dadurch gut reproduzierbare Abkühlbedingungen
- Geringere Messzeiten durch relativ kleine Probenmassen
- Aufgrund der zwei Kammern ist es möglich, die Animpfbarkeit einer Legierung zu bestimmen

3.6 Chemische Analyse

Um die Schmelzezusammensetzung zu bestimmen, wurden die aus der Schmelze gezogenen Proben mit Hilfe eines Emissionsspektrometers (OBLF–Q950) untersucht. Für diese spektrometrische Analyse wurden die Schmelzproben in eine Kühlkokille aus Kupfer (Cu) gegossen und daraus wurde eine sogenannte Schilling-Probe (siehe **Abbildung 3-13**) erhalten. Für die Analyse wurde die Oberfläche der Schilling-Probe geschliffen. Je Messung wurde die geschliffene Oberfläche drei Mal abgefunkt. Aus den durch die Abfunkung erhaltenen Ergebnissen wurde der jeweilige Mittelwert für die Auswertungen verwendet. Die genaue Bestimmung des Kohlenstoff- und Schwefelgehaltes wurde mit einem Kohlenstoff-Schwefel-Analysator (LECO–CS 444 LS) durchgeführt, wobei die sogenannten Probenohren der Schilling-Probe verwendet wurden, welche ca. 1g wiegen (siehe **Abbildung 3-13**). Bei der Kohlenstoff-Schwefel-Analyse werden die 1g-Proben verbrannt, der Schwefel bei ca. 1200°C im Sauerstoffstrom vollständig in SO₂ und Kohlenstoff in CO₂ umgewandelt. Die SO₂- und CO₂-Gase werden in Infrarotzellen geleitet, wo die Absorption der Infrarotstrahlung gemessen wird.



Abbildung 3-13: Schematische Darstellung einer Schilling-Probe, die für die Bestimmung der chemischen Analyse verwendet wurde.

3.7 Lichtmikroskopische Analyse

Alle verwendeten Schliffproben wurden auf einer Nasstrennschneidmaschine unter Wasserkühlung getrennt und mit einem Gravurgerät beschriftet. Auf einer halbautomatischen Schleifmaschine von Molemab wurden sie anschließend zwei Minuten lang mit einem SiC Schleifstein geschliffen. Das Polieren der vorgeschliffenen Oberfläche wurde auf einer halbautomatischen Läpp- und Poliermaschine in zwei Stufen durchgeführt: Die Läppstufe erfolgte mit einer Diamantsuspension der Körnung 15µm und einem alkoholischen Schmiermittel. Die Polierstufe wurde mit einer Diamantsuspension der Körnung 3µm und ebenfalls alkoholischem Schmiermittel durchgeführt. Beide Stufen dauerten je sechs Minuten, nach jedem Vorgang wurden die Proben in einem Ultraschallgerät gereinigt. Die Schliffproben wurden ungeätzt für die Lichtmikroskopie bereitgestellt.

Für die Gefügeuntersuchungen wurde ein Leica DM RME Lichtmikroskop (siehe **Abbildung 3-14**) verwendet. Die Beurteilung des Gefüges erfolgte mit Hilfe einer Bilderanalysesoftware (Q-Win Pro V 3.4.0), welche an diesem Mikroskop angeschlossen war. Das Leica Lichtmikroskop ermöglicht Vergrößerungen von 30, 50, 100, 200, 500-facher, wobei für die Graphitbeurteilung nur eine 50-fache Vergrößerung verwendet wurde.



Abbildung 3-14: Für die Gefügeuntersuchungen verwendetes Lichtmikroskop der Marke Leica DM RME.

4 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde versucht, die Randbedingungen bei der Sphärogussherstellung mittels Drahteinspulverfahren abzuklären und eine Lösung für die angedachte Umsetzung dieser Herstellungsmethode für große Behandlungsmengen zu finden. Folgende Ergebnisse kamen dabei heraus:

Bei den Versuchen wurden zwei Drähte (Inform M 20713 mit 65gMg/m), Inform M 32613 mit 33gMg/m) getestet und ihr Einspulverhalten näher untersucht, um für die zukünftige Benutzung eine Auswahl zu treffen. Für die Verbesserung der Schmelzenqualität wurde das Abklingverhalten und der Temperaturverlust sowohl im Kessel als auch im Ofen gemessen und auch diesbezüglich das Verhalten des Schwefels analysiert. Jeder Versuch wurde mit Hilfe einer Videokamera aufgenommen, um die Rauchentwicklung und die Reaktionskinetik während des Einspulens als Funktion des Materials zu beobachten. Bei den letzten Versuchen wurden die Schmelzen überbehandelt und anschließend mit einer nicht behandelten Schmelze vermischt. Diese so genannte Verschneidung könnte die passende Lösung für die Sphärogussherstellung großer Mengen mittels Drahteinspulverfahren sein. Schließlich wurden mit diesen Chargen Walzenzapfen, deren Dimension einer mittleren Walzengröße entsprechen, gegossen. Diese wurden auf die chemische Zusammensetzung, das metallographische Gefüge und auf die mechanische Festigkeit hin untersucht, um die erzielbare Qualität von großen Behandlungsmengen bei der Sphärogussherstellung mittels Drahteinspulverfahren zu prüfen.

Ein Überblick von den durchgeführten Versuchen ist im Anhang ersichtlich.

4.1 Magnesiumausbringung

In Literatur [2], [37], [49], [57] wird beschrieben, dass die Magnesiumausbringung mit steigender Temperatur sinkt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit ergaben sich bezüglich der Magnesiumausbringung folgende Ergebnisse:

In Abbildung 4-1 sieht man die graphische Darstellung der Versuche mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m). Hier erkennt man, dass die Magnesiumausbringung in einem Temperaturbereich zwischen 1300 und 1360°C Werte zwischen 20 und 40% aufweist. Ihr Maximum erreicht die Magnesiumausbringung in einem Bereich zwischen 1420 und 1440°C mit ca. 63%. Allerdings sinkt die Magnesiumausbringung bei weiter steigender Temperatur wieder, da die Reaktion heftiger wird und Magnesium aus der Schmelze vermehrt ausgetragen wird und Magnesiumoxidrauch bildet.



Abbildung 4-1: Magnesiumausbringung des Drahtes Inform M 32613 (33gMg/m) in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Abbildung 4-2 zeigt die Magnesiumausbringung bei den mit dem Draht Inform M 20713 (65gMg/m) durchgeführten Versuchen. Hier erkennt man, dass die Magnesiumausbringung mit diesem Draht deutlich geringer ist als mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m). Der Grund dafür ist der höhere Magnesiumgehalt des Drahtes (65gMg/m) und die damit

einhergehende höhere Heftigkeit der Reaktion in der Schmelze. Der gegebene ferrostatische Druck (500mm Flüssigeisensäule) ist zu gering, um die Heftigkeit der Reaktion zu bremsen. Daher liegt die maximale Magnesiumausbringung in einem Temperaturbereich zwischen 1360 und 1380°C bei einem Wert von 45%. Ähnlich wie in **Abbildung 4-1** erkennt man hier auch, dass sich eine Steigerung der Temperatur negativ auf die Magnesiumausbringung auswirkt.



Abbildung 4-2: Magnesiumausbringung des Drahtes Inform M 20713 (65gMg/m) in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abbildung 4-3 wurden die zwei Behandlungsdrähte gegenübergestellt. Dafür wurden die Werte mit dem jeweils optimalen Verhältnis von Temperatur und Einspulgeschwindigkeit genommen (siehe Tabelle 3-2). Die olivgrüne und die rote Kurve, die entlang der kreisförmigen Punkte verlaufen, zeigen die Ergebnisse nach dem Einspulen von 26m Draht. Die restlichen Werte, die mit Dreiecken gekennzeichnet sind, entsprechen einer Einspulmenge von 52m und mehr. In der Abbildung erkennt man außerdem wiederum, dass mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m) höhere Magnesiumausbringungswerte erreicht werden können als mit dem Draht Inform M 20713 (65gMg/m). Die maximale Magnesiumausbringung wird bei beiden Drähten im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1440°C erzielt. Darüber hinaus erkennt man, dass mit Erhöhung der eingespulten Drahtmenge die Magnesiumausbringung geringer wird und beim Draht Inform M 20713 (65gMg/m) die

Temperaturabhängigkeit des Magnesiumausbringens geringer ist als beim Draht Inform M 32613 (33gMg/m).



Abbildung 4-3: Magnesiumausbringung von zwei Behandlungsdrähten mit Änderung der Temperatur. Inform M 32613 (33gMg/m), Inform 20713 (65gMg/m).

4.2 Magnesiumabklingen

Die Abbildung 4-4 zeigt das Abklingverhalten des Magnesiums in der Schmelze nach der Behandlung mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m). In der Grafik auf der linken Seite erkennt man den absoluten Gehalt an Magnesium und seinen Verlust in Gewichtsprozent. Auf der rechten Seite ist der prozentuelle Verlust des Magnesiums mit der Zeit ersichtlich. Hier ist zu sehen, dass die Linienverläufe der Versuche 13, 14 und 15 annährend gleich sind. Dadurch könnte man sagen, dass der Magnesiumverlust nach einer bestimmten Zeit, unabhängig vom Magnesiumausgangsgehalt, gleich ist. Der Magnesiumabbrand beim Versuch 16 ist deutlich höher als bei den anderen Versuchen. Der Grund dafür können größere Mengen von gegen Magnesium instabilen Oxiden in der Schlacke und mehr Schlackenansätze in der Schmelze sein. Der prozentuelle Verlust des Magnesiums zeigt, dass bis zu 90% des eingebrachten Magnesiums auch noch nach ca. 16 Minuten Wartezeit zur Verfügung stehen kann.



