

*„Bestimmung der Wirkung von Spurenelementen im Einsatzmaterial bei
der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit“*

Der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.,

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur (TU) Liudmila Melnikova

geboren am 17. April 1978 in Moskau

Freiberg, den 11.10.2004

Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Eigenfeld, dem Gutachter vorliegender Dissertation, bin ich für die Möglichkeit der Durchführung sowie die stete Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Jürgen Hübler für die vielfachen und weiterhelfenden Fachdiskussionen sowie für die wertvollen Hinweise und die moralische Unterstützung bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Helmut Schlesier und Herrn Bernd Wagner für die zuteil gewordene Hilfe bei der Versuchdurchführung.

Ich möchte mich bei Frau Hannelore Hoffman für die hilfsbereite Unterstützung bei der metallographischen Probenpräparation und den metallographischen Untersuchungen ganz herzlich bedanken.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern und Doktoranden des Gießerei-Institutes für die hilfreiche Zusammenarbeit und die freundliche Arbeitsatmosphäre gilt mein Dank.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Institutes für Werkstofftechnik, insbesondere Frau H. Kannegießer für die Hilfe bei der Anfertigung zahlreichen Proben und Herrn Reinald Weber für die Unterstützung bei der Durchführung der Zugversuche.

Herrn Dr. rer. nat., Dipl.-Phys. Dietrich Heger danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Mikrosondenuntersuchungen.

Danken möchte ich meinem Ehemann, Herrn Dipl.-Ing. Denis Merkoulov, der mich während meiner Promotion stets unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Stand der Technik "Gusseisen mit Vermiculargraphit"	5
2.1.	Definition und Werkstoffübersicht	5
2.2.	Gefügebildende Vorgänge von GJV	7
2.2.1.	Graphitbildung und das nachfolgende Verhalten beim Wachstum	8
2.2.1.1.	Keimbildung und primäre Graphitentstehung (a)	9
2.2.1.2.	Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge bei der Liquidustemperatur (b)	13
2.2.1.3.	Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge beim Maximum der Unterkühlung (c)	15
2.2.1.4.	Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge im Frühstadium der Rekaleszenz (d)	16
2.2.1.5.	Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge beim Maximum der Rekaleszenz (e)	16
2.2.1.6.	Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge im Endstadium (f, g)	18
2.2.2.	Erstarrung des Gusseisens mit Vermiculargraphit	18
2.3.	Eigenschaften von GJV	20
2.3.1.	Mechanischen Eigenschaften	21
2.3.2.	Physikalische Eigenschaften	23
2.3.3.	Bearbeitbarkeit	24
2.4.	Herstellung von GJV	25
2.4.1	Anforderungen an die chemischen Zusammensetzung bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit	26
2.4.2.	Herstellungsverfahren	28
2.4.3.	Wanddickenabhängigkeit	30
2.4.4.	Impfen	31
2.4.5.	Einsatzstoffe für die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit	32
2.4.6.	Qualitätskontrolle	35
2.4.6.1.	Qualitätskontrolle von Schmelze durch EMK-Messung	36
2.4.6.2.	Qualitätskontrolle von Schmelze durch thermische Analyse	36
2.5.	Anwendung von Gusseisen mit Vermiculargraphit	38
2.6.	Schlussfolgerungen und Zielstellungen der Arbeit	43
3.	Ermittlung der treffsicheren Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit	44
3.1.	Zielstellung	44
3.2.	Versuchsdurchführung	45
3.2.1.	Versuchsdurchführung bei Versuchsreihe 1	48
3.2.2.	Versuchsdurchführung bei Versuchsreihe 2	49
3.2.3.	Versuchsdurchführung bei Versuchsreihe 3	49
3.3.	Diskussion der Ergebnisse	51
3.3.1.	Versuchsreihe 1 "Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit und Anwendung der Thermoanalyse"	51
3.3.2.	Versuchsreihe 2 "EMK-Messung"	59

3.3.3.	Versuchsreihe 3 "Impfen von Gusseisen mit Vermiculargraphit"	62
3.4.	Zusammenfassung.....	67
4.	Einfluss von Spurenelementen auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit	69
4.1.	Kenntnisstand zum Einfluss von Spurenelementen im Gusseisen	70
4.2.	Einfluss von Zink auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit.....	76
4.2.1.	Literaturauswertung zum Thema "Spurenelement Zink"	76
4.2.1.1.	Eigenschaften von Zink.....	76
4.2.1.2.	Löslichkeit im Eisen.....	76
4.2.1.3.	Herkunft des Zinks im Stahlschrott	77
4.2.1.4.	Besonderheiten beim Schmelzen verzinkter Blechpakete in einem Induktionsofen.....	78
4.2.2.	Versuchdurchführung.....	80
4.2.3.	Diskussion der Ergebnisse.....	81
4.3.	Einfluss von Zinn auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von GJV.....	88
4.3.1.	Literaturauswertung zum Thema "Spurenelement Zinn"	88
4.3.1.1.	Eigenschaften des Zinns.....	88
4.3.1.2.	Löslichkeit im Eisen.....	88
4.3.1.3.	Herkunft des Zinns im Stahlschrott	89
4.3.1.4.	Auswirkungen des Zinns im Gusseisen mit Kugelgraphit	90
4.3.2.	Versuchdurchführung.....	93
4.3.3.	Diskussion der Ergebnisse.....	94
4.4.	Einfluss der Kombination von Zink und Zinn auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit	100
4.4.1.	Literaturauswertung zum Thema "Erfassung des Komplexeinflusses von Spurenelementen im Gusseisen"	100
4.4.2.	Versuchdurchführung.....	100
4.4.3.	Diskussion der Ergebnisse.....	101
4.5.	Zusammenfassung.....	107
5.	Schlussfolgerungen und Ausblick	112

1. Einleitung

Der Werkstoff Gusseisen mit Vermiculargraphit gewinnt aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften, die allgemein zwischen denen von Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit angesiedelt sind, für ausgewählte Bauteile zunehmend an Bedeutung. Insbesondere im Straßenfahrzeugbau, wo aufgrund der steigenden Leistungsdichte der Motoren das Gusseisen mit Lamellengraphit nicht mehr den mechanischen Anforderungen genügt und Gusseisen mit Kugelgraphit aufgrund seiner thermischen Eigenschaften und der schlechten mechanischen Bearbeitbarkeit keine alternative Lösung darstellt, kommt Gusseisen mit Vermiculargraphit zunehmend zum Einsatz. Damit öffnet sich diesem Werkstoff ein Einsatzgebiet, das in den nächsten Jahren eine erhebliche Zunahme der gegenwärtigen Produktionsmengen erwarten lässt.

Gusseisen mit Vermiculargraphit ist schon seit etwa 50 Jahre bekannt, aber die Gesamtentwicklung im Hinblick auf die Erzeugung, die Eigenschaften, die gießereitechnische Verarbeitung und den Einsatz ist nicht abgeschlossen. Vor allem die Probleme bei der Herstellung dieses Werkstoffes müssen nochmals angesprochen werden, weil seine Zwischenposition zwischen Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit das metallurgische Prozessfenster stark einengt. Bis jetzt gibt es kein genaues Verfahren, um Gusseisen mit Vermiculargraphit treffsicher zu erzeugen. In mehreren Ländern ist dieser Werkstoff noch nicht genormt, und die großtechnische Erzeugung basiert auf betrieblichen Festlegungen und Vereinbarungen, z.B. in Bundesrepublik Deutschland ist es VDG-Merkblatt W50 (2002).

Ein anderer Aspekt bei der Erzeugung des Gusseisens mit Vermiculargraphit ist die zweckentsprechende Auswahl des Einsatzmaterials. Die Lage auf dem Rohstoffmarkt ist zurzeit dramatisch, weil die Preise für erstklassige Einsatzstoffe stark angestiegen sind. Das fördert die Verwendung solcher Einsatzstoffe, die zu einer Minimierung der Kosten führen sollen, wie zum Beispiel spezielle mikrolegierte oder beschichtete Schrottsorten, wobei Spurenelemente bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit nicht nur negative, sondern auch positive Auswirkungen haben, die – sofern Kenntnisse über die Wirkungen dieser Elemente existieren – genutzt werden können.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, Gusseisen mit Vermiculargraphit treffsicher und preisgünstig, d.h. unter hohem Einsatz von Recyclingmaterial, herzustellen. Mit den Untersuchungen ist ein Beitrag zum Einfluss ausgewählter Spurenelemente, die

durch bestimmte Stahlschrottsorten in die Basisschmelze gelangen können, auf das Qualitätsniveau von Gusseisen mit Vermiculargraphit im Gusszustand zu leisten. Dabei sind die folgenden Schwerpunkte zu beachten:

- Die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit soll unter Verwendung von synthetischem Gusseisen und von magnesiumhaltigen Vorlegierungen durchgeführt werden, weil durch weitere Legierungselemente sowie seltene Erden die Wirkung von Spurenelementen beeinflusst werden kann. Außerdem soll das Herstellungsverfahren minimale Kosten erfordern.
- Da auf dem Markt besonders viel zink- und zinnbeschichtetes Material vorhanden ist und die Tendenz zu Verbrauch solcher Bleche noch steigt, können Schmelzen von Gusseisen mit Vermiculargraphit durch den Schrotteinsatz mit Zink bzw. Zinn angereichert werden.

Das zentrale Anliegen dieser Arbeit besteht in der Herstellung des Gusseisens mit Vermiculargraphit unter dem Einsatz von synthetischem Gusseisen mit den Gehalten an Spurenelementen Zink und Zinn, die im Recyclingmaterial vorkommen können. Hierfür wird eine Technologie zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit erarbeitet und weiterhin optimiert, die auf Abklingen des Magnesiums aus der Schmelze basiert. Die Schmelze wird mit einer Magnesiumvorlegierung behandelt und nach bestimmter Haltezeit, sowie Qualitätskontrolle durch Thermoanalyse und Sauerstoffaktivitätsmessung, zu Probekörper vergossen (Kapitel 3). Anhand dieser Technologie wird das Gusseisen mit Vermiculargraphit mit verschiedenen Gehalten an Zink, Zinn und ihre Kombinationen hergestellt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen dem Gefüge und den Thermoanalyseparameter, den EMK-Werten und den mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit ermittelt. Außerdem werden die Zink- bzw. Zinn-Verteilung und der Einfluss dieser Elemente auf die Wanddickenabhängigkeit des Werkstoffes beschrieben. Im Anschluss wird die Zweckmäßigkeit des Weichglühens bei der Herstellung des Gusseisens mit Vermiculargraphit diskutiert (Kapitel 4).

2. Stand der Technik "Gusseisen mit Vermiculargraphit"

2.1. Definition und Werkstoffübersicht

Bisher liegt keine Europäische Norm für Gusseisen mit Vermiculargraphit vor. Auf der Sitzung der Gusseisengruppe in der internationalen Normenorganisation ISO am 22. September 2000 in Paris wurde beschlossen, dass eine ISO-Norm für den Werkstoff Gusseisen mit Vermiculargraphit auf der Basis des deutschen VDG-Merkblattes und der amerikanischen ASTM-Norm erstellt werden soll. Als erster Schritt wurde die frühere DIN-Normenbezeichnung von Gusseisen mit Vermiculargraphit "GGV" entsprechend DIN EN 1560 auf "GJV" verändert [1].

Laut VDG-Merkblatt W 50 von März 2002 ist Gusseisen mit Vermiculargraphit (GJV) ein Eisen-Kohlenstoff-Gusswerkstoff, dessen als Graphit vorliegender Kohlenstoffanteil weitgehend in vermicularer Form (compacted graphite (CGI)) vorliegt. Gusseisen mit Vermiculargraphit wird durch eine Graphitform gekennzeichnet, die vorwiegend (80-90%) der Form III (Abbildung 2-1) nach VDG-Merkblatt P441 entspricht. Der übrige Graphit soll in der Form VI oder V vorliegen, nicht aber als Lamellengraphit (Form I und II). Das Grundgefüge kann überwiegend ferritisch (GJV-300), ferritisch/perlitisch (GJV-350, GJV-400) oder überwiegend perlitisch (GJV-450, GJV-500) sein. Die ferritische Sorte GJV-300 hat auf Grund besseren Eigenschaften die größere Bedeutung [1,2].

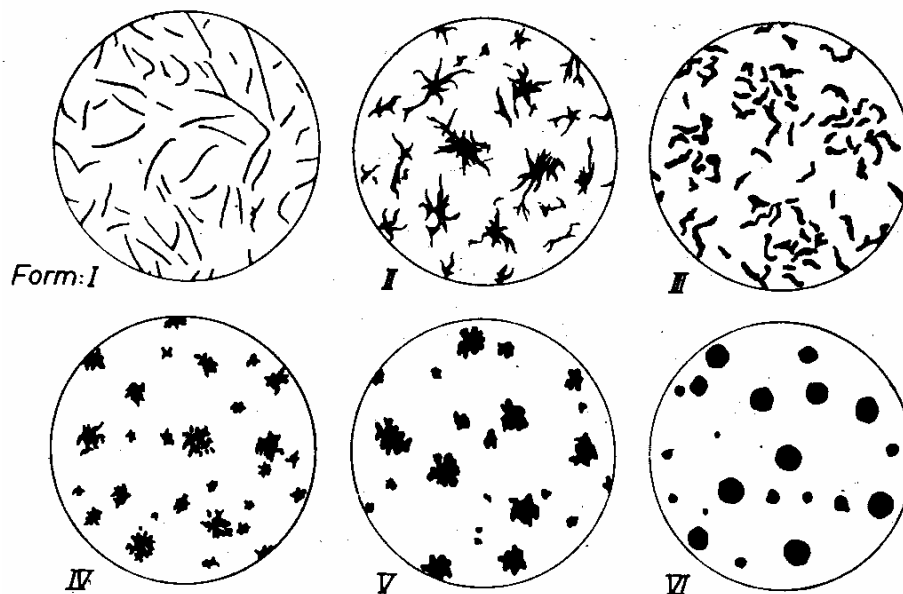


Abbildung 2-1: Sechs charakteristische Ausbildungen für Graphit im Gusseisen [3]

In der Praxis haben aber auch technische Sorten von Gusseisen mit Vermiculargraphit Anwendung gefunden, d.h. je nach Art der Gussstücke entweder 50 bis 80% Vermiculargraphit, Rest Kugelgraphit, oder 50 bis 80% Kugelgraphit, Rest Vermiculargraphit [4].

Die innere Kerbwirkung an den vermicularen Graphiteinschlüssen ist gegenüber dem Lamellengraphit im normalen Grauguss geringer, aber höher als beim Kugelgraphit (Abbildung 2-2), so dass die mechanischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften des Werkstoffs zwischen Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit liegen und vorteilhafte Eigenschafteskombinationen bilden. Andererseits, ist ein solcher Zwischenstand ungünstig für die Herstellung dieses Werkstoffes. Dies ist das Hauptproblem bei dem Gusseisen mit Vermiculargraphit [3,5].

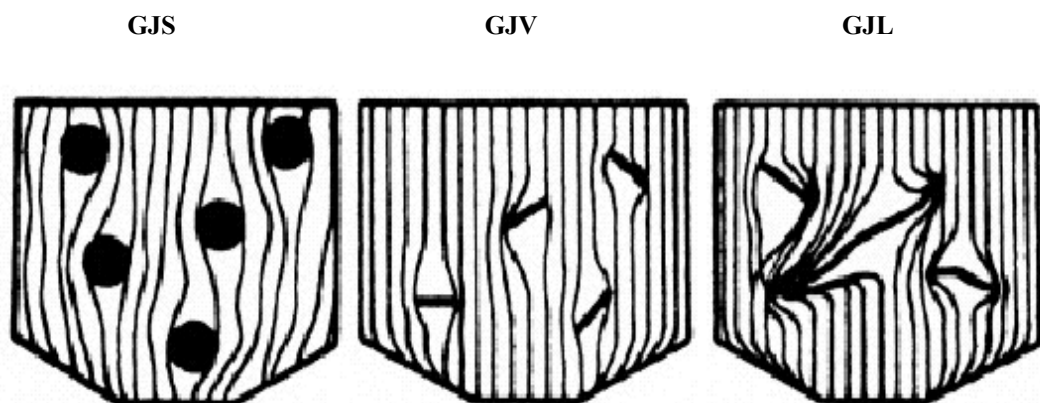


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Kraftlinienverlaufs im Gefüge der Eisen-Kohlenstoff-Gusswerkstoffe [3]

Die gegenwärtige Produktion des Gusseisens mit Vermiculargraphit beträgt ungefähr 70.000 Tonnen weltweit, inklusive 10.000 Tonnen in Deutschland (im Jahr 1997) [6]. Bis zum Jahr 2005 wird eine Erhöhung auf 300.000 Tonnen erwartet, wenn alle offen stehende Probleme bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit behoben werden können. Diese Situation ist ähnlich der vom duktilen Gusseisen in den sechziger und siebziger Jahren, in denen es eine fast exponentielle Zunahme der Produktion gab, nachdem die Herstellungstechnologien optimiert worden waren [7,8].

2.2. Gefügebildende Vorgänge von GJV

Die Entwicklung von Gusseisen mit Vermiculargraphit und die Notwendigkeit der Ausarbeitung von treffsicheren Herstellungsverfahren hat dazu geführt, dass man sich für eine bessere Klärung der Vorgänge bei der Erstarrung von Gusseisen und der für die Graphitbildung maßgebenden Faktoren erneut interessiert. Die mechanischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften sind stark von dem Gusseisengefüge abhängig. Eine "gute" Vermiculargraphitbildung (niedriger Gehalt an Kugelgraphit und niedrigere Neigung zur Weißeinstrahlung) wird durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze, das Behandlungsverfahren, die Erstarrungsbedingungen und durch den Keimhaushalt beeinflusst. Deshalb spielen die gefügebildenden Vorgänge eine große Rolle für die Qualitätssicherung von Gusseisen mit Vermiculargraphit. Im Mittelpunkt stehen die Erkenntnisse über die Keimentstehung, die Prozesse und den Mechanismus der Graphitbildung, die Struktur des Vermiculargraphits und die Erstarrung der Matrix. Durch Untersuchungen zahlreicher Forscher konnten diese Kenntnislücken geklärt werden. Verschiedene Untersuchungsverfahren wurden dabei benutzt, wie die Rastelektronenmikroskopie mit Anwendung der Tiefätztechnik, Transelektronenmikroskopie und die metallographische Prüfung mit wiederholtem Polieren der Proben [9,10,11,12,13,14,15,16].

2.2.1. Graphitbildung und das nachfolgende Verhalten beim Wachstum

Man besitzt schon eine Menge von theoretischen sowie praktischen Kenntnissen auf dem Gebiet der Vermiculargraphitbildung und dem folgenden Wachstum in den mit Magnesium sowie mit Cer-Mischmetallen behandelten Gusseisenschmelzen. Im folgenden Abschnitt wurden diese Kenntnisse zusammengefasst.

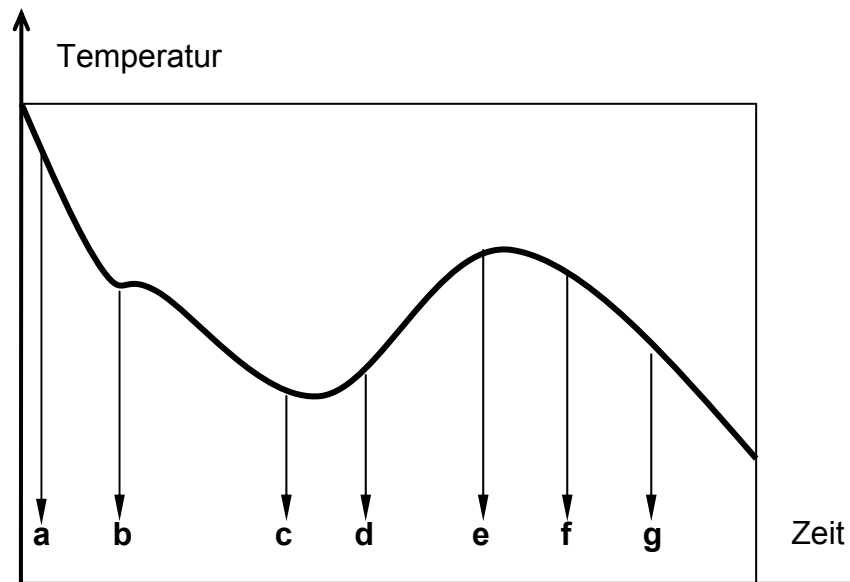


Abbildung 2-3: Abkühlkurve des Gusseisens mit Vermiculargraphit mit den Abschrecktemperaturen

Für das bessere Verständnis wurde der Graphitbildungsprozess in einige Stufen mit der Hilfe von Abkühlungskurve aufgeteilt. (Abbildung 2-3) Die Abkühlkurve mit der ausgeprägten Unterkühlung und Rekaleszenz ist für das Gusseisen mit Vermiculargraphit weitgehend charakteristisch. Die große Unterkühlung ist durch ungünstiges Timing und Keimhaushalt zu erklären. Die hohe Rekaleszenz weist auf die schnelle Erstarrungsgeschwindigkeit hin, weil Vermiculargraphit während der Kristallisation im Kontakt mit der Schmelze bleibt. Diese Abhängigkeit des Gefüges von der Unterkühlung und Rekaleszenz macht das Gusseisen mit Vermiculargraphit einzigartig.

Die meisten in der Literatur beschriebene Untersuchungen wurden durch Abschrecken von Gusseisentropfen von bestimmten Temperaturen ins Wasser bzw. ins Öl durchgeführt; die chemische Zusammensetzung ist in allen Fällen eutektisch oder naheutektisch [9,10,11,12,13,14,15,16].

2.2.1.1. Keimbildung und primäre Graphitentstehung (a)

Der Graphit wächst zuerst in kugeliger Form, um mit niedrigster freier Bildungsenergie auszukommen. Nach den Arbeiten von [9,11,12,14,18] wird die Bildung der primäre Graphitteilchen in Form von kleinen Kugeln bereits zu einem sehr frühen Stadium der Erstarrung (sogar oberhalb der Liquidustemperatur) eingeleitet. Diese kleinen Graphitkugeln wurden nicht nur beim Gusseisen mit Vermicular- und Kugelgraphit, sondern auch beim Gusseisen mit Lamellengraphit beobachtet, so dass man sagen kann, dass das erste Stadium der Graphitbildung bei allen Gusseisensorten ähnlich ist. Deshalb wurde dieser Abschnitt über die Keimbildung und primäre Graphitentstehung mit dem Blick auf allen Graphitarten zusammengefasst.

Es gibt viele unterschiedliche und widerspruchsvolle Hypothesen über die Keimbildung und primäre Graphitentstehung. Nach der Meinung des Verfassers kann man zwei Hauptrichtungen auszeichnen:

- Die klassische heterogene Keimbildung oder Fremdkeimtheorie
- Die homogene Keimbildung oder Graphitkeimtheorie.

Heterogene Keimbildung (Fremdkeimtheorie)

Die Fremdkeimtheorie behauptet, dass Graphit bzw. Kohlenstoff im Atomzustand aus der Gusseisenschmelze auf einer Fremdkeimfläche (nichtmetallische Einschlüsse) auskristallisiert [19]. Dabei ist die Tatsache für die Entwicklung des Graphits entscheidend, dass ein Keim vorhanden ist, der dann in einer bestimmten Form, je nach den örtlichen Wachstumsbedingungen wächst und nicht in Abhängigkeit von der Art des Keimbildners [20,21].

Bei den zahlreichen Untersuchungen wurden verschiedene nichtmetallische Einschlüsse wie Oxide, Carbide, Sulfide und Nitride als Keime für Gusseisen entweder nur vermutet oder sogar nachgewiesen (siehe Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Die nach den verschiedenen Untersuchungen mögliche heterogene Keime in Gusseisen mit Lamellen-, Vermicular- und Kugelgraphit [22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35]

	Aus den Ergebnissen der Untersuchungen	Literaturquelle
GGL	Die Auflösung des Ferrosiliziums führt über ein Zwischenstadium der SiC-Bildung und schließlich zu lokaler Primärgraphitbildung als Keim	Lekach, S.N.; Sejnert, V.A [23]
	Als Fremdkeime werden nichtmetallische Einschlüsse wie (Mn,Fe)S angesehen, die mit einer Graphithaut bedeckt sind	Sulte, G.Ju.; Sneznoj, R.L.; Zulkov, A.A.; Jancencko, A.B. [24]
	Als heterogene Keime wurden drei Haupttypen beobachtet: MnS, SiO ₂ und CaC ₂	Rong, De.L.; Xiang, Y.J [25]
	FeSi ₂ und CaSi ₂ haben ein graphitähnliches Gitter und könnten als Keime für die Graphitkristallisation dienen	Pelhan, C.; Petkovic, S.; Spaic, S.; Surina, I.; Cevka, J. [26]
	Ce und La bilden mit Mn komplexe Sulfide, die als Keime für die Graphitkristallisation dienen	anonym [27]
	Als Keime treten neben SiO ₂ - wahrscheinlich auch SrC ₂ -Teilchen auf	Pelhan, C.; Spaic, S.; Maric, S.; Perovnik, V. [28]
	Die Verbindungen wie (RE, Mn)S sollen als Keime dienen	Guoging, X.; Zongsen, Y.; Mobley, C.E. [29]
GGV	Vermicular- bzw. Kompaktgraphit ist bei der Kristallisation auf Olivinkeime mit dem Formel (Mg,Fe) ₂ [SiO ₄] angewiesen	Lampic-Opländer, M. [22]
	Die festgestellten Keime bestanden aus Mg-Ca-Sulfid bei Behandlung mit MgFeSi, aus Ce-Sulfid bei Behandlung mit das Mischmetall und aus Ce-Ca-Sulfiden bei der Kombination beider Zusätze bei der Impfung mit FeSi	Biswas, P.K.; Kassem, A.; Mousse, I.; Reif, W. [30]
GGG	Der Keim kann ein cerreicher Einschluss (bei mit Cer modifiziertem Gusseisen) oder ein C60-Polyeder (bei Gusseisen mit Magnesiumzusatz) sein	Baihe, M.; Northwood, D.O.; Weimin, B.; Keming, F.; Minz, H.F. [31]
	Das Nitrid AlMg(2,5)Si(2,5)N ₆ mit den Gitterparametern a = 0,544 nm und c = 0,482 nm wurde als voraussichtlicher Keim für Kugelgraphit identifiziert	Solberg, J.K.; Onsoien, M.I. [32]
	Annahme, dass die betreffenden Keime aus CeS-CaS-Gemisch bestehen	Fang-Keming; Shen-Anxin; Yuan-Guillian [33]
	Silicatphasen vom Typ XO.Si=2 oder XO.Al ₂ O ₃ .2Si=2 an der Oberfläche der Oxideinschlüsse, vornehmlich MgO, wirken als Keime für die Graphitbildung	Skaland, T. [34]
	Oxisulfide vom Typ Ce ₂ O ₂ S wirken als wirksame Keime für die Kugelgraphitbildung	Kozlov, L.J.; Vorobyev, A.P.[35]

Interessant ist vor allem die Theorie von Lampic-Opländer, für den feststeht, dass sich der Graphit bei der Kristallisation oxidischer Keime bedient. Beim Gusseisen mit Lamellengraphit bestehen diese Kristallkeime aus β -Tridimyt SiO_2 , beim Gusseisen mit Vermiculargraphit aus Olivin $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ (Abbildung 2-4) und beim Gusseisen mit Kugelgraphit aus Enstanit $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ [22,36].

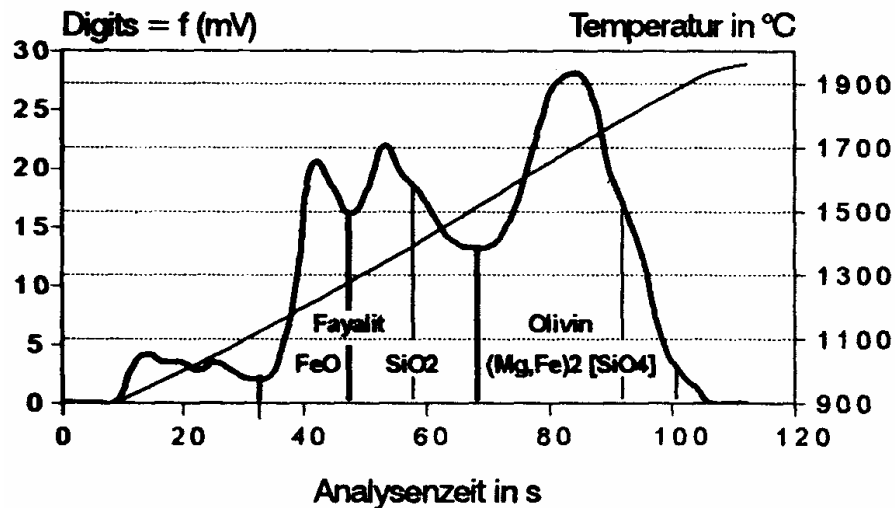


Abbildung 2-4: Typisches Oxidspektrum einer GGV-Probe [22]

Homogene Keimbildung (Graphitkeimtheorie)

Unter der Graphitkeimtheorie versteht man die Vermutung, dass keine nichtmetallische Einschlüsse sondern Kohlenstoffanhäufungen als Keime für das Graphit dienen. Dabei sind drei Ansichten in Betracht zu ziehen.

E.I. Marukovich, W.U. Stezenko und W.W. Dosmarov bestreiten die Fremdkeimtheorie auf Grund folgender Überlegungen. Bei der heterogenen Keimbildung ist es notwendig, dass sich die Graphitgitterkonstanten von gleichartigen Keimgitterkonstanten nicht mehr als um 15% unterscheiden (Übereinstimmungsregel von Dankov-Konobeevskij), aber keine von den Autoren bekannte oxidische sowie sulfidische Verbindungen im Gusseisen, besitzt solchen Eigenschaften. Deswegen unterstützt man die Kolloidtheorie, wobei angenommen werden soll, dass Gusseisenschmelzen eine hochdisperse Kolloidlösung bzw. ein Sol sind. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass sich Kohlenstoff in der Gusseisenschmelze im Atomzustand und auch in der Form von Kohlenstoffkomplexen befindet, so dass man sich Gusseisenschmelze als Kolloidlösung vorstellen kann. Daraus folgt, dass der Mechanismus der Graphitkeimbildung kein Kristallisations-, sondern ein Koagulationsmechanismus ist. Es wird folgendes bestätigt: Für den Koagulationsmechanismus braucht man keine Unterkühlung, deshalb nimmt die freie Systemenergie durch die Reduzierung der Zwischenphasengrenzen "Graphit-Schmelze" ab. Es ist bekannt, dass Kolloidlösungen ober-

flächenaktive Stoffe stabilisieren. Für eine Gusseisenschmelze sind es in der ersten Linie Sauerstoff und Schwefel, die auf den Graphitteilchen aktiv adsorbiert werden und dadurch wird die zwischenphasige Oberflächenenergie ungefähr auf 50% abgesenkt. Um die Graphitteilchengröße durch die Koagulation bis zur kritischen Größe zu erhöhen, muss man in einer Gusseisenschmelze den Sauerstoff - und Schwefelgehalt reduzieren [18,19,20,37,38,39].

Zu einer interessanten Schlussfolgerung ist auch Chrychikov V.E. gekommen [40]. Bei Zusatz von 1 % Magnesium zu einer Gusseisenschmelze würde durch dessen Verdampfung die Temperatur der Schmelze um 99 K abnehmen. Bei einem Magnesiumzusatz zu einer Gusseisenschmelze kommt es zu bestimmten Auswirkungen in Mikrobereichen (Abbildung 2-5). Zunächst entstehen durch Aufschmelzen des Magnesiums Magnesiumtröpfchen (a) mit einem Durchmesser von ca. $1,5 \times 10^{-3}$ mm, die sich anschließend auf 1107 Grad C erhitzen und verdampfen (б). Die Temperatur der Gusseisenschmelze in diesem Mikrobereich verringert sich infolge des Entzugs der Verdampfungswärme, und es entsteht in diesem Bereich eine dünne Schale aus erstarrtem Gusseisen (в). An der Phasengrenze dieses Bereichs beginnt das Graphitwachstum.(г) Durch Einwirkung der Wärme der gesamten Gusseisenschmelze wird die dünne Gusseisenschicht wieder aufgeschmolzen (д,е,ж), und die zurückbleibenden Graphitteilchen dienen nun als Keim für das Graphitwachstum und die Graphitkoagulation. (з)

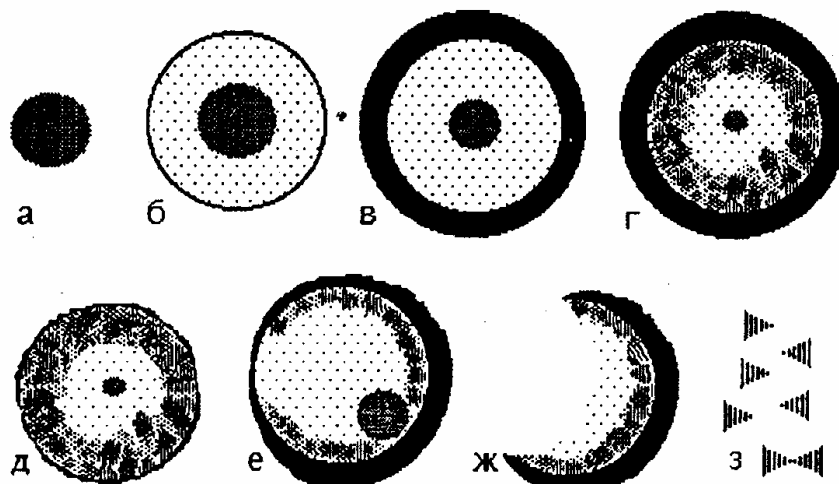


Abbildung 2-5: Schema der Bildung von Phasengrenze beim Magnesiumzusatz in Gusseisen [40]

In der letzten Zeit hat sich die Gasblasentheorie von Yamamoto-Gorschkov verbreitet. Diese geht davon aus, dass sich durch die Verdampfung von z.B. Magnesium Gasblasen bilden, in die der Graphit eindiffundiert und in deren Hohlräumen er sich ausscheidet, d.h. dass Kohlenstoff auf einer offenen inneren Schmelzfläche auskristallisiert und in Richtung der A-Achse entlang der Blasenwand wächst (Abbildung 2-6). Es wird angenommen, dass diese freien Räume - Blasen von verschiedenen Gasen sein können. Mit dieser Theorie ist aber nicht erklärbar, dass sich Kugelgraphit in weisserstartem Gusseisen nach einer Wärmebehandlung (Tempern) bildet [13,41,42].

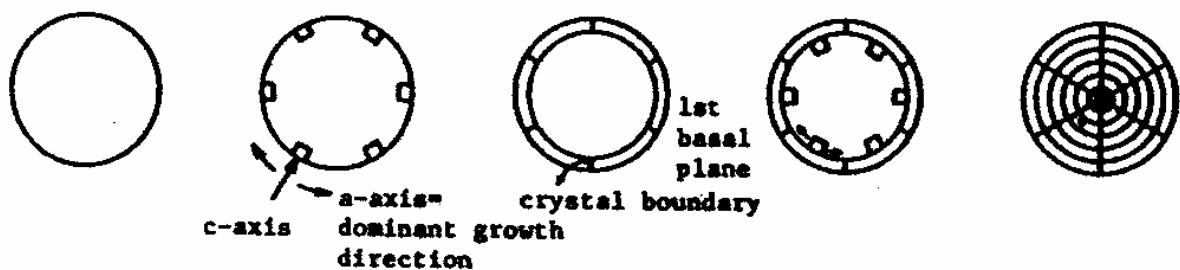


Abbildung 2-6: Verlauf des Graphitwachstums in der Blase [13]

2.2.1.2. Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge bei der Liquidustemperatur (b)

Beim Abschrecken von der Liquidustemperatur wurde der Graphit in kugeliger bzw. entarteter Form, umhüllt von Primäraustenit, im Gefüge beobachtet. Die Zahl und die Größe der Kugeln haben sich von dem Zustand (a) (Abbildung 2-3) entwickelt. Die Menge von Graphitteilchen hängt vom Impfen und vom Abklingeffekt ab und beeinflusst die Kugelgraphitzahl im Endgefüge. Je mehr Kugelgraphitteilchen am Anfang erscheinen, desto größer wird der Anteil an Kugelgraphit im Gefüge [9,11,12].

Aber es ist zu bemerken, dass dieser Zustand meistens im Gusseisen mit ziemlich hohem Magnesium bzw. SE-Gehalt auftritt, das heißt mit steigender Anzahl an Graphitkugeln. Falls aber die Behandlungselementkonzentration auf dem niedrigsten Niveau für Gusseisen mit Vermiculargraphit liegt, entsteht zuerst Lamellengraphit während der eutektischen Umwandlung und entwickelt sich weiter zum Vermiculargraphit, so dass sich am Ende ein Gefüge mit niedriger Kugelzahl ergibt [10,11,12,14,15,16].

Da die Vermiculargraphitschmelze auf Grund ihrer Komplexität sehr heterogen ist, (einige lokale Bereiche sind übersättigt und andere untersättigt mit kugelgraphitfördernden Elementen), ist es zu vermuten, dass diese zwei Prozesse, nämlich die Entwicklung des Vermiculargraphits sowohl aus dem Kugelgraphit als auch aus dem Lamellengraphit in der Nähe der eutektischen Temperatur, parallel in jeder Schmelze verlaufen (Abbildung 2-8). Deswegen sollen die weiteren Vermiculargraphitbildenden Vorgänge in zwei Gruppen unterteilt werden [10,21,43]:

- 1) die Entwicklung von dem Lamellengraphit (ursprüngliches Wachstum entlang der A-Achse (siehe Abbildung 2-7)) und
- 2) die Entwicklung von dem Kugelgraphit (ursprüngliches Wachstum entlang der C-Achse (siehe Abbildung 2-7)).

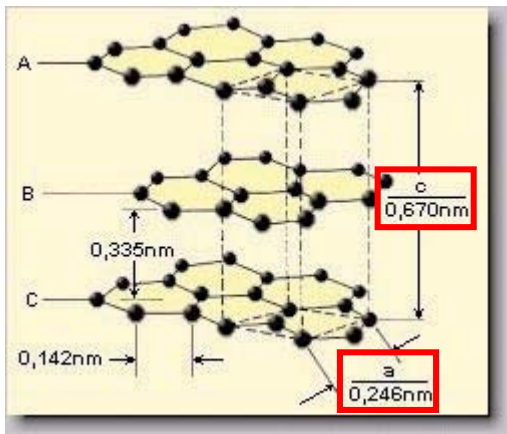


Abbildung 2-7: Kristallgitter von Graphit [44]

Die Graphitatomte in der Richtung der A-Achse sind untereinander nur durch schwache van der Waalssche Kräfte gebunden. In der Richtung C-Achse liegen dagegen höhere Bindungskräfte.

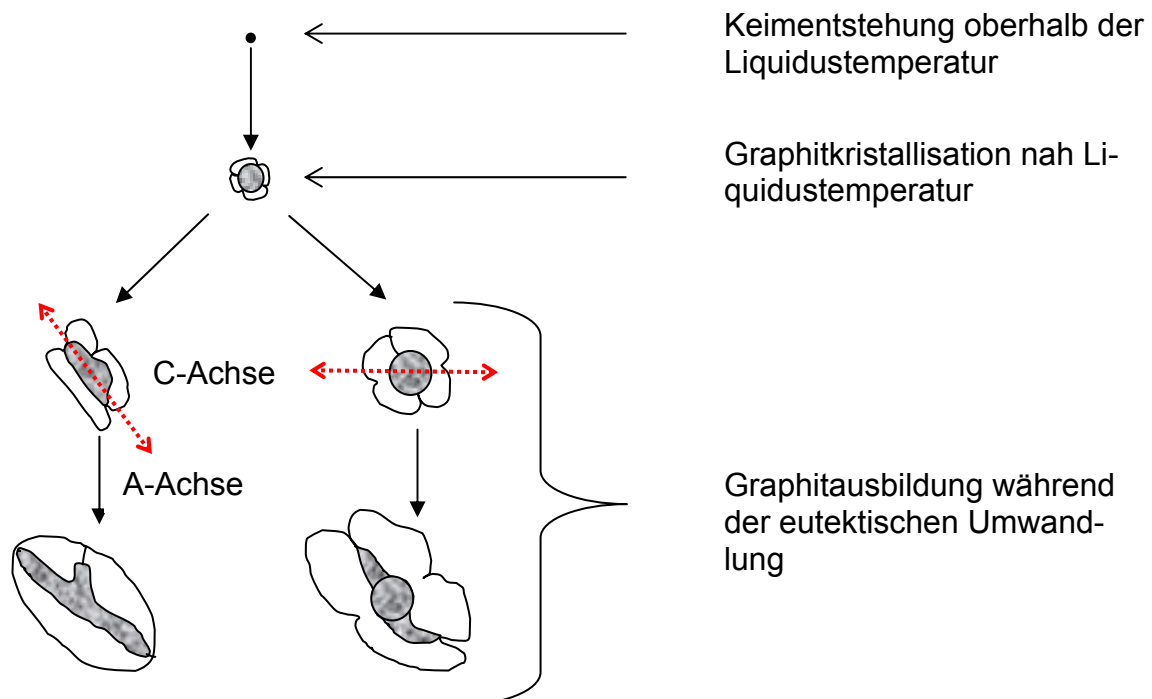


Abbildung 2-8: Die Bildung des Vermiculargraphits aus dem Lamellen- bzw. Kugelgraphit

2.2.1.3. Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge beim Maximum der Unterkühlung (c)

Während der ersten Etappe der eutektischen Unterkühlung bleibt die Austenithülle noch offen, so dass Graphit in Kontakt zur Schmelze steht. Das ist der wichtigste Punkt für die Vermiculargraphitentwicklung [9,10,11,14,15].

- 1) In den mit den kugelgraphitfördernden Elementen untersättigten Bereichen beginnt der Lamellengraphit durch den Kontakt zur Schmelze die vermicularähnliche Form anzunehmen (Abbildung 2-9). Der Aufbau der Graphitteilchen ist noch lamellenähnlich, das Wachstum erfolgt entlang der A-Achse, aber während der Ausbildung fängt die Lamelle an sich zu biegen, zu kräuseln und zu krümmen [10].
- 2) Im Zeitpunkt der maximalen Unterkühlung in den mit den kugelgraphitfördernden Elementen übersättigten Bereichen ist zu beobachten, dass die durchschnittliche Korngröße angestiegen ist und die Graphitentartung nimmt wegen des Kontaktes zwischen dem Graphit und der Restschmelze zu. Man kann schon in einigen grossen Austenitkörner die Entstehung und das Zusammenwachsen des Vermiculargraphits beobachten (Abbildung 2-9). Die aus der Kugel wachsenden Graphitteilchen können sich in A- sowie in C-Richtung ausbilden [9].

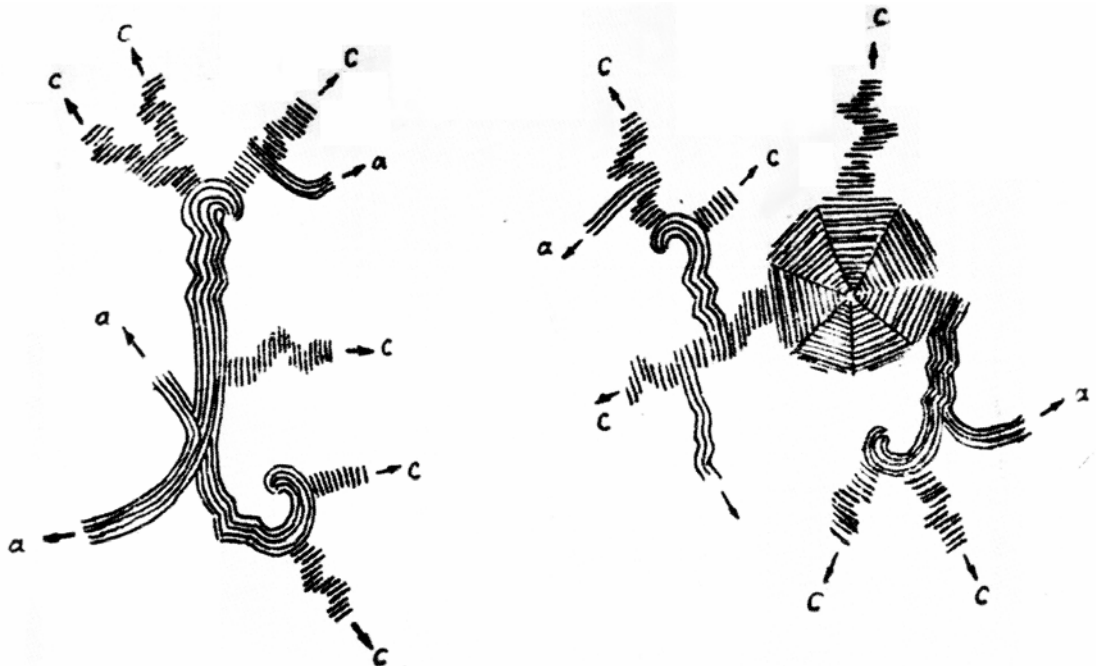


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der zwei typischen für das Vermiculargraphit Strukturen. Links: Wachstum aus der Lamelle. Rechts: Wachstum aus dem Kugel [10]

2.2.1.4. Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge im Frühstadium der Rekaleszenz (d)

- 1) Die Anhäufungen der kugelgraphitfördernden Elementen auf der Kristallisationsfront hemmen das weitere Wachstum des Graphits in Richtung A-Achse, so dass einige Endungen die Wachstumsrichtung nach C ändern können, dadurch entstehen dann die schraubenförmigen Graphitäste [10].
- 2) Die großen Austenitkörner umfassen Primärvermiculargraphit, während in den kleinen Austenitkörner Kugelgraphit zu sehen ist. Die Menge und die Größe von Vermiculargraphitteilchen haben zugenommen, während die Kugelgraphitzahl auf Grund der teilweisen Auflösung der kleinen Kugelgraphitteilchen und Übergang zu dem Vermiculargraphit gesunken ist. Obwohl die Wachstumsprozesse von Kugel- und Vermiculargraphit unterschiedlich sind, scheinen einigen Aspekte der Verzweigung sehr ähnlich zu sein [9].

2.2.1.5. Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge beim Maximum der Rekaleszenz (e)

Im Endstadium der eutektischen Erstarrung sind die Graphitteilchen schon völlig mit der Austenithülle eingekreist, so dass ein Kontakt zur Schmelze nur durch dünne Kanäle erfolgt. Das ist ein charakteristisches Merkmal für die Erstarrung des Gusseisen mit Vermiculargraphit [9,10,11,12,14,15].

- 1) Der Graphit wächst schon in vermicularer Form aus und bedient sich noch der restlichen zwischendendritischen Schmelze. Manche säulenartige Teilchen und auch manche lamellenähnliche Graphitzweige können an der Seitenfläche auswachsen. Einige Endungen wurden nicht gekrümmt oder gebeugt, sondern verdickt. Deswegen sind nicht alle Vermiculargraphitkanten rund, manche von ihnen scheinen, besonders im Falle von niedrigeren Gehalten an kugelbildenden Elementen, ziemlich scharf zu sein [10].
- 2) Die Menge an Vermiculargraphit und seine Größe nimmt zu [9].

Die Bildung dünner Kanäle in der Austenithülle während der Vermiculargraphitbildung

Im Gegenteil zur Kugelgraphitbildung, bei der die Graphitkugeln vollständig durch Austenit eingehüllt werden, bleibt der Vermiculargraphit im Verlauf der eutektischen Kristallisation durch dünne Kanäle mit der Schmelze in Verbindung. Diese Kanäle entstehen durch Seigerung bestimmter für die Vermiculargraphitbildung wichtiger Spurenelemente wie Ti, Al, B, Cu, Sn, Sb und Bi. Durch die Seigerung dieser Elemente aus dem Austenit zu den Korngrenzen werden diese so angereichert, dass der Schmelzpunkt sinkt und feine Schmelzkanäle entstehen können. Eisenatome diffundieren hauptsächlich durch diese Kanäle und der Graphit kristallisiert neben ihnen. Durch die Kanalwände wird das Wachsen entlang der A-Achse etwas behindert, so dass es zu der bekannten verzweigten Ausbildung des Vermiculargraphits kommt [9,10,11,12,13,14,15,20,21,38,45].

Eine wichtige Schlussfolgerung daraus ist, dass durch den Zusatz des einen oder anderen ausgewählten Spurenelements das Vermiculargraphitwachstum gegenüber dem Kugelgraphitwachstum begünstigt werden konnte. In der Literatur findet man zahlreiche Arbeiten über die Anwendung solche Spurenelemente wie Ti [11,12,15,45,73] und Al [15,45,73]. Einige Versuche wurden auch mit Sn und Bi erfolgreich durchgeführt [11,12]. Andere Elementen sind nicht untersucht worden.

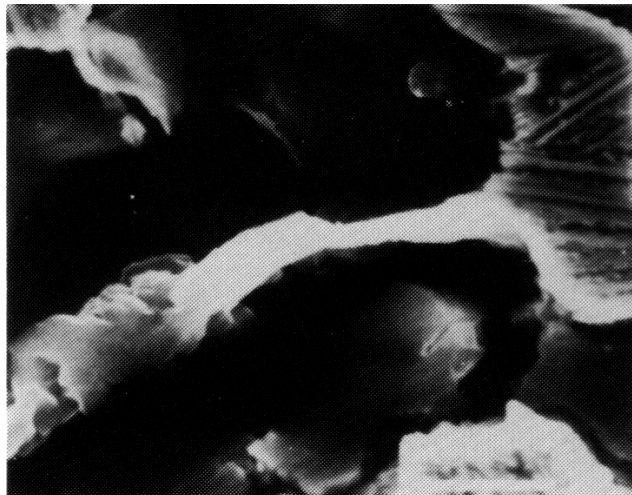


Abbildung 2-10: REM-Abbildung des Vermiculargraphits mit einem Kanal, der den Graphit mit der Schmelze verbindet [11]

2.2.1.6. Die vermiculargraphitbildenden Vorgänge im Endstadium (f, g)

Die Menge an Graphitteilchen sinkt bei der Annäherung an das Erstarrungsende und überall in der Probe sind die restlichen kleinen Flüssigkeitsvolumen zu beobachten, in denen immer noch Kugelgraphitteilchen entstehen und dann wieder in vermicularere Form degenerieren [9,10].

Zusammengefasst kann man sagen, dass die Form des Vermiculargraphits jener des Lamellengraphits ähnelt, während der strukturelle Aufbau des Vermiculargraphits näher beim Kugelgraphit liegt. Wie beim Kugelgraphit entsteht jedes Vermiculargraphitteilchen nur durch einen eigenen Keimvorgang. Das folgende eutektische Wachstum erfolgt im Kontakt durch die dünnen Kanäle zur Schmelze und nicht in der geschlossenen Austenithülle, wie beim Kugelgraphit. Dadurch folgt das Längenwachstum schneller als das Dickenwachstum [9,10,17,21].

2.2.2. Erstarrung des Gusseisens mit Vermiculargraphit

Grundgefüge des Gusseisens ist durch stabile/metastabile Erstarrung charakterisiert. Je nach der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlungsbedingungen (Abbildung 2-11) kann stabile oder metastabile Erstarrung realisiert werden.

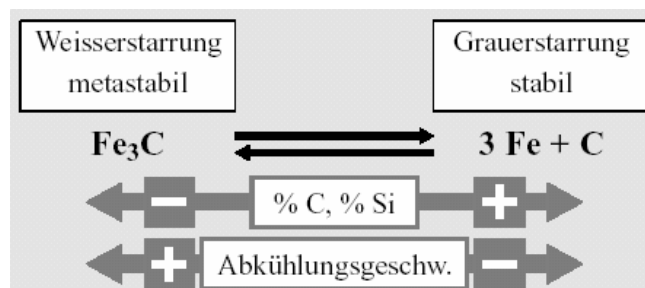


Abbildung 2-11: Die Einflussgrößen zur Realisierung der stabilen bzw. metastabilen Erstarrung

Schmelzen von Gusseisen mit Vermiculargraphit neigen auf Grund der stärkeren Unterkühlung [45,46,47] bei der eutektischen Umwandlung zur metastabilen Erstarrung und Karbidbildung [17]. Bei der metastabilen Erstarrung erfolgt eine Umwandlung der Schmelze zu Ledeburit (Abbildung 2-12). Die Karbide (Primär- und Sekundärzementit) führen zu einem hohen Werkzeugverschleiß bei der mechanischen Bearbeitung und sind daher unbedingt zu vermeiden. Die wichtigsten Ursachen dieser Neigung sind ungünstige Keimbildungsbedingungen und die Kristallisationsvorgänge bei der Vermiculargraphitbildung. Ursachen können auch in der Schmelzezusam-

mensetzung, in dem Behandlungsverfahren (z.B. durch die Magnesiumbehandlung werden alle Umwandlungspunkte zu tieferen Temperaturen verschoben [46]), in der unzureichenden Impfbildung und in den Abkühlungsbedingungen liegen. Jedoch muss man anstreben, günstige Bedingungen zu erreichen und stabile Erstarrung zu realisieren.

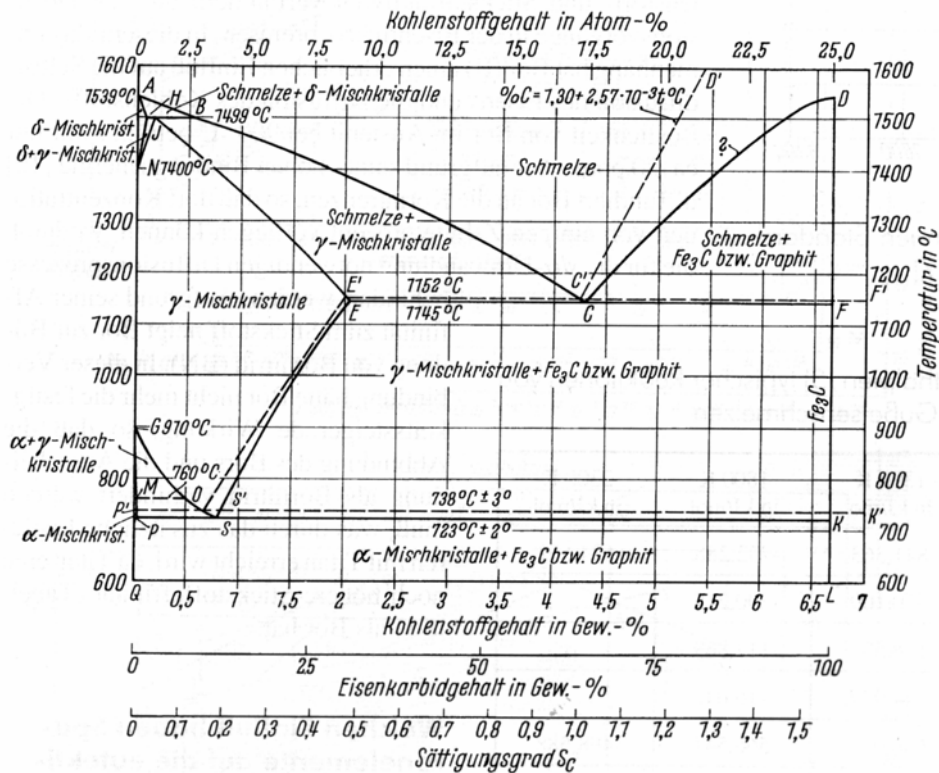


Abbildung 2-12: Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff [48]

Je nach der Lage im Eisen-Graphit-Gleichgewichtsdiagramm (Abbildung 2-12) bei der stabilen Erstarrung werden theoretisch drei unterschiedliche Fälle der Erstarrung erwartet:

- 1) Bei **untereutektischen** Schmelzen ($S_c < 1$) sollten sich bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur Primäraustenitdendriten bilden; danach erstarrt das Eutektikum unter gleichzeitiger Bildung von Graphit und Austenit.
- 2) Bei **eutektischen** Schmelzen ($S_c = 1$) wird eine direkte Ausbildung des Eutektikums aus Graphit und Austenit ohne voreilende Primärphasen erwartet.
- 3) Bei **übereutektischen** Schmelzen ($S_c > 1$) sollte erst Primärgraphit kristallisieren und sich bei Erreichen der eutektischen Temperatur das Eutektikum aus Graphit und Austenit bilden. [6]

Bei Schmelzen für Gusseisen mit Vermiculargraphit sollte man wegen der starken Neigung zur Karbidbildung leicht übereutektische Zusammensetzung anstreben.

2.3. Eigenschaften von GJV

Gusseisen mit Vermiculargraphit erlangt eine besondere Bedeutung wegen der günstigen Kombination seiner Eigenschaften. Die mechanischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit – soweit diese durch die Graphitform beeinflusst werden – liegen zwischen denen des Gusseisens mit Lamellengraphit und des Gusseisens mit Kugelgraphit [1,2,17,38,49, 50,51,52,53,54,55]. Es ist wichtig, dass bei gut ausgebildetem Vermiculargraphit für die erreichten Werkstoffeigenschaften keine Abhängigkeit vom Behandlungsverfahren steht [54]. Es ist jedoch zu beachten, dass das Gefüge und demzufolge auch die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit von der Wanddicke bzw. von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig sind und deshalb gussstückbezogen gesehen werden müssen [17]. GJV verhält sich in dieser Beziehung eher wie Gusseisen mit Lamellengraphit als wie Gusseisen mit Kugelgraphit [1,2,52].

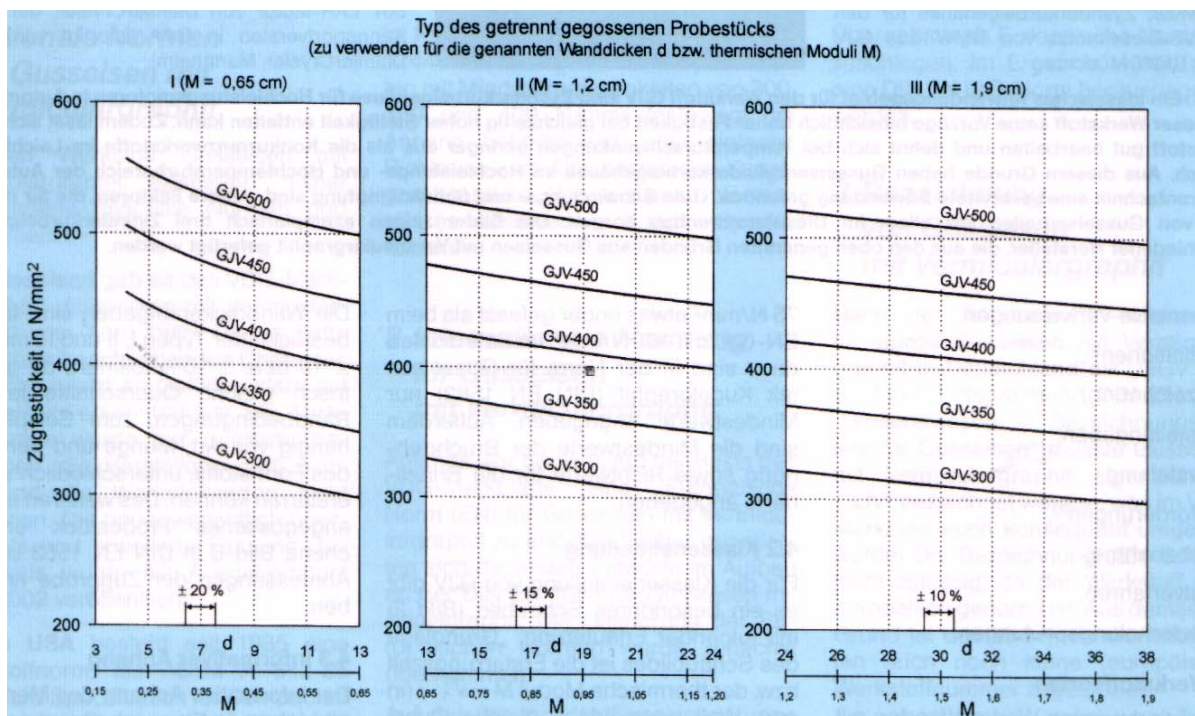


Abbildung 2-13: Schaubild für die Klasseneinteilung von GJV [1]

Sorteneinteilung

Um die Werkstoffsorten mit Mindest-Zugfestigkeiten von 300, 350, 400, 450, und 500 N/mm^2 bei Gussstücken aus Gusseisen mit Vermiculargraphit einzuteilen, wurde im neuen VDG-Merkblatt W50 ein besonderes Schaubild Abbildung 2-13 erstellt. Je nach der maßgeblichen Wanddicke im Gussstück ist der Typ des getrennt gegossenen Probestücks zu wählen, dessen thermischer Modul demjenigen der maßgeblichen Wanddicke am besten entspricht [1,2].

2.3.1. Mechanischen Eigenschaften

Es ist bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit zwischen denen des hochfesten Gusseisens mit Lamellengraphit und des Gusseisens mit Kugelgraphit liegen, sich jedoch denen des Gusseisens mit Kugelgraphit nähern [1,2,21,36,52,54,55,58]. Dies beruht darauf, dass der Vermiculargraphit kompakte Form, wellenartige Oberfläche und abgerundeten Enden besitzt und dadurch weniger Kerbwirkung, Ansätze zur Spannungskonzentration und bessere Haftung zwischen dem Graphit und der Matrix als Lamellengraphit aufweist [53,54]. Da jedoch der Vermiculargraphit untereinander verzweigt ist, wird weder so hohe Festigkeit noch so hohe Duktilität wie beim Gusseisen mit Kugelgraphit erreicht. Steigender Kugelgraphitanteil führt zu einem proportionalen Anstieg der mechanischen Werte. Ähnlich wie bei Gusseisen mit Kugelgraphit sind die mechanischen Eigenschaften weniger von der Basiszusammensetzung und dem Kohlenstoffgehalt (im Nahbereich der eutektischen Zusammensetzung), als vielmehr vom Ferrit/Perlit-Verhältnis des Grundgefüges abhängig. Auch die Graphitgröße bewegt sich in engen Grenzen und hat keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften [17,53]. Tabelle 2-2 zeigt die zusammengefassten mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit.

Tabelle 2-2: Mechanische Eigenschaften des Gusseisens mit Vermiculargraphit [1,2,21,36]

Eigenschaften	GJV-300 Ferrit	GJV-350 Pelit/ Ferrit	GJV-400 Pelit/ Ferrit	GJV-450 Perlit	GJV-500 Perlit
Zugfestigkeit, ¹⁾ $R_{m,min}$ [N/mm ²]	300-375	350-425	400-475	450-525	500-575
0,2%-Dehngrenze, $R_{p0,2,min}$ [N/mm ²]	220-295	260-335	300-375	340-415	380-455
Bruchdehnung, A_{min} [%]	1,5	1,5	1,0	1,0	0,5
Druckfestigkeit, [N/mm ²]	min. 600		min. 800		min. 1000
Brinellhärte HBW30 [Einheit]	140-210	160-220	180-240	200-250	220-260
E-Modul [kN/mm ²]	140-160		160-170		170-180
Biegewechselfestigkeit [N/mm ²]	160-185		200-225		250-275
Zug-Druck- Wechselfestigkeit [N/mm ²]	100-120		135-155		175-195
Kerbwirkungszahl β_k	1,4		1,3		1,2
Dauerfestigkeit [N/mm]	~170				~190
Dauerfestigkeitsverhältnis	~0,45				~0,37

Gusseisen mit Vermiculargraphit hat eine höhere Festigkeit als bei unlegiertem, hochfestem Gusseisen mit Lamellengraphit und niedrigem Kohlenstoffäquivalent. GJV weist ebenso wie Gusseisen mit Lamellengraphit eine Wanddickenabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften auf, wobei die wesentlich geringer als bei Gusseisen mit Lamellengraphit ist [1,2,21,54]. Im Vergleich zu Gusseisen mit Kugelgraphit gleicher Zusammensetzung hat Gusseisen mit Vermiculargraphit höhere Streckgrenze/Zugfestigkeit-Verhältniszahlen, was eine hohe Beanspruchbarkeit des Werkstoffes ermöglicht [17,52]. Bei den vorwiegend perlitischen Sorten ist der Bereich der Festigkeitswerte nach oben "offen", da durch Legieren und Wärmebehandeln sehr hochfeste, verschleißbeständige Werkstoffe erhalten werden können [52].

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Gusseisen mit Vermiculargraphit sind durch erhöhte Temperaturen und vor allem durch Temperaturwechsel beanspruchte Bauteile [52]. Die temperaturabhängigen Unterschiede in solchen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Streckgrenze und Dehnung, von Gusseisen mit Vermiculargraphit sind ähnlich wie bei Gusseisen mit Kugelgraphit, doch liegen die Werte etwas niedriger [17].

Der Elastizitätsmodul von Gusseisen mit Vermiculargraphit ist niedriger als der von Gusseisen mit Kugelgraphit, aber größer als der von hochfestem Gusseisen mit Lamellengraphit. Während Grauguss mit einem nicht proportionalen Spannungs-Dehnungs-Verlauf sofort einen spannungsbedingten E-Modul-Abfall zeigt, haben die beiden duktilen Werkstoffe (GJV und GJS) einen ausgeprägten Proportionalitätsbereich und daher auch bei höheren Temperaturen einen echten E-Modul, der bis zu einer temperaturabhängigen Grenzspannung konstant bleibt und erst dann linear abfällt [17,52,53,56].

Die Zähigkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit ist niedriger als die von Gusseisen mit Kugelgraphit. Sie nimmt mit steigendem Kugelgraphitanteil linear zu und sinkt mit steigendem Perlitanteil im Gefüge entsprechend ab. Schlagbiege- und Kerbschlagzähigkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit sind deutlich höher als bei hochfestem Gusseisen mit Lamellengraphit, jedoch niedriger als bei Gusseisen mit Kugelgraphit. Die Übergangstemperatur der Kerbschlagarbeit hängt wie bei Gusseisen mit Kugelgraphit von der Grundmasse und der chemischen Zusammensetzung ab. Der Vermiculargraphit vermindert aber den in der Hochlage erreichbaren Wert. Der Übergang zum Sprödbruch verläuft bei Gusseisen mit Vermiculargraphit flacher als bei Gusseisen mit Kugelgraphit und nähert sich in dieser Hinsicht dem von Gusseisen mit Lamellengraphit [17,52,57].

2.3.2. Physikalische Eigenschaften

Da der Vermiculargraphit untereinander verbunden ist, liegen die physikalischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit sehr nahe bei jenen für Gusseisen mit Lamellengraphit und beträchtlich über jenen für Gusseisen mit Kugelgraphit. Tabelle 2-3 zeigt die zusammengefassten physikalischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit.

Tabelle 2-3: Physikalische Eigenschaften des Gusseisens mit Vermiculargraphit [1,2]

Eigenschaften	GJV-300 Ferrit	GJV-350 Pelit/Ferrit	GJV-400 Pelit/Ferrit	GJV-450 Perlit	GJV-500 Perlit
Querkontraktion	0,25		0,25		0,25
Dichte, [g/cm ³]	7,0		7,0 - 7,1		7,0 - 7,1
Wärmeleitfähigkeit, [W/(m·K)]	45		40		35
Lineare Wärmedehnzahl, [µm/(m·K)]	11		11		11
Spezifische Wärmekapazität, [J/(g·K)]	0,50		0,50		0,50

Auf Grund des verflochtenen Graphitnetzwerkes im Gusseisen mit Vermiculargraphit ist die Wärmeleitfähigkeit nur wenig niedriger als im Gusseisen mit Lamellengraphit ähnlicher Zusammensetzung, aber deutlich höher als im Gusseisen mit Kugelgraphit [21,54].

Im Bezug auf thermisches Ausdehnungsverhalten liegt ferritisches Gusseisen mit Vermiculargraphit näher beim Gusseisen mit Lamellengraphit als zum Gusseisen mit Kugelgraphit, was zum günstigen Temperaturwechselverhalten des Werkstoffs beiträgt. Der Übergang von lamellarer zu kompakter Graphitform scheint die thermische Ausdehnung zu erhöhen. Eine Zunahme des Perlitanteils wirkt in die umgekehrte Richtung [17].

Gusseisen mit Vermiculargraphit verzundert ähnlich wie Gusseisen mit Kugelgraphit, d.h. nur die äußere Oxidation spielt eine Rolle, so dass die Verzunderung deutlich niedriger ist als bei dem Gusseisen mit Lamellengraphit, bei dem die Verzunderung auch an der inneren Oberfläche erfolgt. Ferritisches Gusseisen mit Vermiculargraphit ist wie ferritisches Gusseisen mit Kugelgraphit wachstumbeständig [52,54,57]. Im Vergleich zu Gusseisen mit Kugelgraphit verzundert das Gusseisen mit Vermiculargraphit etwas schneller, doch ist der Unterschied gering (12 bis 16 %) [17,21].

2.3.3. Bearbeitbarkeit

Falls die Schnittgeschwindigkeit bei ≤ 100 m/min liegt und die Grundmasse des Gusseisens überwiegend ferritisch ist, bestimmen Morphologie und Menge der Graphiteinschlüsse die Bearbeitbarkeit. Bei diesen Bedingungen hat Gusseisen mit Vermiculargraphit eine große wirtschaftliche Bedeutung, weil nach [52,62,63]

- sich bei Gusseisen mit Vermiculargraphit wegen der gestreckten Graphitform ebenfalls wie bei Gusseisen mit Lamellengraphit recht kurzbrüchige Späne bilden;
- bei ferritischer Grundmasse die Zerspankräfte beim Drehen von Gusseisen mit Lamellen- und Vermiculargraphit praktisch gleich sind und die Standzeit der Werkzeuge von Gusseisen mit Vermiculargraphit zwischen denen von Gusseisen mit Lamellen- und Kugelgraphit liegt;
- mit steigendem Perlitgehalt die Bearbeitbarkeit zurückgeht. Aber wegen der im Vergleich zu GJL wesentlich intensiveren Ferritbildung lässt sich Gusseisen mit Vermiculargraphit bei gleicher Wanddicke besser als GJL zerspannen;
- die gute Bearbeitbarkeit von GJV bleibt auch dann erhalten, wenn neben Vermiculargraphit Anteile an Kugelgraphit vorliegen.

Nachdem mit der Entwicklung neuer Schneidwerkzeuge die Schnittgeschwindigkeit auf Werte über 100 m/min gestiegen ist, ist die Bearbeitbarkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit deutlich schlechter geworden als bei Gusseisen mit Lamellengraphit, bei dem mit steigender Schnittgeschwindigkeit die Standzeit zunimmt. In einer Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten [63,64,65,66,67,68,69] sind verschiedene erfolgreiche Auswege für die Bearbeitung von Gusseisens mit Vermiculargraphit bei der Schnittgeschwindigkeit >100 m/min vorgeschlagen worden. Deswegen kann heute festgestellt werden, dass das Problem der wirtschaftlichen Bearbeitung von Gusseisen mit Vermiculargraphit als gelöst angesehen werden kann.

2.4. Herstellung von GJV

Die Einordnung von Gusseisen mit Vermiculargraphit zwischen Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit verleiht dem Werkstoff sehr gute Eigenschaftskombination, andererseits engt diese Zwischenposition das metallurgische Prozessfenster stark ein [21,37,38,43,52,55,70]. Das ist die Antwort, warum dieser interessante Werkstoff noch nicht in breitem Maße in der Industrie verwendet werden. Das gießereitechnische Know-how einer reproduzierbaren Herstellung wird noch nicht in ausreichendem Maße beherrscht. Dazu zählen [43]:

- die gleichmäßige Einstellung eines Vermiculargraphitsanteils in engen Grenzen von ca. 80 bis 90% bei unterschiedlicher Wanddicke des Bauteils sowie die Vermeidung von Lamellengraphit;
- eine mangelnde Prozesssicherheit, zu große Streuungen oder nicht hinreichende Bestimmungsgenauigkeit relevanter Einflussgrößen wie z.B. die sauerstoffaffiner Elemente Magnesium oder Seltenerdmetalle oder das Nichterfassen so genannter Störelemente wie z.B. Sauerstoff;
- eine unzureichend schnelle Möglichkeit zur Analyse der Schmelze, so dass eine gegebenenfalls notwendige Korrekturen vor dem Gießen nicht mehr möglich sind;
- nicht hinreichende Kenntnis der besondere Vorteile dieses Werkstoffes bei Konstrukteuren und Gießern;

Dazu kommt, dass sich Veränderungen oder Störungen im Fertigungsprozess deutlich stärker auf die Gefügeausbildung und damit auf die mechanischen Eigenschaften sowie generell auf die Reproduzierbarkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit auswirken als bei Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit.

2.4.1. Anforderungen an die chemischen Zusammensetzung bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit

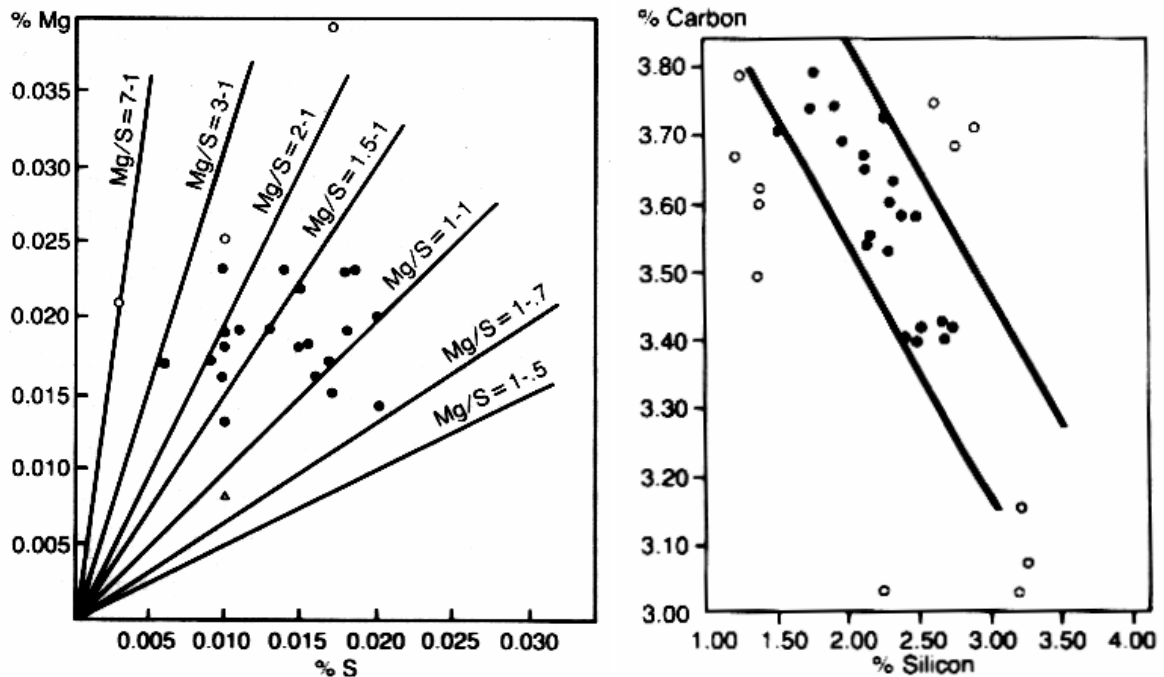


Abbildung 2-14: Der Bereich von Mg/S-Verhältnis zur Herstellung mehr als 80% Vermiculargraphitanteil in Gussteilwanddicken von 12 bis 127 mm [72]

Abbildung 2-15: Der Bereich von C, Si, C/Si-Verhältnis und CE zur Herstellung von mehr als 80% Vermiculargraphitanteil in Gussteilwanddicken von 12 bis 127 mm [72]

Bestimmte Faktoren für die Gehalte an Kohlenstoff und Silizium und die daraus abgeleiteten Kenngrößen des Kohlenstoffäquivalentes und des Sättigungsgrades beeinflusst das Erstarrungsgefüge, die Graphitform und die gießereitechnische Verarbeitbarkeit. In der Regel liegt der **Sättigungsgrad** beim Gusseisen mit Vermiculargraphit im Bereich zwischen 0,98 und 1,05 [17].

Der Kohlenstoffgehalt soll, wie bei Gusseisen mit Kugelgraphit auch 3,7 % nicht übersteigen. Niedriger Sättigungsgrad und hoher Kohlenstoffgehalt können zum Auftreten von Karbiden führen. Hoher Sättigungsgrad und hoher Kohlenstoffgehalt bewirken voreutektischer Kugelgraphitausscheidung, aus der die Graphitflotation resultiert [17,72].

Je nach Gussstückwanddicke und Anwendungsfall können **Siliziumgehalte** bis 3 % notwendig sein, wobei zu bedenken ist, dass Silizium die Graphitisierungsneigung zu stark begünstigt die Wärmeleitfähigkeit senkt. Bei konstantem Sättigungsgrad führen hohe Siliziumgehalte zu hohen Werten an Kugelgraphit, falls es überbehandelt

wurde und auch zur Steigerung des Ferritanteils im Gefüge [17,72]. Abbildung 2-15 zeigt den günstigsten Bereich für Kohlenstoff und Silizium zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit [72].

Mangan verhält sich auch ähnlich wie bei Gusseisen mit Kugelgraphit, es wirkt mäßig perlitisierend, neigt aber stark zur Bildung freier Karbide. Bei Gehalten zwischen 0,1 – 0,8 % hat Mangan keinen Einfluss auf die Graphitbildung [52,72].

Zur Erzielung guter Zähigkeit sollte der **Phosphorgehalt** unter 0,05 % bei größeren Wanddicken besser unter 0,03 % liegen [17].

Schwefel beeinflusst die Graphitformen sowohl infolge der Wechselwirkung mit den kugelgraphitfördernden Elementen, deren Gehalt verringert wird, als auch infolge einer Absorption auf den Flächen der Graphitkeime, so dass deren Wachstumsbedingungen verändert wird [45,73,74,75]. Der Schwefelgehalt hat die große Bedeutung wegen des Mg/S-Verhältnis, das ein Basis für die treffsichere Herstellung des Vermiculargraphit ist (Abbildung 2-14). Obwohl die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit aus Ausgangsschmelzen mit höherem Schwefelgehalt möglich ist, sollte auf Grund höherer Behandlungsmittelzusätze der Schwefelgehalt des Basiseisens in meisten Fällen 0,01 - 0,025 % betragen [17,72,84].

Sauerstoff spielt ebenso wie Schwefel bei der Keimbildung und dem Wachstum des Graphits eine bedeutende Rolle. Die kompakten Graphitformen Kugel- und Vermiculargraphit sind bei niedrigen Sauerstoff- und Schwefelgehalten gegenüber Lamellengraphit beständig, wobei Sauerstoff stärker als Schwefel wirkt. Nach der Behandlung mit Magnesium bzw. Seltenerden stellt der überschüssige Sauerstoffgehalt einen entscheidenden Faktor für die Graphitform dar [72,73,74,75].

Der **Magnesiumrestgehalt** muss auf jeden Fall so hoch sein, dass kein Lamellengraphit auftreten kann. Die für Erzeugung von mindestens 80% Vermiculargraphit benötigte Magnesium- sowie auch Schwefelgehalte sind in Abbildung 2-14 dargestellt. Beim üblichen Sauerstofflevel sollte der Magnesiumrestgehalt im Bereich von 0,015 - 0,023% liegen [52,72].

Die **Seltenerden** reagieren mit den in der Schmelze gelösten Sauerstoff und Schwefel langsamer als Magnesium. Deswegen kann die Schmelze für die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit höhere Gehalte an Seltenerden und Schwefel enthalten [72]. Allerdings, es ist zu bemerken, dass Cer-MM-Elemente bei bestimmten Konzentrationen die Wirkung von Spurenelementen reduzieren bzw. neutralisieren können [76].

2.4.2. Herstellungsverfahren

Es gibt zwei prinzipielle Wege, um Gusseisen mit Vermiculargraphit herzustellen:

- Schmelzebehandlung durch Zusatz geringer Mengen kugelgraphitfördernder Elemente und
- Schmelzebehandlung durch gemeinsamen Zusatz von kugelgraphitfördernden Elementen und kugelgraphitstörenden Elementen [1,2,21].

Für eine treffsichere Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit haben sich im Wesentlichen vier Verfahren herausgebildet:

1. Behandlung des flüssigen Eisens mit Legierungen, die sowohl kugelgraphitfördernden Elemente (Magnesium, seltene Erden) als auch kugelgraphitstörenden Elementen (Titan, Aluminium) enthalten [21,43,52,84].
2. Behandlung des flüssigen Eisens mit seltenen Erden [21,52,77,78,79,80,81].
3. Gezielte Unterbehandlung von Gusseisenschmelze mit Magnesium oder magnesiumhaltigen Vorlegierungen [21,43,52].
4. Ausgewogene Behandlung von gewöhnlichen, hochschwefelhaltigen Gusseisenschmelze mit Magnesium und seltenen Erden bzw. einen Schwefelzusatz nach der Behandlung [21,43,52,59,84].

Jedes von diesen vier Verfahren hat seine Besonderheiten mit gewissen Nach- und Vorteile (siehe Tabelle 2-4). Ein Nachteil für die magnesiumhaltigen Verfahren ist, dass beim magnesiumbehandelten Gusseisen mit Vermiculargraphit die Gefahr der verstärkten Kugelgraphitbildung höher ist als bei Gusseisen mit Vermiculargraphit, das mit Cer-Mischmetalle allein hergestellt wurde, weil Magnesium der stärkere Kugelbildner ist. Darüber hinaus ist die Behandlung mit Magnesium auch mit einem starken Pyroeffekt mit Rauchentwicklung verbunden. Als Vorteil wird die angeblich etwas geringere Neigung zur Weißerstarrung, die bessere Auflösung in der Schmelze und das schnellere Aufsteigen der Behandlungsrückstände (Oxide und Sulfide) gegenüber dem Cer-Verfahren angegeben [17,43,72,82,83].

Sind Magnesium und Cer gleichzeitig vorhanden, so wirkt zunächst Cer entschwefelnd, da es gegenüber MgS das thermodynamisch stabilere Sulfid CeS bildet. Erst nach vollständigem Cer-Verbrauch wird Magnesium zur Schwefelabbildung beansprucht. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Calcium können kleinere Schwankungen im Schwefelgehalt aufgefangen werden, weil Calcium nach Cer und noch vor Magnesium als Sulfidbildner wirksam wird [17,43,83].

Tabelle 2-4: Vor- und Nachteile von vier wesentlichen Herstellungsverfahren [12,17
43,52,77,78,80,84,85]

	Vorteile	Nachteile
1	<ul style="list-style-type: none"> - stabile Vermiculargraphitbildung durch Einsatz von Ti- bzw. andere Störelemente [52,84] - möglicher Einsatz von Ausgangseisen mit einem breiten Bereich im Schwefelgehalt [84] 	<ul style="list-style-type: none"> - Auftreten der Titankarbide mit folgender Verschlechterung der Bearbeitbarkeit [43,52] - unbedingte Trennung des titanhaltigen Kreislaufmaterials von den anderen Gusseisensorten [43,52]
2	<ul style="list-style-type: none"> - leichte Auflösung von Cer-Mischmetallen, keine Pyroeffekt [43,80] - begünstigte Graphitverteilung [77,78] - verfeinertes Primärgefüge und primäre Dendritäste [77,78] - Möglichkeit zum Einsatz minderwertiger Einsatzstoffe [77,78] 	<ul style="list-style-type: none"> - Notwendigkeit einer Vorentsulfurierung oder extrem niedriger Ausgangsschwefelgehalt [43,52,80] - Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes und des Keimzustandes der Schmelze [12] - rascher Abklingeffekt [43]
3	<ul style="list-style-type: none"> - relativ gute Ergebnisse in der Erzeugung von Gusseisen mit Vermiculargraphit in dünnen Wanddicken. Ein Kugelgraphitanteil unter 20% zeigt sich bei Wanddicken über 6 mm [85] 	<ul style="list-style-type: none"> - das Verhältnis Magnesium zu Schwefel müssen in sehr engen Grenzen gehalten werden [43,52] - rascher Abklingeffekt [43]
4	<ul style="list-style-type: none"> - niedrigere Kosten des Ausgangsmaterials [84] - kein Zusatz von Spurenelementen [84] - Möglichkeit der Anwendung an den vorhandenen Formstrecken für Gusseisen mit Lamellengraphit [84] - Anwendung konventioneller Behandlungsverfahren wie bei der Erzeugung von GJS [84] 	<ul style="list-style-type: none"> - Behandlungstemperatur hat einen großen Einfluss auf die Verfahrenstreffsicherheit [43,84] - Gefahr der Lamellengraphitentstehung bei größeren und dickwandigen Gussstücken [17] - verstärkte Gefahr der Bildung von Schlackenfehlern und Dross [43] - erhöhtes Ausschussrisiko [43]

2.4.3. Wanddickenabhängigkeit

Während die Erzeugung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mehr und mehr Fortschritte macht, hat man dennoch für eine Reihe von Anwendungsfällen (besonderes für die dünnwandigen und verschiedenwanddicken Bauteile) immer noch gewisse Schwierigkeiten bei der Beherrschung des Herstellprozesses. Alle Behandlungsverfahren zeigen eine starke Wanddickenabhängigkeit (Abbildung 2-16); mit abnehmender Wanddicke ist eine Zunahme des Kugelgraphitanteils zu beobachten [1,2,17,45,52,85]. Die starke Abhängigkeit der Graphitform von der Wanddicke ist ein wesentliches Kennzeichen von Gusseisen mit Vermiculargraphit, dadurch entstehen gewisse Schwierigkeiten mit den gleichmäßigen mechanischen und physikalischen Eigenschaften in unterschiedlichen Bauteilwanddicken [1,2]. Dazu kommt, dass für das Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit eine verstärkte Ledeburitbildung und starke Veränderung in der Graphitform im Bereich höherer Abkühlungsgeschwindigkeit (Abbildung 2-16) charakteristisch ist [47] und für die daraus resultierenden Eigenschaftsveränderungen von Bedeutung. Um die spezifischen Werkstoffeigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit bei den dünnwandigen Bauteilen in vollem Umfang nutzen zu können, wird in der Regel ein maximaler Kugelgraphitanteil von 20 % angestrebt [1,2,85].

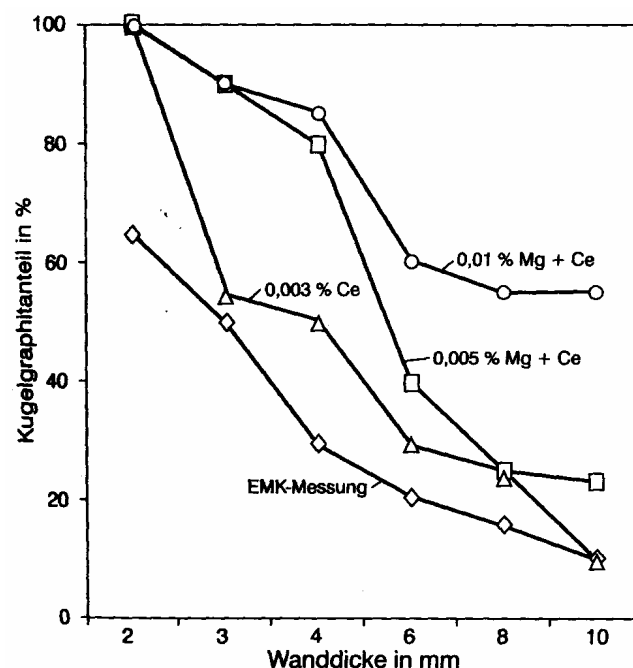


Abbildung 2-16: Kugelgraphitanteil in den abgestuften Wanddicken bei verschiedenen Behandlungsmethoden zur Einstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit [85]

2.4.4. Impfen

Ziel des Impfens ist die Erhöhung der Keimzahl, die zu einer Erhöhung der Zahl der eutektischen Körner und so zu einer gesteigerten Neigung zur Graphitausscheidung während der eutektischen Kristallisation führt [89]. Gusseisen mit Vermiculargraphit weist, wie schon erwähnt, eine ausgeprägte Unterkühlung und in der Folge eine starke Neigung zur Karbidbildung in dünneren Querschnitten auf, andererseits gelingt keine Eliminierung des Lamellengraphits, solange die Schmelze nicht ausreichend unterkühlt ist. Deswegen ist eine optimierte Impfung bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit erforderlich [47,90]. Es ist zu betonen, dass die Impfung bei dickeren Querschnitten (ab 125 mm Durchmesser), wo keine Karbide auftreten können, nutzlos sein dürfte [21].

Die traditionellen Impfmittel für Gusseisen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. **Ferrosiliziumlegierungen**, die eine hohe Effektivität bei Vorhandensein von bestimmten schwefel- bzw. sauerstoffaffinen Elementen (z. B. Calcium, Strontium, Barium oder Aluminium) besitzen. Siliziumhaltige Impfmittel machen die Ausbildung des Vermiculargraphits instabil. Bei einem zur Erzeugung von Vermiculargraphit ausreichend hohen Pegel an seltenen Erden bzw. Magnesium in der Eisenschmelze fördert das Nachimpfen mit Ferrosilizium die Kugelgraphitbildung; wenn aber dieser Pegel gerade an der Grenze der Vermiculargraphitausbildung liegt, führt die FeSi-Impfung zur Ausscheidung von Lamellengraphit [36,47,90,91].
2. **Calcium-Silizium**, das aufgrund seiner hohen Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff und der damit verbundenen Zunahme der Schlackenmenge durch andere Ferrosiliziumlegierungen verdrängt wurde. Calcium-Silizium verursacht ebenso wie Ferrolegierungen eine gewisse Zunahme des Kugelgraphitsanteils in der Mitte des Gussstückquerschnittes [47,91].
3. **Graphit**, der ein ideales Impfmittel für die eutektische Erstarrung ist, da er die Basis für die Ausscheidung der Keime liefert. Aufgrund der niedrigen Reproduzierbarkeit und Effektivität finden graphithaltige Impfmittel in der Praxis keine breite Anwendung, sondern bleiben auf Sonderfälle in Verbindung mit siliziumhaltigen Impfmittel beschränkt [91,92].

Die Wirkung der Impfmittel kann in der betrieblichen Praxis durch die Aufnahme der Abkühlungskurven dokumentiert werden [89,90,91,92].

2.4.5. Einsatzstoffe für die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit

Bis jetzt wurden bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit nur erstklassige Einsatzstoffe verwendet, wie Roheisen mit niedrigeren Schwefel-, Phosphor und Mangangehalt und Stahlschrott frei von schädlichen Spurenelementen [17,54]. Die Vorteile und Anforderungen bei der Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit aus 100% Roheisen und aus Roheisen mit einem Anteil 10 bis 50% an Stahlschrott sind in Tabelle 2-5 zusammengefasst.