Abbildung 4-4: Abklingverhalten des Magnesiums in der Schmelze nach der Behandlung mit dem
 Draht Inform M 32613 (33gMg/m), links: Änderung des absoluten Gehaltes an Magnesium in der
 Schmelze über die Zeit, rechts: Prozentueller Verlust des Magnesiums über die Zeit.

Die **Abbildung 4-5** stellt den Magnesiumverlust in der Schmelze, die mit dem Draht Inform M 20713 (65gMg/m) behandelt wurde, dar. Ähnlich wie in **Abbildung 4-4** ist ersichtlich, dass der Restmagnesiumgehalt der Schmelze beim Magnesiumabklingen keine bedeutende Rolle spielt. Nach ca. 16 Minuten stehen immer noch bis zu 90% des Magnesiums zu Verfügung.



Abbildung 4-5: Abklingverhalten des Magnesiums in der Schmelze nach der Behandlung mit dem Draht Inform M 20713 (65gMg/m), links: Änderung des absoluten Gehaltes an Magnesium in der Schmelze über die Zeit, rechts: Prozentueller Verlust des Magnesiums über die Zeit.

Das Abklingverhalten von beiden Einspuldrähten wurde in **Abbildung 4-6** noch einmal auf einem Diagramm graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass 18 Minuten nach dem Ende der Behandlung immer noch bis zu 90% des eingebrachten Magnesiums zur Verfügung steht.





4.3 Entschwefelung

Die negativen Auswirkungen von Schwefel auf die Sphärolithenbildung wurden bereits im **Kapitel 2.1.5** erwähnt. Deswegen ist die Entschwefelung ein wichtiger Arbeitsschritt, der für die Erzielung der gewünschten Produktqualität unbedingt durchgeführt werden muss.

Im ESW wird derzeit ca. 90% der gesamten Flüssigeisenmenge mit Calciumkarbid im Schmelzofen entschwefelt. Diese Methode beansprucht das Ofenfutter sehr stark und führt zu einer Verringerung der Chargenzahl je Ofenfutterreise. Das Drahteinspulverfahren weist daher einen weiteren Vorteil auf, weil man damit das Gusseisen gleichzeitig während der Magnesiumbehandlung entschwefeln kann. Dies könnte die Chargenzahl je Ofenfutterreise um 20 – 25% erhöhen.

Die Abbildung 4-7 zeigt den Einfluss des Magnesiums auf die Entschwefelung der Schmelze. Unter Schwefeldifferenz versteht man den Unterschied zwischen dem Ausgangsschwefelgehalt vor der Behandlung der Schmelze und dem Endschwefelgehalt nach der Entschwefelung bzw. der Magnesiumbehandlung. Hier erkennt man deutlich, dass mit steigendem Magnesiumgehalt in der Schmelze die Schwefeldifferenz größer wird. Darüber hinaus zeigt das Diagramm, dass die Schwefeldifferenz bei einem bestimmten Magnesiumgehalt unterschiedliche Werte aufweist. Dieser Unterschied ist auf die verschiedenen Ausgangsschwefelgehalte der behandelten Schmelzen zurückzuführen.





Für die Untersuchung des Magnesiumabklingverhaltens der Schmelze nach der Behandlung wurden zahlreiche Versuche durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden die Schmelzen mit Einspuldraht behandelt, nach der Behandlung wurde eine bestimmte Zeit gewartet und schließlich wurden sie in den Ofen zurückgeleert. Bei diesen Durchgängen wurden Proben aus der Schmelze gezogen und die Werte der chemischen Analysen ausgearbeitet. Bei den Auswertungen wurden sowohl der zeitliche Verlauf des Schwefel- als auch des Magnesiumgehalts der Schmelze in der Behandlungspfanne bzw. im Ofen dargestellt, um den Einfluss des Magnesiums auf die Entschwefelung zu analysieren.

In Abbildung 4-8 ist der Verlauf des Schwefel- und Magnesiumgehalts während bzw. nach der Drahteinspulbehandlung ersichtlich. Beide Versuche wurden mit dem Draht Inform M 20713 (65gMg/m) durchgeführt. Im linken Bild wurde die Schmelze mit 26m Draht und im rechten mit 52m behandelt. Beide Schmelzen wurden vor dem Zurückleeren in den Ofen nicht abgeschlackt. In beiden Bildern ist ersichtlich, dass der Magnesiumgehalt nach der Behandlung mit dem Draht sein Maximum erreicht. Aus den beiden Bildern kann man aus dem ersten Drittel der beobachteten Zeitspanne ableiten, dass bei höherem Magnesiumangebot (52m statt 26m) die Entschwefelungswirkung zunimmt. In der selben Zeitspanne zeigt sich auf den Diagrammen ein leichtes Abklingen der Magnesiumlinie.





Die nächste bzw. deutliche Entschwefelung trat ein, nachdem die Schmelze in den Ofen zurückgeleert wurde. Hier erkennt man den schnellen bzw. steilen Abstieg von beiden (Schwefel und Magnesium) Kurven. Diesen Abstieg könnte man mit Sauerstoffanreicherung der Schmelze beim Rückgießen in den Ofen erklären. Während des Rückgießens kommt die Schmelze mit Luftsauerstoff in Kontakt und wird sauerstoffreich. Mit den folgenden Badbewegungen im Ofen reagiert das Magnesium rasch mit Luftsauerstoff und brennt rasch ab. Nach ca. sieben Minuten Wartezeit sind nur noch 10% des Ausgangsmagnesiumgehaltes in der Schmelze vorhanden. Auf Grund der Badbewegung im Ofen koagulieren die feinen Magnesiumsulfidpartikelchen und steigen in die Schlacke auf und führen zu einer Verringerung des Schwefelgehaltes in der Schmelze. In weiterer Folge reagiert das in der Schlacke enthaltene Magnesiumsulfid mit Luftsauerstoff. Es bildet sich Magnesiumoxid und Schwefel der wiederum von der Schmelze aufgenommen wird.

Die Abbildung 4-9 zeigt den Magnesium- bzw. Schwefelverlauf von Versuch 23 und 24 (DEV_V23 und DEV_V24). Ähnlich wie in Abbildung 4-8 ist ersichtlich, dass durch eine Erhöhung des Magnesiumgehalts der Schmelze mittels Drahteinspulung eine Entschwefelung möglich ist. Anders als bei den vorigen Versuchen 21 und 22 wurde hier die Schlacke händisch von der Oberfläche der behandelten Schmelze getrennt, bevor die Schmelze in den Ofen zurückgeleert wurde. Im Vergleich zu Abbildung 4-8 kann gesehen werden, dass die Rückschwefelung in der Ofenphase geringere Werte aufweist. Die Ursache des leichten Anstiegs der Schwefellinie ist auf die nach dem Abschlacken im Ofen koagulierten und als Schlacke aufgestiegenen Magnesiumsulfidteilchen zurückzuführen.



 Abbildung 4-9: Magnesium und Schwefelablauf der Schmelze während bzw. nach der Magnesiumbehandlung. a) Behandlung mit Draht Inform M 20713 (65gMg/m), 52m
 Behandlungsmenge, b) Behandlung mit Draht Inform M 32613 (33gMg/m), 52m Behandlungsmenge

4.4 Rauchentwicklung

Wie in **Abbildung 4-10** ersichtlich ist, führt die Behandlung von 40t Flüssigeisen im Überschüttverfahren zu einer kurzzeitig auftretenden hohen Magnesiumoxidrauchkonzentration in der Gießhalle, welche durch die vorhandene Entstaubungsanlage nicht rechtzeitig und rasch vollständig abgesaugt werden kann.



Abbildung 4-10: Rauchentwicklung in der Gießhalle während der Magnesiumbehandlung von 40t
 Flüssigeisen. a) 30 Sekunden nach dem Behandlungsbeginn, b) 60 Sekunden nach dem
 Behandlungsbeginn, c) 90 Sekunden nach dem Behandlungsbeginn.

Bei den durchgeführten Versuchen wurde gesehen, dass die Einspulung mit den Fülldrähten, wie gewünscht, zu einer geringeren Rauchentwicklung als beim Überschüttverfahren führte (siehe **Abbildung 4-11**). Der entstandene Rauch entwich durch die dafür vorgesehenen Öffnungen auf dem Pfannendeckel. Abhängig von unterschiedlichen Parametern (Temperatur, Flüssigeisenmenge, Einspulgeschwindigkeit, Drahttyp und eingespulte Drahtlänge) wurden die Versuche bzw. die Entwicklung des Rauches mit Hilfe von Videoaufnahmen näher untersucht. Unter zu Hilfenahme der Videoaufnahmen wurde das Reaktionsverhalten der zwei Drähten während der Behandlung bei den oben genannten unterschiedlichen Parametern verglichen.

Damit die Reaktionskinetik der beiden Drähte verglichen werden konnte, wurde für beide Versuche die Einspulgeschwindigkeit mit 26m/s bei einer Behandlungstemperatur von 1445°C gewählt. Die Einspuldrähte wurden über die gleiche Pfannenöffnung in die Schmelze hineingespult, um die gleiche Einbringgeometrie zu erhalten. Es wurden jeweils 26m Draht in

die Schmelze gebracht. Die Schmelzmenge von Versuch 13 (DEV_V13) betrug 1780kg, von Versuch 18 1710kg.

In **Abbildung 4-11** sind die Behandlungsbilder von Versuch 13, der mit dem Drahttyp Inform M 32613 (33gMg/m) durchgeführt wurde, ersichtlich. Hier erkennt man, dass während der Behandlung kein dichter Rauch austrat. Darüber hinaus ist auch kaum ein Austritt der Schmelze zwischen Deckel und Pfannenrand zu erkennen. Wie erwartet verlief diese Reaktion sehr ruhig, und es konnte dabei eine hohe Magnesiumausbringung von 63% erreicht werden.



Abbildung 4-11: Durchgeführter Drahteinspulversuch (DEV_V13) mit Inform M 32613 (33gMg/m). a) Zeit: 0 Sekunden, b) Zeit: 30 Sekunden, c) Zeit: 60 Sekunden. Temperatur der Schmelze: 1445°C.

Abbildung 4-12 zeigt die Behandlungsbilder von Versuch 18 (DEV_V18) mit dem Draht Inform M 20713 (65gMg/m). Hier erkennt man, dass die Reaktionskinetik im Vergleich zu Versuch 13 wesentlich höher ist. Als Ergebnis der heftigen Reaktion kam es zu wesentlich mehr Schmelzeaustritt zwischen Pfannenrand und Deckel. Da der Magnesiumgehalt des Drahttyps Inform M 20713 (65gMg/m) doppelt so hoch ist als der des Drahtes Inform M 32613 (33gMg/m), reagierte die Schmelze intensiver und teilweise explosionsartig mit dem Magnesium. Trotz der heftigen Reaktionskinetik konnte bei diesem Versuch noch eine Magnesiumausbringung von 42% erreicht werden.





Wie bereits im **Kapitel 4.3.3** erwähnt, kann der Draht mit einer richtig ausgewählten Kombination von Temperatur und Einspulgeschwindigkeit am Pfannenboden aufschmelzen und somit zu einer maximalen Magnesiumausbringung führen. Die folgenden Versuche (DEV_V10 und DEV_V12) wurden mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m) behandelt. Um den Einfluss der Einspulgeschwindigkeit auf die Magnesiumausbringung bzw. Rauchentwicklung zu untersuchen, wurden jeweils 1800kg Schmelze bei einer ähnlichen Temperatur (ca. 1420°C) eingespult. Die chemischen Zusammensetzungen der zwei Chargen wurden so angestrebt, dass sie keine deutlichen Unterschiede, insbesondere was den Schwefelgehalt betrifft, aufwiesen. Der Versuch 10 (DEV_V10) wurde mit einer Geschwindigkeit von 25m/min eingespult. Die Einspulgeschwindigkeit von Versuch 12 (DEV_V12) war 23m/min.

Die Behandlungsbilder von Versuch 10 sind in **Abbildung 4-13** ersichtlich. Während der Behandlung zeigte der Draht Inform M 32613 (33gMg/m) eine geringe Reaktionsheftigkeit. Die Erscheinung des Reaktionslichtes von Magnesium ist wie bei den anderen Versuchen zu erkennen. Die Rauchentwicklung ist gering und nicht dicht.



Abbildung 4-13: Durchgeführter Drahteinspulversuch (DEV_V10) mit Inform M 32613 (33gMg/m). a) Zeit:0 Sekunden, b) Zeit: 30 Sekunden, c) Zeit:60 Sekunden. Temperatur der Schmelze: 1421°C.

In **Abbildung 4-14** sind die Bilder von Versuch 12 (DEV_V12) zu sehen. So wie bei Versuch 10 (DEV_V10) erkennt man hier die niedrige Reaktionsheftigkeit und somit die geringe Rauchentwicklung.

Bei Versuch 10 wurde eine Einspulgeschwindigkeit von 25m/min ausgewählt. Dadurch wurde eine Magnesiumausbringung von 54% erhalten. Versuch 12 (DEV_V12) wurde mit einer Einspulgeschwindigkeit von 23m/min behandelt. Dies ermöglichte eine Magnesiumausbringung von 64%.



Abbildung 4-14: Durchgeführter Drahteinspulversuch (DEV_V12) mit Inform M 32613 (33gMg/m). a) Zeit: 0 Sekunden, b) Zeit: 30 Sekunden, c) Zeit: 60 Sekunden. Temperatur der Schmelze: 1423°C.

Allgemein konnte festgestellt werden, dass der Draht Inform M 20713 (65gMg/m) wegen seinem höheren Magnesiumgehalt eine heftigere Reaktionskinetik bzw. einen dichteren Magnesiumoxidrauch als der Draht Inform M 32613 (33gMg/m) verursachte. Dies wurde als höhere Kochwirkung und starkes Spritzen der Schmelze beobachtet. Durch die gute

Abdichtung zwischen Pfannenrand und Deckel konnte das Austreten und Spritzen der Schmelze auf ein Minimum reduziert werden. Außerdem wurde festgestellt, dass für die vollständige Erfassung des Magnesiumrauches und für ein sicheres Arbeitsumfeld (Austritt vom Spritzeisen zwischen Deckel- und Pfannenrand) die Ausbildung des Deckels von großer Bedeutung war. Die als Labyrinth ausgeführte Deckelkonstruktion hat sich als sehr brauchbar herausgestellt.

4.5 Temperaturverlust in der Pfanne

Bei der Sphärogussproduktion ist der Temperaturverlust in der Pfanne während bzw. nach der Behandlung entscheidend. Nur mit einem vorher berechneten Temperaturverlust kann eine behandelte Schmelze zu einer definierten Zeit mit der richtigen Temperatur vergossen werden. Um die Abkühlgeschwindigkeit der behandelten Schmelze herauszufinden, wurden vom Abstich aus dem Ofen in die Behandlungspfanne bis zum Rückleeren in den Ofen nach der Behandlung bzw. Vergießen der behandelten Schmelze in verschiedenen Zeitabständen Temperaturmessungen durchgeführt. Die **Abbildung 4-15** zeigt die graphische Darstellung dieser Temperaturmessungen.



Abbildung 4-15: Zeitlicher Temperaturverlauf der behandelten Schmelzen vom Abstich aus dem Ofen bis zum Rückleeren in den Ofen.

In **Abbildung 4-16** wurde die Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit von der Behandlungstemperatur dargestellt. Die ausgearbeiteten Daten entsprechen einem Einspulen von 26m Draht bei leicht variierenden Behandlungsmengen und unterschiedlichen Abstichtemperaturen.

Hier kann betrachtet werden, dass mit steigender Behandlungstemperatur die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze steigt. Innerhalb der Streuung der Behandlungsmengen von +/-5% konnte keine Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit vom Abstichgewicht festgestellt werden.



Abbildung 4-16: Gegenüberstellung der Abkühlgeschwindigkeit und Behandlungstemperatur nach 26m Drahteinspulen bei unterschiedlichen Behandlungsmengen.

Als letzter Schritt der Temperaturverlustuntersuchungen wurde versucht, eine Abschätz-Formel zu erstellen, um in Zukunft den zeitlichen Verlauf der zu behandelnden Schmelzen vorhersagen zu können. In **Abbildung 4-15** erkennt man, dass die zeitliche Änderung der Temperatur von jedem gemessenen Versuch einen ähnlichen Verlauf aufweist. Die **Abbildung 4-16** zeigt, dass bei den durchgeführten Versuchen eine Streuung der Behandlungsmengen von +/- 5% keinen deutlichen Einfluss auf die Abkühlgeschwindigkeit hatte. Diesbezüglich wurde die Temperaturspanne des Diagramms in **Abbildung 4-15** auf einen bestimmten Wert reduziert. Es wurde bestimmt, dass jeder Versuch eine Abstichtemperatur von 1400°C hatte. Somit wurden für jede Versuchsphase (Abstich, Behandlung, Pfanne) parabolische Linien gezeichnet (siehe **Abbildung 4-17**). Mit Hilfe der



Liniengleichungen, in deren letzten Teil die richtigen Abstichtemperaturen eingesetzt werden mussten, konnten die Temperaturwerte für eine bestimmte Zeit vorhergesagt werden.