Tabelle 2-5: Vorteile und Anforderungen bei der Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit aus Roheisen und Stahlschrott [93,94,95,96,97]

	Roheisen (Sorelmetall)	Stahlschrott
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bessere Auflösung und statistische Verteilung des Kohlenstoffs [96] ▪ Bessere Dehnungseigenschaften [95] ▪ Problemlose Kontrolle der Treffsicherheit und Qualität der Schmelze [96,97] ▪ Niedriges und konstantes Oberflächen/Volumen-Verhältnis → Verminderung der Schwierigkeiten durch Sauerstoff [97] 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Versorgt Matrixdichte, zähen Bruch und Sphäroaustenit [94,95] ▪ Wirkt perlitisierend → Erhöhung der Härte und der Zugfestigkeit [95] ▪ Verminderung der Graphitteilchengröße [95]
Anforderungen	<ul style="list-style-type: none"> • Frei von übermäßigem Rost [94] • Frei von Blasen, Löchern und Lunkern [94] • Geringere Gehalte an Phosphor (<0,02%), Schwefel (<0,015%), Titan (<0,04%), nur Spuren von Mangan und niedriger Siliziumgehalt [94] 	<ul style="list-style-type: none"> • Kein stark verrostetes Material, es kann nur leichter Flugrost akzeptiert werden [93,94] • Geringe Gehalte an Mangan, Phosphor, Sauerstoff (Rost), Vanadin, Molybdän, Titan, Chrom, Antimon u. a. Begleitelementen [93,94] • Frei von Ölen und Fetten [93,94] • Frei von Zinn- bzw. Zinkbeschichtung [94] • Die Kantenlänge und Stückigkeit des Material müssen dem Ofen angepasst werden [93]

Aber die rasante Wirtschaftsentwicklung in Asien in den vergangenen Jahren und die zumindest kurzfristig unterschiedlich stark anziehenden Aktivitäten im Rest der Welt haben die Preise für die erstklassigen Einsatzstoffe in der Höhe getrieben. So haben sich seit September die Preise für Koks- und Kohle mehr als verdreifacht. Im gleichen Zeitraum wurde Eisenerz um ein Viertel, Kohle um ein Fünftel teurer und Frachtraten und Energiepreise haben merklich angezogen. Auch Stahlschrottpreise sind in den letzten Monaten deutlich gestiegen (Abbildung 2-17) [98,99].

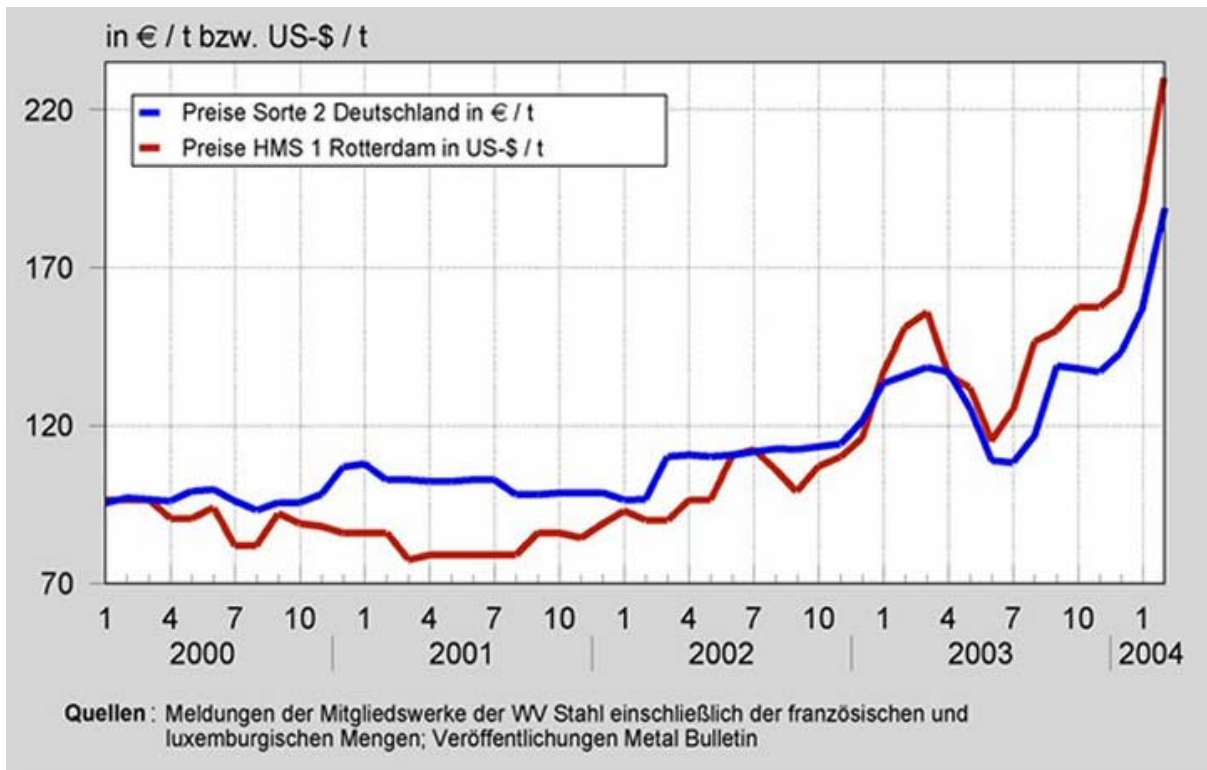


Abbildung 2-17: Entwicklung der Stahlschrottpreise in 2000/2004 [98]

Dieser immense Kostendruck, der die Gießereiindustrie zur Rationalisierung zwingt, fördert die Verwendung solcher Einsatzstoffe, die zu einer Minimierung der direkten als auch der indirekten Kosten führen sollen, wie zum Beispiel spezielle mikrolegierte oder beschichtete Schrottsorten [100,101]. Die Hauptfaktoren, die die Eignung und vor allem Konkurrenzfähigkeit dieser Stahlschrottsorten bei der Gusseisenherstellung bestimmen sind:

- 1 Die optimale Auflösung und statistische Verteilung des Graphits im Induktionsofen, um Kohlenstoffsegregationen des Aufkohlungsmittels zu vermeiden [96].
- 2 Die genaue Spezifikation des Stahlschrotts und die Erfüllung der physikalischen (Form und Größe) und chemischen Anforderungen (chemische Zusammensetzung) [93,96,97].

- 3 Die Kosten müssen relativ niedrig bleiben im Vergleich zu Roheisen [93,96,97].
- 4 Die Bestimmung des Einflusses der im Stahlschrott vorhandenen Spurenelemente. Die steigende Verwendung von Legierungselementen bei Stählen, die wachsenden Anteile an Altschrott und insbesondere das Vordringen der mikrolegierten Stahlsorten bewirken eine Tendenz zur Erhöhung des Spurenelementengehaltes in Stahlschrott. Zugleich spiegelt sich diese Tendenz in der chemischen Zusammensetzung des Gusseisens wider. So entwickelte sich der Störelementepegel in den letzten 30 Jahren folgendermaßen (Tabelle 2-6):

Tabelle 2-6: Gehalte an Stör- und Begleitelementen bei Gusseisen mit Kugelgraphit im Vergleich der letzten 30 Jahre [93]

Elemente	1967		1997	
	min.	max.	min.	max.
Aluminium		>0,014	0,008	0,03
Antimon	0,002	0,009	0,001	0,008
Arsen	0,001	0,038	0,002	0,02
Blei		>0,005	0,001	0,005
Bor			0,0008	0,001
Cer			0,005	0,01
Chrom	0,002	0,08	0,006	0,1
Kobalt	0,0007	0,012	0,004	0,04
Molybdän		>0,05	0,006	0,05
Nickel	0,001	0,07	0,01	0,1
Niob			0,002	0,004
Tellur		>0,005	0	0,0095
Titan	0,01	0,2	0,001	0,04
Vanadium	0,005	0,11	0,002	0,12
Wismut		0,0009	0,001	0,004
Wolfram		>0,012	0,005	0,011
Zink	0,0005	0,006	0,001	0,0015
Zinn		<0,012	0,001	

2.4.6. Qualitätskontrolle

Die Erzeugung von Gusseisen mit Vermiculargraphit erfordert eine umfassende, konsequente und entsprechend aufwendige Qualitätskontrolle, weil die Bildung von Vermiculargraphit sehr labil ist und es sonst einerseits leicht zur Bildung hoher Gehalte an Kugelgraphit, andererseits zur Entstehung von Lamellengraphit kommen kann. In dünnen Querschnitten besteht auch die Gefahr der Karbid- und/oder Ledeburitbildung. Die Entstehung von Lamellengraphit und Ledeburit bzw. Karbiden müssen auf jeden Fall ausgeschlossen werden, während ein etwas höherer Kugelgraphitgehalt in manchen Fällen noch tolerierbar sein kann [52,57]. Mit der Berücksichtigung aller Anforderungen, die in den letzten Kapitel beschrieben worden sind, kann man die Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit folgenderweise unterteilen:

- Qualitätskontrolle der Einsatzstoffe
- Qualitätskontrolle der Schmelze und der Schmelztechnik
- Qualitätskontrolle des Gussstückes
- Qualitätskontrolle der mechanischen Eigenschaften

In dieser Arbeit ist besonders die Qualitätskontrolle der Schmelze (sowohl der Basischmelze als auch der Schmelze nach der Behandlung) von Bedeutung, deshalb werden in den folgenden Abschnitten zwei Hauptverfahren der Qualitätssicherung der Schmelze betrachtet: Sauerstoffaktivitätsmessung und Thermoanalyseverfahren. Die kombinierte Anwendung von diesen zwei Verfahren ermöglicht eine umfassende Schmelzekontrolle bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit [102,103,104].

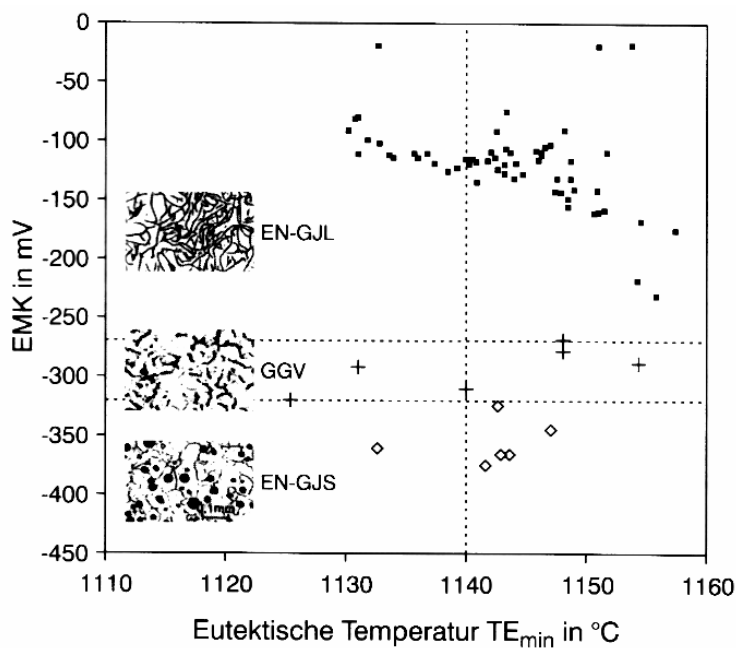


Abbildung 2-18: EMK- TE_{min} -Diagramm für EN-GJS-Sonde mit scharf getrennten Bereichen für EN-GJL, GGV und EN-GJS [102,104]

2.4.6.1. Qualitätskontrolle von Schmelze durch EMK-Messung

Die Messung der Sauerstoffaktivität mit Hilfe von EMK-Sonden wurde zur Betriebsreife entwickelt und bietet die Möglichkeit, die Wirkung einer Magnesium- bzw. Cer-Behandlung rasch und sicher zu beurteilen. Es wird gezeigt, dass die verschiedenen Graphitformen bestimmten Sauerstoffaktivitäten zugeordnet werden können. Der Übergang von Kugelgraphit zu Lamellengraphit findet bei 10^{-7} Sauerstoffaktivität statt. Die Voraussetzung für die Bildung von Vermiculargraphit sind eine weitgehende Entschwefelung und Desoxidation der Schmelze bei der Magnesium- bzw. Cer-Behandlung. Es wurde nachgewiesen, dass zwischen gelöstem Magnesiumgehalt und Sauerstoffaktivität eine Relation besteht (Abbildung 2-18) [17,102,103,104].

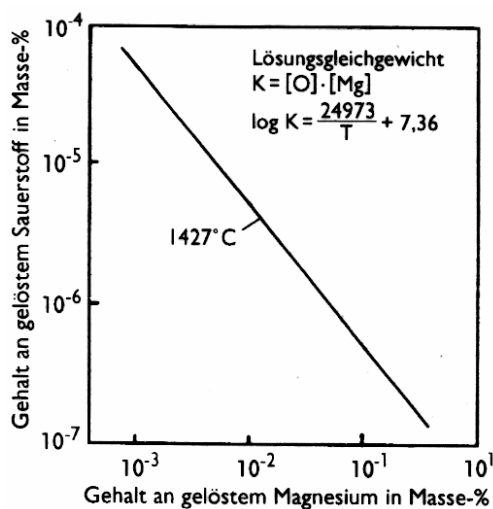


Abbildung 2-19: Gehalte an gelöstem Sauerstoff und gelöstem Magnesium sind umgekehrt proportional [103]

Als Beurteilungsmaßstab für den Behandlungszustand der Schmelze wird auf Grund praktischer Erfahrungen und der Einfachheit halber nicht die Sauerstoffaktivität, sondern die EMK herangezogen.

2.4.6.2. Qualitätskontrolle von Schmelze durch thermische Analyse

Die Möglichkeit der Nutzung der thermischen Analyse bei Vermiculargraphiteisen-Schmelzen basiert darauf, dass aus den Knick- und Haltepunkten einer Abkühlungskurve nicht nur die Interpretation des Erstarrungsablaufs möglich ist, sondern umgekehrt auch aus der Kenntnis der heterogenen Gleichgewichte der gegossenen Legierung die Zusammensetzung der erstarrten Schmelze zu bestimmen ist. Der größte Vorteil der Anwendung der Thermoanalyse für die Qualitätskontrolle beim Vermiculargraphiteisen-Schmelzen besteht darin, dass die Aufnahme und nachfolgende Interpretation der Abkühlkurven nur 2-5 Minuten nach dem Aufschmelzen abgeschlossen ist. Dadurch wird vor dem Abguss die Gefügeabschätzung möglich und in der Folge spart man kostbare Energie und Materialien. In den Arbeiten von I.G. Chen, D.M. Stefanescu und B. Prinz [105,106,107] geht es um die Anwendung der Abkühlkurvencharakteristik zur Gefügevorschau. Es wurden die folgenden prinzipiellen Zusammenhänge gefunden:

1. Die Abkühlkurven von Gusseisen mit Vermiculargraphit unterscheiden sich wesentlich von denen des Gusseisens mit Lamellen und mit Kugelgraphit durch höhere Werte an Unterkühlung und Rekaleszenz. Für Gusseisen mit Vermiculargraphit wurde eine gewisse kritische Unterkühlung ermittelt; wenn diese Unterkühlung nicht erreicht wird, besteht die Gefahr der Bildung von Lamellengraphit oder irregulärem Kugelgraphit (Abbildung 2-20). Es ist zu betonen, dass diese kritische Unterkühlung etwa der Unterkühlung bei der Bildung von weißem Gusseisen entspricht [105,106,107].

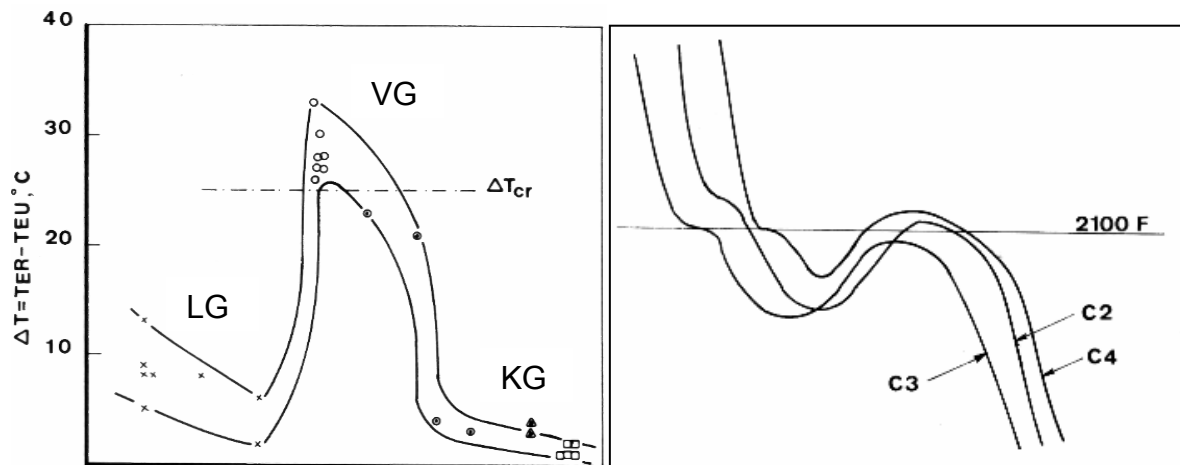


Abbildung 2-20: Der Zusammenhang zwischen Graphitform und $\Delta T = T_{\max}^e - T_{\min}^e$ für die mit Seltenerden behandelten Schmelzen [106]

Abbildung 2-21: Der Zusammenhang zwischen der Abkühlkurven und Gefüge des Gusseisens mit Vermiculargraphit [106]

2. Wenn die minimale eutektische Temperatur $T_{e \min} < 1121,1^\circ\text{C}$ ist, setzt die metastabile Erstarrung ein und Gusseisen mit Vermiculargraphit erstarrt völlig weiss. Dabei ist zu bemerken, dass bei einem völlig weißen Gusseisen die Rekaleszenz weniger ausgeprägt ist als bei einem grauen Gusseisen [105].
3. Mittels Thermoanalyse kann man auch das typische Gefüge von Vermiculargraphit (C2 auf Abbildung 2-21) von dem mit höherem Karbidanteil (C3 auf Abbildung 2-21) oder mit höherem Kugelgraphitanteil (C4 auf Abbildung 2-21) unterscheiden [106].
4. Mit der Unterkühlungssteigerung von 0 bis 20 K in Schmelze für Gusseisen mit Vermiculargraphit nimmt die Dicke (bzw. das Verhältnis Dicke zu Länge) der Vermiculargraphitteilchen von 25 bis 10 μm ab [106].
5. Eine nachträgliche Impfbehandlung hebt alle Umwandelungspunkte an [107].

2.5. Anwendung von Gusseisen mit Vermiculargraphit

Aus dem Kapitel 2.3 kann zusammengefasst werden, dass im Vergleich zu Gusseisen mit Lamellengraphit hat das Gusseisen mit Vermiculargraphit höheren mechanischen Eigenschaften, geringere Oxidationsneigung sowie weniger Wachsen und geringere Waddickenabhängigkeit der Eigenschaften. Und im Vergleich zum Gusseisen mit Kugelgraphit hat das Gusseisen mit Vermiculargraphit besseren physikalischen Eigenschaften, niedrigeren E-Modul und bessere Bearbeitbarkeit. Außerdem hat Gusseisen mit Vermiculargraphit ein gutes Temperaturwechselverhalten, das sich aus den günstigen Kombinationen von hoher Wärmeleitfähigkeit, niedriger thermischer Ausdehnung und relativ niedrigem E-Modul sowie ausreichendem Verformungsverhalten und damit guter Dauerfestigkeit bei gleichzeitig hohen mechanischen Eigenschaften ergibt [17]. Daraus ergibt sich eine breite Palette von Anwendungen für Gusseisen mit Vermiculargraphit.

Als Paradebeispiele für einen erfolgreichen Einsatz dieses Gusseisen sind Zylinderköpfe für Großschiffsdieselmotoren und Diesel-Motorblöcke für Pkw und Lkw. Weitere Anwendungsgebiete sind Stahlwerkskokillen, Schlackekübel, Motoren- und Turboladergehäuse, Auspuffkrümmer sowie Bremsstrommeln und Brems scheiben für Kraftfahrzeuge und Eisenbahnzüge, Schwungräder und andere mehr (siehe Tabelle 2-7) [17,21,38,52,54,55,57,58,65,66].

Tabelle 2-7: Anwendungen von Gusseisen mit Vermiculargraphit und daraus resultierende Vorteile [17,21,54,57]

Anwendung	Vorteile	gegenüber
Zylinderdeckel für große Schiffsdieselmotoren	<ul style="list-style-type: none"> - Erhöhung der Motorleistungen bis zu 50 % - Senkung der Fehlerrate [17] 	legiertem Gusseisen mit Lamellengraphit
Zylinderköpfe für dieselgetriebene Hausstromaggregate	<ul style="list-style-type: none"> - Gute Gießbarkeit - Gewichtseinsparung - Höhere Sicherheit gegen thermische Ermüdung [17] 	Gusseisen mit Lamellengraphit
Stahlwerkskokille	<ul style="list-style-type: none"> - Erhöhung der erzielten Standzeit bei Kokillen von 3,8 t Gewicht um 70% - Senkung des Verbrauches der Kokillen um 29% - Verbesserung der Kokillstandzeit und Oberflächenbeschaffenheit um 20% [17,21,54] 	Gusseisen mit Lamellengraphit
Auspuffkrümmer für Pkw- und Lkw-Motoren	<ul style="list-style-type: none"> - Besserer Risswiderstand bei höheren Temperaturen [17,57] - Senkung des E-Moduls - weniger Verzug und geringere Oxidationsneigung - Deutlich bessere Bearbeitbarkeit der Flansche beim Bohren - Verringerung der Legierungskosten - Einsparen der Glühbehandlung [17,57] 	Gusseisen mit Lamellengraphit Gusseisen mit Kugelgraphit
Schwungräder	<ul style="list-style-type: none"> - Absenkung des Verzuges - Erzielung der erforderlichen Berstfestigkeit und eines guten Reibverhaltens [57] 	Gusseisen mit Kugelgraphit
Gussstücke für Lastkraftwagen und Traktoren	<ul style="list-style-type: none"> - Kosteneinsparung von 20 % [17,21] - Kosteneinsparung von 25 % [17,21] 	schwarzem Temperguss ferritischem Gusseisen mit Kugelgraphit
Bremsscheiben für dieselgetriebene Hochgeschwindigkeitszüge	<ul style="list-style-type: none"> - Bessere Ermüdungseigenschaften - Dreimal längere Lebensdauer [17] - Bessere Wärmeleitfähigkeit [17] 	Gusseisen mit Lamellengraphit Gusseisen mit Kugelgraphit
Auspuffleitung	<ul style="list-style-type: none"> - Höhere Festigkeit in leichter Gussstückkonstruktion - Bessere Bearbeitbarkeit - geringere Neigung zum Wachsen [21] 	Gusseisen mit Lamellengraphit
Zahnradpumpegehäuse	<ul style="list-style-type: none"> - Erhöhung der Druckbereiche und der Lebensdauer von Hochdruck-Zahnradpumpen [21] 	Gusseisen mit Lamellengraphit

Die Anwendung von Gusseisen mit Vermiculargraphit bei der Herstellung von Dieselmotorblöcken

Der Wettbewerb im Automobilbau und die daraus resultierende technische Entwicklung hat in den letzten Jahren zu großen Fortschritten in dieser Branche geführt.

Die immer steigenden Kundenwünsche, wie

- Erhöhung der Qualitätsansprüche
- Steigerung der Motorleistung und der Fahrzeugleistung
- Einsatz von zusätzlichen technischen Systemen

sowie die strengere Gesetzgebung vor allem in Richtung

- Verminderung von Geräuschemissionen
- Verbesserte Fahrzeugsicherheit

unterstützen den Trend zu schwereren Fahrzeugen. Allein während der letzten 15 Jahre nahm das durchschnittliche Fahrzeuggewicht um 15 bis 20% zu [108,109].

Daraus resultiert ein gestiegener Kraftstoffverbrauch und somit mehr (CO₂)-Abgase.

Deshalb setzte in den vergangenen Jahren eine Entwicklung, das Auto verstärkt unter ökologischen Aspekten, vor allem mit Blick auf die Verminderung des Treibstoffverbrauchs und die Möglichkeiten des Recyclings, zu bewerten. Der Treibstoffverbrauch lässt sich durch folgende wichtige Möglichkeiten verringern:

- Reduzierung des Gewichtes (vor allem des Motorgewichtes, das ca. 15% des gesamten Fahrzeuggewichtes beträgt)
- Verbesserte Motoren mit höheren Wirkungsgraden
- Verringerung des Rollwiderstandes
- Verringerung des Luftwiderstandes [109,110]

Die ersten zwei Aufgaben liegen in Motorenbaubereich, deshalb spielt die Auswahl der Motorenwerkstoffe und die Motorgestaltung eine große Rolle. Aufgrund seiner Eigenschaftskombinationen und der relativ einfach zu beherrschenden Laufeigenschaften im Verbund Kolben/Ringe/Zylinder bietet für moderne direkteinspritzenden Dieselmotoren das Gusseisen mit Vermiculargraphit eine gute Alternative gegenüber den herkömmlichen Konstruktionwerkstoffen Aluminium und Gusseisen mit Lamellengraphit. Die Vorteile von Gusseisen mit Vermiculargraphit im Vergleich zu Gusseisen mit Lamellengraphit sind, wie im Kapitel "Eigenschaften von GJV" erwähnt, vor allem die Festigkeitseigenschaften. Der Vergleich mit den Aluminiumlegierungen bei der Herstellung von Motorblöcken ist aus der Tabelle 2-8 zu sehen.

Tabelle 2-8: Vorteile und Nachteile von Gusseisen mit Vermiculargraphit im Wettbewerb mit Aluminiumlegierungen bei der Herstellung von Motorblöcken [108,110,111]

	Gusseisen mit Vermiculargraphit	Aluminiumlegierungen
Vorteile	<ol style="list-style-type: none"> 1. Bessere Warmfestigkeitsverhalten ☛ verbesserte Wirkungsgrad des Motors 2. Hohe Festigkeit und Steifigkeit ☛ Verminderung von Wandstärken ☛ hohe Spitzendrücke (Abbildung 2-22) 3. Gute Verschleißbeständigkeit ☛ optimale Zylinderlaufflächen 4. Hervorragende Dämpfungseigenschaften ☛ positives Schwingungsverhalten ☛ niedrigere Schallemissionswerte 5. Niedrigerer thermischer Ausdehnungskoeffizient ☛ keine Kompatibilitätsprobleme mit Stahl 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Niedrigere Dichte ☛ geringeres Gewicht 2. Hohe Gussstückqualität 3. Gute Zerspanbarkeit ☛ niedrigere Bearbeitungskosten 4. Gute Wärmeleitfähigkeit ☛ verbesserte Kühlung des Motors
Nachteile	<ol style="list-style-type: none"> 1. Höhere Dichte ☛ größeres Gewicht 2. Niedrige Gussstückqualität 3. Höhere Festigkeit ☛ höhere Bearbeitungskosten 4. Problemen bei der Herstellung 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Porosität in Gussstücken ☛ verschlechterte mechanische Eigenschaften 2. Schlechte Hochtemperatureigenschaften ☛ dickere Wandstärken 3. Niedrigere Dämpfungsfähigkeit ☛ verstärkte Schallemissionen 4. Höherer thermischer Ausdehnungskoeffizient ☛ Probleme bei Verbindungen mit Stahlteilen

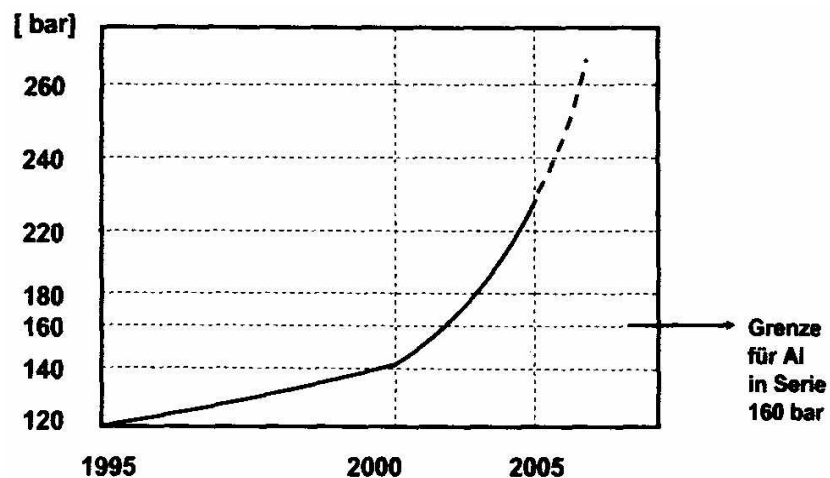
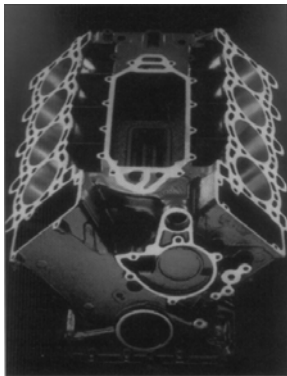


Abbildung 2-22: Entwicklung der Spitzendrücke bei Hochleistungsdieselmotoren [69]

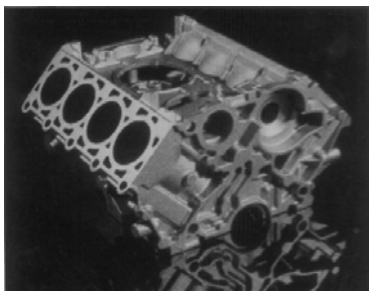
Aufgrund der weiteren Vorteile von Gusseisen mit Vermiculargraphit, wie ziemlich stabiler kostengünstiger Preis, weniger Primärenergieverbrauch, kürzere Baulänge der Motoren und 100%-Recyclbarkeit, wird für Dieselmotorblöcke sowohl für Pkw als auch für Lkw, vermehrt dieses Werkstoff in Betracht gezogen [69,109,110,111,112, 113,114,115,116].

Die ersten Motorblöcke für Pkw, die aus Gusseisen mit Vermiculargraphit produziert worden waren, sind BMW-V8- und AUDI-V8-Dieselizeylinderblöcke:



Das ist der stärkste je gebaute BMW-Seriendiesel:	
Gewicht nach Fertigbearbeitung: 73 kg.	
Leistung:	über 170 kW
Drehmoment:	über 500 Nm
Der Verbrauch:	unter 10l/100 km (für diese Klasse sehr sparsam)

Abbildung 2-23: Zylinderkurbelgehäuse für den 3,9-l-V8-Dieselmotor von BMW aus Gusseisen mit Vermiculargraphit [112]



Leistung:	über 165 kW
Drehmoment:	über 480 Nm
Hervorragender Akustik und Laufruhe	
Abgasgrenzwerte nach EU III	

Abbildung 2-24: Zylinderkurbelgehäuse für den 3,3-l-V8-Dieselmotor von AUDI aus Gusseisen mit Vermiculargraphit. [116]

Diese Motoren (Abbildung 2-23, Abbildung 2-24) wurden nur in Kleinserie hergestellt: etwa 2000 Stück von BMW-V8- Dieselizeylinderblöcken pro Jahr und geringfügig mehr als 3000 Stück von AUDI-V8-Dieselizeylinderblöcken pro Jahr.

Zur Zeit fasste Ford als erster den Beschluss, die 2,7-l-V6-Dieselizeylinderblöcke für Lion aus Gusseisen mit Vermiculargraphit in großem Volumen (200 Tausend pro Jahr) zu produzieren. Auch andere Autokonzernen wie Audi, Renault, Fiat, Isuzu, Hyundai, DAF und MAN reagierten schnell und beabsichtigen, die Produktion von Dieselizeylinderblöcken für Pkw sowie auch für Lkw aus Gusseisen mit Vermiculargraphit, so dass das Herstellungsvolumen dieser Zylinderblöcke bis 2006 bis auf 500 Tausend steigen kann [116,117].

2.6. Schlussfolgerungen und Zielstellungen der Arbeit

Gusseisen mit Vermiculargraphit besitzt die guten Eigenschaftskombinationen und kann im Fall von stabiler und preisgünstiger Erzeugung in einem breiten Spektrum verwendet werden. Mit anderen Worten, Gusseisen mit Vermiculargraphit kann nur dann langfristig konkurrenzfähig bleiben, wenn diese bevorzugten Eigenschaften im realen Gussteil gleichmäßig und treffsicher unter Einsatz von Recyclingmaterial (vor allem Stahlschrott) erzeugt werden können. Allerdings können die Spurenelementen bei der Herstellung von diesem Gusseisen nicht nur negative, sondern auch positive Auswirkungen haben, die – sofern Kenntnisse über die Wirkungen dieser Elemente existieren – genutzt werden können. Deshalb wurden zur Erweiterung des Kenntnisstandes folgende Untersuchungen durchgeführt:

- ➔ Untersuchungen zur Ermittlung der treffsicheren Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit, einschließlich Untersuchungen zur Qualitätssicherung der behandelten Schmelze und zum Impfen:
 - Untersuchungen zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen den Thermoanalyseparametern und der Vermiculargraphitbildung,
 - Untersuchungen zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen EMK-Werten und Vermiculargraphitbildung;
 - Untersuchungen zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Impfbehandlung und Vermiculargraphitbildung.
- ➔ Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter Legierungselemente auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit;
- ➔ Untersuchungen zum Einfluss von Kombinationen ausgewählter Legierungselemente auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit;
- ➔ Untersuchungen zum Einfluss der Wärmebehandlung auf die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit.

3. Ermittlung der treffsicheren Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit

3.1. Zielstellung

Der Schwerpunkt der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen zum Thema "Gusseisens mit Vermiculargraphit" ist die treffsichere und gut reproduzierbare Herstellung dieses Werkstoffes. Die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit ist an ein enges Prozessfenster gebunden, darüber hinaus ergeben sich mit der Zielstellung dieser Arbeit weitere Forderungen, die darin bestehen, dass

1. die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit eventuell nur mit magnesi- umhaltigen Vorlegierungen durchgeführt werden soll, weil Cer und andere seltene Erden bei bestimmten Konzentrationen die Wirkung von Störelementen reduzieren bzw. neutralisieren können [76];
2. die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne weiteren Stör- bzw. Legierungselementen realisiert werden soll (z.B. ohne Ti, Al, Ca);
3. das Herstellungsverfahren minimale Kosten erfordern soll.

Die Unterbehandlung mit Mg-Vorlegierungen gilt als am schwersten kontrollierbares, sehr wanddickenabhängiges Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit einem schmalen Prozessfenster. Die niedrige Schmelz- (650°C) und Verdampfungstemperatur (1107°C) des Magnesiums, seine niedrige Dichte (1,738 g/cm³ gegenüber 7,0 g/cm³ von Gusseisen) und seine geringe Löslichkeit in flüssigem Gusseisen (etwa 0,001 % bei 650°C) führen zu Problemen beim Magnesiumzusatz und zu hohen Magnesiumverlusten (Abbrand, chemische Reaktionen zur Entschwefelung und Desoxidation, chemische Reaktion mit Siliziumdioxid der feuerfesten Auskleidung, Abklingeffekt). Das alles spiegelt sich in einem stark schwankenden und schwer kontrollierbaren Ausbringen von Magnesium wider.

Deshalb ist das Ziel dieses Abschnittes die Entwicklung der treffsicheren und gut reproduzierbaren Unterbehandlungsverfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit einem Anteil an Vermiculargraphit von mindestens 80%. Darüber hinaus soll die mit Magnesiumvorlegierung behandelte Schmelze durch die thermische Analyse und Sauerstoffaktivitätsmessung kontrolliert werden.

3.2. Versuchsdurchführung

In Rahmen dieser Untersuchung wurden die Schmelzen so behandelt, dass sich ein Magnesiumgehalt einstellt, der höher als für die Vermiculargraphitbildung notwendig ist. Danach wurden die Schmelzen bei 1420°C im Ofen gehalten und nach verschiedenen Haltezeiten des Schmelzezustandes und die resultierende Graphit- ausbildung ermittelt. Schwerpunkte der Untersuchungen waren die Relationen:

- Thermoanalyse und Graphit- ausbildung (Versuchsreihe 1)
- EMK-Messung und Graphit- ausbildung (Versuchsreihe 2)
- Impf- behandlung und Graphit- ausbildung (Versuchsreihe 3)

Für die Untersuchungen wurde synthetisches Gusseisen verwendet. Die Zusammensetzungen der Rohstoffe sind aus der Tabelle 3-1 zu entnehmen.

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung von Rohstoffen und Behandlungslegierungen

Einsatzmaterial	C, [%]	Si, [%]	Mn, [%]	P, [%]	S, [%]	Mg, [%]	Sonstige, [%]
GGG4	3,61	0,48	0,009	0,021	0,010	-	<0,005Zn, 0,003%Sn, Rest Fe
FeSi75		75					Rest Fe
FeMn82	-	-	82	-	-	-	Rest Fe
FeSiMg1,5	-	72,1	-	-	-	1,5	Rest Fe
FeSiMg5		45				5	Rest Fe
SuperSeed75		75					0,35 Al; 0,04 Ca; 0,9 Sr; Rest Fe
SiC90	30	60					Rest Fe

Die angestrebte Zusammensetzung für Gusseisen mit Vermiculargraphit basiert auf Kenntnissen aus der Literatur [17,21,47,54,58] und sollte in folgenden Grenzen liegen:

C*, [%]	Si**, [%]	Mn, [%]	P, [%]	S, [%]	RestMg, [%]
3,4-3,8	1,8-2,2	0,28-0,31	<0,02	<0,008	0,005-0,01

Um die Anforderungen an chemischer Zusammensetzung zu erfüllen, wurde der Schmelze bei 1450°C bestimmte Mengen an Kohle, Ferrosilizium FeSi75 und Ferromangan FeMn82 zugegeben. Die Angaben über ihre Zusammensetzung sind in der Tabelle 3-1 zu finden. Die Temperaturen im Ofen wurden mit einer Messlanze (Thermoelement PtRh-Pt) bestimmt.

Für die Ermittlung der Wanddickenabhängigkeit wurden Rundprobekörper mit Zentraleinguss und Verteilerplatte mit unterschiedlichen Durchmessern (15, 20, 30, 60 mm) in kaltgehärtete Formen aus Furansand abgegossen. Der Verbrauch an jedem Probekörper beträgt durchschnittlich 7,7 kg Schmelze.

Für die metallographische Auswertung wurden die Proben für die Schriffe aus dem mittleren Teil der Probekörper ausgesägt. Die Auswertung der Graphitausbildung und des Grundgefüges erfolgte mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse "Image C". Es ist wichtig zu bemerken, dass es bis heute noch keine allgemein anerkannte Methode für die Abschätzung des Anteils an Vermiculargraphit im Gefüge eines Gusseisens gibt. Am einfachsten ist jenes Verfahrens, mit dem die Nodularität durch das Verhältnis zwischen der Anzahl der Graphitteilchen vom Typ I und II (Kugelgraphit) nach ASTM A247 und der Gesamtzahl aller Graphitausscheidungen bestimmt wird [21]:

$$\text{Nodularität} = \frac{\text{Anzahl} \cdot \text{der} \cdot \text{Teilchen} \cdot \text{vom} \cdot \text{TypI} \cdot \text{und} \cdot \text{II}}{\text{Anzahl} \cdot \text{der} \cdot \text{Teilchen} \cdot \text{vom} \cdot \text{TypI, II, III} \cdot \text{und} \cdot \text{III}} \times 100 \quad (3-1)$$

Nachteilig ist die Nichtberücksichtigung der Tatsache, dass einige im Auswertungsbereich des Gefügebildes vorhandene Vermiculargraphitteilchen in Wirklichkeit zusammenhängen und Bestandteil des gleichen eutektischen Kornes sind, so dass es zu Zählfehlern kommen kann. Andererseits stellt ein grosser Teil des Graphits, der als kugelig bewertet wird, Teile von Vermicularausscheidungen dar [21]. Deswegen wurde in dieser Arbeit der Vermiculargraphitanteil durch das Verhältnis zwischen der Fläche von Graphitteilchen vom Typ III (Vermiculargraphit) und der Gesamtfläche aller Graphitausscheidungen (bis auf Lamellengraphit) bestimmt:

$$\text{Vermiculargraphitanteil} = \frac{\text{Fläche} \cdot \text{der} \cdot \text{Teilchen} \cdot \text{vom} \cdot \text{TypIII}}{\text{Fläche} \cdot \text{der} \cdot \text{Teilchen} \cdot \text{vom} \cdot \text{TypI, II} \cdot \text{und} \cdot \text{III}} \times 100 \quad (3-2)$$

Die Graphitformen lassen sich durch den Graphitformfaktor (Dicke durch die Länge des Graphitteilchens) unterscheiden. Lamellen-, Vermicular- und Kugelgraphit weisen entsprechend (0,10 - 0,40), (0,41 - 0,70) und (0,71 - 1,00) Intervalle des Formfaktors auf.

Für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wurde das getrennt gegossene Probestück Y25 (Abbildung 3-1) entsprechend dem VDG-Merkblatt W50E [2] in kaltgehärteter Furansandform abgegossen. Danach wurde aus dem unteren Teil der

Y25-Probe entsprechend der Abbildung 3-2 eine Zugprobe gefertigt und in einer Universalprüfmaschine ZWICK 1476 geprüft. Darüber hinaus wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften ermittelt. Die Proben (unterer Teil von Y25 25x30x150) wurden in einem Glühofen bei der Temperatur 950°C über einen Zeitraum von 5 Stunden gehalten und im Ofen abgekühlt. Danach erfolgten die Fertigung von Zugproben und die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften. Die Auswertung des Gusseisengefüges wurde mittels Bildanalyse nach der metallographischen Präparierung der Bruchfläche der Zugprobe durchgeführt.

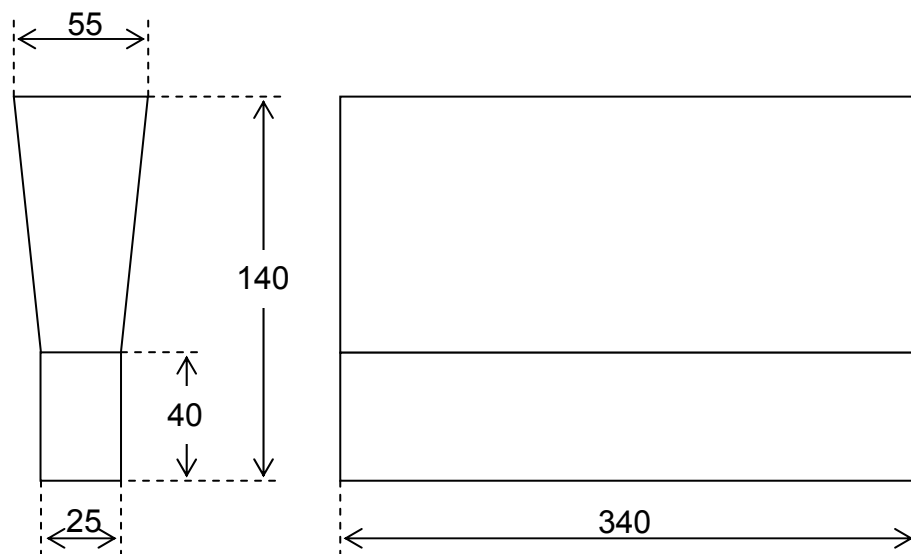


Abbildung 3-1: Getrennt gegossene Probestücke Y25 (Möglichkeit 3) entsprechend VDG-Merkblatt W50E [2]

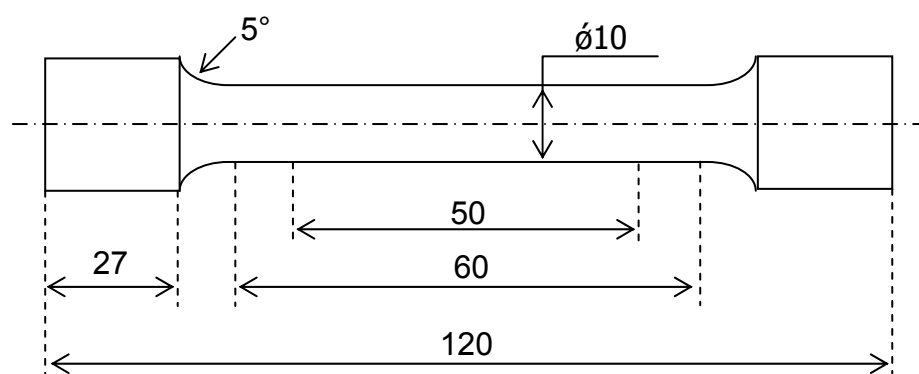


Abbildung 3-2: Zugprobe entsprechend VDG-Merblatt W50E [2]

3.2.1. Versuchsdurchführung bei Versuchsreihe 1

Als Schmelzaggregat für die ersten drei Versuche kam ein 30-kg-Mittelfrequenzinduktionsofen mit saurer Auskleidung zum Einsatz. Diese Versuche wurden für die genaue Betrachtung der Gefügeänderungen während des Haltens nach der Magnesiumbehandlung durchgeführt, deswegen wurden extra jede zweite bzw. dritte Minute einen 20mm-Stab in Grünsand abgegossen. Die Magnesiumbehandlung mit 1,8% FeSiMg5 wurde bei 1470°C mit Tauchglocke im Ofen durchgeführt. Die anschließende Probenahme während des Haltens der Schmelze im Ofen erfolgte entsprechend dem nachfolgenden Schema:

Zeit nach der Magnesiumbehandlung [min]	0	2	5	7	9	11	14	16
Spektralanalyse	x	x	x	x	x	x	x	x
Thermoanalyse	x		x		x		x	
Probestab 20 mm	x	x	x	x	x	x	x	x

Die weiteren Schmelzen wurden in einem 15-kg-Mittelfrequenzinduktionsofen mit Graphittiegel hergestellt. Nach der Auflösung des Aufkohlungsmittels wurde Schmelze auf 1500°C überhitzt, um Temperaturverluste bei der Magnesiumbehandlung zu kompensieren. Die Behandlung mit 1,8% FeSiMg5 erfolgte nach dem Abschlacken mit einer Tauchglocke im Schmelztiegel. Nach der Behandlung wurde der Tiegel zurück in Ofen gestellt und bei 1420°C gehalten. Die anschließende Probenahme erfolgte entsprechend dem nachfolgenden Schema:

Zeit nach der Magnesiumbehandlung [min]	0	5-6	7 (geimpft)
Spektralanalyse	x	x	x
Thermoanalyse	x	x	x
Y12,5 - Probestück (beim Versuch 13, 14)		x	
Y25 - Probestück (beim Versuch 10, 11, 12)		x	bei Versuchen 17, 18
Rundprobekörper (bei Versuchen 6, 7, 15, 16)		x	bei Versuchen 15, 16

Die Auswertung der Versuche erfolgte auf der Basis von Spektralanalyse, Thermoanalyse und der quantitativen metallographischen Analyse der Proben.