Abbildung 4-17: Unterschiedliche Phasen von Versuchen und dazugehörigen Schätz-Formeln, um die Temperatur für eine bestimmte Zeit vorhersagen zu können
4.6 Überbehandlungen

4.6.1 Schwefelgehalt nach Verschneiden

Versuch 26 (DEV V26):

Wie in **Tabelle 4-1** ersichtlich ist, wurde nach dem Verschneiden der Schmelzen ein Schwefelgehalt (S_{IST}) von 0,010% gemessen. **Gleichung 4–1** zeigt, wie der Schwefelgehalt (S_{SOLL}) nach dem Verschneidungsprozess des Versuches 26 zu erwarten war.

$$S_{SOLL} = \frac{(1690 * 0,005 + 2800 * 0,015)}{(1690 + 2800)} \qquad S_{SOLL} = 0,011 \qquad \text{Gleichung 4-1}$$

Laut **Gleichung 4-1** wurde nach dem Verschneiden ein Schwefelgehalt von 0,011% erwartet. Die gemessene Probe zeigte eine Schwefelmenge von 0,010%. Wie bereits im **Kapitel 4.3** erwähnt, kommt es hier beim Verschneiden auch zu einer geringen Entschwefelung.

Versuch 27 (DEV_V27):

Beim Versuch 27 wurde der zu erwartende Schwefelgehalt (S_{SOLL}) mit Hilfe der **Gleichung 4–2** berechnet. Der gemessene Schwefelgehalt (S_{IST}) nach dem Verschneiden war 0,010% (siehe **Tabelle 4-1**).

$$S_{SOLL} = \frac{(1700 * 0,002 + 970 * 0,027)}{(1700 + 970)} \qquad \qquad S_{SOLL} = 0,011 \qquad \qquad \text{Gleichung 4-2}$$

Der berechnete Schwefelgehalt (S_{SOLL}) weist einen Wert von 0,011% Schwefel auf. Die gemessene Probe zeigte einen Schwefelgehalt (S_{IST}) von 0,010%. Ähnlich wie beim Versuch 26 wurde auch hier eine geringe Entschwefelung festgestellt.

4.6.2 Magnesiumgehalt nach Verschneiden

Versuch 26 (DEV V26):

Die Ergebnisse des Magnesiums zeigen ähnlich wie beim Schwefel sehr gute Resultate. Laut **Gleichung 4–3** wurde nach dem Verschneiden ein Magnesiumgehalt (Mg_{SOLL}) von 0,031% erwartet. Die tatsächliche Magnesiummenge (Mg_{IST}) entspricht 0,030% (siehe **Tabelle 4-1**).

$$Mg_{SOLL} = \frac{(1690 * 0,082 + 2800 * 0,0001)}{(1690 + 2800)} \qquad Mg_{SOLL} = 0,031 \qquad \text{Gleichung 4-3}$$

Eine Magnesiumabweichung von 0,001% zwischen Mg_{SOLL} und Mg_{IST} zeigt, dass während des Umgießens ein nur sehr geringer Magnesiumverlust stattfindet. Der Magnesiumverlust ist auf die Reaktion des Magnesiums mit dem Sauerstoffgehalt und dem höheren Schwefelgehalt in der unbehandelten Schmelze zurückzuführen.

Versuch 27 (DEV V27):

Ähnlich wie bei Versuch 26 zeigen auch die Ergebnisse des Verschneidungsprozesses sehr gute Werte. Die **Gleichung 4–4** stellt die erwarteten Magnesiumwerte (Mg_{SOLL}) dar. Der tatsächliche Magnesiumgehalt (Mg_{IST}) nach dem Verschneiden wies einen Wert von 0,068% auf (siehe **Tabelle 4-1**).

$$Mg_{SOLL} = \frac{(1700*0.108+970*0.0001)}{(1700+970)} \qquad Mg_{SOLL} = 0.068 \qquad \text{Gleichung 4-4}$$

So wie bei Versuch 26 war die Abweichung zwischen Mg_{SOLL} und Mg_{IST} sehr gering. Dies zeigte wieder, dass während des Umgießens kaum Magnesium verloren ging und somit das Verschneiden von einer überbehandelten Schmelze mit einer unbehandelten Schmelze als

taugliche Methode für die Herstellung größerer Sphärogussmengen pro erforderlicher Gesamtbehandlungsmenge angesehen werden kann.

	Schmelze	Menge [kg]	Pfanne	Si [%]	s [%]	Mg [%]	
26	Nicht behandelt (aus SO03 und SO16)	2800	6t	2,08	0,015	<0,001	
DEV_V	Behandelt	1690	3t	3,22	0,005	0,082	
	Nach Verschneiden	4490	6t	2,51	0,010	0,030	
DEV_V27	Nicht behandelt (aus SO03)	970	-	1,75	0,027	<0,001	
	Behandelt	1700	3t	3,24	0,002	0,108	
	Nach Verschneiden	2870	3t	2,99	0,010	0,068	

Tabelle	4-1 • Freebnisse nach	Verschneidungsversuchen
		Voloonnoidangovoloaonon.

4.7 Lichtmikroskopische Bewertungen

4.7.1 Einfluss des Impfens auf die Graphitmorphologie

Die wichtige Rolle des Impfens auf die Sphärogussbildung wurde bereits in **Kapitel 2.1.4** erwähnt. Um die Animpfbarkeit der Schmelze zu beurteilen, wurde vor jedem Versuch eine thermische Analyse, mit einem Analysegerät von der Firma OCC, durchgeführt. **Abbildung 4-18** und **Abbildung 4-19** zeigen jeweils die Abkühlkurven von Chargen vor der Behandlung, die für die Versuche (DEV_V25 und DEV_V26) verwendet wurden. In beiden Diagrammen ist zu erkennen, dass die grünen Kurven, welche den geimpften Zustand des Metalls zeigen (Impfmittel: SB5, Menge des Impfmittels: 0,1% der Schmelzenmenge) eine geringere Unterkühlung zeigten.

Die untere eutektische Temperatur ist mit den grünen Kurven jeweils höher als bei den roten Kurven \rightarrow durch das Angebot an Fremdkeimen (Impfmittel) muss man die Schmelze nicht soweit unterkühlen.



Abbildung 4-18: Thermische Analyse der nicht behandelten Schmelze des Versuchs 25 (DEV_V25). Rote Linie: Abkühlkurve ohne Impfmittel, Grüne Linie: Abkühlkurve mit Impfmittel SB5.



Abbildung 4-19: Thermische Analyse der nicht behandelten Schmelze des Versuchs 26 (DEV_V26). Rote Linie: Abkühlkurve ohne Impfmittel, Grüne Linie: Abkühlkurve mit Impfmittel SB5.

4.7.1.1 Versuche mit Impfmittel SB5

Abbildung 4-20 zeigt die mikroskopischen Bilder von Versuch 25 (DEV_V25) nach der Einspulbehandlung mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m). Für die Behandlung der Schmelze wurde eine Behandlungstemperatur von 1505°C eingestellt und eine Drahtlänge von 52m mit einer Geschwindigkeit von 29m/min eingespult. Die Proben stammten aus dem OCC "AccuVo" Tiegel.





Abbildung 4-20: Mikroskopische Bilder von Versuch 25 für die Graphitbeurteilung. a) ungeimpfte Seite des OCC Tiegels, b) geimpfte Seite des OCC Tiegels mit SB5 Impfmittel (Menge des Impfmittels: 0,1% der gesamten Schmelze im Tiegel).

Die Ergebnisse aus dem Versuch 25 zeigten, dass die behandelte Schmelze auf das Impfmittel sehr gut reagierte. Wie in **Abbildung 4-20** b) zu sehen ist, wird durch das Impfmittel die Sphärolithenzahl erhöht.

Die Abbildung 4-21 zeigt die mikroskopischen Bilder des Versuchs 26 (DEV_V26). Hier wurde die Schmelze bei einer Temperatur von 1513°C mit dem Drahttyp Inform M 32613 (33gMg/m) behandelt. Für die gesamte Behandlung wurde eine Drahtlänge von 130m eingespult. Die durchschnittliche Einspulgeschwindigkeit entsprach ca. 26m/min. Ähnlich wie bei Versuch 25, wurden für die Auswertung die erstarrten Proben aus dem OCC "AccuVo" Tiegel verwendet.



Abbildung 4-21: Mikroskopische Bilder von Versuch 26 für die Graphitbeurteilung. a) ungeimpfte Seite des OCC Tiegels, b) geimpfte Seite des OCC Tiegels mit SB5 Impfmittel (Menge des Impfmittels: 0,1% der gesamten Schmelze im Tiegel).

Die Auswertung von Versuch 26 (DEV_V26) zeigte wieder, dass die behandelte Schmelze gut animpfbar ist, (siehe **Abbildung 4-21** b).

4.7.1.2 Versuche mit Impfmittel Ultraseed

In **Abbildung 4-22** sind die mikroskopischen Bilder von Versuch 24 (DEV_V24) dargestellt. Bei diesem Versuch wurde die Schmelze mit dem Drahttyp Inform M 32613 (33gMg/m) behandelt. Bei einer Behandlungstemperatur von 1416°C wurde 52m Draht eingespult. Die ausgewählte Einspulgeschwindigkeit war 24m/min. Um die Graphitmorphologie der Schmelze zu untersuchen, wurden Proben in Quik-Cup Tiegeln gegossen.



DEV_V24 , Nach 52 m Einspulen

Abbildung 4-22: Mikroskopische Bilder von Versuch 24 für die Graphitbeurteilung. a) ungeimpfte
 Schmelze, b) geimpfte Schmelze mit Ultraseed Impfmittel (Menge des Impfmittels: 0,4% der
 behandelten Schmelze). Proben stammen aus Quik-Cup Tiegeln.