3.2.2. Versuchsdurchführung bei Versuchsreihe 2

Bei dieser Versuchsreihe handelt es um Untersuchungen zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen EMK-Werten und Graphitbildung. Die Schmelzen wurden gleichermaßen wie in Versuchsreihe 1 hergestellt. Die Versuche in dieser Reihe wurden auch in zwei Teilen durchgeführt. In erstem Teil wurden Versuche im 30-kg-Ofen mit saurer Auskleidung geschmolzen und mit 0,09% Magnesium (1,8%FeSiMg5) behandelt. Danach erfolgte die Bestimmung der Sauerstoffaktivität mit der Heraeus-Electro-Nite-Lanze mit Vibration und nach weiteren 40 Minuten wurde eine zweite Magnesiumbehandlung mit 0,027% Magnesium angeschlossen. In zweitem Teil dagegen wurden Versuche im 15-kg-Ofen mit Graphittiegel geschmolzen, auf 0,09% Magnesium behandelt und mit hauseigener Lanze ohne Vibration gemessen, wobei zunächst nur die EMK angezeigt werden konnte. In beiden Teilen wurden die gleichen Celox-Sonden verwendet. Bei diesen Versuchen wurde die EMK-Messung vor der Magnesiumbehandlung, gleich danach und jeweils nach vier- bis fünf Minuten zeitgleich mit dem Abguss der Proben für die Spektral- und Thermoanalyse durchgeführt. Auf Grund des ziemlich langen Abstehens der Schmelze im Ofen (bis 50 Minuten) und des dadurch steigenden Abbrandes an Kohlenstoff wurde bei dem ersten Teil der Versuche jeweils nach 5 Minuten Haltezeit 0,02% Kohle zur Schmelze zugesetzt.

Die Auswertung der Versuche erfolgte auf der Basis von Spektralanalyse, Thermoanalyse, der quantitativen metallographischen Analyse und EMK-Daten.

3.2.3. Versuchsdurchführung bei Versuchsreihe 3

Die Versuchsdurchführung ist mit der von Versuchsreihe 1 im 15-kg-Ofen identisch, zusätzlich wurde nach einer Haltezeit von 0 bis 6 Minuten nach der Magnesiumbehandlung die Impfbehandlung mit Variationen an Impfmittel und Impfmittelmenge entsprechend dem nachfolgenden Schema durchgeführt:

Impfmittel	Zeit nach der Magnesiumbehandlung, min	
	2	6,7
Ferrosilizium75, %	0,2; 0,4; 0,5; 0,6	0,1; 0,2
Siliziumkarbid90, %	1,0	
SuperSeed75, %	0,4	0,2
Graphit, %	0,2; 0,4	

Außerdem wurden Versuche mit dem Zusatz von Calcium und Eisenoxyd durchgeführt, um die Vermiculargraphitbildung beim Impfen zu fördern. Die Impfung erfolgte durch den Zusatz von Impfmittel auf der Schmelzoberfläche und nachfolgendes Umrühren. Die chemischen Zusammensetzungen der Impfmittel sind in Tabelle 3-1 dargestellt. Für die Ermittlung der Impfwirkung wurde bei jedem Versuch ein kleiner Gießkeil abgegossen und dessen Bruchfläche untersucht (Abbildung 3-3).

Die untersuchte Fläche

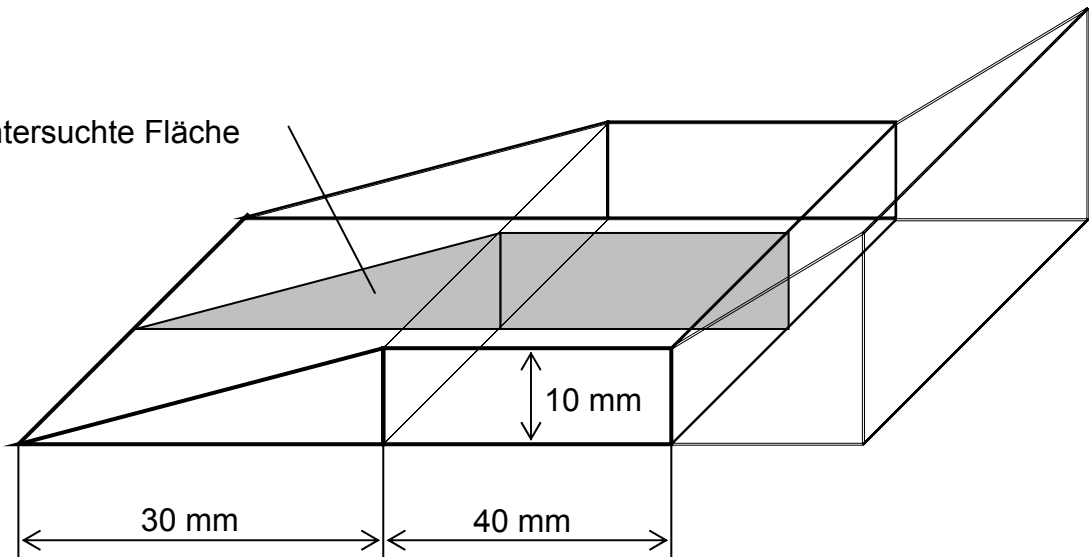


Abbildung 3-3: Schema des kleinen Gießkeils mit der untersuchten Bruchfläche

Die Auswertung der Versuche erfolgte auf der Basis von Spektralanalyse, Thermoanalyse und der quantitativen metallographischen Analyse (analog zu vorigen Untersuchungen) sowie der Bruchfläche des kleinen Gießkeils.

3.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der drei Versuchsreihen befinden sich in den Bildern 1 bis 39 im Anhang.

Für alle Versuche wurden weitgehend die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten:

1. Die chemische Zusammensetzung der Schmelzen war in allen Versuchen weitgehend eutektisch oder schwach übereutektisch für die Gewährleistung einer besseren Vermiculargraphitbildung ($Sc = 0,98 - 1,15$).
2. Das Gefüge des Gusseisen wurde aus der Thermoanalyseprobe ermittelt, dessen thermischer Modul einem Stab mit dem Durchmesser von 24 mm entspricht.
3. Die Bezeichnung „Lamellengraphit“ weist in den Diagrammen auf das Vorkommen von Lamellengraphit hin und bedeutet nicht unbedingt eine 100%-ige Lamellenausbildung.

3.3.1. Versuchsreihe 1 "Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit und Anwendung der Thermoanalyse"

Die stabile Erzeugung von Gusseisen mit Vermiculargraphit erweist sich nach wie vor problematisch. Der Grund dafür ist die komplexe Wirkung von vielfältigen Faktoren auf den Prozess. Für die Unterbehandlung mit Magnesium ist der Hauptfaktor einer erfolgreichen Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit die Einstellung des Restmagnesiumgehaltes in bestimmten Grenzen, die für die Ausbildung des wurmförmigen Graphits mit ca. 0,015-0,023% sehr eng sind. Bei den geringen Zugabemengen an Magnesiumvorlegierung kann es entweder zu Reaktionsverzögerungen oder zu rascherem Abklingen und damit zu ungleichmäßigem Ausbringen kommen. Das bestätigen alle bisher durchgeführten Untersuchungen, bei denen kein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen Magnesiumzugabemenge und Restmagnesiumgehalt festzustellen war (Bild 1 und Bild 2). In Bild 1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, die mit einer speziell für Gusseisen mit Vermiculargraphit entwickelten Vorlegierung Denodul (5-6%Mg, 1,5%Ca, 2,5%CeMM und 45%Si) durchgeführt wurden [150]. Bild 2 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen aus der Vorversuche dieser Arbeit, die mit FeSiMg1,5 durchgeführt wurden. In beiden Fällen erreicht die Streuung des Restmagnesiumgehaltes mit 0,006 und 0,009 % ziemlich hohe Werte. Demzufolge schwankte auch der Vermiculargraphitanteil in diesen Untersuchungen, der überhöhte Kugelgraphitanteil und das gelegentliche Vorkommen von Lamellengraphit konnten nicht vermieden werden. Demzufolge ist es

zwar prinzipiell möglich, nach diesen Verfahren Gusseisen mit Vermiculargraphit zu erzeugen, die Reproduzierbarkeit ist jedoch sehr gering.

Andererseits bewirkt der Magnesiumabbrand nach der Behandlung eine definierte Einstellung des Restmagnesiumgehaltes (Bild 3). Über einen gesicherten mathematischen Zusammenhang zwischen Restmagnesiumgehalt und Abklingzeit ist eine genaue Einstellung der Graphitmorphologie möglich. Aus dem Bild 3 bzw. Tabelle 3-2 ist es zu sehen, dass sich mit dem fortschreitenden Magnesiumabbrand die Graphitform von Kugelgraphit über den Vermiculargraphit bis Lamellengraphit verändert.

Als geeignete Methode zur Kontrolle des Magnesiumabbrandes und der Veränderung in der Form der Graphitausbildung hat sich die thermische Analyse erwiesen. Die Abkühlkurven verändern sich während der Abstehtzeit gemäß dem Magnesiumabklingen und konnten jeder Graphitform zugeordnet werden. Ein Beispiel dafür zeigt das Bild 4.

Tabelle 3-2: Änderungen in der Graphitform während des gleichmäßigen Magnesiumabbrand mit der Zeit

Die Haltezeit nach der Magnesiumbehandlung	Graphitform
0 Minuten	Kugelgraphit, eventuell zerstörte Formen von Kugelgraphit
1 bis 2 Minuten	60 - 80% Kugelgraphit und 40 - 20% Vermiculargraphit
2 bis 4 Minuten	50 - 80% Vermiculargraphit und 50 - 20% Kugelgraphit
4 bis 7 Minuten	80 - 100% Vermiculargraphit
danach sind zwei Varianten der Gefügeentwicklung möglich	
1) 7 bis 10 Minuten	Weißerstartes Gefüge mit wenigen Anhäufungen an Vermiculargraphit
10 bis 15 Minuten	Lamellengraphit Typ D
ab 15 Minuten	Lamellengraphit Typ B und A
2) 6 bis 10 Minuten	0 - 20% Kugelgraphit, 60 - 10% Vermiculargraphit und 40 - 70% Lamellengraphit Typ A
ab 10 Minuten	Lamellengraphit Typ A

Sofort nach der Magnesiumbehandlung bildet sich im Gefüge Kugelgraphit und/oder entartete Form des Kugelgraphits aus. Der Restmagnesiumgehalt beträgt dabei 0,025 - 0,04%. Die Abkühlkurve der Kugelgraphitausbildung zeigt das Bild 5, wobei die Unterkühlung sehr gering oder überhaupt nicht vorhanden ist (in keiner Probe wurden Karbid- bzw. Ledeburitausscheidungen registriert) und in allen Kurven

die eutektische Temperatur oberhalb 1150°C liegt. Diese Beobachtung widerspricht den aus der Literatur [46] gewonnenen Erkenntnissen, dass durch die Magnesiumbehandlung alle Umwandlungspunkte zu tieferen Temperaturen verschoben werden und die Abkühlkurve von Kugelgraphit eine starke Unterkühlung und schwache Rekaleszenz aufweist. Dieser Widerspruch lässt sich dadurch erklären, dass die Thermoanalyseprobe sofort nach der Behandlung mit FeSiMg5 abgegossen wurde und dass sich demzufolge die Magnesiumvorlegierung eben wie ein Impfmittel auswirken konnte. Nach Neumann [92] wird dieser Effekt folgenderweise beschrieben. Durch Magnesiumzugabe wird die Schmelze radikal desoxidiert, so dass das in der Mg-Vorlegierung vorhandene Silizium (45% in FeSiMg5) nahezu vollständig in Lösung geht und demzufolge das Kohlenstoffpotential stark ansteigt [18,19,92].

Bereits nach einer Haltezeit der Schmelze von 1 bis 2 Minuten im Ofen verändert sich das Erstarrungsgefüge von Kugelgraphit allmählich zu Vermiculargraphit. Der Restmagnesiumgehalt beträgt dabei 0,020-0,025%. Nach 2 bis 7 Minuten Haltezeit beginnt die Ausscheidung eines vermicularen Graphits im Gefüge, wobei die stabile Ausbildung von Vermiculargraphit im Zeitintervall zwischen 3 und 6 Minuten nach der Behandlung bei 0,009-0,020 %Mg stattfindet. Die typische Abkühlkurve für Vermiculargraphit zeigt - wie bereits im Kapitel 2.2 erwähnt - eine starke Unterkühlung und eine ausgeprägte Rekaleszenz, wobei mit fallendem Restmagnesiumgehalt die Unterkühlung zunimmt (Bild 6). Das ist offensichtlich, weil mit dem fortschreitenden Magnesiumabbrand keimbildende Substanzen aus der Schmelze entfernt werden.

Es ist zu bemerken, dass bei 3% aller durchgeführten Untersuchungen die Abkühlkurve bei einer völlig identischen Ausbildung des Vermiculargraphits weder Unterkühlung noch Rekaleszenz auswies (rosa Kurve in Bild 7). Daraus lässt sich ableiten, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Unterkühlung und Vermiculargraphitausbildung besteht. Bei der Gefügekontrolle durch Thermische Analyse wurde solche Kurve als Ausnahme betrachtet.

Auf Grund der starken Unterkühlung bei der Entwicklung von Vermiculargraphit kann es eventuell zur lokalen metastabilen Erstarrung und demzufolge zu den Zementitausscheidungen kommen. In diesem Fall unterscheidet sich die Abkühlkurve (blaue Kurve in Bild 7) vom stabilen Zustand durch einen Knickpunkt bei der Temperatur etwa 1120°C. Allerdings wurde bei dieser Versuchsreihe nur in 5% der Fällen die Bereiche mit Zementit und/oder Ledeburit in Thermoanalyseproben festgestellt, obwohl die Unterkühlung bis 15 K erreichte.

Im Zeitraum zwischen 7 und 15 Minuten nach der Magnesiumbehandlung wurden zwei unterschiedliche Gefügeausbildungen beobachtet. In der Majorität der Fälle

wurde in dem genannten Zeitraum ein Mischgefüge beobachtet (Bild 8). Diese Heterogenität zeigt sich vor allem darin, dass einige lokale Bereiche in der Schmelze mit Magnesium übersättigt und andere untersättigt sind. Die Ursache dafür dürfte vor allem das Seigern des Magnesiums während der Erstarrung sein. Damit erscheint nach 6 - 7 Minuten Abstezeit Lamellengraphit bzw. Korallengraphit im Vermiculargraphitgefüge in den Mikrobereichen, wo der Magnesiumrestgehalt am geringsten ist. Das geseigerte Magnesium wurde vor der Wachstumsfront so lange hergeschoben, bis die Konzentration für die Bildung von Vermiculargraphit hinreichend hoch ist. Ganz zuletzt kristallisiert dann aus der geseigerten Restschmelze noch Kugelgraphit [36]. So entstehen Mischgefüge, deren Abkühlkurven in der Abbildung 16 dargestellt sind. Die Unterkühlung und Rekaleszenz steigen mit dem Übergang von Vermicular-/Kugel-/Lamellengraphit- zu Lamellen-/Kugelgraphit- und zu Vermicular-/Lamellengraphit-Gemisch, weil die Möglichkeiten zur Graphitkeimbildung entlang dieser Reihe sinken. Ab 10 Minuten Abstezeit ist das Magnesium fast völlig abgebrannt und es bildet sich der Lamellengraphit Typ A aus.

Wesentlich seltener konnte im Zeitraum zwischen 7 und 15 Minuten ein meliertes Gefüge mit der Vermiculargraphitbildung beobachtet werden. Bei einer guten Verteilung des Behandlungsmittels in der Schmelze steigt die Unterkühlung mit fortschreitender Haltezeit auf Grund des Magnesiumabbrandes (bis ca. 0,005%) weiter an. Demzufolge erstarrt das Gusseisen nach dem Überschreiten des zeitlichen Intervalls für die Vermiculargraphitbildung fast völlig weiß mit sehr kleinen Bereichen an Vermicular- bzw. Kugelgraphit im Gefüge. Die Unterkühlung dabei beträgt <20 K. Die Abkühlkurve (grün in Bild 7) zeigt einen deutlichen metastabilen Verlauf. Nach einer Haltezeit von 10 bis 15 Minuten ist das Magnesium fast völlig (0,002 - 0,004%) abgebrannt und im Gefüge wird Unterkühlungsgraphit ausgebildet. Der typische Verlauf für die Abkühlkurve von Unterkühlungsgraphit zeigt das Bild 9.

Daraus kann man schließen, dass die verschiedenen Graphitformen sowohl bestimmten Restmagnesiumgehalten als auch einem repräsentativen Verlauf der Abkühlkurve zugeordnet werden können. Daraus wurden die im Folgenden beschriebenen Diagramme zur Unterscheidung der Graphitformen entwickelt.

In dem Bild 10 ist der Zusammenhang zwischen Unterkühlung, Rekaleszenz und Graphitformen dargestellt. Mit der Zunahme von Unterkühlung und Rekaleszenz ändert sich die Graphitform von Kugelgraphit zu Vermiculargraphit und zu einem Gemisch von Kugel- Vermicular- und Lamellengraphit, wobei in diesem Diagramm die "reine" Vermiculargraphitbildung von der mit Lamellengraphit nicht besonders deutlich zu unterscheiden ist. Trotzdem kann man den Bereich für den Vermicu-

largraphit absondern. Die Vermiculargraphitbildung zeigt einen typischen Abkühlverlaufverlauf (Bild 6), der von dem Kurvenverlauf des Kugelgraphits (Bild 5) und besonders wichtig von dem mit Lamellengraphitausscheidungen (Bild 8) leicht visuell unterschieden werden kann. Die Werte für die Unterkühlung und die Rekaleszenz befinden sich für Vermiculargraphit im Intervall von 0 bis 19 K, wobei sich das sichere Intervall für Vermiculargraphit zwischen 7 - 15 K Unterkühlung und 7 - 19 Rekaleszenz befindet. Es ist eine Tendenz zu beachten ist, dass die Abszissenwerte ungefähr den Ordinatenwerten entsprechen, d.h. dass die maximale eutektische Temperatur bei der Vermiculargraphitbildung ca. 1150°C beträgt.

Die bessere Unterscheidung der Graphitformen ist den Bildern 11 und 12 zu entnehmen, in denen die Zusammenhänge zwischen Magnesiumrestgehalt und Unterkühlung sowie Magnesiumrestgehalt und Rekaleszenz dargestellt worden sind. Mit der Zunahme des Magnesiumrestgehaltes verändert sich die Unterkühlung ebenso wie die Rekaleszenz über ein Maximum mit der Umwandlung der Graphitform von Lamellengraphit über Vermiculargraphit zu Kugelgraphit, was auch mit den Erkenntnissen aus der Literatur übereinstimmt (Abbildung 2-20). Die Vermiculargraphitbildung erfolgt im Bereiche zwischen 0,008 und 0,020% Restmagnesium, wobei an der unteren Grenze Lamellengraphit auftreten kann.

Mit der Erhöhung des Magnesiumrestgehaltes im Intervall der Vermiculargraphitbildung nimmt die durchschnittliche Größe der Vermiculargraphitteilchen zu (Bild 13). Dies lässt sich durch so erklären, dass mit steigendem Magnesiumrestgehalt in der Schmelze die Graphitausscheidung kompakter wird, d.h. dass sich der Anteil an Vermiculargraphitteilchen erhöht, der sich bei der eutektischen Erstarrung aus Kugelgraphit (Kapitel 2.2.1) bildet. Der Vermiculargraphit wird demzufolge größer und der Teilchenabstand nimmt zu.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit durch den gesteuerten Magnesiumabbrand besteht darin, dass die chemische Zusammensetzung problemlos variiert werden kann. Während der Untersuchungen wurde Kohlenstoff in den Grenzen von 3,4 bis 4,0%, Silizium von 1,6 bis 2,8% und Mangan von 0,09 bis 0,81% verändert, wobei der Einfluss der einzelnen Elemente zu berücksichtigen ist (Siehe Kapitel 2.4.1). Der Kohlenstoffgehalt von 3,6 bis 3,8% ist der optimale Bereich für die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit. Silizium wirkt graphitisierend und kann infolgedessen bei Gehalten von mehr als 2% und 0,009 - 0,011% Restmagnesium das Auftreten von Lamellengraphit im Gusseisen mit Vermiculargraphit fördern. Darüber hinaus beeinflusst das Silizium den Magnesiumrestgehalt deutlich (Bild 14), wobei die Erhöhung des Siliziumgehal-

tes aufgrund der stärkeren Desoxidation der Schmelze zunächst den Magnesiumabbrand senkt, nach dem Erreichen eines Maximums bei ca. 2,2 - 2,3% Si sinkt der Magnesiumrestgehalt vermutlich wegen der verstärkten Bildung von Magnesiumsilikaten. Somit wurde bei den Versuchen mit erhöhtem Siliziumgehalt (2,1 - 2,8) folgender Widerspruch beobachtet: Einerseits führt die Erhöhung des Siliziumgehaltes zur Reduzierung der Unterkühlung bei der Vermiculargraphitbildung (Graphitisierungseffekt), andererseits aber wurde in einigen Fällen schon nach 4 Minuten Abstehtzeit bei der Vermiculargraphitbildung ein niedriger Magnesiumrestgehalt (ca. 0,008%) und sehr starke Unterkühlung (von 25 bis sogar 35 K) festgestellt (schneller Abbrand des Magnesiums). Deswegen wurde der Siliziumgehalt bei folgenden Versuchen jeweils auf ca. 1,8 - 2% eingestellt.

Mangan wirkt perlitisierend (Bild 15), und bis 0,81% wurde keinen Einfluss auf die Graphitbildung beobachtet. Entsprechend der Empfehlungen aus der Literatur wurde Mangangehalt bei 0,20% für die folgenden Untersuchungen ausgewählt.

Aus dem Bild 16 ist ersichtlich, dass mit dem steigenden Magnesiumrestgehalt der Perlitanteil im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit zunimmt. Wobei diese Abhängigkeit durch folgende Formel dargestellt werden kann:

$$Perlit(\%) = 30 + 1574(\% RestMg) \quad (3-3)$$

Magnesiumbehandlung (ohne nachfolgende Impfung) bewirkt Kompaktisierung von Graphit, d.h. je höher der Magnesiumrestgehalt ist, desto größer wird die durchschnittliche Teilchenfläche des Graphits und desto isolierter - mit größerem Abstand - liegen die Graphitteilchen voneinander (Bild 13). Das bedeutet längere Diffusionswege für den aus dem Austenit zu Graphit diffundierenden Kohlenstoff. Deshalb kann sich nicht der gesamte Kohlenstoff in der zur Verfügung stehenden Diffusionszeit an den bereits vorhandenen Graphit anlagern und es bildet sich statt Ferrit der Perlit aus [118]. Da Silizium- und Mangangehalt bei allen folgenden Versuchen konstant geblieben sind (1,8 - 2,0%Si und 0,20%Mn), wurden sie in dieser Formel nicht berücksichtigt.

Es wurde außerdem Versuche zur Ermittlung der Wanddickenabhängigkeit bei Gusseisen mit Vermiculargraphit durchgeführt. Da die Schmelzen eine starke Unterkühlung aufweisen und nicht geimpft wurden, erfolgte im Rundprobekörper in Durchmessern 15 und 20 mm eine metastabile Erstarrung, die Stäben konnten nicht durchgesägt werden. Mit der Vergrößerung der Durchmesser von 30 auf 60 mm steigt der Vermiculargraphitanteil von 83,1 bis 95,6% mit der durchschnittlichen Teilchenfläche des Graphits von 332/467 μm^2 und der Perlitanteil sinkt von 52,5 bis 29,4%. Die durchschnittlichen Ergebnisse von zwei mit 0,2%FeSi75 geimpften Pro-

ben sind auf dem Bild 17 zu sehen. Mit der Vergrößerung der Durchmesser von 15 bis 60 mm mit der Ausnahme von 30 mm steigt der Vermiculargraphitanteil und die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits, der Perlitanteil sinkt.

Zur Bewertung der Vermiculargraphitausbildung ohne Impfbehandlung wurden zwei Y12,5-Probestück (siehe [2]) abgegossen. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in dem Bild 18 dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich mit der Vergrößerung der Wanddicke von 12 bis 35 mm der Anteil und die Größe des Vermiculargraphits geringfügig verändert. Selbst bei einer Wanddicke von 12 mm wurden keine metastabile Bereiche festgestellt, die Vermiculargraphitausbildung beträgt in den Wanddicken von 12 bis 30 mm 83 - 95%, lediglich bei einer Wanddicke von 35 mm wurde Korallengraphit beobachtet.

Tabelle 3-3 und Bild 19 zeigen die Ergebnisse aus den Zugversuchen im Gusszustand und nach dem Weichglühen.

Tabelle 3-3: Ergebnisse des Zugversuches für Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne und mit Wärmebehandlung

RestMg, [%]	VG-Anteil, [%]	Perlit, [%]	$R_{p0,2\%}$, [N/mm ²]	R_m , [N/mm ²]	A_g , [%]	A , [%]
0,0119	91,3	15,9	269	342	3,6	3,6
0,0137	85,5	16,5	274	345	3,5	3,6
0,0152	83,1	18,7	271	354	3,7	3,9
nach dem Weichglühen						
0,0119	93,4	8,0	194	272	7,6	7,9
0,0137	88,3	8,2	192	289	7,7	8,0
0,0152	86,1	9,6	181	280	7,8	8,0

Die mechanischen Eigenschaften der ungeimpften Probe von Gusseisen mit Vermiculargraphit erreichten durchschnittlich folgende Werte (grüne Kurve in dem Bild 19):

0,2%-Dehngrenze: 271 N/mm²

Zugfestigkeit: 347 N/mm²

Bruchdehnung: 3,6 %

Damit kann man diesen Werkstoff entsprechend der Abbildung 2-13 der Qualität GJV-300 zuordnen. Es ist zu bemerken, dass die Bruchdehnungswerte mehr als

zweimal höher als in der Norm (Tabelle 2-2) sind. Das Gefüge von untersuchten Zugproben ist aus dem Bild 20 (links) zu entnehmen.

Um die negativen Wirkungen von metastabilen Bereichen und Spannungen im Gefüge abzubauen, wurde das Weichglühen bei 950°C durchgeführt. Die Ergebnisse des Zugversuches nach dem Glühen bei 950°C und 5 Stunden Halten zeigen folgenden durchschnittlichen Werte (Tabelle 3-3 und Bild 19):

0,2%-Dehngrenze:	190 N/mm ²
Zugfestigkeit:	280 N/mm ²
Bruchdehnung:	7,7 %

Dies bedeutet, dass nach dem Glühen die Werte der 0,2%-Dehngrenze und der Zugfestigkeit jeweils um 30% und 20% gesunken und die Bruchdehnungswerte um 114% gestiegen sind. Das ist durch die Gefügeänderung nach dem Glühen zu erklären (Bild 20 und Tabelle 3-3):

1. Auf Grund der langsamen Abkühlung während des Glühen entsteht ein höherer Anteil an Ferrit und demzufolge weniger Perlit als im Gusszustand.
2. Aufgrund der Diffusion von Kohlenstoff zum Graphit im Verlauf der Ferritbildung kommt es zur Zunahme der durchschnittlichen Teilchenfläche des Vermiculargraphits und demzufolge zur leichten Zunahme des Vermiculargraphitanteils.
3. Im Gusszustand ist der Austenit an Kohlenstoff übersättigt, während er nach einer Wärmebehandlung untersättigt ist. Der niedrigere Kohlenstoffgehalt des bei einer Wärmebehandlung entstandenen Austenits führt zu einer verminderten Perlitithärtbarkeit [124].

Es ist zu bemerken, dass die Proben mit einem höheren Gehalt an Magnesium ($\approx 0,0200\%$ RestMg) und Silizium ($\%Si = 2,3 - 2,6$), die bei 950°C 16 Stunden im Ofen geglüht wurden (Bild 19), im Mittel die höchsten Werten für die Zugfestigkeit aufweisen, obwohl nach dieser Wärmebehandlung das Gefüge völlig ferritisch war:

0,2%-Dehngrenze:	245 N/mm ²
Zugfestigkeit:	345 N/mm ²
Bruchdehnung:	9,0 %

Dies ist durch die kompaktere Form des Vermiculargraphits zu erklären, die Graphitteilchen weisen weniger innere Kerbwirkung auf und liegen mehr getrennt voneinander (wie in Bild 13 bei hohem Magnesiumrestgehalt). Demzufolge wird der Einfluss der Matrix (Ferrit/Perlit-Verhältnis) durch die Graphitbildung überspielt.

3.3.2. Versuchsreihe 2 "EMK-Messung"

In dem Kapitel 2.4.6 wurde schon erwähnt, dass die verschiedenen Graphitformen entsprechenden Sauerstoffaktivitäten bei gleicher Abkühlgeschwindigkeit zugeordnet werden können. Infolgedessen spielt die Messung der Sauerstoffaktivität mit Hilfe von EMK-Sonden eine große Rolle für die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit, um die Wirkung einer Magnesium- bzw. Cer-Behandlung rasch und sicher zu beurteilen. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen zu dieser Frage [102,103,104], deshalb erfolgten in dieser Arbeit keine grundlegenden Untersuchungen zu diesem Thema, sondern vielmehr nur eine Anpassung der EMK-Messung zur Qualitätskontrolle bei dem Herstellungsverfahren von Gusseisen mit Vermiculargraphit (Kapitel 3.3.1). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Bildern 21 - 29 dargestellt.

Trotz der oben genannten Unterschiede im Herstellungsprozess von zwei Versuchsteilen (Kapitel 3.2.2) sind die Ergebnisse der EMK-Messung und des Magnesiumabklingens vergleichbar (Bild 21 und Bild 23). Die EMK-Werte der Basis-Schmelze (vor der Magnesiumbehandlung) unterscheiden sich in beiden Fällen gering und betragen in erstem Teil der Versuche -100 mV und in zweitem -77mV, wobei die kleinere Menge von gelöstem Sauerstoff bei den Versuchen des ersten Teils auf kieselensäurehaltige Schlacke bei Temperaturen unter Gleichgewichtstemperatur zurückzuführen ist.

Nach der Magnesiumbehandlung sind die Werte für die EMK und für den Restmagnesiumgehalt auf die für Kugelgraphit typischen Werte (-300 mV, 0,030%Mg durchschnittlich) angestiegen (Bild 21 und Bild 23). Mit dem Abklingen des Magnesiums aus der Schmelze nimmt die EMK weiter zu, die Graphitform ändert sich von Kugelgraphit über Vermiculargraphit zu Lamellengraphit. Vermiculargraphit tritt in beiden Versuchsteilen nach 5 Minuten Haltezeit zwischen -180 und -280 mV auf. Es ist bemerkenswert, dass Unterkühlung und Rekaleszenz aus der Thermoanalyse eine deutlich geringere Korrelation zur Graphitbildung aufweisen als die Werte für die EMK und für den Restmagnesiumgehalt. Trotzdem erweist sich die Thermoanalyse als geeignetes Verfahren zur Verfolgung des Magnesium-Abklingeffektes, wobei Unterkühlung und Rekaleszenz gleiche Ergebnisse liefern (und Bild 24). Das Maximum der Unterkühlung/Rekaleszenz wird nach fast 10 Minuten Haltezeit erreicht, wenn im Gefüge Lamellengraphit Typ B bzw. D ausgebildet wird. Danach nimmt die Unterkühlung und Rekaleszenz wieder ab, während sich die Graphitform von Lamellengraphit Typ B über Unterkühlungsgraphit zu Lamellengraphit Typ A ändert. Dabei ist zu betonen, dass die EMK-Werte selbst nach einem Abstehen bei 1400 - 1420 °C

nach 35 Minuten im sauren Tiegel und nach 20 Minuten im neutralen Tiegel bei ungefähr 20 - 30 mV niedriger liegen im Vergleich zum Ausgangszustand, was einem geringeren Sauerstoffgehalt entspricht. Deshalb wurde in den Experimenten im sauren Tiegel die Wirkung einer zweiten Magnesiumbehandlung untersucht, in welcher der Zusatz von Magnesiumvorlegierung genau auf die für Vermiculargraphitausbildung benötigte Menge eingestellt wurde. Die Ergebnisse waren wenig befriedigend, weil nach dieser sekundären Magnesiumbehandlung einerseits die erwartete Erhöhung des Magnesiumausbringens nicht erreicht wurde und zum anderen der Magnesiumgehalt zu tief lag. Das kann man gut verfolgen, wenn man diese Ergebnisse (0,0075 und 0,0112% RestMg) mit den Ergebnissen aus dem Bild 2 vergleicht, bei denen ebenfalls 0,027%Mg (1,8% FeSiMg1,5) zugesetzt wurden. Das Gefüge wies Lamellen- und Kugelgraphitgraphit nebeneinander auf und es wurde überhaupt kein Vermiculargraphit ausgebildet. Dies kann man vermutlich mit einem erhöhten Anteil an SiO₂ im Gusseisen erklären, weil die Schmelze ziemlich lange bei einer Temperatur unterhalb der Gleichgewichtstemperatur gehalten wurde.

Die gleichen Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der Sauerstoffaktivitätswerte erhalten, die aus der EMK und der Temperatur der Schmelze berechnet wurden. Es zeigte sich, dass die Streuung unter Berücksichtigung der Sauerstoffaktivitätswerte noch größer war, weil hierbei nicht nur die Messstreuung der EMK, sondern auch die der Temperatur in das Ergebnis eingeht. Darüber hinaus konnte bei dem zweiten Teil der Versuche die Sauerstoffaktivität nicht direkt ermittelt werden und sich die Ergebnisse aus der vom Hersteller angegebenen Formel (3-4) ziemlich stark von den gemessenen Ergebnissen unterscheiden (Bild 25), wobei der Hersteller offensichtlich intern eine andere Beziehung für die Bestimmung der Sauerstoffaktivität verwendet.

$$\log a_0 = 1,36 + 0,0059(\text{EMK} + 0,54(T - 1550)) + 0,0002\text{EMK}(T - 1550) \quad (3-4)$$

In der Literatur wird eine sehr interessante Formel (3-5) für den Zusammenhang zwischen Sauerstoffaktivität, Temperatur, Restmagnesium- und Kohlenstoffgehalt angegeben [151]:

$$\log a_0 = 7,1197 - (9258,99/T) - 6,7239(\% \text{Mg}) - 0,1957(\% \text{C}) \quad (3-5)$$

Es konnte jedoch keine Übereinstimmung zwischen dieser Abhängigkeit und den gemessenen Sauerstoffaktivitätswerten gefunden werden (Bild 26).

Hummer und Pollaczek [102,103,104] stellten ein EMK-TE_{min}-Diagramm zur Bewertung der Schmelze hinsichtlich der Graphitausbildung auf (Abbildung 2-18). Demzufolge werden zwischen ca. -270 und -320 mV EMK und 1140 - 1160 °C TE_{min} (von 10 bis -10 K Unterkühlung) eine gute Vermiculargraphitausbildung, eine geringe Nei-

gung zur Weisseinstrahlung und gute Gieß Eigenschaften erreicht. Dabei ist in Betracht zu ziehen, dass das Gefüge in diesem Bereich nicht ausschließlich aus Vermiculargraphit besteht, sondern aus einem Gemisch von Kugel- und Vermiculargraphit, in dem der Vermiculargraphitanteil überwiegt.

Ein analoges Diagramm wurde aus der Ergebnisse der Versuche dieser Reihe zusammengestellt (Bild 27). Die Ergebnisse zeigen, dass das Fenster für die Vermiculargraphitbildung bedeutend höher zwischen ca. -180 und -280 mV EMK liegt, was durch das Weglassen der Impfung in diesen Versuchen erklärt werden kann. Abweichungen nach oben zeigen eine unzureichende Magnesiumbehandlung und demzufolge das Auftreten von Lamellengraphit aufgrund zu langer Haltezeit, Abweichungen nach unten sind ein Zeichen für eine Magnesiumüberbehandlung und eine entsprechende Kugelgraphitbildung. Die Neigung der Schmelze zur Weisseinstrahlung und das Optimum der Gieß Eigenschaften wurden in dieser Versuchsreihe auf Grund der unzureichenden Versuche nicht ermittelt. Nach den Angaben aus dem Kapitel 3.3.1 weisen die Punkte, mit einer verstärkten Unterkühlung (>15 K) eine erhöhte Neigung zur Weißerstarung in der Thermoanalyseprobe auf, wobei eine Wanddickenabhängigkeit nicht berücksichtigt ist.

Es wurde noch ein zweites Diagramm erstellt, das eine bessere Korrelation zwischen den Einflussgrößen, dem Magnesiumrestgehalt, den EMK-Werten und der Graphitform, zeigt (Bild 28). Das Fenster für Vermiculargraphitbildung liegt dabei zwischen ca. -180 bis -280 mV EMK und 0,009 - 0,024% RestMg.

3.3.3. Versuchsreihe 3 "Impfen von Gusseisen mit Vermiculargraphit"

Aus der Versuchsreihe 1 ist ersichtlich, dass für die Bildung des hohen Anteils an Vermiculargraphit (>80%) und die Eliminierung des Lamellengraphits in Gusseisen-schmelzen eine starke Unterkühlung notwendig ist. Andererseits wird unter diesen Bedingungen in dünnwandigen Querschnitten die Karbidausscheidung gefördert. Aus den oben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die stabile Vermiculargraphitbildung in Rundstäben mit Durchmesser 30 und 60 mm erreicht wurde, wobei bei größeren Unterkühlungswerten (>15 K) im Durchmesser 30 mm in einigen Fällen Karbide aufgetreten sind. Demzufolge ist die Impfbehandlung für die Wanddicke mit Durchmesser ≤ 30 mm bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit erforderlich. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Bildern 29 bis 39 im Anhang dargestellt.

Das Impfen kann mit siliziumhaltigen Mittel oder mit Graphit durchgeführt werden (Kapitel 2.4.4). Der Algorithmus der Experimente und gleichzeitig die Kurzzusammenfassung der Ergebnissen, die mit siliziumhaltigen Impfmittel erfolgten, ist in der Abbildung 3-4 dargestellt. Zuerst wurde die übliche Impfbehandlung mit 0,1 und 0,2% Ferrosilizium75 nach 7 Minute Abstezeit nach der Magnesiumbehandlung und direkt vor dem Abguss der Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in dem Bild 29 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Vermiculargraphitanteil durch die Erhöhung der Kugelzahl auf ca. 20 - 30% sinkt und die durchschnittliche Fläche des Vermiculargraphitteilchens zunimmt. Das stimmt mit den Erkenntnissen aus der Literatur überein [36,47,90,91]. Es ist interessant zu bemerken, dass die Erhöhung des Kugelgraphitsanteils in geimpften Proben trotz des Abklingens des Magnesiums bis auf ca. 0,002% Mg im Vergleich zum ungeimpften Zustand erfolgt (der Zeitunterschied zwischen Abguss von ungeimpften und geimpften Proben betrug ca. 1 Minute). Der Keil war nach dem Impfung mit 0,2%FeSi75 bis zu einer Dicke von 7 mm grau (Bild 36 (1)). Die Abkühlkurven vor- und nach der Impfung sind in dem Bild 30 zu sehen. Während ohne Impfen die Kurve eine starke Unterkühlung aufweist und demzufolge die Karbidausscheidungen im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit (Bild 29, Probe I0.2) auftreten, erstarrt das Gusseisen nach dem Impfen mit 0,1%FeSi75 ohne Unterkühlung oberhalb der Liquidustemperatur (1150°C). Dies bedeutet, dass Ferrosilizium die Schmelze stabiler macht und es zu einer höheren eutektischen Temperatur kommt. Der Mechanismus des Impfens mit Ferrosilizium direkt vor dem Abguss muss näher betrachtet werden. Nach der Magnesiumbehandlung und dem folgenden Abstehen der Schmelze im Ofen während 4 - 6 Minuten ist der Sauerstoffgehalt stark gesunken, was aus der

gesunken, was aus der Versuchsreihe 2 nachvollzogen werden kann. Es ist anzunehmen, dass das durch die FeSi75-Zugabe zugesetztes Silizium nahezu vollständig in Lösung geht und demzufolge lokale Mikrobereiche in der Schmelze mit dem Silizium übersättigt werden. In diesen Bereichen wird dann auf Grund der Erhöhung der Kohlenstoffaktivität die eutektische Konzentration nach links verschoben, die Schmelze wird übereutektisch. Das bedeutet, dass auf dem früheren Stadium der eutektischen Erstarrung mehr Graphitkeime vorhanden sind und das Gusseisen ohne Unterkühlung und demzufolge ohne Karbidausbildung erstarrt. Da das Impfen direkt vor dem Abguss außerdem mit einem Temperatursturz verbunden ist, wird die Zeit für die Vermiculargraphitbildung kürzer, und im Gefüge erscheinen Bereiche mit Kugel- und/oder Lamellengraphit, die noch nicht zur vermicularen Form umgewandelt sind (siehe Kapitel 2.2.1). In dieser Reihe der Untersuchungen wurden keine Proben mit Lamellengraphitbereichen nach dem Impfen beobachtet, sondern bei den folgenden Versuchen im Kapitel 4.

Um die Zeit nach dem Impfen zu verlängern wurden die Versuche folgenderweise umgestellt. Die größeren Mengen an Ferrosilizium (0,6; 0,5; 0,4 und 0,2%) wurden direkt nach der Magnesiumbehandlung zugesetzt, 5 - 6 Minuten im Ofen gehalten und dann abgegossen. Die Ergebnisse sind in dem Bild 31 präsentiert. Der Vermiculargraphitanteil war in allen Fällen größer als 80%, die Graphitteilchengröße sinkt und die Unterkühlung steigt mit abnehmendem Ferrosiliziumzusatz. Die Abkühlkurven nach 5 - 6 Minuten Abstehen gleichen denen der ungeimpften Kurven von Gusseisen mit Vermiculargraphit, weisen jedoch eine kleinere Unterkühlung auf. Ausschließlich beim Zusatz von 0,2%FeSi75 weist die Kurve eine starke Unterkühlung auf und demzufolge sind im Gefüge Karbide aufgetreten. In anderen Fällen ist das Gefüge im Durchmesser 15 - 60 mm karbidfrei. Die Bruchfläche der Gießkeile war in allen Fällen beim Impfen dieser Art fast völlig weiß mit einem kleinen grauerstarrten Bereich in der Mitte (Bild 36 (2)). Das heißt, dass sich während des 5 - 6-minütigen Abstehens im Ofen die lokalen mit Silizium übersättigten Bereiche auflösen - der Impfeffekt klingt ab. Die Karbidausscheidungen in den Rundstäben mit Durchmesser 20, 30 und 60 mm werden durch die Erhöhung des Siliziumgehalts in der Schmelze unterdrückt.

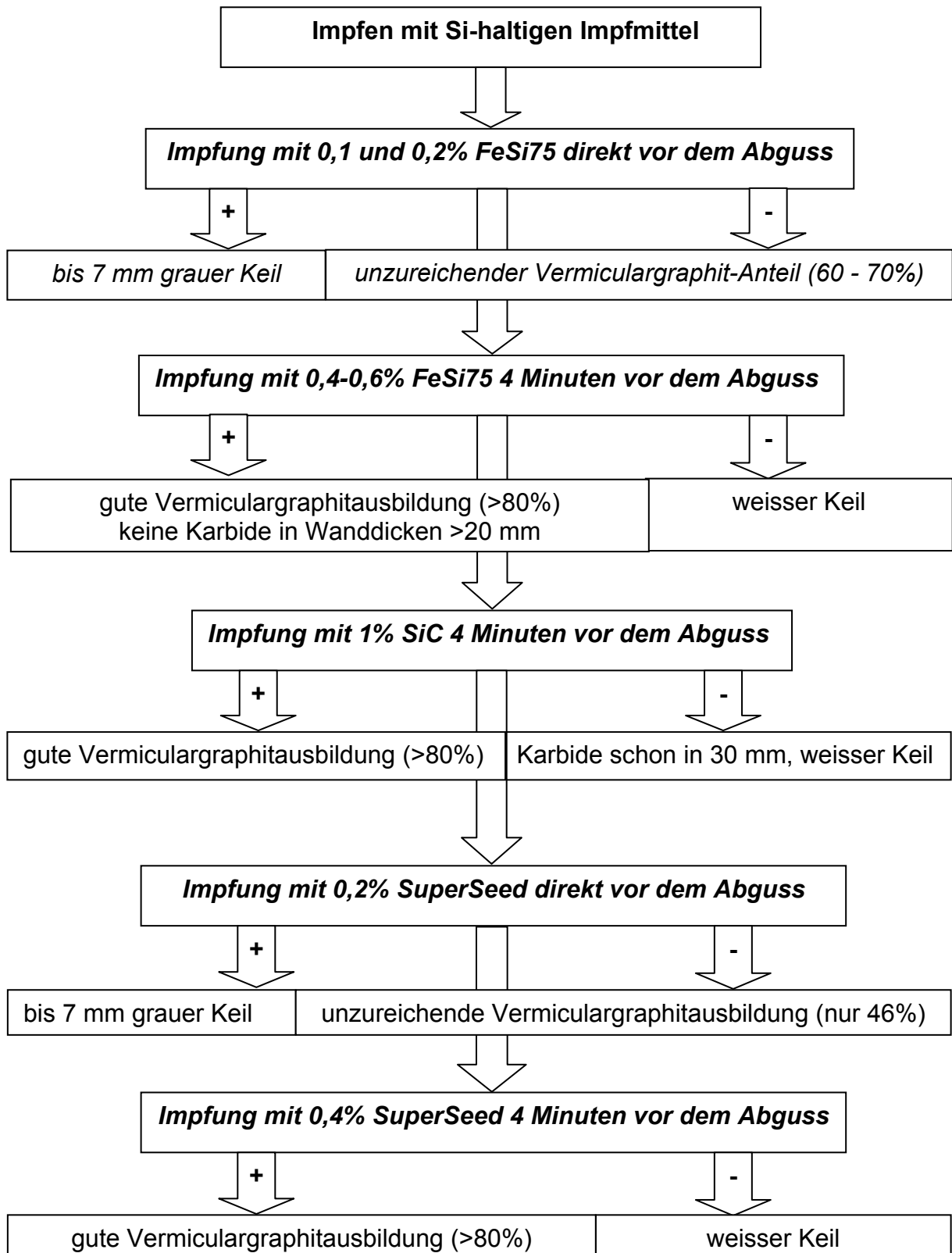


Abbildung 3-4: Algorithmus der mit siliziumhaltigen Impfmitteln durchgeführten Untersuchungen

Auf Grund der Überlegungen, dass sich Siliziumkarbid viel langsamer als Ferrosilizium in der Schmelze auflöst, wurde der Versuch unter obenbeschriebenen Umständen mit 1%SiC durchgeführt. Die Ergebnisse waren ähnlich wie beim Impfen mit Ferrosilizium 5 - 6 Minuten vor dem Abguss unbefriedigend: der Vermiculargraphitanteil betrug >80%, aber die Bruchfläche des Gießkeils war fast völlig weiß (Bild 36 (2)) und sogar in Rundstäben mit 30 mm Durchmesser wurde ein hoher Anteil von Karbiden am Rand der Probe vorgefunden. Das kann man vermutlich dadurch erklären, dass die Zeit für die Auflösung des Siliziumcarbids ungenügend war. Verlängert man die Zeit für die Auflösung des Siliziumcarbids, wird aufgrund des fortschreitenden Magnesiumabbrandes kein Vermiculargraphit erzielt, weshalb keine weiteren Versuche mit Siliziumkarbid durchgeführt wurden.

Weiter wurde das Impfen mit einem speziell für Gusseisen mit Vermiculargraphit entwickelten Impfmittel SuperSeed75 untersucht. Die Ergebnisse sind in den Bildern 32 und 33 dargestellt. Das Impfen mit 0,2%SuperSeed75 in der Gießpfanne direkt vor dem Abguss ergab die Erhöhung der Teilchenfläche von Vermiculargraphit und die Verminderung des Vermiculargraphitanteils auf ca. 50% im Vergleich zum ungeimpften Zustand (Bild 32). Die Abkühlkurven vor- und nach dem Impfen zeigen ein ähnliches Verhalten wie beim Impfen mit 0,2%Ferrosilizium (Bild 30 und Bild 33). Die Karbidausscheidungen in Rundstäben 30 mm sind unterdrückt und die Keilbruchfläche zeigt eine graue Erstarrung bis 7 mm Dicke (Bild 36 (1)). Das 0,4% SuperSeed75 wurde ebenso wie bei den Versuchen mit Ferrosilizium im Ofen 4 Minuten vor dem Abguss zugegeben. Die Ergebnisse gleichen denen der FeSi-Versuche: In Wanddicke 30 mm bildet sich >80% Vermiculargraphit aus und es wurde keine Karbidausscheidungen beobachtet. Die Bruchfläche des Gießkeils war jedoch fast völlig weiß und demzufolge nicht akzeptabel (Bild 36 (2)).

Somit kann man zusammenfassen, dass das Impfen mit siliziumhaltigen Impfmitteln die Karbidausscheidungen in Wanddicken bis 7 mm Querschnitten unterdrückt, aber einen erhöhten Anteil an Kugelgraphit hervorruft. Die Zugabe von Impfmitteln im Ofen vor 4 - 6 Minuten vor dem Abguss fördert das Abklingen des Impfeffekts und demzufolge eine starke Unterkühlung, die zu einen hohen Vermiculargraphitanteil, zu Karbidausscheidungen in Durchmessern <20 mm und zur Weißerstarrung in Querschnitten <10 mm führt. Die weiteren Versuche wurden mit Graphit als Impfmittel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Bildern 40 und 41 dargestellt. 0,2 bzw. 0,4% Graphit wurde nach der Magnesiumbehandlung auf die Oberfläche der Schmelze im Ofen plaziert und während des folgenden 3 - 6-minütigen Haltens bei 1420°C intensiv gerührt, damit sich dieser in dieser Zeit besser auflöst. Aus dem Bild

34 geht hervor, dass mit der Zunahme der Haltezeit von 3 bis 6 Minuten der Kohlenstoffgehalt des Gusseisens zu- und die Unterkühlung abnimmt. D.h. mit der Zeit löst sich der zugegebene Graphit in der Schmelze auf und dient als Keime für die Ausbildung des Vermiculargraphits. In allen mit Graphit durchgeführten Versuchen betrug der Vermiculargraphitanteil in Thermoanalyseprobe ca. 90% und es wurde eine stabile Erstarrung ohne Karbidausscheidungen in Querschnitten >10 mm realisiert (Bild 35). Aus dem Bild 35 ist es zu sehen, dass im Vergleich zum Bild 17, wo die Schmelze mit 0,2%FeSi75 geimpft wurde,

- der Vermiculargraphitanteil nach dem Impfen mit Graphit höhere Werte (nahezu 80% in allen Durchmessern) beträgt;
- die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits von 15 bis 60 mm Durchmesser sich weniger verändert.

Allerdings wirkt die Impfung mit Graphit nur bis zu einem Querschnitt 10 mm, in Wanddicken <10 mm erstarrt das Gusseisen mit Vermiculargraphit weiss (Bild 36 (3)).

Um die Vermiculargraphitausbildung während des Impfens zu fördern, wurden weitere Versuche mit dem Zusatz von Eisenoxid Fe_2O_3 und Calcium durchgeführt, die aber keine Verbesserung gebracht haben. Beim Zusatz von Fe_2O_3 ist Lamellengraphit und beim Zusatz von Calcium erhöhter Anteil an Kugelgraphit aufgetreten.

Dementsprechend gelang es nicht, eine sichere Impfmethode für alle Wanddicken im Intervall von 2 bis 60 mm bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit einzusetzen. Besonders bei den dünnen Querschnitten (von 2 bis 7 mm) konnte auf Grund der stark ausgeprägten Unterkühlung bei der Ausbildung von Vermiculargraphit keine stabile eutektische Erstarrung realisiert werden. Nach dem graphitierenden Glühen bei 950°C und 5 Stunden Halten wurden weißerstarre Keile grau, aber das Gefüge zeigt eine ziemlich ungleichmäßige Vermiculargraphitausbildung und einen hohen Anteil an grobem Kugelgraphit (Bild 37).

Die Impfung mit Graphit bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit übt eine positive Wirkung auf die Bruchdehnung aus, die um 55% höher war als bei ungeimpften Proben (Bild 38). Die 0,2%-Dehngrenze- sowie Zugfestigkeitswerte bei der Impfung mit Graphit ähneln denen ohne Impfbildung (Bild 19 und Bild 38). Die Auswertung der Zugversuchergebnissen von Proben, die mit den anderen Impfmitteln geimpft wurden, erwies sich als schwierig, weil entweder Lamellengraphit oder ein hoher Anteil an Kugelgraphit im Gefüge auftrat und demzufolge kein normgerechtes Gusseisen mit Vermiculargraphit entstand (Bild 39).

3.4. Zusammenfassung

Als geeignetes Behandlungsverfahren für die Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses von Spurenelementen auf die Ausbildung und Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit wurde die Unterbehandlung mit Magnesiumvorlegierung ausgewählt. Der hohe Dampfdruck des Magnesiums bei der Behandlungstemperatur sowie dessen hohe Reaktivität führen zu Problemen beim Magnesiumzusatz und zu hohen Magnesiumverlusten durch Abbrand, durch Entschwefelung und Desoxidation der Schmelze sowie durch chemische Reaktionen mit dem Siliziumdioxid der feuerfesten Auskleidung. Daraus resultieren oft ein schwankendes Magnesiumausbringen und entsprechende Fehlchargen bei der Herstellung des Werkstoffs. Andererseits führt das Abstehen der Schmelze bei Temperaturen um 1420 °C zu einem deutlichen Absinken des Restmagnesiumgehaltes und zu einer entsprechend veränderten Graphitmorphologie. Dabei lässt sich der Abklingeffekt durch einen statistisch gesicherten mathematischen Zusammenhang beschreiben. Dadurch wird es möglich, die unzureichende Treffsicherheit bei der Magnesiumbehandlung zu kompensieren und den erforderlichen Magnesiumgehalt mit einer hohen Genauigkeit einzustellen. In gleichem Maße verändert sich während der Abstezeit die Graphitform von Kugelgraphit über Vermiculargraphit bis zu Lamellengraphit. Das Zeitfenster für die Ausbildung des Vermiculargraphits beträgt unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt in der Ausgangsschmelze 2 bis 7 Minuten. Dabei konnte die chemische Zusammensetzung bei der Behandlung problemlos variiert werden. Von den insgesamt 103 hergestellten Schmelzen (%C = 3,2 - 4,0; %Si = 1,6 - 2,8, %Mn = 0,09 - 0,81) erfüllten 95 Proben die Qualitätsanforderungen von mehr als 80% Vermiculargraphit, in der Regel lag der Anteil an Vermiculargraphit im Bereich zwischen 85 % und 95 %. Das Grundgefüge ist überwiegend ferritisch-perlitisch mit einem Perlitanteil von durchschnittlich 50%.

Das Ausmaß des Abklingeffektes lässt sich sehr gut durch die Thermoanalyse sowie die Messung der Sauerstoffaktivität kontrollieren (Tabelle 3-4). Die relative Unterkühlung und Rekaleszenz korrelieren eng mit den verschiedenen Graphitformen im Gefüge. Beim Gusseisen mit Vermiculargraphit sind Rekaleszenz und Unterkühlung größer als beim Gusseisen mit Kugelgraphit und deutlich größer als beim Gusseisen mit Lamellengraphit. Dadurch kann man den Bereich für den Vermiculargraphit durch die Werte an Unterkühlung und Rekaleszenz, die in einem Intervall zwischen 5 bis 16 K befinden, gut von den anderen Graphitformen unterscheiden, wobei mit steigendem Magnesiumrestgehalt die Unterkühlung sinkt und die Teilchenfläche des

Vermiculargraphits wächst. Ebenfalls können die verschiedenen Graphitformen den Sauerstoffaktivitäten (EMK-Messung) zugeordnet werden. Das Fenster für die mehr als 80%-Vermiculargraphitausbildung liegt zwischen -200 und -250 μV EMK sowie zwischen 0,009 und 0,020% Magnesiumrestgehalt (Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: Thermoanalyseparametern, Magnesiumrestgehalt, EMK-Werte und Graphitform in Abhängigkeit von der Abstehtzeit

Zeit nach der Mg-Behandlung, [min]	ΔT , [K]	R, [K]	RestMg, [%]	EMK, [mV]	Graphitform
0 - 2	-6 bis 1	0 - 4	>0,02	-400 bis -280	globulitisch
2 - 7	0 bis 15	0 - 19	0,01-0,02	-280 bis -180	vermicular
> 7	-8 bis 17	2 - 22	<0,01	-180 bis -70	lamellar

Für die Vermeidung der Weißerstarrung in dünnen Querschnitten und Eliminierung der Karbide in dicken Querschnitten sowie für die Feinung der Graphitteilchen wurden verschiedene Impfverfahren untersucht. Da die starke Unterkühlung eine Voraussetzung für die gute Vermiculargraphitausbildung ist, waren die Ergebnisse bei diesen Untersuchungen nicht besonders erfolgreich. Beim Impfen mit den siliziumhaltigen Mitteln ist ein hoher Anteil an Kugelgraphit oder/und Lamellengraphit aufgetreten, und bei allen Querschnitten, die unter 7 mm liegen, erstarrt das Gusseisen trotz der Impfung metastabil. Das Impfen mit Graphit zeigte gute Ergebnisse bezüglich der Vermiculargraphitausbildung und der Vermeidung von Karbiden, aber auf Grund der langsamen und nicht immer gleichmäßigen Auflösung des Graphits ist dieses Impfverfahren nicht besonders treffsicher und die Unterdrückung der Weißerstarrung gelingt nur bis zu Querschnitten von 10 mm. Auf Grund der Überlegung, dass eine instabile, unsichere Impfung noch als ein weiterer "Unsicherheitsfaktor" bei der Erzeugung von Gusseisen mit Vermiculargraphit wirkt, wurden die nachfolgenden Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses von Spurenelementen auf die Ausbildung und Eigenschaften des Gusseisens mit Vermiculargraphit hauptsächlich ohne Impfung durchgeführt.

Die Ergebnisse aus dem Zugversuch zeigen, dass das durch die obenbeschriebene Behandlung hergestellte ungeimpfte Gusseisen mit Vermiculargraphit der Sorte GJV-300 mit einer zweimal höheren Bruchdehnung zugeordnet werden kann. Nach dem Impfen mit Graphit wurde Gusseisen auch der Qualität GJV-300 mit Bruchdehnungswerten, die fast viermal höher als in der Norm sind, erhalten.

4. Einfluss von Spurenelementen auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit

Die zur Erzeugung von Gusseisen zur Verfügung stehende Rohstoffe (Roheisen, Kreislaufmaterial, Ferrolegierungen und besonders Stahlschrott) enthalten neben Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel auch noch viele Spurenelemente und ihre Menge steigt von Jahr zu Jahr (siehe Kapitel 2.4.5). Diese Spurenelemente können bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit nicht nur negative, sondern auch positive Auswirkungen haben, die sofern Kenntnisse über die Wirkungen dieser Elemente existieren - bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit genutzt werden können [118].

Zur Steuerung des Kugelgraphitgehalts im Gusseisen mit Vermiculargraphit werden schon seit langem Störelemente wie Titan und Aluminium verwendet, die den Existenzbereich des Vermiculargraphits erweitern. Es sind jedoch zahlreiche Fälle bekannt, wo die Verwendung von titan- und aluminiumhaltigem Kreislaufmaterial aus Gusseisen mit Vermiculargraphit zu Schwierigkeiten geführt hat [4,11,12,15,45]. Daraus lässt sich ein Interesse ableiten, weitere Elemente bezüglich ihrer Wirkung auf die Graphitbildung zu untersuchen, wobei die zunehmenden Gehalte von Begleitelementen im Stahlschrott eine besondere Rolle spielen.

4.1. Kenntnisstand zum Einfluss von Spurenelementen im Gusseisen

Als Spurenelemente werden solche Elemente bezeichnet, die im Einsatzmaterial in Konzentrationen von 10^{-1} bis 10^{-4} % vorkommen [119]. Letzte Zeit steigt ständig der Gehalt solche Spurenelemente in Einsatzstoffen (Tabelle 2-6), weil auf Grund des Kostendruckes teure, erstklassige Primärrohstoffe durch günstige Sekundärrohstoffe, wie z.B. mikrolegierte und beschichtete Schrottsorten, ersetzen werden müssen [93,98,99,100,101] (siehe Kapitel 2.4.5).

Spurenelemente beeinflussen im Gusseisen [76,118,120]:

- Die Ausscheidungsform und die Menge des Graphits
- Die Neigung zur metastabilen Erstarrung
- Das Ferrit-Perlit-Verhältnis

Der Einfluss von Spurenelementen auf die Graphitisierungsprozesse im Gusseisen hängt von folgenden Faktoren ab [121,122,123,124]:

1. Thermodynamische Faktoren:

Erstens verändern Spurenelementes die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs. Allgemein lässt sich über die "Elektronentheorie" feststellen, dass die Position des Elements in Periodensystem über seine graphitisierende oder karbidbildende Wirkung entscheidet. Die typischen Metalle, die eine niedrige Elektronegativität und Ionisierungsenergie haben, senken die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs:

Cr, V, Ti, Mo, W, Nb, Seltenerden

Nichtmetalle, Halbmetalle und Metalle mit kleiner Aktivität, die eine hohe Elektronegativität und Ionisierungsenergie haben, erhöhen die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs:

Co, Ni, Cu, P, Si, Sn, Sb, As, S, N

Zweitens sind die Affinität der Elemente zu Sauerstoff bzw. Schwefel und die Größe der freien Standard-Bildungsenthalpien der entsprechenden Reaktionen zu berücksichtigen. Die zum Sauerstoff bzw. Schwefel affinen Elemente können die Form und die Größe des Graphits stark beeinflussen.

2. Kinetischer Faktoren, Einfluss der Seigerung von Legierungselementen.

Man muss darauf hinweisen, dass die Legierungselemente nur sehr selten gleichmäßig im Gefüge von Gusseisen verteilt sind, so dass man die Wirkungen von Seigerungen berücksichtigen muss. Zum größten Teil entsteht die ungleichmäßige Verteilung der Elemente im Verlauf der Erstarrung. Sie können in folgende drei Gruppen eingeteilt werden:

- 1) Elemente, die in die Restschmelzebereiche, d.h. in die bei der eutektischen Erstarrung entstehenden Korngrenzenbereiche seigern. Es handelt sich u.a. um C, Mn, Cr, Mo, P.
- 2) Elemente, die negativ, d.h. in die zuerst erstarrenden Bereiche seigern, also in die Zentren der eutektischen Körner, in die Randzonen der Graphitkugeln usw. Beispiele sind Si, Ni, usw.
- 3) Elemente, die sich vorzugsweise an der Grenzfläche zwischen Graphit und Austenit anreichern und dadurch als Barrieren für die Diffusion des Kohlenstoffs aus dem Austenit zum proeutektoiden Graphit wirken. Solche Elemente sind Sn, Cu usw.

Die Neigung zur metastabilen Erstarrung wird von Spurenelementen durch ihre Auswirkung auf die eutektische Erstarrung beeinflusst. Die Spurenelemente können auf die eutektische Erstarrung einen Einfluss nehmen durch [118]:

- die Veränderung der eutektischen Temperaturen (Abbildung 4-1),
- die Erhöhung oder Erniedrigung der Kohlenstoffaktivität,
- die Initiierung keimbildender oder keimvernichtender Reaktionen.

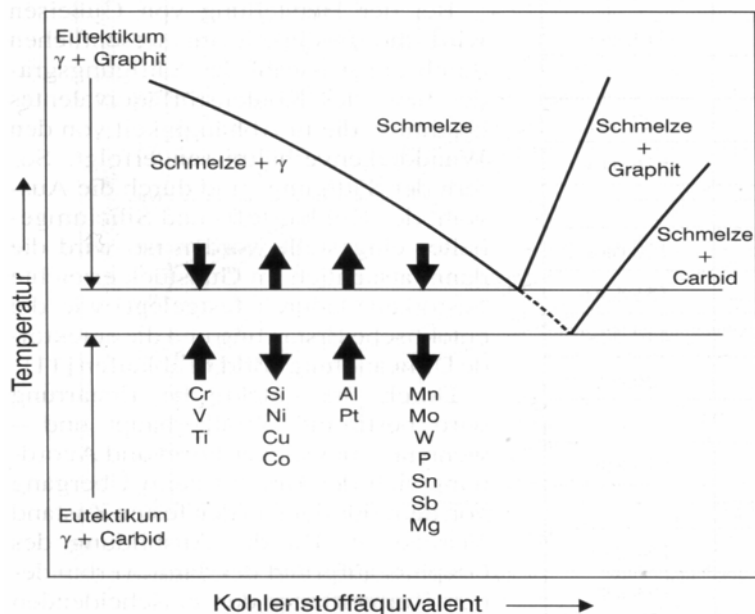


Abbildung 4-1: Einfluss von Legierungselementen auf die stabile und metastabile eutektische Temperatur im Gleichgewichtszustand [118]

Das Ferrit/Perlit-Verhältnis wird von Spurenelementen durch die Auswirkung auf die eutektoide Umwandlung beeinflusst. Die Spurenelemente können auf die eutektische Erstarrung im Wesentlichen einen Einfluss nehmen durch [118]:

- die Erhöhung oder Erniedrigung der Kohlenstoffaktivität,
- die Stabilisierung des Austenits,
- die Förderung oder Behinderung des Kohlenstofftransports.

Tabelle 4-1: Auswirkungen von Spur- und Legierungselementen im Gusseisen
[4,11,12,15,45,76,118,119,126]

Element	Gehalt, %	Auswirkungen im Gusseisen				
		Graphit			Matrix	Bemerkungen
Al	<0,03	++		☺		neutralisiert Stickstoff, fördert Drossbildung und Porosität in dünnen Querschnitten
	0,15-0,5	++			↓	F wird in kleinen Mengen zur Desoxidation verwendet
As	<0,05			●	C	P
	<0,1	+	↑		↓	P hat hohen Seigerungskoeffizient
B	<0,01				C	P
	<0,15	++	↑		↓	P 0,002% verbessert das Tempern beim Temperguss
	>0,15	+	↓		↑	P
Ba	<0,003	+		●	↓	Schwefelbinder → senkt Fading fördert die Graphitkeimbildung
Bi	>0,01			☺	↑	vergrößert Kugelgraphitzahl im CerMM-behandelten GJS
Ca	<0,01	+		●	↓	Schwefelbinder → senkt Fading fördert die Graphitkeimbildung
	0,5 - 1,0	+		●	↓	verbessert die Bearbeitbarkeit
Ce	<0,5		↓	●	C↑	P unterdrückt den Einfluss von Spurenelementen
Co	<0,02					keine bedeutende Auswirkung
	>2,0	+	↓		↓	
Cr	0,15 - 1,0		↓		C↑	P stabilisiert und feint den Perlit, erhöht Festigkeit und Härte
Cu	<0,5					P erhöht Festigkeit
	0,5 - 2,0	+	↓		↓	P feint den Perlit, erhöht das Fließvermögen und die Zähigkeit
H			↑		↑	ruft Porosität hervor
Mg	0,03-0,08			●	C	
Mn	0,2 - 1,0		↓		C↑	P Schwefelbinder, feint den Perlit, erhöht das Fließvermögen beim Gießen und wirkt desoxidierend und kornfeinend
Mo	0,1				C	P erhöht die Festigkeit, kann die Lun-kerneigung fördern
	0,3 - 1,0		↓		C	P feint den Perlit
N	0,001 - 0,05	+		●		P erhöht die Festigkeit, hohe Gehalte können Defekte in dicken Querschnitten hervorrufen
Nd	<1,0		↓		↑	P

Ni	<0,5	+					hat schwache Auswirkung
	0,1 - 3,0	+	↓		↓	P	feint den Perlit, verbessert Dichte, Zähigkeit und gleichzeitig Härte in unterschiedlichen Wanddicken
P	<0,1				↓		verbessert das Fließvermögen, bildet Phosphideutektikum
	<0,5	+	↑		↓	P	
Pb	<0,005			☺	C	P	ab 0,004 senkt die Festigkeit
S	0,01 - 0,2				↓		
	>0,2	+	↑		↑		wegen der S-Seigerung kann die metastabile Umwandlung realisiert werden
Si	0,5 - 4,0	++			↓	F	
Sb	<0,02			☺	C	P	
	<1,0	+	↑		↓	P	niedriges Lösungsvermögen, Neigung zur metastabilen Umwandlung
Sn	<0,15					P	erhöht die Festigkeit
	<1,0	+	↑		↓	P	niedriges Lösungsvermögen, Neigung zur metastabilen Umwandlung
Sr	<0,003				↓		fördert die Graphitkeimbildung
Te	<0,003		↓		C	P	ab 0,0003% - Hartguss
Ti	0,01-0,07	+	↓	☺	↓		Erhöht das Fließvermögen, wirkt desoxidierend, neutralisiert Stickstoff, fördert Unterkühlungsgraphit
	>0,07			☺	↑	P	
V	<0,1		↓		↑		erhöht die Festigkeit
	0,15 - 0,5				C	P	feint den Perlit, erhöht Härte und Beständigkeit gegen Verschleiß und Hitze
W	<0,05					P	
Zr		+	↓	☺	↓		analog zu Ti
+ - Graphitbildner ++ - starker Graphitbildner ● - fördert die Kugelgraphitbildung ☺ - schadet die Kugelgraphitbildung ↓ - feint den Graphit ↑ - vergrößert den Graphit						↑ - erhöht die Neigung zur Weißerstarung, ↓ - senkt die Neigung zur Weißerstarung P - Perlitbildner, C - Karbidbildner F - Ferritbildner	

Auswahl der zu untersuchenden Spurenelemente und Zielstellung der Untersuchungen

Nach den im Statischen Jahrbuch der Stahlindustrie 2000/2001 genannten Zahlen hat sich die Produktion von metallisch beschichtetem Blech in der Europäischen Union von 12.563 Mio. t im Jahre 1992 auf 21.641 Mio. t vergrößert [127]. Besonders durch Zn- und Sn-beschichtetes Material können Schmelzen durch den Schrottein-satz mit Zink bzw. Zinn angereichert werden.

Viele Methoden zum Trennen von Zink und Stahlschrott sind bereits entwickelt worden oder befinden sich noch in der Erprobungsphase. Grundsätzlich kann zwischen sechs Varianten unterschieden werden [128]:

1. Vermeiden des Zinkeintrages
2. Entzinken durch mechanische Schrottbehandlung
3. Entzinken durch thermische Schrottbehandlung
4. Entzinken auf elektrolytischem Weg
5. Verdünnen der zinkhaltigen Schmelze
6. Verdampfen des Zinks

Der Gehalt an Zinn lässt sich durch verschiedene Behandlungsmöglichkeiten, die folgendermaßen unterteilt wurde, reduzieren [128]:

1. Vermeiden des Zinneintrages
2. Entzinnen durch Schrottaufbereitung und -vorbereitung
3. Entzinnen durch Zugabe von Hilfselementen
4. Entzinnen auf alkalisch-elektrolytischem Weg
5. Verdünnen der zinnhaltigen Schmelze
6. Verdampfen des Zinns

Diese Sondermaßnahmen werden jedoch in der näheren Zukunft nicht in der Lage sein, die gestellten Anforderungen an den Reinheitsgrad zu erfüllen. Die Forderung nach niedrigem Zink- bzw. Zinngehalt zieht zwangsläufig Kostensteigerungen nach sich und ist zusätzlich mit gewissen technischen Schwierigkeiten verbunden. Je nach Fall muss aus kaufmännischer Sicht überprüft werden, ob die Absenkung von Zink bzw. Zinn auf niedrigste Gehalte notwendig ist [128,129,130,131,132,133].

Ein zweiter Aspekt für die Auswahl des Zinkes für die Untersuchungen sind fehlende Angaben in der Literatur zum Einfluss von Zink auf die Ausbildung und Eigenschaften des Gusseisens, was aus der Tabelle 5-1 sehr deutlich wird. Einerseits ist Zinn schon seit langem bei Eisengießern bekannt und wird zur Einstellung eines perlitischen Gefüges sowohl bei Gusseisen mit Lamellengraphit als auch bei Gusseisen mit Kugelgraphit verwendet [134,135]. Das Interesse an diesem Werkstoff in Verbin-

dung mit der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit besteht darin, dass Zinn die Graphitbildung beeinflusst und es wird erwartet, dass die Vermiculargraphitbildung durch die Bildung dünner Seigerungskanäle während der Erstarrung gefördert wird [11,12] (siehe Kapitel 2.2.1).

Um den mit Zink bzw. mit Zinn beschichteten Stahlschrott bei der Herstellung des Gusseisens mit Vermiculargraphit anwenden zu können, sind folgende Untersuchungen durchzuführen:

Untersuchungen zum Einfluss des Zinks, des Zinns und ihrer kombinierten Wirkung auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit:

- Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkung des Zinks, des Zinns und ihrer Kombinationen auf die Gefügeparameter (Graphitform- und Größe, Neigung zur metastabilen Erstarrung, Perlit-Ferrit-Verhältnis);
- Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkung des Zinks, des Zinns und ihrer Kombinationen auf den Zusammenhang zwischen der Thermoanalyseparameter und Vermiculargraphitbildung,
- Untersuchungen zur Ermittlung der Zink- bzw. Zinn-Verteilung im Gefüge des Gusseisens mit Vermiculargraphit;
- Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkung des Zinks, des Zinns und ihrer Kombinationen auf die Wanddickenabhängigkeit;
- Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkung des Zinks, des Zinns und ihrer Kombinationen auf den Zusammenhang zwischen EMK-Werten und Vermiculargraphitbildung;
- Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkung des Zinks, des Zinns und ihrer Kombinationen auf die mechanischen Eigenschaften;
- Untersuchungen zur Ermittlung der Wärmebehandlung auf die Gefügeausbildung und Eigenschaften des Gusseisens mit Vermiculargraphit mit Spurengehalten an Zink, Zinn und ihrer Kombinationen.

4.2. Einfluss von Zink auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit

4.2.1. Literaturlauswertung zum Thema "Spurenelement Zink"

4.2.1.1. Eigenschaften von Zink

Zink ist ein Element der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems mit der Ordnungszahl 30 und einem spezifischen Gewicht von 65,38 g/mol. Zink hat einen Schmelzpunkt von 419°C und verdampft bei 907°C [136].

Da Zink mit der Elektronenkonfiguration $3d^{10} 4s^2$ ein Metall ist, müsste es laut der Elektronentheorie die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs und demzufolge die Graphitisationsneigung der Gusseisenschmelzen senken, aber eine Bestätigung dieser Annahme ist in der Literatur nicht zu finden.

In der Tabelle 4-2 sind die wichtigsten physikalischen und thermodynamischen Daten der reinen Stoffe Zink und Eisen zusammengestellt.

Tabelle 4-2: Physikalische und thermodynamische Daten von Zink und Eisen [136]

	Einheit	Zink	Eisen
Ordnungszahl	-	30	26
Atomgewicht	g/mol	65,38	55,85
Dichte	g/cm ³	7,18	7,87
Schmelzpunkt	°C	420	1536
Siedepunkt	°C	907	2862
Schmelzwärme	kcal/kg	26,8	59,1
Verdampfungswärme	kcal/kg	421,6	1496

4.2.1.2. Löslichkeit im Eisen

Im Eisen hat Zink eine begrenzte Löslichkeit, deren Maximum bei 640°C liegt und ca. 20% Massenprozent beträgt (Abbildung 4-2).

Die deutlich geringe Verdampfungswärme und der niedrige Siedepunkt von Zink im Vergleich zum Eisen (Tabelle 4-2) hat einen hohen Dampfdruck des Zinks bei den üblichen Schmelztemperaturen des Eisens zur Folge. Das binäre System ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Bestimmung der Liquiduslinie erfolgte bei Drücken bis zu 16 bar. (Abbildung 4-2 links). Unter Normaldruck müssten die Gleichgewichtslinien zu geringeren Zinkkonzentrationen verschoben sein.

Es ist interessant zu bemerken, dass man unterschiedliche Eisen-Zink-Zustandsdiagramme in der Literatur finden kann. Einmal wird der γ -Eisen-Bereich durch Zink stark eingeschnürt und der Bereich des α -Eisens erweitert (Abbildung 4-2 links), in einer anderen Darstellung scheint es einen weniger starken Einfluss auf den γ - bzw. eben α -Bereich auszuüben (Abbildung 4-2 rechts) [137].

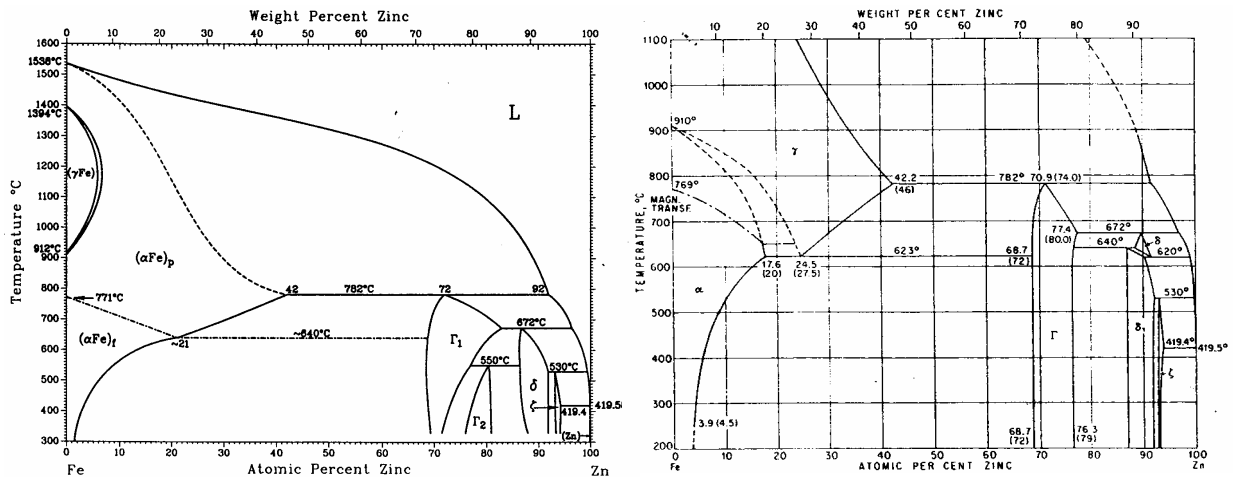


Abbildung 4-2: Zwei Eisen-Zink-Zustandsdiagramme [137]

4.2.1.3. Herkunft des Zinks im Stahlschrott

An feuchter, kohlenstoffdioxidhaltiger Luft bildet Zink auf der Oberfläche des Metalls Schutzschichten komplizierter Verbindungen wie z.B. $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Eisenbleche können daher durch das Verzinken rostfrei gemacht werden, obwohl Zink unedler als Eisen ist. Zinküberzüge bieten primär massiven, aber auch aktiven Korrosionsschutz und haben sich deshalb im Bereich der metallischen Überzüge vielfältig durchgesetzt, vor allem bei der Karosserieverzinkung [125].

Seit Beginn der achtziger Jahre führt die Entwicklung in der Automobilindustrie zu einem stetig steigenden Einsatz von verzinkten Stahlblechen für den Karosseriebau (Abbildung 4-3). Allein in Europa werden jedes Jahr mehr als 10 Mio. Fahrzeuge verschrottet, Experten rechnen mit einer weiteren Zunahme von rund 25 % bis zum Jahre 2007 [138,139]. Das Recycling solcher Bleche ist heutzutage sehr problematisch, insbesondere beim Schmelzen für die Gussherstellung. Demzufolge sehen sich vielen Gusseisengießereien mit dem Problem konfrontiert, die auf dem Schrottmart angebotenen verzinkten Bleche zum Einsatz zu bringen. In den letzten 5 bis 6 Jahren machte es beispielsweise der spanische Markt notwendig, 100% zinkbeschichteten Stahlschrott einzusetzen, weil zinkfreier Schrott zu wirtschaftlichen Kosten nicht mehr zu beschaffen war [140,141].

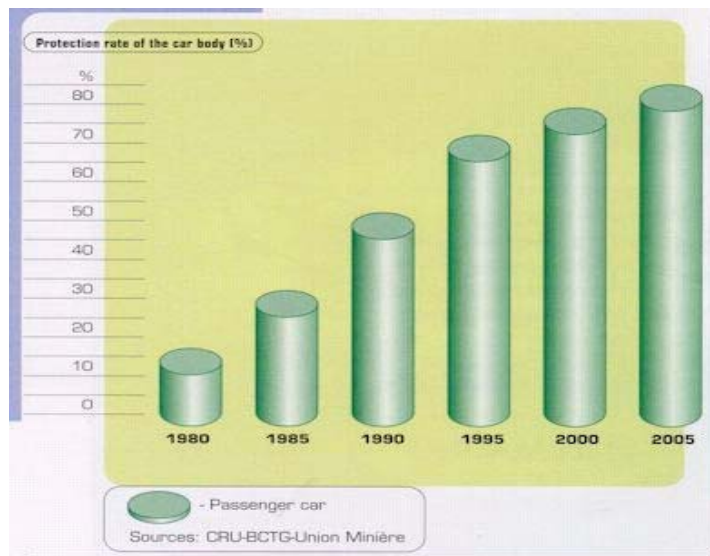


Abbildung 4-3: Tendenz im Verbrauch der Zinkbeschichteten Blechen in der europäischen Automobilindustrie [139]

4.2.1.4. Besonderheiten beim Schmelzen verzinkter Blechpakete in einem Induktionsofen

Das größte Problem beim Schmelzen verzinkter Blechpakete in einem Induktionsofen besteht darin, dass Zink während des Schmelzens verdampft. Die Verdampfung des Zinks basiert auf den stark unterschiedlichen Dampfdrücken von Zink und Eisen (Tabelle 4-2). Die Verdampfung erfolgt in drei Teilschritten:

- 1) Diffusion in der Schmelze zur Grenzfläche Schmelze-Gas;
- 2) Übergang vom gelöstem in den gasförmigen Zustand;
- 3) Diffusion von der Grenzfläche in die Gasphase

und hängt von der Schmelztemperatur und der Badbewegung im Schmelzofen ab [128]. Deshalb werden beim Schmelzen von verzinktem Stahlschrott die folgenden Maßnahmen empfohlen (Tabelle 4-3):

Tabelle 4-3: Probleme und Lösungen beim Schmelzen verzinktes Stahlschrottes in einem Induktionsofen [140,141]

Probleme	Lösungen
Die Diffusion von Zinkdämpfen in die feuerfeste Auskleidung des Schmelzinduktionsofens bietet die Gefahr der Kondensation von metallischem Zink an der Wirkspule des Induktionsofens. Hier kann es zu den gefürchteten Kurzschlüssen an den Spulenwindungen kommen, welche zum Totalausfall des Tiegelofens führen.	<ul style="list-style-type: none"> • Kein Einsatz von zinkbeschichtetem Stahlschrott bei der Sintercharge; • Reparieren des oberen Tiegelbereiches; • Vermeiden des vollständigen Abkühlens während jedes Wochenendes.

<p>Bei den Gießöfen kondensiert Zinkdampf und erstarrt in kalten Zonen, so dass Zink zwischen Feuerfestzustellung und Stahlmantel anfällt. Die Zinkinfiltration führt zu dicken Zinkplatten, die die Wärmeverluste und damit der Energieverbrauch der Öfen ansteigen lassen, sowie zu Zinkablagerung im Filter des Drucksystems.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Reduzierung der Standzeit, so dass die Feuerfestkosten nur in geringerem Ausmaß steigen; • -Tägliche Filterreinigung.
<p>Die niedrige Verdampfungstemperatur des Zinks führt dazu, dass hauptsächlich während des Schmelzens, aber auch während der übrigen Zeit, Zinkdampf entsteht, der zu Zinkoxid verbrennt. Die durch Gesetzgebung zulässigen ZnO-Konzentrationen in der Atmosphäre dürfen nicht überschritten werden.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Installation von vorausgesetzten Absaug- und Filtereinrichtungen; • Wiedergewinnung des Zinks aus hochzinkhaltigen (60-70% ZnO) Filterstäube

Aus den Erfahrungen des Schmelzens vom zinkhaltigen Stahlschrott kann man folgende Schlussfolgerungen ziehen [140,141,142,143]:

1. Der Zinkgehalt in der fertigen nicht gehaltenen Schmelze scheint zu einer Obergrenze von 0,2 - 0,23% zu tendieren.
2. Bei der Zinkverdampfung handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung. Die Zinkabnahme weist eine lineare Abhängigkeit von der Zeit auf.
3. Mit der Haltezeit nimmt der Zn-Gehalt ab und beträgt nach ca. 50 Minuten bei 1500°C noch 0,07% (Abbildung 4-4). Aus Untersuchungen in der spanischen Gießerei Fuchosa S.A. wurde festgestellt, dass die Abnahme des Zinkgehaltes weitgehend von der Überhitzungstemperatur unabhängig ist.
4. In den überwiegenden Fällen konnte man beobachten, dass mit steigendem Zinkgehalt das Magnesiumausbringen sinkt.

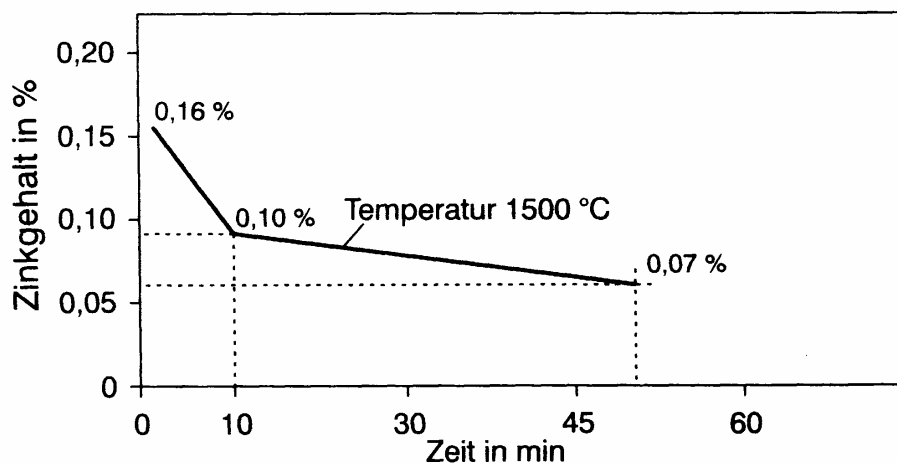


Abbildung 4-4: Zinkgehalt der Schmelze in Abhängigkeit von der Haltezeit [141]

4.2.2. Versuchsdurchführung

In Rahmen dieser Untersuchung wurden Schmelzen mit verschiedenen Zinkgehalten hergestellt, entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.3.1 mit FeSiMg5 behandelt und nach 2 bis 11 Minuten Halten im Ofen bei 1420°C in Probekörpern vergossen. Als Schmelzaggregat kam zum Einsatz ein 15-kg-Mittelfrequenz-Induktionsofen mit Graphittiegel. Es wurde insgesamt 20 Schmelzen hergestellt. Die angestrebte chemische Endzusammensetzung entspricht den Angaben im Kapitel 3.2 und beträgt:

C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Mg [%]
3,6 - 3,8	1,8 - 2,0	0,20	0,020	0,006 - 0,009	0,0100 - 0,0250

Die Untersuchungen wurden unter dem Einsatz von synthetischem Gusseisen durchgeführt. Den metallische Einsatz bildeten ebenso wie bei den Versuchen im Kapitel 3.2 die Roheisenblöcke GGG4 (siehe Tabelle 3-1).

Das Legieren der Schmelze mit Zink ist auf Grund seines hohen Dampfdrucks mit einigen technischen/sicherheitstechnischen Schwierigkeiten verbunden. Die Zugabe des Zinks in die Schmelze erfolgte durch Einbringen einer Eisen-Zink-Legierung. Für die Herstellung dieser Legierung wurden die von den Gussstücken aus Gusseisen mit Vermiculargraphit gewonnen Späne verwendet. Das war sehr vorteilhaft, weil die Späne nahezu die gleiche Zusammensetzung wie die Schmelze nach der Gattierung hatte. Es wurden 300g Gusseisenspäne und 100g reines Zink gemischt in einen Graphittiegel bei ca. 12 Stunde bei 850°C im geschlossenen Ofen gehalten. Da Zink mit Eisen einen Mischkristall entsprechend Abbildung 4-2 bildet, war es möglich, eine Vorlegierung FeZn30 als feste Lösung herzustellen, ohne dass dabei Zink in wesentlichen Mengen verdampft.

Trotz der starken Verdünnung des Zinks in der Vorlegierung erwies sich das Einbringen des Zinks in die Schmelze als problematisch. Zunächst wurde die Eisen-Zink-Vorlegierung auf die Oberfläche der Schmelze gestreut. Dabei gab es einen starken Pyroeffekt verbunden mit kleinen Explosionen, wobei einen Zinkgehalt von maximal 0,02% erreicht wurde. Bei der Untersuchung des Einflusses von Zink auf die Grafitausbildung wurde aber als Maximum 0,07 - 0,1% Zinkgehalt der Schmelze angestrebt (siehe Abbildung 4-4). Deswegen wurde für das Einbringen des Zinks in die Schmelze eine Tauchglocke verwendet. Obwohl das Eintauchen der Vorlegierung mit einem erheblichen Pyroeffekt verbunden war, gelang es, ausreichenden Mengen an Vorlegierung in die Schmelze mit Hilfe der Tauchglocke einzubringen. Der höchste

Zinkgehalt wurde mit von ca. 0,11% gerade nach der Magnesiumbehandlung erreicht und nach 2 Minuten Haltezeit, also im Bereich der Vermiculargraphitbildung, beträgt der maximale Zinkgehalt 0,09% (Bild 41). Der Zinkgehalt sinkt ebenso wie der Magnesiumgehalt mit zunehmender Haltezeit in der Schmelze in Abhängigkeit von den zugesetzten Mengen ab.

Der weitere Versuchsablauf erfolgt analog zur Verfahrensweise wie im Kapitel 3.2 schon beschrieben wurde: Die Schmelze wurden entsprechend der einzustellenden Analyse mit Graphit, FeSi75 und FeMn82 legiert, nach der Magnesiumbehandlung und einer Abstehtzeit von 2 bis 11 Minuten wurden die Proben für die Spektralanalyse, für die Thermoanalyse sowie in verschiedenen Probekörper (Rundprobekörper und Y-Probe) abgegossen. Die Auswertung des Gefüges erfolgte gleichermaßen wie im Kapitel 3.2.

Für die weitere Ermittlung des Einflusses von Zink auf die Erstarrungsvorgänge und Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit wurden die Sauerstoffmessung und Untersuchungen zur Verteilung des Spurenelements Zink im Gusseisengefüge durchgeführt. Die Angaben über das Prinzip und den Ablauf der Sauerstoffaktivitätsmessung sind dem Kapitel 3.2.2 und 3.3.2 zu entnehmen. Die Verteilung des Zinks wurde mit Hilfe der Mikrosonde JXA8900RL an drei unterschiedlichen Stellen in drei Proben mit verschiedenen Gehalten an Zink untersucht. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug 1 Mikrometer.