Bei den mikroskopischen Auswertungen aus dem Versuch 24 (DEV_V24) ist wieder zu erkennen, dass die behandelte Schmelze animpfbar ist.

Wie in **Abbildung 4-22** b) zu sehen ist, kann durch die Pfannenimpfung mit Ultraseed die Sphärolithenzahl der erstarrten Probe erhöht werden.

4.8 Versuchsabgüsse / Walzenzapfen

Im letzen Teil der Versuchsreihe wurden Walzenzapfen (Gussgewicht zwischen 1100-1350kg) abgegossen. Durch die Untersuchungen dieser produktionsähnlichen Abgüsse konnte die Qualität des Sphärogusses bei größeren Behandlungsmangen mittels Drahteinspultechnik näher betrachtet werden.

In **Abbildung 4-23** sind die Ergebnisse der mikroskopischen Auswertungen der Versuche 24 und 25 (DEV_V24 und DEV_V25) dargestellt. Die für die Versuche verwendeten Schmelzen wurden mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m) behandelt. Bei Versuch 24 wurde eine Drahtlänge von 52m bei einer Temperatur von 1416°C eingespult. Versuch 25 wurde mit einer Drahtlänge von 52m und einer Behandlungstemperatur von 1505°C behandelt. Bei Versuch 24 konnte mit einer Einspulgeschwindigkeit von 24m/min eine Magnesiumausbringung von 55% erzielt werden. Die Magnesiumausbringung bei Versuch 24 war 45%. Dies wurde mit einer Einspulgeschwindigkeit von 29m/min erzielt. Beide behandelten Schmelzen wurden sowohl in der Pfanne als auch während des Abgießens geimpft. Für die Pfannenimpfung wurde ein Impfmittel "Ultraseed" (Menge: 0,4% der behandelten Schmelze) verwendet. Die Formimpfung während des Abgießens wurde mit VP216 (Menge: 0,15% der abgegossenen Schmelze) durchgeführt.



Abbildung 4-23: Mikroskopische Auswertungen der gegossenen Walzenzapfen, die nach den Versuchen 24 und 25 gegossen wurden.

Die mikroskopischen Auswertungen für die Versuche 24 und 25 (DEV_V24 und DEV_V25) zeigten, dass die Qualität des Sphärogusses die Erwartungen erfüllen. Beide Versuche zeigten, dass im Randbereich des Zapfens durch das schnellere Abkühlen feinere Sphärolithen entstanden als im inneren Bereich des Zapfens (Wanddickeneffekt).

In **Abbildung 4-24** ist die mikroskopische Auswertung von Versuch 26 und dem nachfolgenden Verschneidungsprozess abgebildet. Bei diesem Versuch wurde zuerst eine Schmelze von 1710kg mit dem Draht Inform M 32613 (33gMg/m) bei einer Temperatur von 1513°C überbehandelt. Für die Überbehandlung der Schmelze wurde eine Drahtmenge von 130m, mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von ca. 26m/min eingespult. Mit diesen Parametern wurde eine Magnesiumausbringung von 40% erzielt. Nach dem Verschneidungsprozess (siehe **Kapitel 4.1.1**) wurde die Schmelze mit SB5 Impfmittel (Menge: 0,4% der gesamten Schmelze) in der Pfanne und mit VP216 Impfmittel (Menge: 0,15% der abzugießenden Schmelze) während des Abgießens geimpft.



DEV_V26 Mg [%]: 0.027, S [%]: 0.010, Si [%]: 2,48

Abbildung 4-24: Mikroskopische Auswertungen des gegossenen Walzenzapfens (DEV_V26) und dem anschließenden Verschneidungsprozess.

Die Ergebnisse zeigten, dass der nach dem Verschneidungsprozess erzeugte Sphäroguss keine negativen Qualitätsmerkmale hinsichtlich der Graphitmorphologie aufwies. Bei den Proben, die aus der Randzone stammten, zeigte sich wieder eine deutlich höhere Sphärolithendichte als bei den Proben die näher am Zentrum lagen. Dies ist durch die schnellere Abkühlung in der Randzone zu erklären.

4.9 Mechanische Prüfung / Zugproben

Zur Festigkeitsuntersuchung wurden aus den fertig erstarrten Zapfen Hohlbohrproben (aus diesen wurden Zugproben angefertigt) entnommen. Die Zugproben wurden sowohl von der unteren Hälfte (Unterzapfen) des Zapfens, als auch von der oberen Hälfte des Zapfens (Oberzapfen) genommen. Wie in **Abbildung 4-25** ersichtlich ist, wurden von jeder Hälfte insgesamt vier Proben geprüft, eine aus dem Zentrum und drei aus einem Teilkreis von 300mm (bzw. TK 190mm beim Oberzapfen für den Versuch 25 (DEV_V25) und TK 180mm beim Unterzapfen für den Versuch 26).



Abbildung 4-25: Lage der untersuchten Hohlbohrproben a) unten b) oben.

Die Auswertungen der Festigkeitsuntersuchungen sind in **Tabelle 4-2** dargestellt. Es wurde festgestellt, dass die Ergebnisse der Zugproben mit den Werten der jetzigen Produktion vergleichbar sind. Wie bereits erwähnt, zeigte der Versuch 25 eine schlechtere Graphitmorphologie als die Versuche 24 und 26 (DEV_V24 und DEV_V25). Die negativen Auswirkungen der schlechteren Morphologie bei Versuch 25 auf die mechanischen Eigenschaften ist ebenfalls in **Tabelle 4-2** zu erkennen. Die besten Zugfestigkeitswerte wurden bei Versuch 26 erzielt, dessen Proben aus einem Zapfen stammten, der nach einem Überbehandlungs- bzw. Verschneidungsprozess (siehe **Kapitel 4.1.1**) gegossen wurde. Klar ersichtlich ist auch, dass die durchschnittlichen Festigkeitswerte im Unterzapfenbereich bzw. im Zentrum (TK 0) der Walzen höher sind. Diese höheren Festigkeitswerte konnten durch die bessere Speisung erzielt werden. Weiters kann betrachtet werden, dass mit Erhöhung der

Graphitmenge bzw. der Graphitdichte die Festigkeitswerte steigen. Eine Ausnahme ist allerdings bei den Uza TK 0 Festigkeitswerten von DEV_V25 und DEV_V26 zu erkennen. Die DEV_V25 Probe Uza aus TK0 hatte eine niedrigere Zugfestigkeit trotz einer höheren Graphitmenge bzw. -dichte. Diese Probe von DEV_V25 hatte aber auch einen wesentlich höheren Karbidgehalt als alle übrigen Proben und dies kann der Grund dafür sein, dass die Festigkeit geringer war.

Versuch	Lage der Probe	Zug- festigkeit [N/mm ²]	MW [N/mm²]	Graphit- dichte [T/mm²]	Graphit- menge [%]	Karbid- menge [%]		
	Oza TK 300	375						
	Oza TK 300	363	361					
54	Oza TK 300	344						
>	Oza TK 0	349	349					
	Uza TK 300	381						
l ä	Uza TK 300	371	378					
	Uza TK 300	381						
	Uza TK 0	381	381					
	Oza TK 190	307		4,6	6,4	1,3		
	Oza TK 190	361	329					
25	Oza TK 190	320		7,5	7,4	1,3		
>	Oza TK 0	Kopfriss						
	Uza TK 300	355		4,6	6,4	1,3		
B	Uza TK 300	354	355					
	Uza TK 300	Kopfriss						
	Uza TK 0	369	369	9,5	8,9	4,0		
	Oza TK 300	388		8,6	8,8	1,0		
	Oza TK 300	400	392					
26	Oza TK 300	387						
>	Oza TK 0	405	405					
	Uza TK 180	410		8,9	9,0	0,33		
l 1	Uza TK 180	397	404					
	Uza TK 180	405						
	Uza TK 0	423	423	8,0	7,2	0,83		

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Zugversuche von abgegossenen Zapfen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Diplomarbeit war es, die Randbedingungen bei der Sphärogussherstellung mittels Drahteinspulverfahren abzuklären und schließlich einen Vorschlag zu geben, wie eine Umsetzung dieses Verfahrens bei großen Behandlungsmengen durchführbar wäre.

Durch systematische Versuche mit einer selbst konstruierten Versuchsanlage konnten folgende Schlüsse erzielt werden:

- Mit beiden Behandlungsdrähten konnten gute Ergebnisse realisiert werden. Eine bessere Magnesiumausbringung konnte mit dem Draht Inform M 32613 erzielt werden. Bei diesem Draht ist der Anteil an Magnesium (33gMg/m) geringer.
- Um eine maximale Magnesiumausbringung zu erreichen, muss der Behandlungsdraht stabil bzw. ohne Krümmung den Pfannenboden erreichen. Damit der Draht erst bzw. genau am Pfannenboden aufschmilzt, muss die Einspulgeschwindigkeit als Funktion der Behandlungstemperatur variiert werden.
- Nach der Behandlung zeigte sich ein gutes Magnesiumabklingverhalten. Dieser Umstand war unabhängig vom verwendeten Behandlungsdraht. Bis zu 90% des eingebrachten Magnesiums stand nach ca. 18min noch zur Verfügung.
- Mittels Drahteinspulverfahren konnte sowohl eine Magnesiumbehandlung als auch eine Entschwefelung durchgeführt werden. Die "Güte" der Entschweflung steigt hierbei mit der Einspulmenge. Weiters führt ein Rückleeren der Schmelze in den Ofen zu einer weiteren Entschwefelung. Diese kann ebenfalls durch eine erzeugte Badbewegung (Umrühren der Schmelze) nach der Behandlung erzielt werden.