Es wurde ebenso wie im Kapitel 3 die Zugfestigkeit des Gusseisens mit Vermiculargraphit im Gusszustand und nach dem Weichglühen überprüft.

4.2.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe befinden sich in den Bildern 40 bis 57 im Anhang. In allen Fällen wurde eine eutektische oder leicht übereutektische Zusammensetzung der Schmelze eingehalten.

Laut Parent-Simonin [143] sinkt das Magnesiumausbringen mit der Zunahme des Zinkgehaltes ab. In diesen Untersuchungen wurde keine signifikante Abhängigkeit zwischen Zinkgehalt und Magnesiumausbringen festgestellt. Das Intervall für das Magnesiumausbringen gerade nach der Behandlung unterscheidet sich kaum von dem ohne Zink (Bild 40).

Wie aus dem Bild 40 ersichtlich ist, zeigt der Verlauf des Magnesiumabklingeffektes mit den Gehalten an Zink von 0,005 bis 0,090% keinen wesentlichen Unterschied zum Magnesiumabklingen ohne zugesetztes Zink (der Gehalt an Zink im verwend-

ten Roheisen liegt unter der Nachweisgrenze des Spektrometers von 0,005%). Die Kurve mit Zink liegt im Vergleich zur Kurve ohne Zink zwar etwa tiefer, aber der Unterschied ist nicht signifikant. Der Bereich für die Vermiculargraphitbildung befindet sich unverändert bei der Anwesenheit von Zink zwischen 2 und 7 Minuten Haltezeit nach der Magnesiumbehandlung.

Die Form der Abkühlkurve von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink unterscheidet sich kaum von der ohne Zink. Es wurde jedoch die Tendenz beobachtet, dass sich bei der Anwesenheit von Zink die minimale eutektische Temperatur im Bereich der Vermiculargraphitbildung im Vergleich zu der ohne Zink nach unten verschiebt (Bild 42 und Bild 43). Die maximale eutektische Temperatur in Schmelzen mit zugesetztem Zink weist etwa die gleichen Werte wie Schmelzen ohne Zink auf. Eine signifikante Abhängigkeit zwischen Zinkgehalt und minimaler bzw. maximaler eutektischer Temperatur ist nicht zu erkennen (Bild 43), was eine Wechselwirkung mit dem Restmagnesiumeinfluss auf diese Temperaturen vermuten lässt. Ein fast völlig metastabil erstarrtes Gusseisen wurde bei der Anwesenheit von Zink bei 1130,2°C registriert, wobei in Schmelzen ohne Zink dieser Punkt mit 1128,7°C etwa niedriger liegt. Daraus kann man schließen, dass Zink in geringen Maßen die stabile eutektische Temperatur nach unten und die metastabile nach oben verschiebt. Dadurch gehört Zink in die Cr-Gruppe gem. Abbildung 4-1.

Genauso wie im Kapitel 3.3.1 wurde die Graphitform in Gusseisen auch in Schmelzen mit Zink mittels Thermoanalyseparametern kontrolliert. Vergleicht man die Diagramme zur Beurteilung der Schmelze durch die Thermoanalyse ohne Spurenelementen in den Bildern 10, 11, 12 und die mit Zinkgehalten in den Bildern 44, 45, 46, so kann man feststellen, dass

- Das Intervall der Unterkühlungswerte für Gusseisen mit Vermiculargraphit in Versuchen ohne Spurenelementen im Bereich zwischen 0 und 15 K liegt, während in Versuchen mit Zink dieser Bereich zu höheren Werten von 2 bis 17 K tendiert. Dabei ist die Tendenz zu verfolgen, dass mit der Erhöhung des Magnesiumrestgehaltes die Unterkühlung bei der Vermiculargraphitbildung sinkt.
- Das Intervall der Rekaleszenzwerte für Gusseisen mit Vermiculargraphit in Versuchen ohne Spurenelemente im Bereich zwischen 0 und 19 K liegt, während in Versuchen mit Zink dieser Bereich mit 5 bis 19 K etwa schmaler ist. Dieser Unterschied ist nur durch die Unterkühlungszunahme der Schmelze zu erklären und nicht durch Veränderung der maximale eutektische Temperatur.

- Das Plateau des Magnesiumrestgehaltes für eine sichere Ausbildung von Vermiculargraphit bei den Schmelzen mit Zink breiter als bei den Versuchen ohne Zink ist und sich in Richtung niedrigerer Restgehalten an Magnesium verschiebt. Die untere Grenze für die stabile Vermiculargraphitausbildung mit Zink beträgt 0,008% Magnesium, während sich die Grenze bei Schmelzen ohne Zink einem Wert von zu 0,01% nähert. Das ist durch die oben besprochene Unterkühlungserhöhung infolge des Einflusses von Zink zu erklären.

Daraus kann man schließen, dass die Ausbildung von Vermiculargraphit durch die Anwesenheit von Zink und die daraus folgende Erhöhung der Unterkühlung erleichtert wird. Diese Feststellung wird durch die metallographischen Auswertung bestätigt. Es wurde festgestellt, dass in Proben mit Zink die Menge an Vermiculargraphit höher und die Verteilung des Vermiculargraphits gleichmäßiger war als in Proben ohne Zink (Bild 47). Die vermiculargraphitbildende Wirkung von Zink zeigt sich sowohl bei den niederen Magnesiumrestgehalten (Vermiculargraphitgefüge wurde schon bei einem Restmagnesiumgehalt von 0,0064% bei Proben mit Zink festgestellt, Bild 45 und Bild 46) als auch bei den höheren: Aus dem Bild 48 ist zu sehen, dass Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink weniger empfindlicher, d.h. mit niedrigem Kugelgraphitanteil, auf die Erhöhung des Magnesiumrestgehalt reagiert als Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne Zink, wobei der Zinkgehalt keinen unmittelbaren Einfluss zeigte.

Laut Elektronentheorie [121,122,123] soll die Graphitisierungsneigung der Schmelze durch die Zinkanwesenheit sinken, indem Zink auf die Kohlenstoffaktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs einen negativen Einfluss ausübt. Dies führt zu einer erhöhten Löslichkeit des Kohlenstoffs im flüssigen sowie im festen Eisen, wodurch die Kristallisation in Form von Graphit gehemmt wird [118]. Für das bessere Verständnis der Auswirkung von Zink im Gusseisen mit Vermiculargraphit wurden die Untersuchungen zur Ermittlung der Zinkverteilung im Gusseisen durchgeführt. Die zusammengefassten Ergebnisse sind aus dem Bild 49 zu sehen. Charakteristisch für die Verteilung von Zink ist seine maximale Anreicherung in einer Stelle in der Matrix, die sich genau zwischen zwei Graphitteilchen befindet, was mit den Erkenntnissen aus der Literatur für die Verteilung der Spurenelemente im Gusseisen mit Lamellengraphit übereinstimmt [144]. Das kann dadurch erklärt werden, dass Zink eine geringe Löslichkeit im Austenit hat (Abbildung 4-2 links), was zu einer Anreicherung von Zink während der Erstarrung in der Schmelze führt. Mit anderen Worten Zink gehört zu den Elementen, die in die Restschmelzebereiche, d.h. in die bei der eutektischen Erstarrung entstehenden Korngrenzenbereiche seigern.

Aus dem Bild 50 geht der Einfluss von Zink auf die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits hervor. Mit dem steigenden Zinkgehalt nimmt die Teilchenfläche in Gefügen von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit niedrigeren Magnesiumrestgehalten ab und in Gefügen mit höheren Magnesiumgehalten zu. Dies ist dadurch zu erklären, dass Zink die Kohlenstoffaktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs erniedrigt. Dadurch werden die aus dem Lamellengraphit entwickelte Vermiculargraphitteilchen (in Schmelzen, wo der Magnesiumrestgehalt an der unteren Grenze für die Vermiculargraphitausbildung liegt) kleiner und die aus dem Kugelgraphit entwickelte Vermiculargraphit (in Schmelzen, wo Magnesiumrestgehalt an oberer Grenze für die Vermiculargraphitausbildung liegt) größer (siehe Kapitel 2.2.1). Mit anderen Worten, während der eutektische Umwandlung entsteht im ersten Fall mehrere kleine Graphitteilchen und bei der weiteren Erstarrung entwickeln sie eine vermiculare Form, aber auf Grund der verlangsamten Kohlenstoffdiffusion wird deren Wachstum gehemmt. Im zweiten Fall dagegen entsteht eine niedrigere Zahl von Graphitkugeln, sie werden größer und entwickeln sich zu Vermiculargraphit, wobei die Teilchen mehr getrennt und entfernt voneinander liegen als im ersten Fall (Bild 13).

Wie schon oben erwähnt wurde, steigert Zink während der Erstarrung in die Restschmelze und stabilisiert damit die Karbide. Während in Thermoanalyseproben bei den Versuchen ohne Zink nahezu keine Karbide beobachtet wurden, war bei den Versuchen mit Zink in fast zwei Drittel der Thermoanalyseproben Karbide vorhanden. In dem Bild 52 lässt sich die Tendenz verfolgen, dass mit der Zunahme des Zinkgehaltes die Karbidmenge in den karbidhaltigen Proben steigt. Da es nicht möglich war, die Karbidenmenge quantitativ zu ermitteln, wurden die Karbidgehalte auf den Schlif-
fen visuell ausgewertet und in Klassen eingeteilt:

- 1 - sehr wenig Karbide ($\approx 1 - 3\%$);
- 2 - wenig Karbide ($\approx 3 - 5\%$);
- 3 - mittlere Menge an Karbide ($\approx 6 - 8\%$) und
- 4 - viel Karbide ($\approx 9 - 11\%$)

Da Zink den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs senkt und damit der Kohlenstofftransport von Austenit zu Graphit verzögert, wirkt Zink mäßig perlitisierend. So kann man den Perlitgehalt im Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink mit der Hilfe folgender Formel, die von der (3-3) abgeleitet ist, berechnen:

$$\text{Perlit}(\%) = 30 + 1574(\%Mg) + 58(\%Zn) \quad (4-1)$$

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten des Perlitanteils ist im Bild 51 zu sehen. Die Werte liegen direkt proportional zueinander mit wenigen bedeutenden Abweichungen.

Es wurde ebenso wie bei den Versuchen ohne Spurenelementen Rundprobekörper ohne und mit Impfbehandlung abgegossen. Das Gefüge von ungeimpftem Gusseisen weist metastabile Erstarrung in Durchmessern 15 und 20 mm auf wie auch in Versuchen ohne Zink. Die Ergebnisse nach der Impfung mit 0,2% Graphit sind im Bild 53 präsentiert. Mit der Zunahme der Durchmesser von 15 bis 60 mm nimmt der Vermiculargraphitanteil und die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits zu und der Perlitanteil ab, wobei der Perlitanteil im Durchmesser 30 und 60 mm nahezu gleich ist, was durch die Verlängerung der Diffusionswege für Kohlenstofftransport erklärt werden kann. Vergleich man das Bild 35 (ohne Zink) und das Bild 53 (mit Zink) kann man feststellen, dass bei der Zinkanwesenheit in allen Durchmessern der Vermiculargraphit- und Perlitanteil leicht zunimmt, während die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits dieselben Werte aufweist.

Die Untersuchungen mit der Sauerstoffaktivitätsmessung haben gezeigt, dass Zink keinen Einfluss auf die EMK-Werte ausübt. Im Bild 54 ist das Restmagnesium-EMK-Diagramm zur Beurteilung der Magnesiumbehandlung in Schmelzen ohne und mit Zinkgehalt mit einem Fenster für die Vermiculargraphitausbildung dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Werte mit Zink von der Basiskurve nicht abweichen. Dies bedeutet, dass die zinkhaltigen Schmelzen von Gusseisen mit Vermiculargraphit problemlos durch die Sauerstoffaktivitätsmessung bewerten werden können.

Auf Grund der festgestellten vermiculargraphitfördernden Wirkung von Zink wurde erwartet, dass sich nach der Impfung der Schmelze mit Ferrosilicium 75 ein höherer Anteil an Vermiculargraphit als in Versuchen ohne Zink erzielt werden kann. Diese Erwartungen wurden nicht erfüllt. In der Tabelle 4-4 ist zu sehen, dass bei den verschiedenen Magnesiumrestgehalten das Impfen zur Reduzierung des Vermiculargraphitanteils unter 80% und zur Erhöhung des Kugelgraphitsanteils führt bzw. das Auftreten von Lamellengraphit auslöst. Die Karbidausscheidungen aber sind nach dem Impfen völlig unterdrückt.

In dem Bild 55 und der Tabelle 4-5 sind die Ergebnisse des Zugversuches von Proben mit verschiedenen Zinkgehalten dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit der Erhöhung des Zinkgehaltes von 0,02 bis 0,09% die 0,2%-Dehngrenze sowie die Zugfestigkeit mäßig abnimmt und Bruchdehnung kaum sich verändert (Bild 55). Dies kann vermutlich durch die Verminderung der Perlitähnlichkeit mit der Zunahme des Zinkgehaltes im Gusseisen mit Vermiculargraphit erklärt werden. Die Abweichung

der Ergebnisse mit 0,0746% Zn, besonders die Abweichung der Bruchdehnung, ist auf den Bruch der Zugprobe außerhalb der effektiven Länge zurückzuführen.

Tabelle 4-4: Veränderung des Gefüges von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinkspuren nach dem Impfen mit 0,2%FeSi75

RestMg, [%]	Zn, [%]	Gefüge von GJV	
		ungeimpft	geimpft mit 0,2%FeSi75
0,006	0,0085	98%VG+2%KG	78%LG+18%VG+4%KG
0,009	0,0116	97%VG+3%KG	53%VG+47%KG
0,025	0,005	93%VG+7%KG	44%VG+56%KG

Tabelle 4-5: Ergebnisse des Zugversuches für Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinkgehalten ohne und mit Wärmebehandlung

Zn, [%]	RestMg, [%]	VG, [%]	Perlit, [%]	R _{p0,2%} , [N/mm ²]	R _m , [N/mm ²]	A _g , [%]	A, [%]
0,0168	0,0142	81,1	12,9	251	368	5,5	5,9
0,0270	0,0142	87,6	22,5	245	356	5,8	6,1
0,0511	0,0176	82,7	24,0	239	354	5,6	5,8
0,0527	0,0077	83,1	23,7	235	337	5,9	6,2
0,0746	0,0136	92,6	24,3	224	294	2,5	2,6
0,0894	0,0092	93,1	19,5	227	309	5,3	5,4
nach dem Weichglühen							
0,0270	0,0142	84,4	8,9	195	294	9,3	9,7
0,0511	0,0176	79,2	12,4	197	299	9,2	10,1
0,0746	0,0136	87,3	6,7	198	285	9,3	9,5

Mit Bezug auf die Normung ist dieses Gusseisen mit Vermiculargraphit mit solchen mechanischen Eigenschaften der Sorte GJV-300 zuzuordnen, wobei die Bruchdehnung fast vier Mal höher ist (in der Norm nur 1,5%). Vergleich man die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne Zink mit denen mit Zink, so kann festgestellt werden, dass ab ungefähr 0,05%Zn die Werte für die 0,2%Dehngrenze und die Zugfestigkeit beachtlich tiefer liegen, die Bruchdehnung aber zeigt fast die doppelten Werte.

Ebenso wie bei den Versuchen ohne Spurenelemente wurden die Proben mit Zink bei 950°C 5 Stunden lang im Ofen geblüht. Die durch das Glühen hervorgerufene

Änderungen im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit in Proben von etwa 25x25x150 mm³ sind im Bild 56 dargestellt. Nach der Wärmebehandlung ist der Vermiculargraphitanteil leicht und der Perlitanteil deutlich gesunken, die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits blieb unverändert. Dies kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass im Verlauf der Ferritbildung bei der Diffusion von Kohlenstoff zum Graphit wirken Zinkanhäufungen in der Nähe von Vermiculargraphit als Diffusionsbarriere für Kohlenstoff und es kommt nur zur Zunahme von Größe des Kugelgraphits (Bild 57).

Nach der Wärmebehandlung wurden in keiner Probe Karbide gefunden, was einen vollständigen Zerfall von denen bedeutet.

Die Auswirkung der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink ist aus der Tabelle 22 zu entnehmen. Dies zeigt durchschnittlich die Abnahme der 0,2%-Dehngrenze um 18%, der Zugfestigkeit um 16% und die Zunahme der Bruchdehnung um 60% im Vergleich zu ungeglühtem Zustand im Gusseisen mit Vermiculargraphit. Dies kann durch folgendes hervorgerufen werden:

1. Auf Grund der langsamen Abkühlung während des Glühens entsteht ein höherer Anteil an Ferrit und demzufolge weniger Perlit als im Gusszustand.
2. Der kugelige Anteil an Graphit im Gefüge nimmt an der Größe zu.
3. Im Gusszustand ist der Austenit an Kohlenstoff übersättigt, während er nach einer Wärmebehandlung an Kohlenstoff untersättigt ist. Der niedrigere Kohlenstoffgehalt des bei einer Wärmebehandlung entstandenen Austenits führt zu einer verminderten Perlitähnlichkeit [124].

Es ist zu bemerken, dass auf Grund oben beschriebenen Auswirkungen des Zinks auf das Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit während der Wärmebehandlung die Reduzierung von 0,2%-Dehngrenze- und Zugfestigkeitswerten nach dem Glühen im Vergleich zu den in Proben ohne Zink (Bild 19) anderthalbmal niedriger ist, während die Zunahme der Bruchdehnungswerte nach der Wärmebehandlung im Vergleich zu den in Proben ohne Zink erheblich höher liegt. Diese Zinkwirkung bedeutet eine eventuell sinnvolle Anwendung einer Wärmebehandlung bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinkspuren.

4.3. Einfluss von Zinn auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von GJV

4.3.1. Literaturlauswertung zum Thema "Spurenelement Zinn"

4.3.1.1. Eigenschaften des Zinns

Zinn ist ein Element der 4. Hauptgruppe des periodischen Systems mit der Ordnungszahl 50. Es hat ein spezifisches Gewicht von 118.7 g/mol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 232°C und der Verdampfungspunkt liegt bei 2270°C [136]. In der Tabelle 4-6 sind die wichtigsten physikalischen Daten des reinen Zinn zusammengestellt.

Da Zinn mit der Elektronenkonfiguration $4d^{10}5s^25p^2$ ein schwaches Metall ist, soll es laut der Elektronentheorie die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs und demzufolge die Graphitisierungsneigung der Gusseisenschmelzen steigern.

Tabelle 4-6: Physikalische und thermodynamische Daten von Zink und Eisen [128,136]

relat. AtomMaße:	118,710	Atomradius:	140,5 pm
Ordnungszahl:	50	Elektronenkonfig.:	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Schmelzpunkt:	231,9681 °C	Dichte:	7,29 g/cm ³
Siedepunkt:	2270°C	Härte (Mohs):	1,8
Oxidationszahlen:	4, 2	Elektronegativität:	1,94 (Pauling)

4.3.1.2. Löslichkeit im Eisen

Im Eisen hat Zinn nur eine begrenzte Löslichkeit (Abbildung 4-5). Die maximale Löslichkeit des Zinns in Eisen liegt bei 910°C und beträgt 17,7% Massenprozent. Im Zweistoffsystem Eisen-Zinn gibt es zahlreiche intermetallische Phasen vom Typ Fe_xSn_y. Der γ -Eisen-Bereich wird durch Zinn stark eingeschnürt und der Bereich des α -Eisens wird erweitert. Daraus lässt sich schließen, dass Zinn ein starker Ferritbildner ist [137]. Bei der Anwesenheit von Kohlenstoff in Gusseisenschmelzen verhält sich Zinn jedoch überhaupt nicht wie ein Ferritbildner. Zinn bildet eine 3 bis 4 nm dicke Schicht um den Kohlenstoff, die als Barriere für den Kohlenstofftransport wirkt. Dadurch ist die für die stabile eutektoide Umwandlung notwendige Anlagerung des Kohlenstoffs an den bereits vorhandenen Graphit nicht mehr möglich, so dass die

eutektische Umwandlung nur nach dem metastabilen System (d.h. unter Perlitbildung) erfolgen kann [118].

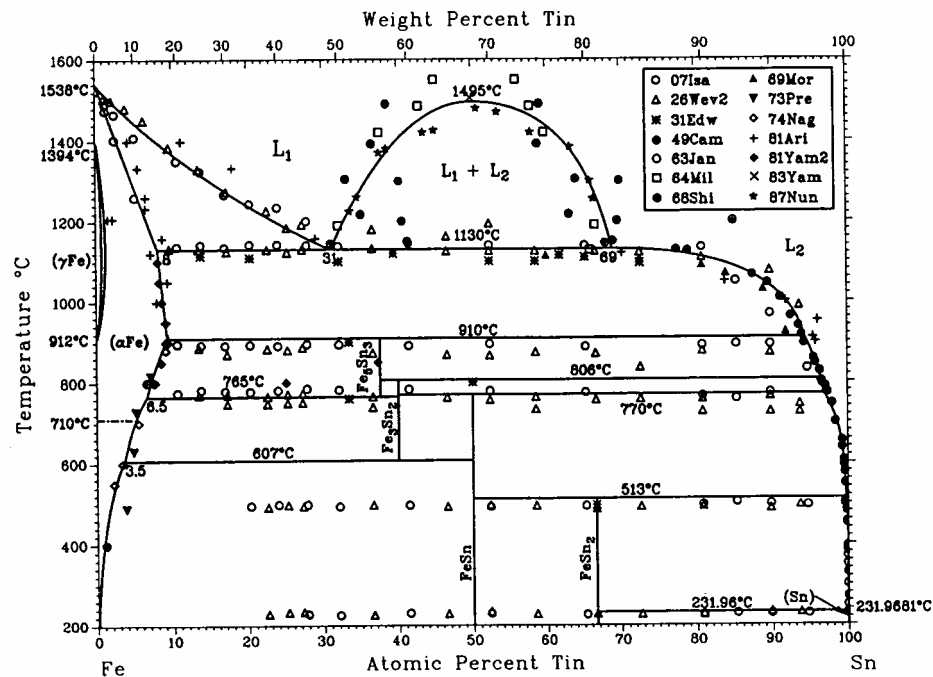


Abbildung 4-5: Zustandsdiagramm Fe-Sn [137]

4.3.1.3. Herkunft des Zinns im Stahlschrott

Das Problem der Zinnanreicherungen im Stahlschrott entsteht im wesentlichen durch die Wiederverwendung von Weißblech. Weißblech ist ein kaltgewalztes verzinnertes Stahlblech mit einer Dicke von 0,1 bis 0,49 mm. Der Zinnüberzug schützt den Stahl vor Korrosion. Im Durchschnitt genügen dabei etwas mehr als 2 g Sn pro m² Fläche und Seite [145,146,147].

Nach den im Statistischen Jahrbuch der Stahlindustrie 2000/2001 genannten Zahlen wurden im Jahre 1999 in der EU 4,493 Mio.t Verpackungsblech erzeugt, davon in Deutschland 0,925 Mio.t [127]. Das bedeutet, dass zur Zeit Verpackungsblech in großen Mengen zur Verfügung steht und überwiegende Teile an Schrott mit Zinn verunreinigt sind. In der Abbildung 4-6 wird eine Prognose für Zinnanreicherungen im Schrott dargestellt [148].

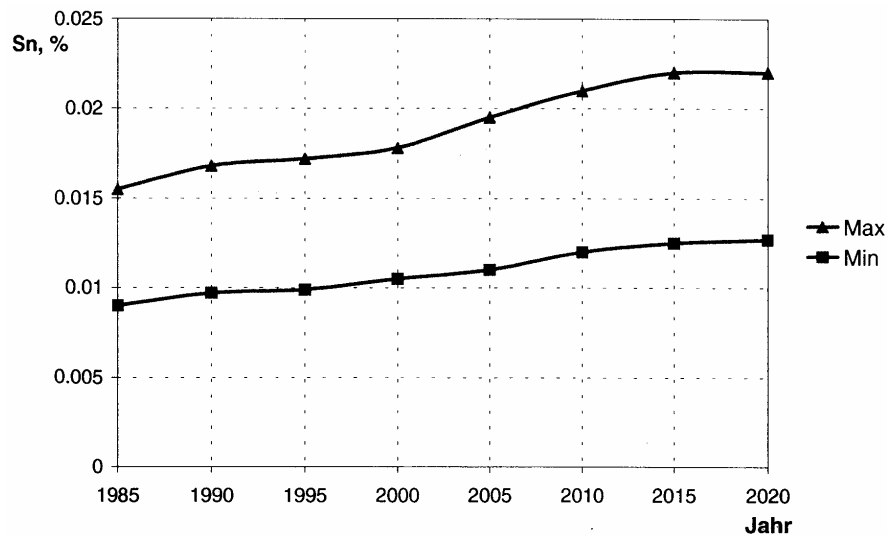


Abbildung 4-6: Prognose zur Zinnanreicherung im Stahlschrott [148]

4.3.1.4. Auswirkungen des Zinns im Gusseisen mit Kugelgraphit

In den Arbeiten von S.Hasse, T.Levin und W.D.Glover [134,135,149] wurde der Einfluss von Zinn in Gehalten von 0,02 bis 0,25% in verschiedenen Wanddicken von 3 bis 64 mm auf die Graphitbildung, das Grundgefüge und die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Kugelgraphit im Gusszustand sowie nach der Wärmebehandlung untersucht.

Es wurde festgestellt, dass Zinn bei Gehalten ab 0,06 (mit Cer ab 0,016%Sn [134]) einer der stärksten Perlitstabilisatoren ist, ohne den Karbidanteil zu erhöhen. Vollständig perlitisches Gefüge erzeugte man mit 0,1%Sn (Siehe Tabelle 4-7). Es ist zu betonen, dass mit der Zinnzugabe der Perlitanteil kaum von der Wanddicke abhängig ist [135].

Zinn stabilisiert den Perlit, wirkt aber stärker verspröden als andere perlitstabilisierenden Elemente. Die starke Perlitzunahme bei der Sn-Zugabe spiegelt sich in mechanischen Eigenschaften des Gusseisens mit Kugelgraphit wider (zusammengefasst in der Abbildung 4-7: Festigkeit und Härte steigen an, während Dehnung und Zähigkeit stark abfallen, wobei zu berücksichtigen ist, dass nach dem Erreichen von 100%-perlitischem Gefüge nur noch unbedeutende Veränderungen festgestellt werden. Nach der Arbeit von S.Hasse [134] fällt die Zugfestigkeit mit der Erhöhung des Sn-Gehaltes ab, während in der Arbeit von T.Levin, P.C.Rosenthal, C.R.Loper und R.W.Heine [135] die Zugfestigkeitskurve ein Maximum in dem 100%-Perlit-Punkt erreicht und dann wieder abfällt, was durch die grob perlitische Struktur erklärt wurde. Der Unterschied im Verlauf der Zugfestigkeitskurve konnte durch verschiedenen Behandlungen (mit Cer und ohne Cer) erklärt werden.

Tabelle 4-7 Ferritanteil in Abhängigkeit von den Sn-Gehalte und der Wanddicke [135]

Wanddicke, mm	Basis-Eisen (Rest Zinn)	Sn-Gehalte			
		0,02%	0,06%	0,10%	0,15%
12	Spuren	Spuren	0	0	0
25	32,4	11,8	Spuren	0	0
38	63,0	41,4	3,6	0	0
51	75,6	33,4	5,8	0	0
64	82,4	42,8	6,9	0	0

bei 38 mm: $y = -21,00x + 1,81$ $y = \log(\text{Ferrit}),\%$
bei 51 mm: $y = -18,80x + 1,89$ $x = \text{Sn-Gehalt},\%$
bei 64 mm: $y = -18,25x + 1,95$

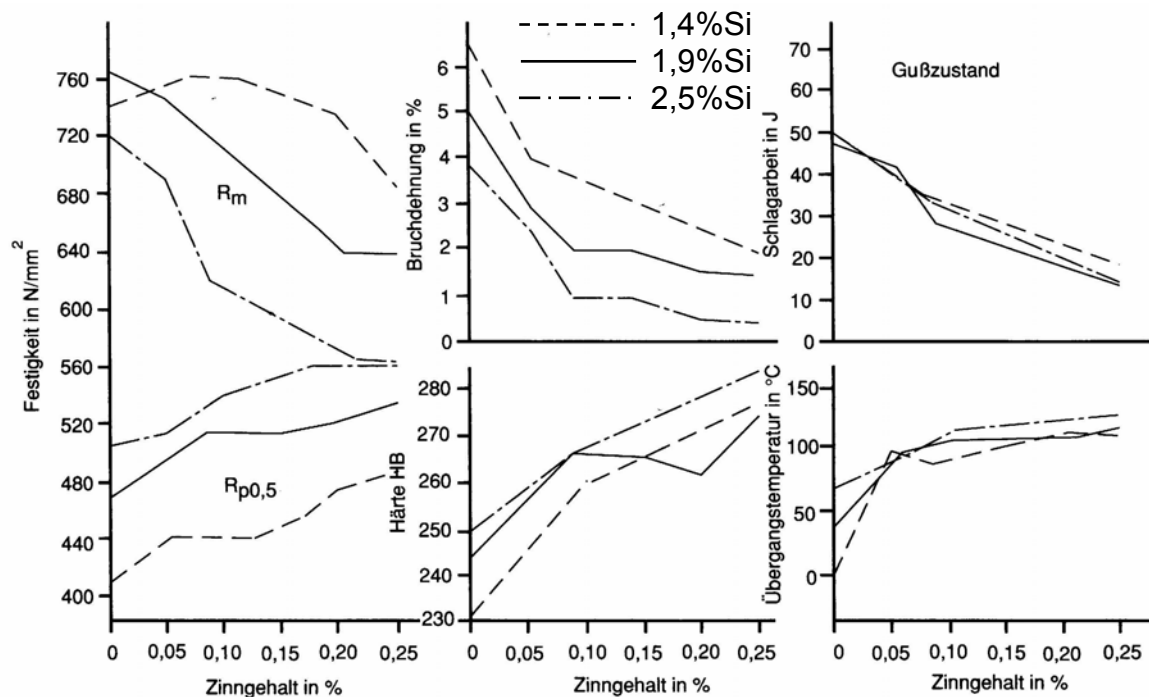


Abbildung 4-7: Eigenschaften von zinnlegiertem Gusseisen mit Kugelgraphit in Abhängigkeit vom Si-Gehalt in Wanddicken von 25 mm [134]

Die Übergangstemperatur der Kerbschlagzähigkeit wird stark erhöht. Geringe Zinngehalte bis 0,18% haben vor allem bei niedrigen Siliziumgehalten keinen negativen Einfluss auf die Zähigkeitseigenschaften. Jede Überdosierung führt allerdings wieder zur Versprödung, d.h. dass Zinn nur dort eingesetzt werden soll, wo auf ein vollperlitisches Gefüge Wert gelegt wird und die Zähigkeit keine wesentliche Rolle spielt [134].

Nach verschiedenen Literaturangaben [134,135,149] wurde bei Zinngehalten im Bereich zwischen 0,02 und 0,10 % Sn keine Tendenz zur Karbidbildung gefunden. Jedoch stabilisiert Zinn die Primärcarbide: 0,03% Sn vergrößert die für den Karbidzerfall benötigte Glühzeit um 30 % bei einer Temperatur um 870 °C, im Bereich um 980 °C wurde kein Einfluss mehr festgestellt [149].

Zinngehalte im Bereich um 0,2% vergrößern die für den Karbidzerfall benötigte Glühzeit auf 15 min und mehr (>15%) bei einer Temperatur um 870 °C, bei höheren Temperaturen (um 980°C) war kein Effekt bemerkbar [149].

Bei einem durch Wärmebehandlung erzeugten ferritischen Gusseisen mit Kugelgraphit ist Zinn unerwünscht, da der durch Zinn erzwungene Perlit bei einer Glühbehandlung sehr stabil ist und nur langsam zersetzt wird (4-2). Die für den Perlitzerfall bei 0,031%Sn (10% Perlit Restgehalt) benötigte Glühzeit nimmt auf 167% zu. Ein vollständiger Perlitzerfall wurde nicht erreicht [149].

$$(\text{Sn} = 0,031\%): \log y = 1,32 - 0,006x \quad (4-2)$$

wo y – Prozent von Carbide, [%] und x – Glühzeit, [min]

4.3.2. Versuchsdurchführung

In Rahmen dieser Untersuchung wurden Schmelzen verschiedene Gehalten an Zinn zugesetzt, entsprechend dem Kapitel 3.3 mit dem FeSiMg5 behandelt und nach 2 bis 10 Minuten Halten im Ofen bei 1420°C in Probekörpern vergossen. Als Schmelzaggregat kam zum Einsatz ein 15-kg-Mittelfrequenzinduktionsofen mit Graphittiegel. Es wurde insgesamt 14 Schmelzen hergestellt. Die angestrebte chemische Endzusammensetzung ist schon im Kapitel 3.2 besprochen und beträgt:

C,[%]	Si,[%]	Mn,[%]	P,[%]	S,[%]	Mg,[%]
3,6 - 3,8	1,8 - 2,0	0,20	0,020	0,006 - 0,009	0,0100 - 0,0250

Die Untersuchungen wurden unter dem Einsatz von synthetischem Gusseisen durchgeführt. Der metallische Einsatz bildeten, genau wie bei den Versuchen im Kapitel 3.2 die Roheisenblöcke GGG4 (siehe Tabelle 3-1).

Das Einbringen von reinem Zinn in die Schmelze erfolgte unproblematisch sofort nach dem Einschmelzung des Roheisens. Der Zusammenhang zwischen Zusatz an reinem Zinn und Zinngehalt in der Schmelze im Bild 59 zeigt eine proportionale Abhängigkeit und es ist daraus ersichtlich, wie genau der Endgehalt des Zinns in Gusseisenschmelzen abgeschätzt und eingestellt werden kann.

Der weitere Versuchsablauf erfolgt, wie er bereits im Kapitel 3.2 beschrieben wurde: Der Schmelze wurden bestimmten Mengen an Graphit, FeSi75 und FeMn82 zugegeben, danach wird diese mit Magnesium behandelt und nach 2 bis 10 Minuten in Proben für die Spektralanalyse, die Thermoanalyse und in verschiedene Probekörper (Rundprobekörper und Y-Probe) abgegossen. Die Auswertung des Gefüges erfolgte in der gleichen Weise wie im Kapitel 3.2.

Für die weitere Ermittlung des Einflusses von Zinn auf die Erstarrungsvorgänge und Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit wurden die Sauerstoffmessung und Untersuchungen zur Verteilung des Zinns im Gusseisengefüge durchgeführt. Die Verteilung des Zinks wurde an drei verschiedenen Stellen von drei Proben mit verschiedenen Gehalten an Zinn mit Hilfe der Mikrosonde JXA8900RL untersucht. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug 1 Mikrometer.

Es wurde ebenso wie im Kapitel 3 die Zugfestigkeit des Gusseisens mit Vermiculargraphit im Gusszustand und nach dem Weichglühen überprüft.

4.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe befinden sich in den Bildern 58 bis 73 im Anhang. Es ist zu betonen, dass die chemische Zusammensetzung naheutektisch in allen Schmelzen war.

Wie aus dem Bild 58 ersichtlich ist, zeigt der Verlauf der Magnesiumabklingkurve mit den Gehalten an Zinn von 0,02 bis 0,16% kaum einen Unterschied zur Magnesiumabklingkurve ohne zugesetztes Zinn (der Gehalt von Zinn im verwendeten Roheisen beträgt der Spektralanalyse zufolge 0,003%) bis auf folgendes. Die Zinnkurve zeigt im Vergleich zur Basiskurve die höheren Magnesiumrestgehalte sofort nach der Magnesiumbehandlung (0 min), was eine Erhöhung des Magnesiumausbringens durch die Anwesenheit von Zinn vermuten lässt. Der Bereich der Vermiculargraphitbildung liegt unverändert bei der Anwesenheit von Zinn zwischen 2 und 7 Minuten Haltezeit nach der Magnesiumbehandlung.

Die Form der Abkühlkurven von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinn unterscheidet sich kaum von der ohne Zinn. Es wurde aber die Tendenz beobachtet, dass sich mit der Zunahme des Zinngehaltes die minimale eutektische Temperatur nach oben verschiebt. Aus dem Bild 60 geht hervor, dass mit der Zunahme des Zinngehaltes von 0,02 bis 0,10% die minimale eutektische Temperatur bis 0,05%Sn abnimmt und dann wieder steigt. Dies konnte dadurch erklärt werden, dass einerseits die eutektische Temperatur durch Zinn nach unten verschoben wird (Abbildung 4-1), aber andererseits sich Kohlenstoffaktivität und Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs durch Zinn erhöhen.

Die maximale eutektische Temperatur nimmt mit der Zunahme des Zinngehaltes ab, was mit der Erkenntnisse aus der Abbildung 4-1 übereinstimmt.

Genauso wie im Kapitel 3.3 wurde die Graphitform in Gusseisen auch in Schmelzen mit Zinn mittels Thermoanalyseparametern kontrolliert. Vergleich man die Diagramme zur Beurteilung der Schmelze durch die Thermoanalyse ohne Spurenelementen Bilder 10, 11, 12 und die mit Spurgehalten an Zinn Bilder 61, 62, 63 konnte festgestellt werden, dass

- die Verteilung der Unterkühlungswerte für Gusseisen mit Vermiculargraphit in Versuchen ohne Spurenelemente und in Versuchen mit Zinn in Bereichen zwischen 0 und 15 K und 0 bis 16 K relativ gleich ist. Im Gegenteil zu Diagramm 17 (ohne Spurenelemente) nimmt die Unterkühlung der Vermiculargraphitbildung bei der Anwesenheit von Zinn mit der Erhöhung des Magnesiumgehaltes zu.

- das Intervall der Rekaleszenzwerte für Gusseisen mit Vermiculargraphit in Versuchen ohne Spurenelemente im Bereich zwischen 0 und 19 K liegt, während in Versuchen mit Zinn dieser Bereich mit 0 - 16 K etwa enger ist. Es ist noch einmal zu betonen, dass die maximale eutektische Temperatur durch Zinnanwesenheit nach unten verschoben wird.
- der Bereich für die Vermiculargraphitausbildung hinsichtlich des Magnesiumrestgehaltes bei den Versuchen mit Spurgehalten an Zinn breiter als bei den Versuchen ohne Zinn wird und zwar in Richtung höherer Restgehalte an Magnesium. Die untere Grenze für die stabile Vermiculargraphitausbildung mit Zinn beträgt etwa 0,01% Magnesiumrestgehalt fast genau wie bei den Versuchen ohne Spurenelementen, während sich die obere Grenze fast bis 0,025% Magnesiumrestgehalt ausdehnt, wo sich ohne Zusatz von Zinn schon der Bereich für Kugelgraphit befindet. Dies bestätigt die aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse [11,12], dass die Anwesenheit von Zinn durch Bildung der Schmelzkanäle an dem Graphit das Vermiculargraphitwachstum gegenüber dem Kugelgraphitwachstum begünstigt (siehe Kapitel 2.2.1).

Daraus kann man schließen, dass die Ausbildung von Vermiculargraphit durch die Anwesenheit von Zinn und demzufolge die Bildung von Schmelzkanälen erleichtert wird. Dies wird durch die metallographische Auswertung bestätigt. Es wurde festgestellt, dass in Proben mit Zinn die Menge an Vermiculargraphit beim hohen Magnesiumrestgehalt (ab 0,0140%) größer war als in Proben ohne Zinn (Bild 64). Dagegen war bei niederen Magnesiumrestgehalten (bis 0,0112-0,0113%) der Anteil an Vermiculargraphit in den Proben mit Zinn niedriger als ohne Zinn und bei Magnesiumrestgehalten $<0,010\%$ ist im Gefügen mit Zinn Lamellengraphit aufgetreten.

Bei den Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses von Spuren- bzw. Legierungselementen ist die Verteilung dieser Elemente in der Matrix des Gusseisens von großer Bedeutung. Dazu wurden die Untersuchungen zur Ermittlung der Zinnverteilung mit Hilfe von Mikrosonden durchgeführt. Die zusammengefassten Ergebnisse sind im Bild 65 zu sehen. Charakteristisch für die Verteilung des Zinns ist seine Anreicherung in der Nähe der Graphitteilchen und niedrige Gehalte in der Matrix, was mit den Erkenntnissen aus der Literatur für die Verteilung der Spurenelemente im Gusseisen mit Lamellengraphit übereinstimmt [144]. Zinn ist ein Element, das sich vorzugsweise an der Grenzfläche zwischen Graphit und Austenit anreichert. [124].

Aus dem Bild 66 geht der Einfluss von Zinn auf die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits hervor. Es ist zu sehen, dass mit steigendem Zinngehalt

bei konstantem Magnesiumrestgehalt von 0,018 - 0,020% die durchschnittliche Teilchengröße des Vermiculargraphits zunimmt. Das stimmt mit den Erkenntnissen überein, dass wegen der Zinnseigerungen an der Graphitoberfläche die feinen Schmelzkanäle während der Kristallisation entstehen und Vermiculargraphit durch diese Kanäle weiter wachsen kann (siehe Kapitel 2.2.1).

Einerseits hat Zinn eine positive Auswirkung auf Kohlenstoffaktivität und Diffusionskoeffizient von Kohlenstoff, aber andererseits bildet er an der Grenzfläche Graphit-Matrix dicke Schichten, die als Barrieren für den Kohlenstofftransport wirken. Dies führt dazu, dass bei 50% aller Fällen in Proben mit Zinn die Karbide entstanden sind, obwohl mit der Zunahme an Zinngehalt tendiert die Karbidmenge im Gusseisen mit Vermiculargraphit sich tendenziell reduziert (Bild 67). Es ist noch Mal zu bemerken, dass in Proben ohne Spurenelemente nahezu keine Karbide gefunden wurden. Wie bereits im Kapitel 4.2.3 erwähnt, wurden die Karbidgehalte anhand der metallographischen Proben visuell ausgewertet und in Klassen eingeteilt::

- 1 - sehr wenig Karbide ($\approx 1 - 3\%$);
- 2 - wenig Karbide ($\approx 3 - 5\%$);
- 3 - mittlere Menge an Karbide ($\approx 6 - 8\%$) und
- 4 - viel Karbide ($\approx 9 - 11\%$)

Aus der Literatur [134,135,149] ist längst bekannt, dass Zinn ein starker Perlitbildner ist. Wie oben schon erwähnt wurde, bildet Zinn an der Grenzfläche Graphit-Matrix dicke Schichten, die als Barrieren für den Kohlenstofftransport wirken. Auf Grund dieser Barrieren ist die für die stabile eutektoide Umwandlung notwendige Anlagerung des Kohlenstoffs an den bereits vorhandenen Graphit nicht mehr möglich, so dass die eutektoide Umwandlung nur nach dem metastabilen System (d.h. unter Perlitbildung) erfolgen kann [118]. Im Bild 68 ist der Einfluss von Zinn auf den Perlitanteil im Gusseisen mit Vermiculargraphit dargestellt. 100% Perlit wurde beim Zinngehalt von 0,16% erreicht. Der Perlitanteil kann mit der Hilfe von folgender Formel berechnet werden, die aus der Formel (3-3) abgeleitet ist:

$$Perlit(\%) = 30 + 1574(\%Mg) + 215(\%Sn) \quad (4-3)$$

Die Übereinstimmung zwischen den mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse gemessenen Perlitanteilen und den berechneten Werten ist im Bild 69 zu sehen. Die Werte stellen eine klare Abhängigkeit dar.

Es wurde ebenso wie bei den Versuchen ohne Spurenelemente Rundprobekörper ohne und mit Impfbehandlung abgegossen. Das Gefüge von ungeimpftem Gusseisen weist metastabile Erstarrung in Durchmessern 15 und 20 mm, wie auch in Versuchen ohne Zinn. Die Ergebnisse nach der Impfung mit 0,2%Graphit mit 0,03%

Zinngehalt sind im Bild 70 präsentiert. Mit der Zunahme der Durchmesser von 15 bis 60 mm nimmt der Vermiculargraphitanteil und die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits zu, wobei die Zunahme der durchschnittlichen Teilchenfläche des Vermiculargraphits steiler als bei den Versuchen ohne Zinn erfolgt (Bild 17). Besonders beim Durchmesser von 60 mm ist der Wert sehr hoch. Mit der Zunahme der Durchmesser von 15 bis 30 mm nimmt der Perlitanteil leicht ab und bei Durchmesser 60 mm steigt wieder an, was durch die Verlängerung der Diffusionswege für Kohlenstofftransport erklärt werden kann. Es wurde kein weiterer wesentlicher Unterschied im Vergleich zu Bild 17 (ohne Zinn) gefunden.

Die Untersuchungen mit der Sauerstoffaktivitätsmessung haben gezeigt, dass Zinn keinen Einfluss auf die EMK-Werte ausübt. Im Bild 71 ist das Restmagnesium-EMK-Diagramm zur Beurteilung der Magnesiumbehandlung in Schmelzen ohne und mit 0,06 und 0,09% Zinn mit einem Fenster für die Vermiculargraphitbildung dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Werte mit Zinn von der Basiskurve kaum abweichen. Dies bedeutet, dass die zinnhaltigen Schmelzen von Gusseisen mit Vermiculargraphit problemlos durch die Sauerstoffaktivitätsmessung bewerten werden können.

Auf Grund der festgestellten vermiculargraphitfördernden Wirkung von Zinn wurde vermutet, dass nach der Impfung der Schmelze mit Ferrosilicium 75 ein höherer Anteil an Vermiculargraphit als in Versuchen ohne Zinn erwartet werden kann. Diese Erwartungen wurden nicht erfüllt. Aus der Tabelle 4-8 ist ersichtlich, dass die Impfung den Vermiculargraphitanteil unter 80% senkt und der Kugelgraphitanteil steigt. Die Karbidausscheidungen aber sind nach dem Impfen völlig unterdrückt.