- Das Abschlacken der Schmelze nach einer Behandlung ist ein wichtiger Arbeitsschritt.
 Damit nach dem Umleeren bzw. Einrühren der behandelten Schmelze keine Rückschwefelung eintritt, muss die gesamte Schlacke möglichst von der Schmelze abgezogen werden.
- Es wurde beobachtet, dass die Rauchentwicklung beim Drahteinspulverfahren viel geringer ist als beim Überschüttverfahren. Der höhere Magnesiumgehalt vom Drahttyp Inform M 20713 (65gMg/m) führte zu einer höheren Rauchentwicklung. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Dichtung des Pfannendeckels sehr wichtig ist, um den Magnesiumoxidrauch gezielt im Deckel zu erfassen und über die Öffnungen abzusaugen.
- Mit steigender Behandlungstemperatur nimmt die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze in der Behandlungspfanne zu. Der zeitliche Temperaturverlust konnte bei Behandlungsmengen von rund 1800kg mit Hilfe einer Abschätz-Formel vorhergesagt werden.
- Die Überbehandlungs- bzw. Verschneidungsversuche waren sehr wichtig, um die Machbarkeit der Überlegung von Verschneidungen zu bestätigen. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, dass durch Drahteinspulverfahren eine Schmelze überbehandelt und diese in weiterer Folge mit einer nicht behandelten Schmelze verschnitten werden kann. Die Endanalyse der Schmelze nach dem Verschneidungsprozess bestätigte die Machbarkeit dieser Herstellungsvariante.
- Die mittels Drahteinspulverfahren behandelten Schmelzen wurden mit unterschiedlichen Impfmitteln geimpft. Die behandelten Schmelzen waren alle gut animpfbar, unhängig vom verwendeten Impfmittel.
- Die mikroskopischen Untersuchungen von gegossenen Versuchsabgüssen (Walzenzapfen) zeigten, dass die Qualität des Sphärogusses die Erwartungen erfüllte. Die besten Ergebnisse konnten bei den Überbehandlungsbzw. Verschneidungsversuchen erzielt werden.
- Die Festigkeitsuntersuchungen zeigten, dass die mit dem Drahtverfahren erzielten Ergebnisse ähnlich den derzeit erreichten Produktionswerten sind.

<u>Ausblick</u>

Mit einer automatisierten Drahteinspultechnik ist es möglich, die Rauchentwicklung bzw. die Feinpartikelbelastung in der Gießhalle auf ein Minimum zu reduzieren. Mit einer Absaugung, die sich auf dem Pfannendeckel befindet, kann während der Magnesiumbehandlung der vollständige Magnesiumrauch gezielt abgesaugt und die Feinpartikeln gesammelt werden. Dadurch können die Arbeitsbedingungen und die Arbeitssicherheit in der Gießerei verbessert und der Sphäroguss ohne einen Qualitätsverlust umweltfreundlich produziert werden.

Es wurde nachgewiesen, dass die metallurgische Qualität des Sphärogusses durch das Drahteinspulen im Vergleich zum Überschüttverfahren erreicht bzw. verbessert werden kann. Der Temperaturverlust während der Magnesiumbehandlung ist beim Drahteinspulverfahren geringer als beim Überschüttverfahren. Dadurch kann die Temperatur im Schmelzofen gering gehalten werden, was zu einer Energieeinsparung bei der Produktion führen kann.

Literaturverzeichnis

[1]	S. Hasse, Duktiles Gusseisen - Handbuch für Gusserzeuger und Gussverwender,
	Verlag Schiele & Schön, Berlin, Deutschland, 1996, 3-31.

- [2] Sorelmetal, Gusseisen mit Kugelgraphit, Rio Tinto Iron & Titanium Inc., Montreal, Kanada, 2004, 7-16, 23-40, 53-65, 67-77, 79-85.
- [3] C. Labrecque und M. Gagne, Review ductile iron: Fifty years of continuous development, Canadian Metallurgical Quarterly 37, (1998), 5, 343-378.
- [4] K. H. Solingen, Gusseisen kleine Werkstoffkunde eines viel genutzten Eisenwerkstoffs, Konstruieren + Giessen 32, (2007), 1, 2-14.
- [5] B. Marincek, Zum Impfen von Gusseisen, Gießerei 62, (1975), 26, 692-694.
- [6] S. Hasse, Giesserei Lexikon, 19. Auflage, Schiele & Schön, Berlin, Deutschland, (2008), 553-554.
- [7] H. Köchling, Liesenberg, O., Peukert, K., Sturm, J. und Wittekopf, D., Stahlguss- und Gusseisenlegierungen, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, Deutschland, 1992.
- [8] R. Döpp, Beitrag zur Beurteilung der eutektischen Graphitisierung von Gusseisen durch thermische Analyse, Gießerei 76, (1998), 2, 47-53.
- [9] A. Mayr, Graphitausscheidungen in indefiniten Eisen Gusswerkstoffen für Walzen, Dissertation, TU Clausthal, (2009).
- [10] D. Stefanescu und M.,Cast Iron, Metals Handbook Ninth Edition, Volume 15 Casting, ASM International (1988), Materials Park, Ohio, USA, 68-81.

- [11] K. Herfurth, Untersuchung über den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Oberflächenspannung von flüssigem Gusseisen mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen der Oberflächenspannung und der Entstehung der verschiedenen Graphitformen zu finden, Freiberger Forschungshefte B105, (1965), 269-310.
- [12] K. Herfurth und E. Ziegler, Einige neue Aspekte zur Theorie über die Entstehungsursachen der verschiedenen Graphitformen im Gusseisen, Gießereitechnik 24, (1978), 6, 171-175.
- [13] I. Minkoff und B. Lux, Graphite growth from metallic solution, The Metallurgy of Cast Iron, Georgi publishing (1975), 473-493.
- [14] B. Lux, Zur Theorie der Bildung von Kugelgraphit im Gusseisen, Giessereiforschung 22, (1970), 4, 161-179.
- [15] D. D. Double und A. Hellawell, Cone-Helix Growth Forms of Graphite, Acta Metallurgica 22, (1974), 481-487.
- [16] S. V. Subramanian, Kay, D. A. R. und G. R. Purdy, Compacted graphite morphology control, AFS Transactions 89, (1982), 589-603.
- [17] J. P Sadocha und J. E. Gruzleski, The mechanism of graphite spheroid formation in pure Fe-C-Si alloys, The Iron and Steel Institute, (1967), 251-255.
- [18] Q Liu und Q. Liu, Structure and formation of spheroidal graphite in cast irons, AFS Transactions 101, (1993), 101-109.
- [19] D. D. Double und A. Hellawell, Cone-Helix growth forms of graphite, Acta Metallurgica 22, (1974), 481-487.
- [20] D. D. Double und A. Hellawell, The nucleation and growth of graphite the modification of cast iron, Acta Metallurgica et Materialia 43, (1995), 6, 2435-2442.
- [21] H Itofuji, Y. Kawano, S. Yamamoto und N. Inoyama, Comparison of substructure of compacted/vermicular graphite with other types of graphite, AFS Transactions 91, (1983), 313-324.
- [22] W. Schatt, Einführung in die Werkstoffwissenschaft, Verlag Dr. Alfred Hüthig, Berlin, Deutschland, 1987, 118-129.
- [23] T. E. Quested and A. L. Geer, The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys, Acta Materialia 52, (2004), 3859-3868.
- [24] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Verlag Springer, Berlin, Deutschland, 2001, 342-351.

- [25] D. M. Stefanescu, Science and engineering of casting solidification, Kluwer academic / Plenum Publishers, New York, USA, 2002, 290-307.
- [26] H. Böhm, Einführung in die Metallkunde, B. I.- Wissenschaftsverlag, 1987, 165-171.
- [27] T. Skaland, Nucleation Mechanisms in Ductile Iron, Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference, Schaumburg, Illinois (2005), 13-30.
- [28] H. Morrogh, Solidification of Metals, The Iron and Steel Institute, (1967), 238.
- [29] S. I. Karsay, Ductile Iron I: Production, Quebeck Iron & Titanium Corporation, Quebeck, Kanada, 1976.
- [30] G. A. Feest, G. McHugh, D. O. Morton, L. S. Welch und I. A. Cook, Proceedings of Solidification Technologiy in the Foundry and Casthause, Metals Society, (1983), 232-239.
- [31] H. Frediksson, Material Science and Engineering 65, (1984), 137-144.
- [32] C. H. Wang und Fredriksson, H., Proceedings of the 48th International Foundry Congress, Varna, Bulgaria, 1981.
- [33] B. Lux, Modern Casting 45, (1964), 222-232.
- [34] M. H. Jacobs, T. J. Law, D. A. Melford and M. J. Stowell, Metals Technology 1, (1974), 490-500.
- [35] T. Skaland, Metallurgical Transactions A, (1993), 24A, 2321-2345.
- [36] Skaland, T., A New Approach to Ductile Iron Inoculation, AFS Transactions 01, (2001), 1-12.
- [37] I. Henych und K. Regitz, Metallurgie und Magnesiumbehandlung von GGG Schmelzen, Regitz Consulting GmbH, Kirkel-Limbach, Deutschland, 2002.
- [38] F. Neumann, Theorien über das Impfen, Giesserei 83, (1996), 14, 11-15.
- [39] J. Nawrockiund, W. Baumgart, Schmelzzustandsgesteuertes Impfen auf Basis der thermischen Analyse, Giesserei 91, (2004), 36-39.
- [40] B. Prinz, K. J. Reifferscheid, T. Schulze, R. Döpp und E. Schürmann, Untersuchung der zeitabhängigen Wirksamkeit von Impfmitteln für Gusseisen mit Kugelgraphit unter besonderer Berücksichtigung des Formimpfverfahrens, Z. Metallkde. 82, (1991), 10, 745-755.
- [41] R. Döpp, B. Prinz, K. J. Reifferscheid, E. Schürrman und T. Schulze, Beitrag zum Einfluss der Magnesiumbehandlung, Impfung und Wanddicke auf die

Sphärolithenbildung bei Gusseisen mit Kugelgraphit, Gießereiforschung 46, (1994), 1, 13-22.

- [42] http://de.wikipedia.org/wiki/Stokessche_Gleichung, abgerufen am 10.04.2012.
- [43] S. Hasse, Niedriglegiertes Gusseisen mit Kugelgraphit, Giesserei-Praxis 8, (2005), 293-301.
- [44] S. Hasse, Die Wirkung von Spurelementen in Gusseisen mit Kugelgraphit, Gießerei-Praxis 15/16, (1995), 271-278.
- [45] G. Östberg, Prespectives on research on the formation of nodular graphite in cast iron, Materials and Design 27, (2006), 1007-1015.
- [46] R. Y. Perkul und A. B. Baveri, ASM Handbook 14, (1998), 368-374.
- [47] DFB-Information, Fehlererscheinungen bei Gusseisen mit Kugelgraphit-Graphitausbildung, Gießerei 78, (1991), 23, 867-869.
- [48] R. Z. Wu, B. D. Sun und H. J. Ni, Using high Mg-content cored wire to spherodize and desulphurize ductile iron melt in industrial experiments, Acta Metallurgica Sinca (Englisch Letters) 17, (2004), 6, 881-887.
- [49] M. Jonuleit und B. Ebner, GJS-Herstellung mit Fülldraht, Giesserei-Praxis 4, (2001), 171-176.
- [50] K. J. Best, Metallurgische Behandlung von Gußeisenschmelzen mittels Impfdraht und Magnesiumbehandlungsdraht, Gießerei-Praxis, (1983), 6, 313-320.
- [51] J. Müller und G. Wolf, Optimierte Magnesium-Drahtinjektiontechnik zur Herstellung von hochwertigem Gusseisen mit Kugelgraphit aus Kupelofenbasiseisen, Giessereiforschung 53, (2001), 3, 85-103.
- [52] O. Knustad und G. Mukhopadhyay, Challenges in the production of ductile iron an evoluation of diferent processes and treatment alloys, Indian Foundry Journal 55, (2009), 8, 43-49.
- [53] K. J. Best, Behandlung von Gusseisenschmelzen mit Magnesiumbehandlungsdraht und Impfdraht zur Erzeugung von Serienteilen aus Gusseisen mit Kugelgraphit und mit Vermiculargraphit, Gießerei 76, (1989), 3, 69-73.
- [54] I. Ruiz, F. Wolfsgruber und J. L. Enriquez, Production of ductile iron with the cored wire technology, International Journal of Cast Metals research, (2003), 16, 7-10.
- [55] D. B. Wolters, Jahresübersicht Gusseisen mit Kugelgraphit, Giesserei 88, (2001), 10, 46-61.

- [56] A. Alt, H. G. Trapp, H. Lustenberger und R. Steinemann, Das +GF+ Konverterverfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit mit metallischem Magnesium aus der Sicht mehrjährigen Betriebseinsatzes, Internationaler Gießereikongress, Liege, Belgien, 1974.
- [57] D. Missol, M. Jonuleit, B. Ebert und W. Maschke, Einsatz von Fülldrähten in der Gießereiindustrie, Giesserei-Praxis 6, (2006), 187-193.
- [58] M. G. Rubano, und J. A. Cameri, Gleichbleibende metallurgische Qualität bei der Magnesiumbehandlung von Gußeisen, Giesserei 84, (1997), 23, 54-56.
- [59] G. W. Chang, H. X. Wang, X. D. Yue and H. L. Zhang, Research of the feeding speed adopting cored-wire method to spheroidize ductile iron melt, Acta Metallurgica Sinca (Englisch Letters) 21, (2008), 5, 362-368.
- [60] R. Döpp, D. Blankenagel, K. Lindemann, B. Prinz und Y. Radjef, Beitrag zur thermischen Analyse von Gusslegierungen, Gießerei Praxis 7 (1994), 141-148.
- [61] G. Nandori, J. Dul und L. Varga, Kontrolle des Keimhaushalts von Gusseisenschmelzen durch rechnergestützte thermische Analyse, Gießerei – Praxis 4, (2005), 142-146.
- [62] R. Döpp, Beitrag zur Beurteilung der Eutektischen Graphitisierung von Gusseisen durch thermische Analyse, Giesserei 76 (1989), 2, 47-53.
- [63] S. Schwenkel und R. Döpp, Einfluss von Si, Mn, S, P, Cu, Ni, Cr, Mo und Al auf das eutektische Erstarrungsintervall von Fe-C-Gusslegierungen, Giessereiforschung 56 (2004), 3, 110-115.
- [64] A. Mayr, W. Baumgart, Mittels Thermoanalyse zum Wunschgefüge, Giesserei Rundschau 56 (2009), 11/12, 189-192.
- [65] J. Nawrocki, W. Baumgart, Schmelzezustandsgesteuertes Impfen auf Basis der thermischen Analyse, Giesserei 91 (2004), 36-39.
- [66] S. Schwenkel, Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlgeschwindigkeit auf das eutektische Erstarrungsintervall von Fe-C-Si Legierungen, Dissertation, TU Clausthal, (2002).
- [67] L. Zhenhua, L. Yanxiang, Z. Rong, Melt quality evaluation of ductile iron by pattern recognition of thermal analysis cooling curves, Tsinghua Science and Technology 13, (2008), 2, 142-146.

- [68] W. Stets und A. Sabota, Effect of microstructural deviations upon the material properties of ductile iron, Giessereiforschung 58, (2006), 2, 2-17.
- [69] F. Neumann, et al., Einfluss der Eisenbegleiter auf Kohlenstofflöslichkeit, Kohlenstoffaktivität und Sättigungsgrad im Gusseisen, Gießerei 47, (1960), 2, 25-32.