Tabelle 4-8: Veränderung des Gefüges von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinkspuren nach dem Impfen mit 0,2%FeSi75

RestMg, [%]	Sn, [%]	Gefüge von GJV	
		ungeimpft	geimpft mit 0,2%FeSi75
0,0114	0,028	89%VG+11%KG	55%VG+45%KG
0,0143	0,024	88%VG+12%KG	50%VG+50%KG

Im Bild 72 und in der Tabelle 4-9 ist der Einfluss des Zinngehaltes auf die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit dargestellt. Mit der Erhöhung des Zinngehaltes von 0,005 (Basiseisen) bis 0,160% nimmt die 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit zu, wobei die Steigerung bis etwa 0,10%Sn erfolgt

und dann die Werte für die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeit konstant bleiben, weil bei Zugproben der 100%-Perlitanteil schon beim Zinngehalt von 0,10% erreicht ist. Mit der Erhöhung des Zinngehaltes von 0,005 bis 0,160% nimmt die Bruchdehnung kontinuierlich ab. Dies kann durch die Erhöhung des Perlitanteils sowie durch die Steigerung der Perlitthärtbarkeit mit der Zunahme des Zinngehaltes im Gusseisen mit Vermiculargraphit erklärt werden.

Tabelle 4-9: Ergebnisse des Zugversuches für Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinngehalten ohne und mit Wärmebehandlung

Sn, [%]	RestMg, [%]	VG, [%]	Perlit, [%]	R _{p0,2%} , [N/mm ²]	R _m , [N/mm ²]	A _g , [%]	A, [%]
0,020	0,0142	86,5	32,1	239	336	2,7	2,7
0,038	0,0184	87,4	53,2	291	451	3,0	3,0
0,050	0,0186	87,8	68,1	324	512	2,8	2,8
0,069	0,0180	80,2	77,7	343	574	3,5	3,5
0,086	0,0200	78,9	99,8	370	585	2,5	2,6
0,161	0,0214	87,0	100	370	569	2,2	2,3
nach dem Weichglühen							
0,020	0,0142	79,4	12,3	190	260	3,1	3,6

Die besten mechanischen Eigenschaften wurden bei 0,07/0,08%Sn erzielt:

0,2%-Dehngrenze: 343/370 N/mm²

Zugfestigkeit: 574/585 N/mm²

Bruchdehnung: 3,5/2,5 %

Entsprechend der Normen ist das Gusseisen mit Vermiculargraphit mit solchen mechanischen Eigenschaften der Sorte GJV-500 zuzuordnen, wobei die 0,2%-Dehngrenzwerte im Vergleich zur Norm etwas niedriger liegen (in der Norm 380-455) und die Bruchdehnung erheblich höhere Werte aufweist (in der Norm nur 0,5%). Im Vergleich zu den mechanischen Eigenschaften ohne Zinn (Kapitel 4.3.1) wird durch Zinnzusatz auf 0,07/0,08%Sn die 0,2%-Dehngrenze auf 27/37 % sowie die Zugfestigkeit auf 65/69% erhöht, wobei die Bruchdehnung bei 0,07%Sn dieselbe geblieben ist (3,5%) und bei 0,08%Sn auf 32% gesunken ist.

Ebenso wie bei den vorangegangenen Versuchen wurden die mit Zinn legierten Proben bei 950°C 5 Stunden lang im Ofen geblüht. Die durch das Glühen hervorgerufene Änderungen im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit in Proben von

etwa $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ sind aus dem Bild 73 zu sehen. Nach der Wärmebehandlung ist der Vermiculargraphitanteil leicht und der Perlitanteil deutlich gesunken, die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits ist in geglühtem Zustand erheblich höher geworden. Es lässt sich vermuten, dass sich während der langsamen Abkühlung aus dem Austenit mehr Ferrit als im Gusszustand bildet und der übrige Graphit auf der Oberfläche von vermicularem sowie kugeligem Graphit abgelagert, wobei die durchschnittliche Teilchenfläche des gesamten Graphits wächst. Die starke Reduzierung von Perlit nach der Wärmebehandlung deutet auf eine Nichtübereinstimmung mit der Literatur, dass der durch Zinn erzwungene Perlit bei einer Glühbehandlung sehr stabil ist und nur langsam zersetzt wird [149].

Karbid im Gefüge von geglühten Proben wurden nicht gefunden, was auf vollständigen Zerfall schließen lässt.

Die Auswirkung der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit ist aus dem Bild 73 und der Tabelle 4-9 zu entnehmen. Dies zeigt die Abnahme der 0,2%-Dehngrenze um 20,5%, der Zugfestigkeit um 22,6% und die Zunahme der Bruchdehnung um 33% im Gusseisen mit Vermiculargraphit nach der Wärmebehandlung im Vergleich zum ungeglühten Zustand. Dies kann durch folgendes hervorgerufen werden:

1. Höherer Anteil an Ferrit als im Gusszustand
2. Vergrößerung der durchschnittlichen Teilchenfläche des Graphits
3. Verminderung der Perlit Härtebarkeit.

Es ist zu bemerken, dass auf Grund der oben beschriebenen Auswirkungen des Zinns auf das Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit während der Wärmebehandlung die Reduzierung der 0,2%-Dehngrenze höher und der Zugfestigkeit nach dem Glühen im Vergleich zu der in Proben ohne Zinn (Bild 19) nahezu gleich ist, während die Zunahme der Bruchdehnungswerte nach der Wärmebehandlung im Vergleich zu der in Proben ohne Zinn dreimal niedriger liegt, was auf eine verspröde Wirkung von Zinn sogar nach der Wärmebehandlung deutet.

4.4. Einfluss der Kombination von Zink und Zinn auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit

4.4.1. Literaturlauswertung zum Thema "Erfassung des Komplexeinflusses von Spurenelementen im Gusseisen"

Bei der Beurteilung der Eignung von Einsatzmaterialien für die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit ist neben der Betrachtung der Grundanalyse auch eine Einschätzung zumindest der technisch bedeutungsvollen Spurenelemente notwendig. In der Literatur kann man Angaben zum diesen Thema nur für Gusseisen mit Kugelgraphit finden [76,134]. Zur Beurteilung der Wirkung des Komplexeinflusses auf die Graphitausbildung wurde eine Spurenbewertungszahl "Sb" ermittelt:

$$Sb = 4,4Ti+2,0As+2,3Sn+5,0Sb+290Pb+370Bi+1,6Al \quad (4-4)$$

Bei der Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit muss die Spurenbewertungszahl kleiner als 1 sein (Reststreuung $Sr=0,065$).

Der Einfluss der perlitisierenden Wirkung wird durch die Perlitwertzahl P_x ausgedrückt:

$$P_x = 3Mn-2,65(Si-2,0)+7,75Cu+90Sn+357Pb+333Bi+20,1As+9,6Cr+71,7Sb \quad (4-5)$$

Der Ferritanteil F in [%] kann dann für Gusseisen mit Kugelgraphit wie folgt bestimmt werden:

$$F = 961 e^{-P_x} \quad (4-6)$$

4.4.2. Versuchsdurchführung

In Rahmen dieser Untersuchung wurden Schmelzen mit verschiedenen Gehalten an Zink und Zinn legiert, entsprechend dem Kapitel 3.3 mit dem FeSiMg5 behandelt und nach 2 bis 7 Minuten Halten im Ofen bei 1420°C in Probekörpern vergossen. Als Schmelzaggat kam zum Einsatz ein 15-kg-Mittelfrequenzinduktionsofen mit Graphittiegel. Es wurde insgesamt 16 Schmelzen hergestellt. Die übrige Versuchsdurchführung erfolgte wie in den Kapiteln 4.2.2 und 4.3.2.

4.4.3. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe befinden sich in den Bildern 74 bis 91 im Anhang.

Wie aus dem Bild 74 ersichtlich ist, zeigt der Verlauf der Magnesiumabklingkurve bei Gehalten an Zink von 0,03 bis 0,10% und an Zinn von 0,03 bis 0,12% kaum einen Unterschied zur Magnesiumabklingkurve ohne Spurenelemente. Wie schon oben erwähnt wurde, beträgt der Gehalt von Zink im verwendeten Roheisen nach den Angaben der Spektralanalyse <0,005% und der Gehalt von Zinn etwa 0,003%. Der Bereich von Vermiculargraphitbildung liegt unverändert bei der Anwesenheit von Zink und Zinn zwischen 2 und 7 Minuten Haltezeit nach der Magnesiumbehandlung.

Im Bild 75 sind die Kombinationen von Zink und Zinn aus den durchgeführten Versuchen dargestellt. Die Überlegung war, mindestens ein Punkt (ein Versuch) in jedem Viereck der Gehalte von Zink zwischen 0,01-0,11 ebenso wie von Zinn zwischen 0,01-0,13 zu erzielen. Aber auf Grund des schwer kontrollierbaren Abbrandes des Zinks (gerade die Erzielung von hohen Spurengehalten des Zinks war sehr kompliziert) wurde dieses Ziel nicht ganz erfüllt.

Die Form der Abkühlkurven von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink-Zinn-Spuren unterscheidet sich kaum von der ohne Spurenelemente. Der Einfluss des Zink- bzw. Zinn-Gehaltes auf die minimale und die maximale eutektische Temperatur bei der Vermiculargraphitbildung ist in den Bildern 76 und 77 dargestellt. Die Zunahme des Zinkgehaltes bei dem konstanten Zinngehalt auf die minimale bzw. maximale eutektische Temperatur zeigt keine signifikante Abhängigkeit, wobei einige minimale eutektische Temperaturen niedriger als die in Schmelzen ohne Spurenelemente liegen. Dieselben Ergebnisse wurden bei den Versuchen nur mit Zink festgestellt. Mit der Zunahme des Zinngehaltes bei einem konstanten Zinkgehalt nimmt die minimale bzw. maximale eutektische Temperatur ab. Dies bedeutet, dass bei der Zink-Anwesenheit Zinn an seine positive Wirkung auf die minimale eutektische Temperatur (wie in dem Bild 60) verliert, während die Abhängigkeit bezüglich maximaler eutektischer Temperatur der von nur mit Zinneinsatz ähnelt. Es ist eine Tendenz zu beobachten, dass im Vergleich zum Bild 42 (ohne Spurenelemente) bei der Anwesenheit von Zink und Zinn das Intervall für die minimale eutektische Temperatur nach unten und für die maximale eutektische Temperatur nach oben verschoben wird, was vermutlich auf eine Wechselwirkung zwischen Zink und Zinn zurückzuführen ist.

Vergleich man die Diagramme zur Beurteilung der Schmelze durch die Thermoanalyse ohne Spurenelementen Bilder 10, 11, 12, mit Spurenelement Zn Bilder 44,

45, 46, mit Spurenelement Zinn Bilder 61, 62, 63 und die mit Kombinationen von Spurenelementen Zink und Zinn Bilder 78, 79, 80 kann man feststellen, dass

- Das Intervall der Unterkühlungswerte für Gusseisen mit Vermiculargraphit in Versuchen ohne Spurenelemente zwischen 0 und 15 K liegen, während in Versuchen mit Zink und Zinn dieser Bereich mit 7 - 18 K nach oben verschoben ist. In Versuchen mit Zink sowie in Versuchen mit Zinn tendiert dieser Bereich zu niederen Werten von 2 - 17 K und von 0 - 16 dementsprechend.
- Bei der Zugabe beider Elemente führt die Überlagerung des Zn- und Sn- Einflusses dazu, dass sich die Tendenz verfolgen lässt, dass mit der Zunahme des Magnesiumrestgehaltes von etwa 0,010 bis 0,017% zuerst die Unterkühlung sinkt und dann von 0,017% bis 0,020% Magnesiumrestgehalt wieder steigt.
- Das Intervall der Werte für die Rekaleszenz sind in den Versuchen mit Zink-Zinn-Kombinationen mit dem Bereich von 4 bis 15 K etwa enger als in den Versuchen ohne Zugabe der Elemente mit dem Bereich zwischen 0 und 19 K, was durch die Verschiebung der minimale eutektische bzw. maximale eutektische Temperatur erklärt werden kann. In Versuchen mit Zink dehnt sich dieser Bereich nach oben und in Versuchen mit Zinn nach unten aus.
- der Bereich für die Vermiculargraphitbildung hinsichtlich des Magnesiumrestgehalts wird bei den Versuchen mit Spurgehalten an Zink und Zinn etwas breiter als bei den Versuchen ohne Spurenelemente und zwar in die Richtung höheren Restgehalten an Magnesium. Die untere Grenze für die stabile Vermiculargraphitbildung in den Versuchen ohne Spurenelemente (Bild 11 und Bild 12) beträgt etwa 0,01% Magnesiumrestgehalt, während in den Versuchen mit der Kombinationen Zink-Zinn bei 0,01% Magnesiumrestgehalt noch Lamellengraphit ausgebildet wird (Bild 79 und Bild 80). Die obere Grenze für die stabile Vermiculargraphitbildung wurde auf fast 0,025% Magnesiumrestgehalt ausdehnt, wo sich ohne Zusatz an Zink und Zinn schon der Bereich für Kugelgraphit befindet. Es ist zu bemerken, dass in einem einzigem Fall 70% Vermiculargraphit sogar bei 0,033% Magnesiumrestgehalt erzeugt wurde, wobei dieser Punkt mehr als Ausreißer betrachtet werden soll.

Daraus kann man schließen, dass die Ausbildung von Vermiculargraphit durch die Anwesenheit der Kombinationen an Zink- und Zinn im Bereich für die Vermiculargraphitbildung hoher Magnesiumrestgehalte auf Grund der vermiculargraphitfördernden Wirkung der beiden Elemente (besonders aber von Zinn) erleichtert wird. Während im Bereich niedriger Magnesiumrestgehalte der lamellengraphitfördernde

Einfluss von Zinn den vermiculargraphitfördernden Einfluss von Zink überspielt (Bild 81).

Auch wie bei den vorherigen Versuchen wurden die Untersuchungen zur Ermittlung der Zink-Zinnverteilung auf drei verschiedenen Stellen in drei Proben mit verschiedenen Gehalten an Zink und Zinn mit Hilfe von Mikrosonden durchgeführt. Die Ergebnisse bei allen Proben sehen sehr ähnlich aus. Im Bild 82 ist die Zink-Zinn-Verteilung von Probe mit 0,036%Zink und 0,0108%Zinn zu sehen. Die Lage der Anreicherungen von beiden Elementen stimmt miteinander überein, wobei die Seigerungsintensität unabhängig von der Konzentration der Elemente vom Zink drei Mal höher liegt als die von Zinn. Für diesen Effekt wurde keine Erklärung gefunden.

Die Größe der Vermiculargraphitteilchen nimmt mit der Erhöhung des Magnesiumrestgehalt zu (Bild 83). Beim Gusseisen mit Zink und Zinn lag das Intervall für die durchschnittliche Teilchenfläche zwischen ungefähr 280 und 700 μm^2 , wobei bei der Anwesenheit eines der Legierungselemente allein (Bild 50 und Bild 66) der maximale Wert unter 500 μm^2 lag. Das spricht für die multiplizierende Wirkung von Zink und Zinn auf die Graphitgröße. Die klare Abhängigkeit zwischen Zink-Zinn-Kombinationen und Vermiculargraphitgröße konnte nicht festgestellt werden.

Für die Bestimmung des Perlitgehaltes im Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink- und Zinn kann folgende Formel, die eine Zusammenfassung von 4-, 5-2 und 5-3 ist, verwendet werden:

$$\text{Perlit}(\%) = 30 + 1574(\%Mg) + 58(Zn) + 215(\%Sn) \quad (4-7)$$

Die Übereinstimmung zwischen den mit Hilfe der quantitativen Bildanalyse gemessenen Perlitanteilen und den berechneten Werten ist im Bild 84 zu sehen. Die Werte stellen eine klare Abhängigkeit dar.

Es wurde ebenso wie bei den Versuchen ohne Spurenelemente einen Rundprobekörper abgegossen, die Ergebnisse sind im Bild 85 präsentiert. In diesem Fall wurde die Schmelze mit 0,2%Graphit geimpft. Mit der Zunahme des Durchmessers von 15 bis 30 mm ist die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits sehr gering gestiegen, wobei bei dem Durchmesser 60 mm die Größe des Vermiculargraphits im Vergleich zu anderen Ergebnissen extrem gewachsen ist. Der Vermiculargraphit- und Perlitanteil verändern sich von 15 bis 60 mm Durchmesser sehr unbedeutend, was ein sehr wichtiger Vorteil für die Herstellung sein kann. Das kann dadurch erklärt werden, dass steigende Durchmesser, mit anderen Worten sinkende Abkühlgeschwindigkeiten, die Graphitteilchenzahl erniedrigt und die Seigerung von Legierungselementen im Austenit erhöht. Diese Faktoren verschlechtern die Bildung

von Ferrit und die Gesamtmenge von im Gusszustand gebildetem Ferrit ist von der Wanddicke fast unabhängig.

Die Untersuchungen mit der Sauerstoffaktivitätsmessung haben gezeigt, dass auch bei den Kombinationen der Legierungselemente Zink und Zinn die Schmelzen von Gusseisen mit Vermiculargraphit problemlos durch die Sauerstoffaktivitätsmessung bewerten werden können. Im Bild 86 ist das Magnesiumrestgehalt-EMK-Diagramm zur Beurteilung der Magnesiumbehandlung in Schmelzen ohne und mit Zink- und Zinngehalt mit einem Fenster für die Vermiculargraphitbildung dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Werte mit Gehalten an Zink und Zinn von der Basislinie fast nicht abweichen. Dies bedeutet, dass die zink-zinnhaltigen Schmelzen von Gusseisen mit Vermiculargraphit problemlos durch die Sauerstoffaktivitätsmessung bewerten werden können.

Im Bild 87 ist der Vergleich zwischen ungeimpften und geimpften Proben mit Spurenelementen Zink und Zinn bei den verschiedenen Magnesiumrestgehalten zu sehen. Es ist ersichtlich, dass die Impfbehandlung mit 0,2%FeSi75 die Reduzierung des Vermiculargraphitanteils unter 80% durch die Erhöhung des Kugelgraphitsanteils auslöst, wobei die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits in geimpften Proben erheblich höher ist. Der erhöhte Perlitanteil in geimpften Proben ist auf den gestiegenen Anteil an Kugelgraphit und demzufolge weniger Ferrit um Graphit zurückzuführen.

In den Bildern 88 und 89 ist der Einfluss der Elemente Zink und Zinn getrennt und auch in Kombinationen auf die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit dargestellt. Zusammengefasst gilt das Folgende:

1. Je mehr Zink und je weniger Zinn im Gusseisen mit Vermiculargraphit vorhanden ist, desto höher wird die Bruchdehnung;
2. Je mehr Zinn und Zink im Gusseisen mit Vermiculargraphit vorhanden ist, desto höher werden die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeit.

Die Bruchdehnung lag im Gusseisen mit Zink-Zinn-Kombinationen zwischen denen mit Zink (ohne Zinn) und Zinn (ohne Zink). Das Maximum an Bruchdehnung von 4,9% wurde mit 0,028% Zinn und 0,0625% Zink erhalten, wobei bei 0,046% Zinn und 0,0911% Zink die Bruchdehnung 4,0% betrug. Die Werte für die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeit waren bei Gusseisen mit Zink-Zinn-Kombinationen immer höher als bei denen, die nur ein Legierungselement enthielten, was auf eine multiplizierende Wirkung der beiden Elemente hinweist.

Tabelle 4-10: Ergebnisse des Zugversuches für Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink- und Zinngehalten ohne und mit Wärmebehandlung

Zn, [%]	Sn, [%]	RestMg, [%]	R _{p0,2%} , [N/mm ²]	R _m , [N/mm ²]	A _g , [%]	A, [%]
0,0286	0,029	0,0174	268	390	2,5	2,5
0,0225	0,047	0,0208	330	449	1,4	1,4
0,0192	0,056	0,0242	366	647	4,1	4,1
0,0625	0,028	0,0168	280	455	4,6	4,9
0,0412	0,072	0,0333	377	654	3,5	3,5
0,0663	0,049	0,0146	310	477	2,6	2,7
0,0533	0,072	0,0138	344	521	2,4	2,4
0,0418	0,092	0,0145	357	579	2,8	3,2
0,0911	0,046	0,0145	356	611	3,7	4,0
0,0295	0,115	0,0298	439	643	1,9	2,0
nach dem Weichglühen						
0,0286	0,029	0,0174	203	267	2,6	2,6
0,0225	0,047	0,0208	219	292	2,9	3,0
0,0192	0,056	0,0242	238	386	11,1	11,9
0,0625	0,028	0,0168	202	312	9,2	9,8
0,0412	0,072	0,0333	244	399	8,3	8,4
0,0663	0,049	0,0146	195	295	7,3	7,9
0,0533	0,072	0,0138	214	284	2,7	2,9
0,0418	0,092	0,0145	219	325	4,9	5,1
0,0911	0,046	0,0145	228	357	9,2	9,4
0,0295	0,115	0,0298	306	516	9,3	9,4

Die mechanischen Eigenschaften wurden bei Zink-Zinn-Kombinationen mit den Gehalten an Zink von 0,02 - 0,09% und Zinn von 0,03 - 0,12% in folgenden Intervallen erhalten (Tabelle 4-10):

0,2%-Dehngrenze: 268 ... 439 N/mm²

Zugfestigkeit: 390 ... 654 N/mm²

Bruchdehnung: 1,4 ... 4,9 %

Mit Bezug auf die Normung entspricht das einem Gusseisen mit Vermiculargraphit der Sorte GJV-350 bis GJV-500. Diese Ergebnisse bieten die Möglichkeit, durch ein

kombiniertes Legieren mit Zink und Zinn die erforderliche Sorte von Gusseisen mit Vermiculargraphit herzustellen.

Ebenso wie bei den üblichen Versuchen wurden die Proben mit Zink-Zinn-Kombinationen bei 950°C 5 Stunden lang im Ofen geglüht. Die durch das Glühen hervorgerufenen Änderungen im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit in Proben etwa 25x25x150 sind im Bild 90 dargestellt. Es ist zu sehen, dass nach der Wärmebehandlung die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits und demzufolge auch der Vermiculargraphitanteil deutlich gestiegen sind. Der Perlitanteil ist dagegen nach dem Glühen dreimal niedriger als vorher. Sogar bei dem höheren Zinngehalt von 0,09% wurde der Perlitanteil von 88% im Gusszustand auf 16% nach dem Glühen reduziert.

Die Auswirkung der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit ist aus dem Bild 91 und der Tabelle 4-10 zu entnehmen:

Dies bedeutet die Abnahme von 0,2%-Dehngrenze um 27,2/30,2%, der Zugfestigkeit um 31,5/21,1% und die Zunahme der Bruchdehnung um 100% im Gusseisen mit Vermiculargraphit nach der Wärmebehandlung im Vergleich zu Gusszustand. Dies kann durch folgendes hervorgerufen werden:

1. Erheblich höherer Anteil an Ferrit als im Gusszustand
2. Vergrößerung der durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits
3. Verminderung der Perlithärtbarkeit.

Es ist zu bemerken, dass vermutlich auf Grund der starken Zunahme der Größe des Vermiculargraphits die Reduzierung von Zugfestigkeitswerte nach dem Glühen im Vergleich zu der in Proben ohne Spurenelemente (Bild 19) höher geworden ist, während die Zunahme der 0,2%-Dehngrenze- und der Bruchdehnungswerte nach der Wärmebehandlung im Vergleich zu der in Proben ohne Spurenelemente (Bild 19) nahezu gleich sind.

4.5. Zusammenfassung

Der Gehalt an Spurenelementen ist ein wesentliches Kriterium für die Verwendbarkeit eines Rohstoffes für die Herstellung des Gusseisens. Als Spurenelemente werden solche Elemente bezeichnet, die im Einsatzmaterial in Konzentrationen von 10^{-1} bis 10^{-4} % vorkommen [119]. Die beeinflussen im Gusseisen [76,118,120]:

- die Ausscheidungsform und die Menge des Graphits
- die Neigung zur metastabilen Erstarrung
- das Ferrit-Perlit-Verhältnis.

Die Wirkungen von Spurenelementen auf das Gefüge und die Eigenschaften von Gusseisen mit Kugelgraphit sind bereits ausführlich untersucht worden [101,133,118,135,120,140,151,165]. Es wurde festgestellt, dass eine Reihe von Spurenelementen zu Entartungen der kugeligen Graphitbildung führt. Solche Störeinflüsse wurden bei Anwesenheit von Titan, Aluminium, Blei, Wismut, Antimon, Zinn, Arsen u. a. nachgewiesen.

Mit der Wirkung der Spurenelemente auf das Gefüge und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit befassen sich jedoch nur wenige Arbeiten [11,12,45], wobei durch den Zusatz des einen oder anderen ausgewählten Spurenelements das Vermiculargraphitwachstum gegenüber Kugelgraphitwachstum begünstigt werden konnte. Am meisten bekannt ist die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit durch den Einsatz von Titan und Aluminium, die den Bereich von einer stabilen Erzeugung dieses Werkstoffes ausweiten [11,12,15,45,73]. Die Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkungen von anderen Elementen sind unzureichend oder überhaupt nicht vorhanden.

Die rasante Wirtschaftsentwicklung in Asien in den vergangenen Jahren und die zumindest kurzfristig unterschiedlich stark anziehenden Aktivitäten im Rest der Welt haben die Preise für die erstklassigen Einsatzstoffe in der Höhe getrieben [98,99]. Dieser immense Kostendruck, der die Gießereiindustrie zur Rationalisierung zwingt, fördert die Verwendung solcher Einsatzstoffe, die zu einer Minimierung der direkten als auch der indirekten Kosten führen sollen, wie zum Beispiel spezielle mikrolegierte oder beschichtete Schrottsorten [100,101]. Da auf dem Markt besonders viel Zink- und Zinnbeschichtetes Material vorhanden ist und die Tendenz zu Verbrauch solcher Bleche noch steigt [127], wurde in diesem Teil der Arbeit die Möglichkeit der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit den Gehalten an Spurenelementen Zink, Zinn und ihre Kombinationen überprüft. Ziel der Untersuchungen war der Ermittlung des Einflusses von Zink, Zinn und ihre Kombinationen auf den Erstarrungs-

ablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit.

In Rahmen dieser Erforschung wurden Untersuchungen zur Ermittlung der Auswirkung des Zinks, des Zinns und ihrer Kombinationen auf

- die Gefügeparameter (Graphitform- und Größe, Neigung zur metastabilen Erstarrung, Perlit-Ferrit-Verhältnis);
 - den Zusammenhang zwischen den Thermoanalyseparameter und der Vermiculargraphitausbildung,
 - die Waddickenabhängigkeit;
 - den Zusammenhang zwischen EMK-Werten und Vermiculargraphitausbildung;
 - die mechanischen Eigenschaften im Gusszustand und nach dem Weichglühen;
- sowie zur Ermittlung der Zink- bzw. Zinn-Verteilung im Gefüge des Gusseisens mit Vermiculargraphit durchgeführt.

Die Schmelzen wurden unter dem Einsatz von synthetischem Gusseisen mit verschiedenen Gehalten an Zink (von 0,006 bis 0,090%), Zinn (von 0,020 bis 0,160%) und ihre Kombinationen (von 0,020 bis 0,100% Zn und von 0,021 bis 0,120% Sn) hergestellt. Als Schmelzaggregat kam zum Einsatz ein 15-kg-Mittelfrequenz-Induktionsofen mit Graphittiegel. Die Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit erfolgte entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.3. Nach dem Schmelzen und dem Entschlacken der Schmelze wurden Zinkvorlegierung bzw. Zinn, Aufkohlungsmittel, Ferrosilizium und Ferromangan zugesetzt. Die Behandlung der Eisenschmelze erfolgte durch Tauchen von 1,8% FeSiMg5 bei 1500°C. Danach erfolgte ein gezieltes Abstehen der Schmelze im Ofen (2 - 7 Minuten), die Messung der Sauerstoffaktivität und anschließend der Abguss von Proben für die Spektral- und die Thermoanalyse sowie von Y-Proben bzw. Rundprobekörper in kaltgehärteten Furanharzformen.

Die Versuche zur Ermittlung der Wirkungen von Zink im Gusseisen mit Vermiculargraphit haben gezeigt, dass bei der Anwesenheit von Zink von 0,006 bis 0,090%, unabhängig von dem Gehalt, der Bereich für die Vermiculargraphitausbildung in der Richtung niedriger Magnesiumrestgehalten erweitert wird. Außerdem zeigt Zink die vermiculargraphitfördernde Wirkung bei den höheren Magnesiumrestgehalten, so dass Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink weniger empfindlicher auf die Erhöhung des Magnesiumsrestgehaltes reagiert. Es wurde festgestellt, dass in Proben mit Zink die Teilchen von Vermiculargraphit weiter voneinander getrennt liegen und ihre Größe weniger schwankt als in Proben ohne Zink. Es ist interessant, dass der Einfluss von Zink auf die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits einen

dualen Effekt aufweist. Mit dem steigenden Zinkgehalt nimmt die Größe des Vermiculargraphits bei den niedrigeren Magnesiumrestgehalten ab und bei den höheren Magnesiumrestgehalten zu, was als Beweis für die vermicularfördernde Wirkung von Zink dienen kann.

Auf Grund seines negativen Einflusses auf die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs sowie der geringen Löslichkeit im Austenit, was zu einer Anreicherung von Zink während der Erstarrung in der Schmelze führt, nimmt die Karbidmenge und der Perlitanteil mit der Erhöhung des Zinkgehaltes zu. Es stimmt mit den Erkenntnissen überein, dass Zink die stabile und die metastabile eutektische Temperaturen leicht nach unten verschiebt, was eine metastabile Wirkung von Zink andeutet, wobei eine signifikante Abhängigkeit zwischen Zinkgehalt und Unterkühlung der Schmelze nicht zu erkennen ist.

Es wurde kein Einfluss von Zink auf die Wanddickenabhängigkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit gefunden. Außerdem wurde festgestellt, dass die zinkhaltigen Schmelzen genau wie die Schmelzen ohne Zink mittels Thermoanalyse sowie Sauerstoffaktivitätsmessung problemlos bewertet werden können.

Die Ergebnisse des Zugversuches haben gezeigt, dass mit der Erhöhung des Zinkgehaltes von 0,02 bis 0,09% die 0,2%-Dehngrenze sowie die Zugfestigkeit mäßig abnimmt und Bruchdehnung kaum sich verändert. Mit Bezug auf die Normung entsprechen diese Werte einem Gusseisen mit Vermiculargraphit der Sorte GJV-300 mit viermal höheren Bruchdehnungswerten. Im Vergleich zu mechanischen Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne Zink erreicht die Bruchdehnung bei Zinkanwesenheit erheblich höhere Werte. Und es ist in Betracht zu ziehen, dass nach dem Überschreiten des 0,05%Zn-Gehaltes die Werte für 0,2%-Dehngrenze und für Zugfestigkeit niedriger liegen als denen ohne Zink.

Die positive Wirkung von Zink auf die mechanischen Eigenschaften des Gusseisens mit Vermiculargraphit ist nach dem Weichglühen zu beachten. Im Gegenteil zu den Ergebnissen ohne Zink ist nach der Wärmebehandlung die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeit nur unwesentlich gesunken, wobei die Bruchdehnung beachtlich höher geworden ist. Vermutlich kann es damit verbunden sein, dass durch die Zinksegregationen die Größe der Vermiculargraphitteilchen während der langsamen Abkühlung nicht gewachsen ist. Diese Zinkwirkung bedeutet eine eventuell sinnvolle Anwendung einer Wärmebehandlung bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinkspuren.

Die Versuche zur Ermittlung der Wirkungen von Zinn im Gusseisen mit Vermiculargraphit haben gezeigt, dass bei der Anwesenheit von Zinn von 0,02 bis 0,16% der

Bereich für die Vermiculargraphitbildung in der Richtung höheren Magnesiumrestgehalten erweitert wird, wobei keine signifikante Abhängigkeit zwischen Zinngehalt und Vermiculargraphitanteil gefunden wurde. Bei dem konstanten Magnesiumrestgehalt nimmt die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits mit der Erhöhung des Zinngehaltes zu, wobei die Graphitbildung mehr gleichmäßiger erscheint. Diese Ergebnisse bekräftigen die Theorie, dass sich durch die Zinnseigerung während der Erstarrung gewisse Schmelzkanäle in der Austenitschale bilden und dadurch die Graphitbildung in vermicularer Form erleichtert wird.

Einerseits hat Zinn einen positiven Einfluss auf die Aktivität und den Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs, infolgedessen reduzieren sich mit der Zunahme des Zinngehaltes Unterkühlung und Karbidmenge tendenziell. Andererseits aber bildet Zinn an der Grenzfläche Graphit-Matrix dicke Schichten, die als Barrieren für den Kohlenstofftransport wirken. Dadurch wird die Perlitbildung gefördert und die Menge an Karbiden liegt höher als in Proben ohne Zinn.

Bis auf die starke Zunahme der Größe des Vermiculargraphits im Durchmesser 60 mm wurden bei der Zinnanwesenheit keinen wesentlichen Unterschiede in der Wanddickenabhängigkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit und ohne Zinn gefunden. Außerdem wurde festgestellt, dass die zinnhaltigen Schmelzen genau wie die Schmelzen ohne Spurenelemente mittels Thermoanalyse sowie Sauerstoffaktivitätsmessung problemlos bewertet werden können.

Die Ergebnisse des Zugversuches haben gezeigt, dass mit der Steigerung des Zinns von 0,02% bis 0,10% die 0,2%-Dehngrenze sowie Zugfestigkeit zu und Bruchdehnung abnimmt, sodass durch die geringen Veränderungen des Zinngehaltes das Gusseisen mit Vermiculargraphit von Sorte GJV-300 bis GJV-500 hergestellt werden kann. Aber nach dem Erreichen des 100-prozentige Perlitgefüges bei 0,10% bei der Y25-Probe verändern sich 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit unbedeutend.

Bei einem großen Durchmesser bzw. einer langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit fördert Zinn die starke Zunahme der Größe von Vermiculargraphit. Demzufolge reduziert sich nach dem Weichglühen die 0,2%-Dehngrenze wesentlich mehr als in Versuchen ohne Zinn und die Bruchdehnung nur gering zunimmt. Die Reduzierung der Zugfestigkeit nach der Wärmebehandlung in Proben mit Zinn nähert sich der ohne Zinn. Dies bedeutet, dass bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Gehalten an Zinn die Anwendung eines Weichglühens nicht besonders relevant ist.

Die Versuche zur Ermittlung der Wirkungen von Zink-Zinn-Kombinationen im Gusseisen mit Vermiculargraphit haben gezeigt, dass bei der gleichzeitigen Anwe-

senheit von beiden Spurenelementen der Bereich für die Vermiculargraphitbildung nur in der Richtung von höheren Magnesiumgehalten erweitert wird. Das bedeutet, dass bei den niedrigeren Magnesiumrestgehalten der vermiculargraphitfördernde Einfluss von Zink durch den lamellengraphitfördernden Einfluss von Zinn unwirksam wird. Außerdem wurde festgestellt, dass die Wirkung von Zink und Zinn auf die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits bei ihrer gleichzeitigen Präsenz einen multiplizierenden Effekt aufweist. Es wurde aber kein signifikanter Zusammenhang zwischen Zink- bzw. Zinngehalt und Vermiculargraphitanteil sowie zwischen Zink- bzw. Zinngehalt und Vermiculargraphitgröße festgestellt.

Die bei den Versuchen nur mit Zink und nur mit Zinn erhaltenen Formeln zur Bewertung des Perlitanteils im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit gelten zusammengestellt auch zur Ausrechnung des Perlitanteils im Gusseisen mit beiden Spurenelementen. In diesem Fall gibt es keine multiplizierende Wirkung. Auf Grund der unzureichenden Versuche wurde kein Zusammenhang zwischen Zink- bzw. Zinngehalt und Karbidenmenge gefunden.

Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Zink und Zinn wird die Wanddickenabhängigkeit von Gusseisen mit Vermiculargraphit etwa niedriger, indem der Unterschied zwischen Vermiculargraphitanteil, Perlitanteil und die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits in Durchmessern 15, 20, 30 und 60 mm weniger als bei den Proben ohne Spurenelementen ausgeprägt ist. Nur beim Durchmesser von 60 mm ist die Vermiculargraphitgröße auffallend gewachsen ist, was ein Zinnauswirkung andeutet. Außerdem wurde festgestellt, dass die zink-zinnhaltigen Schmelzen genau wie die Schmelzen ohne Spurenelementen mittels Thermoanalyse sowie Sauerstoffaktivitätsmessung problemlos bewertet werden können.

Die Ergebnisse des Zugversuches haben gezeigt, dass je mehr Zink und Zinn Gusseisen mit Vermiculargraphit enthält, desto größer wird die 0,2%Dehngrenze und die Zugfestigkeitswerte. Die Werte für die 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit waren dabei immer höher als diejenigen, die nur ein Legierungselement enthielten, was auf eine multiplizierende Wirkung Zink und Zinn hinweist. Und je mehr Zink und weniger Zinn im Gusseisen vorhanden ist, desto höher liegen die Bruchdehnungswerte. Diese Ergebnisse bieten die Möglichkeit, durch ein kombiniertes Legieren mit Zink und Zinn die erforderliche Sorte von GJV-350 bis GJV-500 von Gusseisen mit Vermiculargraphit herzustellen.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Gusseisen mit Vermiculargraphit ist ein bei den bestimmten Bedingungen nutzvoller Gusseisenwerkstoff, der sich gegenüber den anderen Werkstoffen durch Besonderheiten in der Gefügeausbildung und dadurch bedingt auch in den Eigenschaften auszeichnet. Die Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen ordnen sich zwischen denen von Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit ein.

Dieser Gusswerkstoff wird langfristig nur konkurrenzfähig bleiben, wenn diese bevorzugten Eigenschaften im realen Gussteil gleichmäßig und treffsicher erzeugt werden können. Diese Anforderungen müssen preisgünstig, d.h. unter Einsatz von Recyclingmaterial (auch beschichtete Stahlschrottqualitäten) erfüllt werden. Mit der vorliegenden Arbeit ist ein Beitrag zum Einfluss ausgewählter Legierungselemente, die durch beschichtete Stahlschrottsorte in die Basisschmelze gelangen können, auf das Qualitätsniveau von Gusseisen mit Vermiculargraphit zu leisten.

Daraus leiten sich die wesentlichen Schwerpunkte dieser Arbeit ab:

1. Kenntnislücken über Zusammenhänge zwischen dem Gefüge und den Prozessparametern schränken die Sicherheiten hinsichtlich der Prozesssteuerung und der Einstellung vorgegebener Qualitätskenngößen von Werkstoffen und Gussteilen ein. Deswegen ist treffsichere Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit, einschließlich Untersuchungen zur Qualitätssicherung der behandelten Schmelze, zu ermitteln.
2. Letztendlich verfolgt diese Arbeit das Ziel Auswirkungen der Spurenelemente Zink, Zinn und ihre Kombinationen auf den Erstarrungsablauf, die Gefügeausbildung und die Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit im Gusszustand und nach der Wärmebehandlung zu untersuchen.

Basierend auf eine Unterbehandlung wurde das unter den Laborbedingungen treffsichere Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit entwickelt. Es wurde festgestellt, dass das Abstehen der Schmelze bei Temperaturen um 1420 °C zu einem deutlichen Absinken des Restmagnesiumgehaltes und zu einer entsprechend veränderten Graphitmorphologie (von Kugelgraphit über Vermiculargraphit zu Lamellengraphit) führt. Dabei lässt sich der Abklingeffekt durch einen statistisch gesicherten mathematischen Zusammenhang beschreiben. Dadurch wird es möglich, die unzureichende Treffsicherheit bei der Magnesiumbehandlung zu

kompensieren und den erforderlichen Magnesiumgehalt mit einer hohen Genauigkeit einzustellen. Das Zeitfenster für die Ausbildung des Vermiculargraphits beträgt unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt in der Ausgangsschmelze von 2 bis 7 Minuten. Währenddessen wurde das ferritisch-perlitische Gusseisen mit Vermiculargraphit Sorte GJV-300 mit einem Vermiculargraphitanteil von mehr als 80% und durchschnittlichem Perlitanteil von 50% hergestellt, wobei die chemische Zusammensetzung bei der Behandlung problemlos variiert werden konnte. Die Abweichungen in stabiler Vermiculargraphitausbildung liegen unter 8%. Das Ausmaß des Abklingeffektes lässt sich sehr gut durch die Thermoanalyse sowie die Messung der Sauerstoffaktivität kontrollieren. Außerdem wurde die Notwendigkeit zur Optimierung der Impfbehandlung angedeutet, wobei in Betracht zu ziehen ist, dass das Impfen die bedeutenden Veränderungen in Graphitausbildung verursacht, und zwar entweder die Erhöhung des Kugelgraphitsanteils oder das Auftreten des Lamellengraphits.

Aus der Literaturobwertung geht hervor, dass die Herstellung einer Gusseisen-Schmelze aus verzinkten Blechen von der technologischen Seite durchaus möglich ist, wobei der Zinkgehalt in der Basisschmelze unter 0,10% liegt. Und in dieser Arbeit wurde festgestellt, dass bei diesen Gehalten neben der geringen perlitisierenden sowie karbidisierenden Wirkung, erweitert Zink den Bereich des Magnesiumrestgehaltes für die Vermiculargraphitausbildung. Außerdem scheint die Anwendung des Weichglühens für GJV mit Gehalten an Zink benutzbar, weil neben der nur geringen Reduzierung der 0,2%-Dehngrenze sowie der Zugfestigkeit, der erhebliche Erhöhung der Bruchdehnung im Vergleich zu Gusszustand erzielt werden kann. Somit ist die Anwesenheit des Zinkes bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit empfehlenswert, wobei in Betracht zu ziehen ist, dass mit der Erhöhung des Zinkgehaltes über 0,05% die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeit mäßig abnehmen.

Zinn übt eine vermicularfördernde Wirkung aus und ist für Gusseisenschmelzen ein von den stärksten Perlitstabilisatoren, was mit den Erkenntnissen aus der Literatur übereinstimmt. Die starke Perlitzunahme bei der Zinnanwesenheit spiegelt sich in mechanischen Eigenschaften des Gusseisens mit Vermiculargraphit wider. Die 0,2%-Dehngrenze und die Festigkeit steigen erheblich an, während Dehnung mäßig abfällt, wobei zu berücksichtigen ist, dass nach dem Erreichen von 100%-perlitischem Gefüge (0,10 - 0,16%Sn) nur noch unbedeutende Veränderungen festgestellt wurden. Bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Gehalten an Zinn ist in Betracht zu ziehen, dass bei starken Wanddicken (z.B. bei Durchmessern 60 mm und darüber) bzw. bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten (z.B. bei Wärmebe-

handlung) Zinn ein rasches Wachstum der Vermiculargraphitgrösse fördert, was eine nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften des GJV ausüben kann.

Die Anwesenheit der untersuchten Spurenelemente zeigt keine Beeinträchtigung der Bewertung der Schmelzen mittels Thermoanalyse sowie Sauerstoffaktivitätsmessung (Tabelle 5-1). Demzufolge ist die Qualitätssicherung bei der Herstellung von GJV mit Zink- bzw. Zinngehalten durch diese Methoden zu empfehlen.

Ein wesentlicher Vorteil der Erzeugung des Gusseisens mit Vermiculargraphit mit den Gehalten an hier untersuchten Spurenelementen ist die Möglichkeit, nur durch ein kombiniertes Legieren mit Zink und/oder Zinn die erforderliche Sorte von GJV-300 bis GJV-500 treffsicher herzustellen.

Tabelle 5-1: Thermoanalyseparametern, Magnesiumrestgehalt und EMK-Werte mit und ohne Spurenelementen

Spurenelement	Unterkühlung, [K]	Rekaleszenz, [K]	Magnesium- Restgehalt, [%]	EMK, [mV]
keine	0 - 15	0 - 19	0,010 - 0,020	-180 bis -280
Zn	2 - 17	5 - 19	0,007 - 0,020	-180 bis -280
Sn	0 - 16	0 - 16	0,010 - 0,025	-180 bis -280
Zn + Sn	7 - 18	4 - 15	0,010 - 0,025	-180 bis -280

Zukünftiges Ziel ist letztlich die Entwicklung eines modernen und wirtschaftlichen Herstellungsprozesses von Gusseisen mit Vermiculargraphit unter dem Einsatz von zink- bzw. zinnbeschichteten Stahlschrott, wobei die weiteren Untersuchungen auf folgenden Schwerpunkten auszurichten sind:

- Optimierung der Impfbehandlung bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit für realen Gussteilen mit den dünnen Wanddicken.
- Ermittlung des zweckmäßigen Anteils von zink- bzw. zinnbeschichteten Stahlschrott bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit und dem Einsatz bei konkreten Gussstücken.
- Möglichkeit zur treffsicheren Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit durch die Behandlung mit Selten Erden und Zugaben von Spurenelementen Zink und Zinn und ihre Kombinationen.