Anhang

		-																					
Versuch	Vers.schritte	Eisenmenge [kg]	Zeit (sec)	inspul-menge [m]	V _{Einsp.} Pot.[m/min]	V _{tinsp} Video mmin]	[ɯ/ɓ] ɓM	Mg- Ausbringung [%]	loj lios ^{mitrig} .	[],] os ==] _	T Begliur ⁽ T End Soll [°C]	T _{Began} Ist ["C]	.bkühigeschw. [°C/min]	c [%]	Si [%]	s [%]	[%] ØW	Ce [%]	[%] u M	I%] 4	Cr [%]	Ni [%]	[%] Wo
	1/0	1820	0:00:00	ш	_		65		1450	1365	1450/1365		<u>م</u>	3,20	1,67	0,008	0,001	0,0010	0,596	0,0249	0,195	0,342	0,028
DEV_V1	1/1	1820 1820		24 12	20		65 65	38 59	1365 1330	1330 1312	1365/1330	_		3,15 3,14	1,77	0,008	0,032	0,0018	0,599	0,0259	0,196	0,339	0,028
DEV V2	2/0	1970	0:00:00				65		1453	1401	1453/1401			3,23	1,93	0,013	0,001	0,0010	0,609	0,0253	0,171	0,360	0,016
_	2/1 3/0	1970	0:08:24	26	18	14,8	65 65	4/	1401 1450	1361	1401/1361 1450/1387	1389	9,64	3,25	2,02	0,007	0,037	0,0024	0,616	0,0262	0,174	0,350	0,022
DEV_V3	3/1	1910	0:12:33	26	30	23,0	65	45	1387	1355	1387/1355	1376	4,92	3,22	2,15	0,010	0,034	0,0026	0,638	0,0354	0,205	0,271	0,049
	3/2 4/0	1910	0:22:00	26	24	18,8	65	42	1349	1327	1349/1327 1450/1382	1345	3,71	3,23	2,27	0,006	0,068	0,0036	0,640	0,0362	0,204 0,238	0,268 0,410	0,049
DEV_V4	4/1	1840	0:23:00	26	_	19,5	65	57	1382	1343	1382/1343	1376	6,50	3,16	2,03	0,006	0,042	0,0027	0,654	0,0326	0,236	0,402	0,058
	5/1	1840	0.00.00	26	_	19,0	65	_	1374	1347	1374/1347	1374	6,44	3,51	1,00	0,015	0,001	0,0010	0,008	0,0355	0,120	-	-
DEV_V5	5/2 5/3	1840 1840		26 14.6		20,5	65 65	-	1347 1320	1320	1347/1320	1347 1316	9,00	_		_				_	_		_
	Gesamt	1840	0:09:15	66,6	_		65	44	1374	1308	1374/1308	1341	6,00	3,41	2,31	0,004	0,091	0,0450	0,512	0,0352	0,129	0,446	0,026
5511.10	6/0 6/1	1870	0:00:00	26	20		65	18	14// 1398	1398	14///1398	1376	7,38	3,31 3,26	1,96	0,021	0,001	0,0010	0,565	0,0403	0,133	0,373	0,020
DEV_V0	6/2	1870	0:07:12	26	20	_	65	25	1350	1326	1350/1326	1341	5,71	3,27	2,14	0,012	0,032	0,0025	0,554	0,0410	0,132	0,361	0,024
	7/0	1730	0:00:00	- 20			65		1477	1395	1477/1395	-		3,29	1,98	0,007	0,000	0,0038	0,557	0,0422	0,132	0,338	0,023
DEV V7	7/1	1730		26	20	18,1	65	-	-	-		_	-	-	-	-		-		-	-		-
	7/3	1730		26	19,5		65	-				-								-		-	-
	Gesamt 8/0	1730	0:14:45	/8			65	31	1395	1298	1395/1298	1347	6,23	3,22	2,39	0,004	0,082	0,0072	0,623	0,0318	0,467	0,313	0,064
DEV_V8	8/1	1830	0:10:00	26	21	19,7	65	29	1404	1371	1404/1371	1393	9,52	3,30	2,12	0,017	0,026	0,0024	0,556	0,0325	0,099	0,466	0,030
	8/3	1830	0:22:00	26	17	17,9	65	42	1331	1306	1331/1306	1323	3,95	3,28	2,38	0,003	0,045	0,0051	0,558	0,0325	0,100	0,458	0,030
	9/0 9/1	1810 1810	0:00:00	26	24	24.4	33	50	1480 1400	1400	1480/1400	1359	7 77	3,08	2,41	0,016	0,001	0,0010	0,552	0,0314	0,098	0,460	0,031
DEV_V9	9/2	1810	0:16:23	26	24	22,0	33	23	1343	1327	1343/1327	1337	5,19	2,99	2,90	0,010	0,039	0,0039	0,543	0,0327	0,099	0,449	0,032
	9/3 9/4	1810	0:19:28 0:25:00	26	22,3	24,0	33	46	1327	1311 1295	132//1311 1311/1295	1322	4,19 3,93	2,99	3,07	0,007	0,047	0,0050	0,542	0,0329 0,0337	0,100	0,447	0,032
	10/0	1800	0:00:00	26	25	24.8	33	54	1426	1399	1/26/1399	1421	8 10	3,30	1,27	0,012	0,001	0,0016	0,665	0,0318	0,408	0,305	0,063
DEV V10	10/1	1800	0:14:20	26	23	22,9	33	46	1399	1369	1399/1369	1396	6,55	3,26	1,65	0,012	0,046	0,0025	0,664	0,0338	0,400	0,300	0,064
	10/3 10/4	1800 1800	0:18:45	26 26	20	18,4	33	30	1369 1343	1343 1322	1369/1343	1366 1339	5,57 4.00	3,20	1,82	0,007	0,058	0,0055	0,666	0,0339	0,408	0,298	0,065
	10/5	1800	0:30:00	26	15	15,6	33	39	1322	1306	1322/1306	1320	3,56	3,20	2,21	0,003	0,079	0,0083	0,666	0,0343	0,407	0,294	0,065
DEV_V11	11/0	1890	0:00:00	52	19	17,7	33	59	1394	1352	1394/1352	1391	10,41	3,18	2,3100	0,018	0,001	0,0010	0,531	0,0353	0,291	0,306	0,021
DEV_V12	12/0	1800	0:00:00	26	23	223	33	64	1431	1399	1431/1399	1423	10.97	3,0400	1,6000	0,020	0,001	0,0010	0,434	0,0416	0,143	0,154	0,037
DEV V13	13/0	1780	0:00:00	26		22,0	33			1000	1401/1000		10,07	3,2800	1,3520	0,017	0,001	0,0020	0,587	0,0311	0,218	0,301	0,039
-	13/1	1/80	0:10:22	26	26	24,0	33	63	1452	1425	1452/1425	1445	10,00	3,1420	1,5420	0,015	0,029	0,0032	0,590	0,0325	0,220	0,292	0,044
DEV_V14	14/1	1800	0:09:00	26	28	27,4	33	57	1482	1453	1482/1453	1472	11,60	3,0300	1,6940	0,012	0,027	0,0029	0,517	0,0383	0,134	0,182	0,066
DEV_V15	15/1	1810	0:07:35	26	29	27,9	33	54	1511	1481	1511/1481	1501	12,33	3,0100	1,5790	0,013	0,025	0,0010	0,435	0,0336	0,140	0,141	0,013
DEV_V16	16/0	1800	0:00:00	26	26	24,0	33	58	1490	1467	1490/1467	1484	9,72	3,0100 3,0700	1,6030	0,013	0,001	0,0010	0,431	0,0327	0,145	0,139 0,137	0,014 0,018
DEV_V17	17/0	1780	0:00:00	26		20.2	65	49	1410	1976	1410/1276	1400	6.00	3,3400	1,4830	0,006	0,001	0,0010	0,447	0,0407	0,160	0,156	0,019
DEV V18	18/0	1700	0:00:00	- 20		20,5	65	- -	-	15/0		-	0,28	3,2300	1,5020	0,003	0,041	0,0021	0,559	0,0306	0,102	0,291	0,019
	18/1 19/0	1700	0:10:49	26	26	24,8	65 65	42	1450	1419	1450/1419	1442	8,73	3,2100	1,6410	0,012	0,041	0,0021	0,563	0,0323	0,280	0,289	0,041
DEV_V19	19/1	1710	0:12:20	26	26	25,2	65	39	1474	1441	1474/1441	1464	13,66	3,2300	1,5550	0,014	0,034	0,0030	0,568	0,0350	0,280	0,299	0,065
DE1(1/00	19/1 Tauch 20/0	1/10 1830	0:13:12 0:00:00	26	26	25,2	65	40	14/4	1441	14/4/1441	1464	13,66	3,1300	1,5490	0,015	0,036	0,0030	0,571 0,607	0,0349 0,0363	0,278	0,296 0,346	0,064 0,052
DEV_V20	20/1	1830	0:12:50	26	20	19,7	65	34	1357	1335	1357/1335	1350	8,52	3,2200	1,5160	0,015	0,027	0,0027	0,598	0,0380	0,309	0,339	0,056
DEV_V21	21/0	1750	0:08:50	26	27	26,0	65	38	1514	1473	1514/1473	1500	14,06	2,9300	1,7400	0,017	0,036	0,0010	0,472	0,0413	0,092	0,163	0,025
DEV_V22	22/0 22/1	1790	0:00:00	52	20	19.5	65 65	25	1401	1360	1401/1360	1397	9.53	3,0700	1,5300	0,012	0,001	0,0010	0,453	0,0369	0,217	0,182	0,018
DEV V23	23/0	1720	0:00:00	50			65			1000		1.007	0,00	3,3600	1,3510	0,026	0,001	0,0016	0,597	0,0364	0,266	0,274	0,055
	23/1 24/0	1720	0:10:57 0:00:00	52	20-25	20,8	65	29	1416	1363	1416/1363	1407	13,65	3,3000 3,3200	1,6190	0,010	0,045	0,0041 0,0010	0,697	0,0385	0,268	0,271 0,470	0,055
	24/1	1690	0:14:50	52	24	22,9	33	55	1416	1350	1416/1350	1388	9,95	3,2600	1,6780	0,014	0,049	0,0015	0,602	0,0403	0,559	0,459	0,025
DEV_V25	25/0	1700	0:09:25	52	29	27,1	33	45	1505	1458	1505/1458	1496	15,24	2,7000	2,2130	0,025	0,001	0,0010	0,602	0,0401	0,496	0,405	0,014
DEV_V26	26/0 26/1	1710	0:00:00	130	29	26.5	33	40	1513	1407	1513/1407	1504	15.63	2,7500	2,1870	0,026	0,001	0,0012	0,587	0,0365	0,211	0,462	0,023
DEV V27	27/0	1700	0:00:00			20,0	33		1010		1010/140/			2,6300	1,7550	0,027	0,001	0,0010	0,606	0,4050	0,201	0,489	0,017
	2//1	1/00	0:29:19	180	20	24,5	33	35	1509	1317	1509/1317	1415	1,76	2,4600	3,2440	0,002	0,102	0,0114	0,593	0,0457	0,200	0,439	0,022