Literaturquellen

- [1] Steller, I.: Das neue VDG-Merkblatt W50 Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Konstruieren+Gießen 28 (2003), Nr. 2, S. 22 - 24
- [2] VDG-Merkblatt W50E: Gusseisen mit Vermiculargraphit
- [3] www.ifu.ethz.ch/html/Studium/Skripte/Werkstoffe_II/kap21.pdf Vorlesung Werkstoffwissenschaft. Internet
- [4] Riposan, I.; Chisamera, M.: Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit aus magnesiumbehandeltem Gusseisen durch Zusatz von Schwefel. In: Gießerei-Praxis (1991), Nr. 9/10, S. 155 - 162
- [5] Lampic-Opländer, M.: Gusseisen mit Vermiculargraphit GJV. Teil 1: Metallurgische Grundlagen. In: Gießerei-Praxis (2001), Nr.1, S. 17 - 22
- [6] Dieterle, U.; Thiele, W.: Beitrag zur Erstarrung der technischen Eisen-Kohlenstoff-Gusslegierungen EN-GJL, GGV und EN-GJS mit REM-Untersuchungen
- [7] NewsCast: Renewed Interest in Compacted Graphite Irons. An old material provides new opportunities for automotive manufacturers The Past; Oktober 2001; Internet
- [8] Morrogh, H.; Williams, W.J.: The Production of Nodular Graphite Structures in Cast Iron. In: JISI 150 (1948), S. 306 - 322
- [9] Pan, E.N.; Ogi, K.; Loper, C.R.: Analysis of the Solidification Process of Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron. In: AFS Transactions (1982), Nr. 120, S. 509 - 527
- [10] Deng, X.J.; Zhu, P.Y.; Liu, Q.F.: Structure and Formation of Vermicular Graphite. In: AFS Transactions (1986), Nr. 173, S. 927 - 933
- [11] Chen, J.Y.; Wu, D.H.; Liu, P.C.; Loper, C.R.: Liquid Metal Channel Formation in Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron Solidification. In: AFS Transactions (1986), Nr. 94, S. 537 - 544
- [12] Itofuji, H.; Kawano, Y.; Inoyama, N.; Yamamoto, S.; Chang, B.; Nishi, T.: The Formation Mechanism of Compacted/Vermicular Graphite in Cast Irons. In: AFS Transactions (1983), Nr. 106, S. 831 - 839
- [13] Itofuji, H.; Kawano, Y.; Inoyama, N.; Yamamoto, S.; Chang, B.; Yoshida, H.: Comparison of Substructure of Compacted/Vermicular Graphite with Other Types of Graphite. In: AFS Transactions (1983), Nr. 127, S. 313 - 324

-
- [14] Gan, Y.; Loper, C.R.: Observations on the Formation of Graphite in Compacted and Spheroidal Graphite Cast Irons. In: AFS Transactions (1983), Nr. 184, S. 781 - 788 AFS Transactions (1983), Nr. 184, S. 781 - 788
- [15] Su, J.Y.; Chow, C.T.; Wallace, J.F.: Solidification Behavior of Compacted Graphite. In: AFS Transactions (1982), Nr. 85, S. 565 - 574
- [16] Stefanescu, D.M.; Martinez, F.; Chen, I.G.: Solidification Behavior of Hypoeutectic and Eutectic Compacted Graphite Cast Irons. Chilling Tendency and Eutectic Cells. In: AFS Transactions (1983), Nr. 16, S. 205 - 216
- [17] Nehtelberger, E.; Pühr, H.; Nesselrode, J.B.; Nakayasu, A.: Stand der Entwicklung von Gusseisen mit Vermiculargraphit - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. In: Gießerei-Praxis (1982), Nr.22, S. 359 - 393
- [18] Marukovich, E.I.; Stezenko, W.U.; Dosmarov, W.W.: Einfluss von Magnesium auf die Graphitbildung im Gusseisen. In: Litejnoe Proizvodstvo (1999), Nr. 9, S. 22 - 23
- [19] Marukovich, E.I.; Stezenko, W.U.; Dosmarov, W.W.: Mechanismus von Graphitbildung in Gusseisenschmelzen. In: Litejnoe Proizvodstvo (1999), Nr. 9, S. 30 - 31
- [20] Gan, Y.; Loper, C.R.: Beobachtungen bei der Graphitbildung in Gusseisen mit Vermiculargraphit und mit Kugelgraphit. In: Gießerei-Praxis (1985), Nr. 15/16, S. 225-232
- [21] Stefanescu, D.M.; Loper, C.R.: Neue Fortschritte auf dem Gebiet des Gusseisens mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Praxis (1981), Nr. 5, S. 73-96
- [22] Lampic-Opländer, M.: Gusseisen mit Vermiculargraphit GJV. Teil 1: Metallurgische Grundlagen. In: Gießerei-Praxis (2001), Nr.1, S. 17 - 22
- [23] Lekach, S.N.; Sejnert, V.A.: Methoden zur Erhöhung der Wirksamkeit graphitisierender Zusätze beim Gußeisen. In: Litejnoe Proizvodstvo (1994), Heft 9, S. 4-6
- [24] Sulte, G.Ju.; Sneznoj, R.L.; Zukov, A.A.; Jancenکو, A.B.: Aktivität, Desaktivierung und Reaktivierung nichtmetallischer Einschlüsse als Keime für die Graphitisierung im Gußeisen. In: Litejnoe Proizvodstvo * (1992) Heft 11, S. 3-6
- [25] Rong, De.L.; Xiang, Y.J.: Heterogeneous nuclei in flake graphite. In: Transactions of the American Foundrymens Society, Band 99 (1991), S. 707-712
- [26] Pelhan, C.; Petkovic, S.; Spaic, S.; Surina, I.; Cevka, J.: Impfen von Gußeisen mit Lamellengraphit mit FeSi(Ca) mit verschiedenen Ca-Gehalten. In: Livarski Vestnik, Band 38 (1991) Heft 3, S. 65-76

-
- [27] anonym: Inoculation mechanism of ReSiFe for grey cast iron. In: Transactions of the American Foundrymens Society Band 97 (1989) S. 31-34
- [28] Pelhan, C.; Spaic, S.; Maric, S.; Perovnik, V.: Reaktionen beim Impfen mit FeSiSr. In: Livarski Vestnik Band 36 (1989) Heft 3, S. 65-72
- [29] Guoging, X.; Zongsen, Y.; Mobley, C.E.: Solidification and structures in rare earth-inoculated gray irons. In: AFS Transactions Band 90 (1982), Nr. 107, S. 943 - 958
- [30] Biswas, P.K.; Kassem, A.; Mouse, I.; Reif, W.: A study on the effect of MgFeSi and low Ce rare-earth (mischmetal) on graphite morphology of low S-iron. In: Indian Foundry Journal Band 42 (1996) Heft 8, S. 5-26
- [31] Baihe, M.; Northwood, D.O.; Weimin, B.; Keming, F.; Minz, H.F.: Structure and growth of platelets in graphite spherulites in cast iron. In: Journal of Materials Science Band 29 (1994) Heft 1, S. 255-261
- [32] Solberg, J.K.; Onsoien, M.I.: Nuclei for heterogeneous formation of graphite spheroids in ductile cast iron. In: Materials Science and Technology Band 17 (2001) Heft 10, S. 1238-1242
- [33] Fang-Keming; Shen-Anxin; Yuan-Guillian: Observation of spheroidal graphite nuclei in cast iron under the transmission electron microscope. In: Gießereiforschung Band 38 (1986) Heft 2, S. 55-57
- [34] Skaland, T.: Inoculation of ductile iron and the mechanisms of graphite nucleation. In: Konferenz-Einzelbericht: Best practices in the production, processing and thermal treatment of castings. Intern. Conference. (1995) S. 23.1-23.30
- [35] Kozlov, L.J.; Vorobyev, A.P.: The role of rare earth metals in the process of spheroidal graphite formation. In: Cast Metals Band 4 (1991) Heft 1, S. 7-11
- [36] Lampic-Opländer, M.: Gusseisen mit Vermiculargraphit GJV. Teil 3: Das Produkt - Gießen, Erstarren, Eigenschaften. In: Gießerei-Praxis (2001), Nr.5, S. 192 - 198
- [37] Hummer, R.: Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Gießerei 78 (1991), Nr. 24/25, S. 884-889
- [38] Nechtelberger, E.; Lux, B.: Gefügebau und Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Praxis (1984), Nr. 11, S. 177-187
- [39] Hummer, R.; Meyer, W.; Schlüsselberger, R.: Die Beurteilung von magnesiumumbehandeltem Gusseisen mit Hilfe von EMK –Sonden. In: Gießerei-Rundschau 28 (1981), Nr. 12, S. 13-21

-
- [40] Chrychikov, V.E.: Kugelgraphitbildung nach der Magnesiumbehandlung. In: Litejnoe Proizvodstvo (1997), Nr.2, S. 5 - 7
- [41] Kolotilo, D.M.: Noch eine Version von Genese der Graphitform im Gusseisen. In: Litejnoe Proizvodstvo (1997), Nr.7, S. 15 - 16
- [42] Zhukov, A.A.: 50 Jahre der Kugelgraphittheorien, aber noch viel Unbekanntes. In: Litejnoe Proizvodstvo (1998), Nr.11, S. 5 - 6
- [43] Hofmann, E.; Wolf, G.: Reproduzierbare Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit unter Verwendung einer verbesserten EMK-Messtechnik. In: Gießereiforschung 53 (2001), Nr. 4, S. 131 - 151
- [44] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/graphit-bild1.htm>
- [45] Hrusovsky, J.P.; Wallace, J.F.: Effect of Composition on Solidification of Compacted Graphite Iron. In: AFS Transaction (1985), Nr. 9, S. 55 - 86
- [46] Prinz, B.; Reifferscheid, K.J.; Schulze, T.; Döpp, R.: Zur Anwendung der thermischen Analyse bei Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Gießerei-Praxis (1992), Nr. 9/19, S.
- [47] Kimura, T.; Loper, C.R.; Cornelli, H.H.: Nachimpfung von Gusseisen mit Vermiculargraphit, das mit Zusätzen von Seltenerden behandelt worden ist. In: Gießerei-Praxis (1981), Nr. 15/16, S.
- [48] <http://www.autofieldguide.com/columns/gary/0102mat.html>
- [49] Thury, W.: Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Rundschau 16 (1969) 6, S. 42
- [50] Nechtelberger, E.: Gegenwärtiger Stand der Arbeiten an Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Praxis (1971) 10, S. 177
- [51] Riemer, K.-H.: Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Ind.-Anzeiger 95 (1973) 4, S. 2021 - 2023
- [52] Röhrig, K.: Gusseisen mit Vermiculargraphit – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. In: Konstruieren+Gießen 16 (1991), S. 7-27
- [53] Dawson, S.: Compacted Graphite Iron: Mechanical and Physical Properties for Engine Design. In: Internet
- [54] Green, P.A.; Thomas, A.J.: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Praxis (1980), Nr. 13/14, S. 196-200
- [55] Gaede, G.: Gusseisen mit Vermiculargraphit – ein Werkstoff für spezielle Anwendungsgebiete. In: Gießerei 69 (1982), Nr.18, S. 492-495
- [56] Pusch, G.; Trubitz, P.; Rehmer, B.: Bestimmung der elastischen Konstanten von Gusseisenwerkstoffen. In: Konstruieren+Gießen 26 (2001), Nr.3, S. 4 - 15

-
- [57] Hörle, G.; Schmidt, G.; Müller, H.-W.: Funktionsgerecht Fertigen aus Gusseisen mit Vermiculargraphit – Erfahrungen der Buderus Kundenguss GmbH. In: Gießerei-Praxis (1989), Nr. 8, S. 120-132
- [58] Knothe, W.; Liesenberg, O.: Kolbenringe aus Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießereitechnik 26 (1980), Nr. 10, S. 296-298
- [59] Riposan, L.; Tudor, G.: Druckdichtheit von GGL, GGV und GGG. In: Gießerei-Praxis (1982), Nr. 9, S. 135-140
- [60] Pusch, G.; Liesenberg, O.: Bruchmechanische Kennwerte für Gusseisenwerkstoffe. In: Gießerei-Praxis (2000), Nr.3, S. 105 - 112
- [61] Pusch, G.; Komber, B.; Liesenberg, O.: Bruchmechanische Kennwerte für ferritische duktile Gusseisenwerkstoffe bei zyklischer Beanspruchung. In: Konstruieren+Gießen 21 (1996), Nr. 2, S. 49 - 54
- [62] Phillips, C.W.: Machinability of Compacted Graphite Iron. In: AFS Transaction (1981), Nr.179, S. 47 - 52
- [63] Lampic-Opländer, M.: Gusseisen mit Vermiculargraphit GJV. Teil 4.1: Zerspanen - Einflussgrößen. In: Gießerei-Praxis (2001), Nr.8, S. 343 - 348
- [64] Lampic-Opländer, M.: Gusseisen mit Vermiculargraphit GJV. Teil 4.2: Zerspanen - Problemlösung. In: Gießerei-Praxis (2001), Nr.12, S. 469 - 475
- [65] Sahm, A.; Koppka, F.: Wirtschaftliche Bearbeitung von Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Internet
- [66] Richter, V.: Bearbeitung von Gusseisen mit hohen Schnittgeschwindigkeiten. In: Internet
- [67] Leuze, P.; Kruszynski, J.; Ewalts, G.A.: Hochleistungszerspannung von GG und GGV im Mix. In: VDI-Z (2001), Nr. 5
- [68] Vaccari, J.: How to machine compacted graphite iron. In: Internet: Machine Shop Guide Web Archive, November 2000
- [69] Kress, D.: Die Produktivität steigern beim Fertigen von Bohrungen in Bauteile aus Gusseisen mit Vermiculargraphit (GJV). In: Konstruieren+Gießen 27 (2002), Nr. 1, S. 35 - 38
- [70] Lampic-Opländer, M.: Gusseisen mit Vermiculargraphit GJV. Teil 2: Herstellung. In: Gießerei-Praxis (2001), Nr.4, S. 145 - 152
- [71] Doliwa, H.-U.: Art und Ort des Einbringens von Modifikatoren als Einflussfaktoren auf die Struktur und mögliche Fehler im Gussstück. In: Gießerei-Erfahrungsaustausch (1992), Nr.1, S. 15 - 20

-
- [72] Cornell, H.H.; Loper, C.R.: Variables Involved in the Production of Compacted Graphite Cast Iron Using Rare Earth-Containing Alloys. In: AFS Transaction (1985), Nr. 70, S. 435 - 442
- [73] Riposan, I.; Chisamera, M.: Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit aus magnesiumbehandeltem Gusseisen durch Zusatz von Schwefel. In: Gießerei-Praxis (1991), Nr. 9/10, S. 155 - 162
- [74] Lampic, M.: Eine neue Chance für Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei 79 (1992), Nr. 21, S. 872 - 878
- [75] Dawson, S.: Das SinterCast-Verfahren zur Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Praxis (1995), Nr. 1/2, S. 29 - 50
- [76] Thielemann, T.: Zur Wirkung von Spurenelementen im Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Gießereitechnik 16 (1970), Heft 1, S. 16 - 24
- [77] Nandori, G.; Pal, J.; Dul, J.: Die Bedeutung der Seltenen Erden in Gusseisenschmelzen zur Entschwefelung und Qualitätsverbesserung. In: Gießereitechnik 26 (1980), Nr. 12, S. 364 - 366
- [78] Nandori, G.; Pal, J.; Dul, J.: Der Einfluss Seltener Erden auf das Gefüge und die Eigenschaften von Gusseisen. In: Gießereitechnik 32 (1986), Nr. 1, S. 20 - 22
- [79] Gießerei 67 (1980), Nr. 25, S. 795
- [80] Simmons, W.; Briggs, J.: Compacted Graphite Irons Produced with a Cerium-Calcium-Treatment. In: AFS Transaction (1982), Nr. 157, S. 367 - 379
- [81] Cornell, H.H.; Loper, C.R.; Pan, E.N.; Ogi, K.: Some Aspekts of the Inoculation and Fading of Rare Earth-Treated Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron. In: AFS Transaction (1984), Nr. 71, S. 401 - 407
- [82] Scheinert, H.; Liesenberg, O.: Gusseisen mit Vermiculargraphit – Eigenschaften, Herstellung und Einsatz. In: Gießereitechnik 24 (1978), Nr. 4, S. 108-112
- [83] Nesselrode, J .B.: Vergleich der Herstellverfahren von Gusseisen mit Vermiculargraphit für Grossdieselmotorköpfe nach der Cer-Methode bzw. Durch Magnesiumbehandlung. In: Gießerei-Praxis (1982), Nr. 7, S. 107-111
- [84] Ruff, G.F.; Vert, T.C.: Untersuchung von Gusseisen mit Vermiculargraphit, hergestellt aus schwefelreichem Gusseisen mit Lamelengraphit. In: Gießerei-Praxis (1980), Nr. 21, S. 319 - 324
- [85] Kaiser, R. W.; Kleine, A.; Yoo, S.-M.; Sahm, P. R.: Innovative metallurgische Massnahmen zur Gefügeeinstellung in dünnwandigen Gusseisenbauteile. In: Gießerei 87 (2000) , Nr. 5, S. 47-48

-
- [86] Liu, J.; Ding, N.X.; Mercer, J.L.; Wallace, J.F.: Effect of Type and Amount of Treatment Alloy on Compacted Graphite Produced by the Flotret Process. In: AFS Transaction (1985), Nr. 99, S. 675 - 687
- [87] Bech, N.I.: Gusseisen mit kompakter Form in der Gießerei KAMAZ. In: Litejnoe Proizvodstvo (1998), Nr. 11, S. 36 - 38
- [88] PQ-CGI: Cost Effective One-Step Process. NovaCast. Internet
- [89] Fras, E.; Podrzucki, C.: Impfen von Gusseisen. In: Gießereiforschung (1998), Nr. 50, S. 80 - 87
- [90] Cornell, H.H.; Loper, C.R.; Pan, E.N.; Ogi, K.: Some Aspects of the Inoculation and Fading of Rare Earth-Treated Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron. In: AFS Transaction (1984), Nr. 71, S. 401 - 408
- [91] Loper, C.R.: Foundry Management & Technology, Band 124 (1996) Heft 10, S. 18 - 20
- [92] Neumann, F.: Theorien über das Impfen. In: Gießerei 83 (1996), Nr. 14, S. 11 - 15
- [93] Fachbuch Stahlrecycling; vom Rohstoff Schrott zum Stahl / Hrsg.: Bundesvereinigung Deutscher Stahlrecycling- und Entsorgungsunternehmen e. V., Düsseldorf; 1998
- [94] Jenkins, L.R.: Steps to Quality Ductile Iron. In: Ductile Iron Society: <http://www.ductile.org/>
- [95] Krestjanov, W.I.: Vererbung der Eigenschaften bei der Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Litejnoe Proizvodstvo (1991), Nr. 1, S. 18 - 20
- [96] Reisert, T.; Döpp, R.: Roheisen contra Stahlschrott? In: Gießerei 84 (1997), Nr. 6, S. 14 - 18
- [97] Deike, R.: Zur Zukunft des Roheisens. In: Gießerei-Praxis (1994), Nr. 15/16, S. 399 - 463
- [98] Ameling, D.: Der Standort Deutschland im internationalen Umfeld. Vortrag anlässlich der 8. Handelsblatt-Jahrestagung für die Stahlindustrie am 2. März 2004, Radisson SAS Hotel in Düsseldorf. In: Internet http://www.stahl-online.de/medien_lounge/Vortraege/InternationalenUmfeld.htm
- [99] Hennes, M.: Explosion der Rohstoffpreise trifft auch Stahlhersteller. In: Internet: <http://www.handelsblatt.com>
- [100] Winterhalter, J.: Recycling - sekundäre metallische Einsatzstoffe für Gießereien. In: Gießerei 87 (2000), Nr. 6, S. 64

- [101] Möx, C.; Menk, W.: Risiken und Grenzen beim Einsatz mikrolegierten Stahlschrotts für Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Giesserei-Praxis (1994), Nr. 11/12, S. 301 - 307
- [102] Hummer, R.; Bührig-Polascek, A.: Untersuchungen mit einer neuen EMK-Sonde zur Konditionierung der EN-GJS- und GGV-Basissschmelze. In: Gießerei 87 (2000), Nr. 10, S. 23 - 29
- [103] Hummer, R.: Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Gießerei 78 (1991), Nr. 24/25, S. 884-889
- [104] Hummer, R.; Ebner, J.; Schlüsselberger, R.: Sauerstoffaktivitätsmessung und thermische Analyse ermöglichen effiziente Schmelzekontrolle von hochwertigem Gusseisen (GGG und GGV). In: Gießerei-Rundschau 46 (1999), Nr. 7/8, S. 8 - 16
- [105] Chen, I.G.; Stefanescu, D.M.: Computer-Aided Differential Thermal Analysis of Spheroidal and Compacted Graphite Cast Iron. In: AFS Transactions 84-30, S. 947-964
- [106] Stefanescu, D.M.; Loper, C.R.; Voigt, R.C.; Chen, I.G.: Cooling Curve Structure Analysis of Compacted/Vermicular Graphite Cast Iron Produced by Different Melt Treatments. In: AFS Transactions 82-71, S. 333 - 348
- [107] Prinz, B. u. a. : Zur Anwendung der thermischen Analyse bei Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Gießerei-Praxis Nr.9/10 (1992), S. 146 – 159
- [108] Beste, F.; Schöffman, W.; Marquard, R.: Leichtbau – eine neue Herausforderung für PKW-Hochleistungsdieselmotoren. In: Gießerei-Praxis (2000), Nr. 5, S. 203 – 207
- [109] Hasse, S.: 14. Internationale Georg Fischer Disa Lizenznehmer-Konferenz in Cincinnati, Ohio, USA. In: Gießerei-Praxis (2000), Nr. 11, S. 477 – 483
- [110] Röhrig, K.; Deike, R.: Aluminium – der Werkstoff von morgen im Motorenbau? In: Konstruieren und Gießen (1997), Nr. 3, S. 4 - 10
- [111] Weiss, G.; Kaiser, R.W.: Hochleistungsmotoren nur mit Gusseisen! In: Gießerei-Rundschau (2002), Nr. 49, S. 70
- [112] Lampic, M.; Henkel, H.: BMW-V8-Dieselizeylinderblock, Tragholmkonzept und Gusseisen mit Vermiculargraphit. In: Gießerei-Praxis (1999), Nr. 6, S.296 - 301
- [113] In: Internet <http://www.dieselnet.com/news/0107ford.html>
- [114] http://www.fritzwinter.de/deutsch/service/frame_derservice.htm

-
- [115] GGV-Motor für den Opel Calibra. In: Konstruieren+gießen 19 (1994), Nr. 4, S.46
- [116] <http://www.auto-news.de/auto/au99v8td.htm>: Der neue Audi V8 TDI
- [117] Mortimer, J.: Audi set to follow Ford in use of CGI for diesels. In: AutoTechnology (2002) Nr.2, S. 32 - 35
- [118] Deike, R.: Einfluss von Spurenelementen auf die eutektische Erstarrung und die eutektoide Umwandlung von Gusseisen. In: Gießerei 86 (1999), Nr. 6, S. 175 - 182
- [119] Pursian, G.; Kahlenberg, B.: Zur Standardisierung der Spurenelemente und deren Bestimmung in den metallischen Einsatzstoffen für die Gusseisenherstellung. In: Gießereitechnik 16 (1970), Heft 12, S. 412 – 417
- [120] Hasse, S.: Die Wirkung von Spurenelementen in Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Gießerei-Praxis (1995), Nr. 15/16, S. 271 - 278
- [121] Kozlov, L.J.; Vorobiev, A.P.: Die Rolle der Begleitelementen in Prozess der Graphitization des Gusseisens. In: Litejnoe Proizvodstvo (1996), Nr. 8, S. 4 - 6
- [122] Zhukov, A.A.: Theorien der Graphitization zum Anfang des XXI Jahrhunderts. In: Litejnoe Proizvodstvo (2000), Nr. 4, S. 8 - 9
- [123] Neumann, F.; Schenck, H.; Patterson, W.: Einfluss der Eisenbegleiter auf Kohlenstofflöslichkeit, Kohlenstoffaktivität und Sättigungsgrad im Gusseisen. In: Gießerei (1960), Nr. 2, S. 25 - 32
- [124] Voigt, R.C.; Loper, C.R.: Bildung der Grundmaße von Gusseisen mit Kugelgraphit. In: Giesserei-Praxis (1990), Nr. 22, S. 374 - 381
- [125] Cast iron melting – some comments on compositional aspects. In: Foundry Trade Journal – April (1994), S. 166 - 167
- [126] Effects of Minor and Trace Elements in Cast Iron. Technical Information 12. Elkem
- [127] Statisches Jahrbuch der Stahlindustrie 2000/2001
- [128] Kleinschmidt, G.: Möglichkeiten zur Entfernung von Begleitelementen in Stahl. Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1997
- [129] Marique, C.: Recycling of tinplate. In: 3rd ECSC Workshop on Steelmaking, Brussels, 4. December 1996, Technical Steel Research, Band Eur 17586 (1997), S. 145-162
- [130] Ohashi, T.; Sakane, J.: Iron and Steel making from scrap. TU BA Freiberg, Tagungsband XLVI. Berg- und Hüttenmännischer Tag, 14. - 17. Juni 1995, Fakultät WWT, Kolloquium 5, Werkstoffrecycling, S. 67 - 72

-
- [131] Marique, C.: Alternative technologies for scrap melting and tramp elements aspects associated to large scrap recycling. TU BA Freiberg, Tagungsband XLVI. Berg- und Hüttenmännischer Tag, 14. - 17. Juni 1995, Fakultät WWT, Kolloquium 5, Werkstoffrecycling, S. 73 - 87
- [132] -Ullrich,W.; Schicks,H.: Aspekte zum Recycling von metallisch beschichtetem Stahl. In: Stahl und Eisen 111 (1991), Nr. 11, S. 85 - 92
- [133] -Höffken,E.; Hammer,R.; Schicks,H.;Ulrich,W.: Chemische Zusammensetzung und Verwendung von aufbereitetem Schrott. In: Stahl und Eisen 108 (1988), Nr. 17, S. 47 - 52
- [134] Hasse, S.: Duktiles Gusseisen: Handbuch für Gusserzeuger und Gussverwender. Fachverlag Schiele & Schön Berlin, 1996
- [135] Levin,T.; Rosenthal,P.C.; Loper,C.R. und Heine,R.W.: Tin and Copper in Ductile Iron. In: AFS Transaction, S. 493 - 514
- [136] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Lexikon/psframe.htm>
- [137] Okamoto, Hiroaki: Phase diagrams of binary iron alloys. Materials Park. OH, ASM international, 1993. - ISBN 0-87170-469-2
- [138] Vollrath,K.: Zinkverhüttung: Recyclinganteil soll steigen. In: Internet
- [139] Zinc coated steel. In: Internet <http://www.zincworld.org>
- [140] Klooß,F.; Jagdfeld,H.; Krause,O. und Zellerhof,F.J.: Schmelzen verzinkter Blechpakete in einer Mittelfrequenzschmelzanlage. In: IN-GUSS (2003), S.20 - 21
- [141] Cadarso, C.; Losada, M.: Schmelzen von zinkbeschichteten Blechen in modernen Induktionstiegelöfen. In: Gießerei (2003) Nr.3, S.25 - 28
- [142] Uemura,H.; Nakae,H. und Kanno,T.: Schmelzverfahren für beschichtete Stahlblechen im Induktionstiegelofen. In: Gießerei-Praxis (1998), Nr. 12, S. 478
- [143] Mme S. Parent-Simonin: Problems of melting coated steel scrap, CTIF, France
- [144] Ivanov, D. P.; Vaschukov, I.A.: Untersuchungen zur Elementenverteilung im Gefüge von Gusseisen. In: Litejnoe Proizvodstvo (1974), Nr. 7, S. 32-35
- [145] Ullrich,W.; Schicks,H.: Aspekte zum Recycling von metallisch beschichtetem Stahl. In: Stahl und Eisen 111 (1991), Nr. 11, S. 85 - 92
- [146] Höffken,E.; Hammer,R.; Schicks,H.;Ulrich,W.: Chemische Zusammensetzung und Verwendung von aufbereitetem Schrott. In: Stahl und Eisen 108 (1988), Nr. 17, S. 47 - 52

- [147] Buttermann, H.-G.; Hillebrand, B.: Klimaschutzklärung der deutschen Industrie unter neuen Rahmenbedingungen, Monitoring-Bericht 1999, Untersuchungen des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Wirtschaftsforschung (2000), Nr. 37.
- [148] Katsuhiko Noro; Mitsugu Takeuchi; Yoshimasa Mizukami: Necessity of Scrap Reclamation Technologies and Present Conditions of Technical Development. In: ISIJ International, Vol. 37 (1997), Nr. 3, S. 198-206
- [149] Glover, W.D.; Wright, R.L.; Carter, S.F.: Effect of Trace Elements and Composition Variables on the Annealing Time of Ductile Iron. AFS Transaction, 84 – 130, S. 841 - 860
- [150] Melnikova, L.: Untersuchungen zum Einfluss der Schmelze und der Schmelzebehandlung auf die Wanddickenabhängigkeit von Gußeisen mit Vermiculargraphit. Freiberg, Bergakademie, Fachbereich Werkstoffwissenschaft, Diplomarbeit, 2000
- [151] Jelinek, M.; Exner, J.: Sauerstoffaktivitätsmessung der Gusseisenschmelzen für die betriebliche Praxis. In: Giesserei-Rundschau 49 (2002), Nr. 5/6, S. 85

Verzeichnis der Abkürzungen

GJV (GGV) Gusseisen mit Vermiculargraphit

GJS (GGG) Gusseisen mit Kugelgraphit

GJL (GGL) Gusseisen mit Lamellengraphit

LG Lamellengraphit

VG Vermiculargraphit

KG Kugelgraphit

CE, [%] Kohlenstoffäquivalent $(CE = \%C + \frac{\%Si + \%P}{3})$,

Sc Sättigungsgrad $(Sc = \frac{\%C}{4,26 - 0,3(\%Si + \%P)})$

ΔT , [K] Unterkühlung $(\Delta T = 1150^{\circ}\text{C} - T_{emin})$

R, [K] Rekaleszenz $(R = T_{emax} - T_{emin})$

T_{emin} , [$^{\circ}\text{C}$] minimale eutektische Temperatur

T_{emax} , [$^{\circ}\text{C}$] maximale eutektische Temperatur

RestMg, [%] Magnesiumrestgehalt

a_{O} , [ppm] Sauerstoffaktivität

$R_{p0,2\%}$, [N/mm²] 0,2%-Dehngrenze

R_m , [N/mm²] Zugfestigkeit

A_g , [%] Bruchdehnung

A, [%] gesamte Dehnung beim Bruch

Anhang

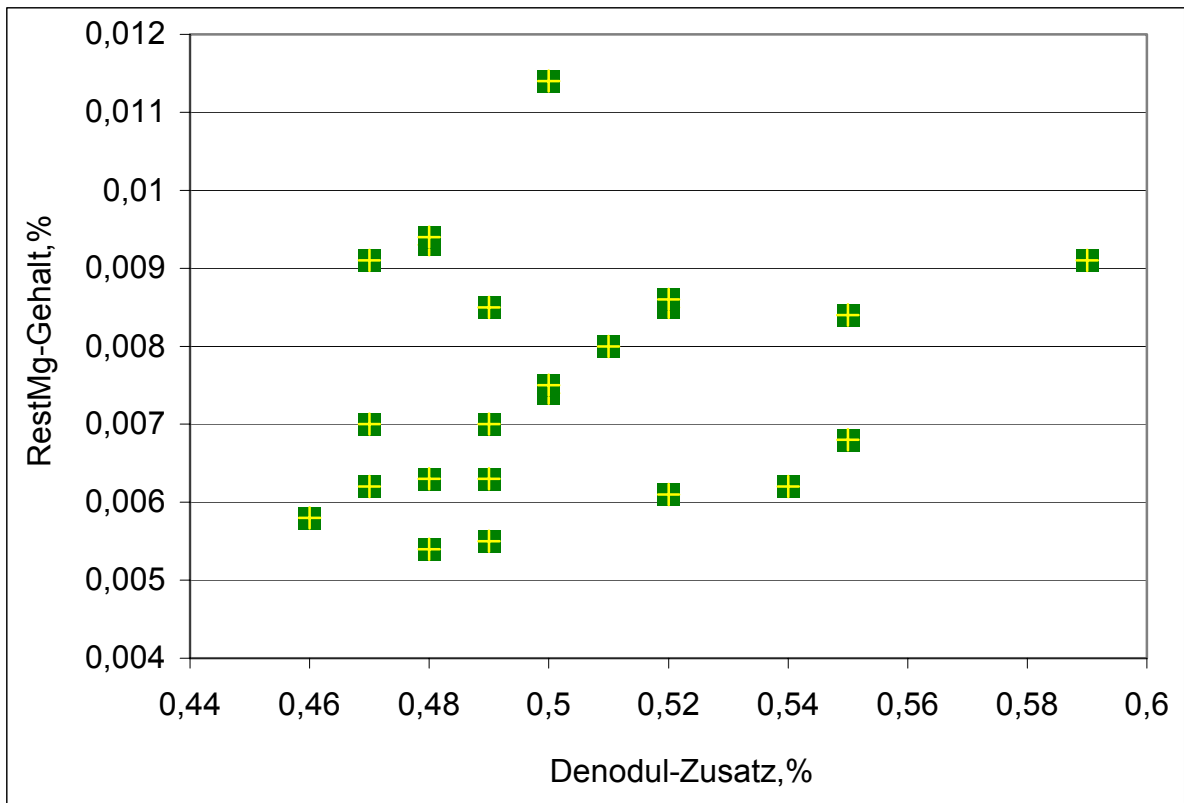


Bild 1: Zusammenhang zwischen Denodulzusatzmenge und Magnesiumrestgehalt

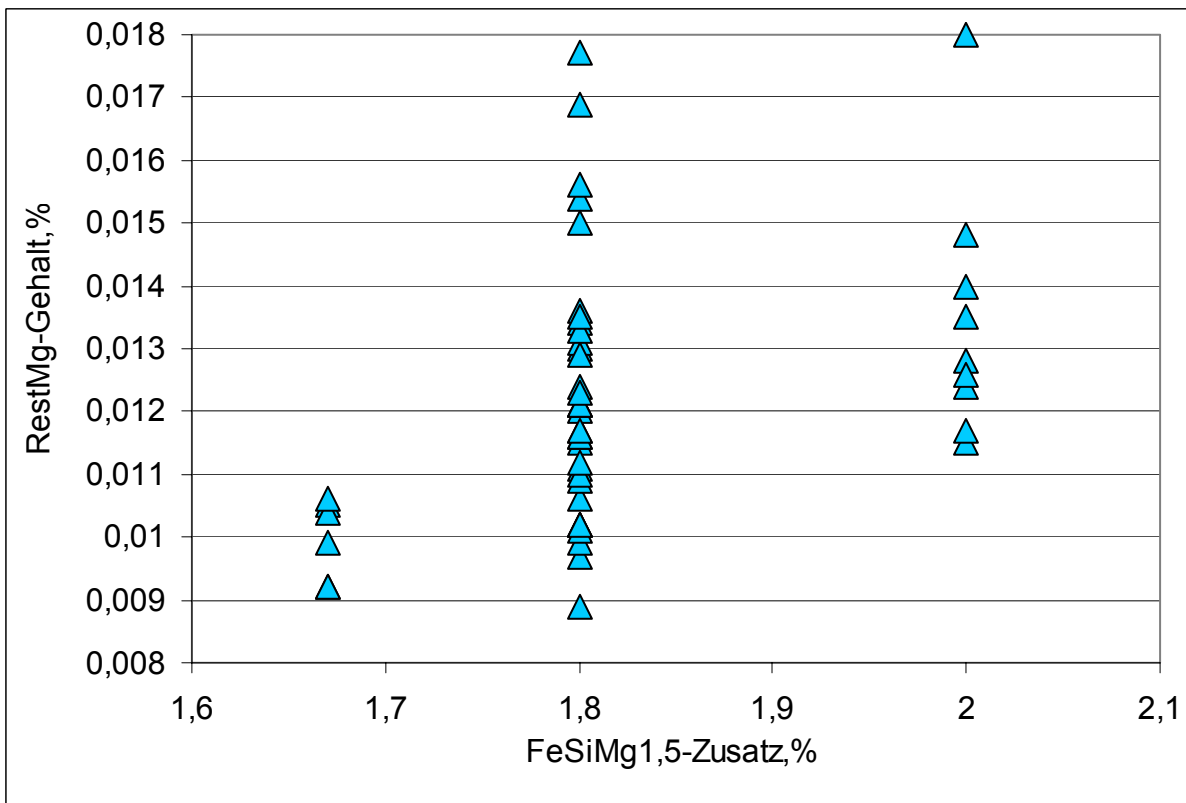


Bild 2: Zusammenhang zwischen FeSiMg1,5-Zusatzmenge und Magnesiumrestgehalt

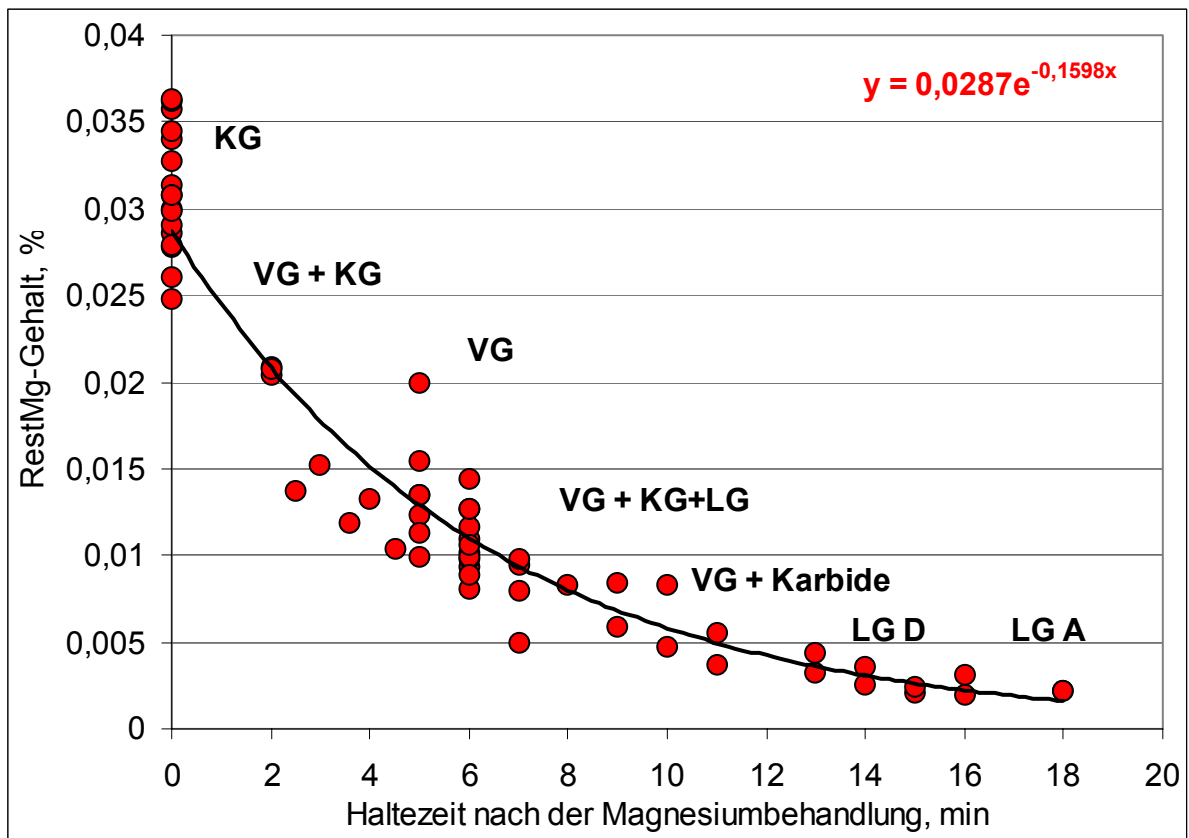


Bild 3: Statistisch gesicherter Abbrand des Magnesiums während des Abstehens im Ofen bei 1420°C

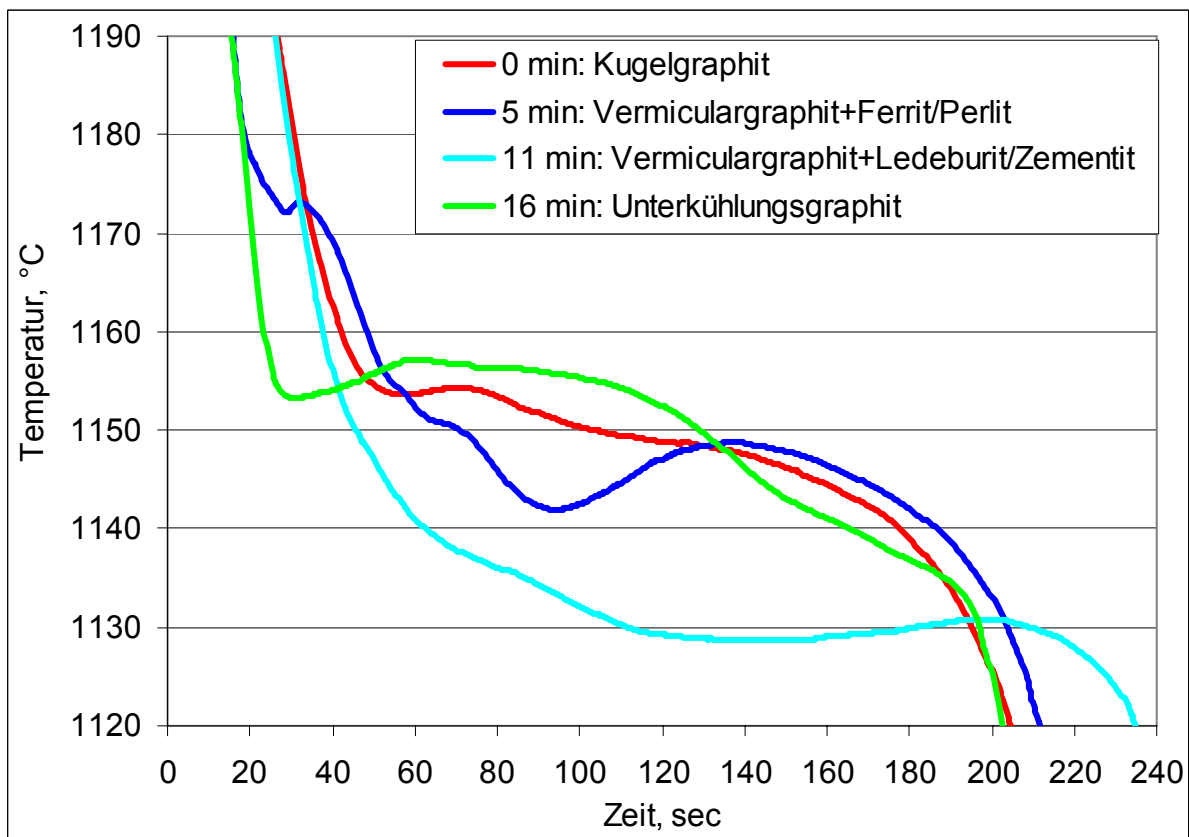


Bild 4: Veränderung der Abkühlkurven mit der Haltezeit von 0 bis 16 Minuten nach der Magnesiumbehandlung

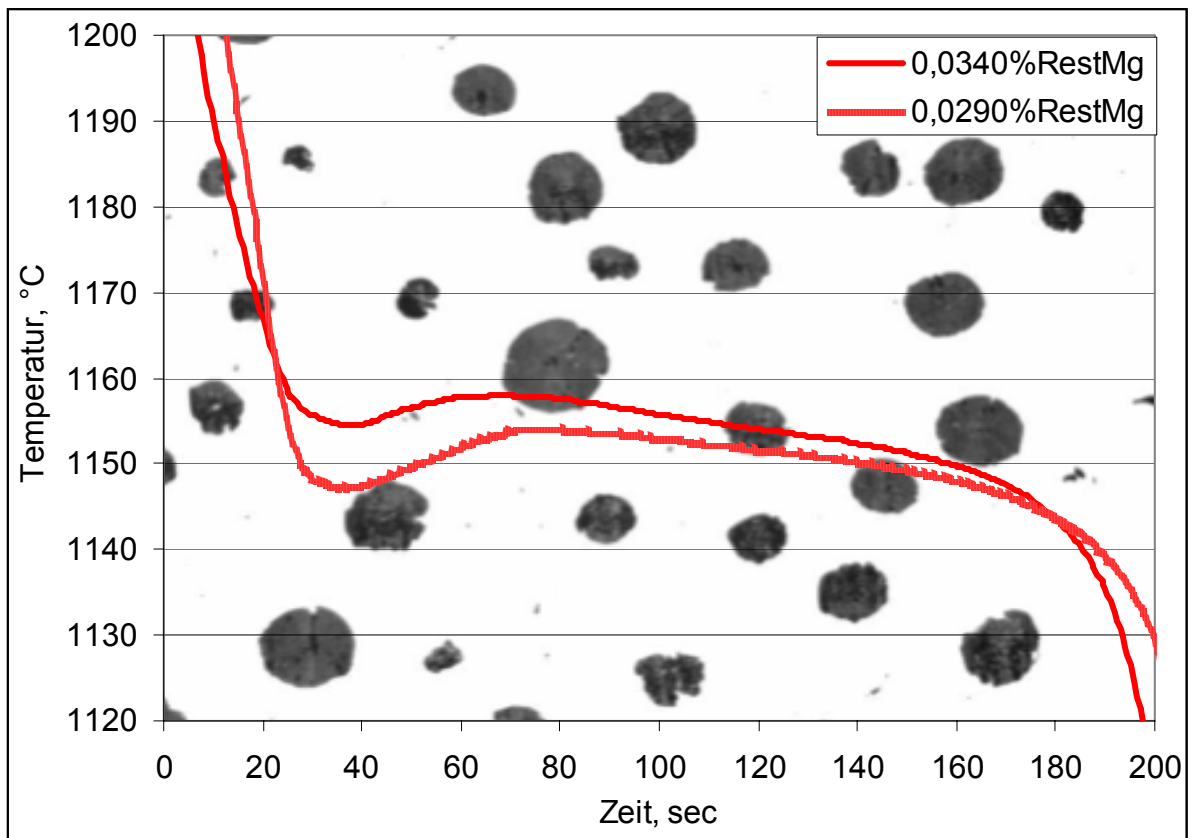


Bild 5: Typische Abkühlkurven für die Kugelgraphitausbildung

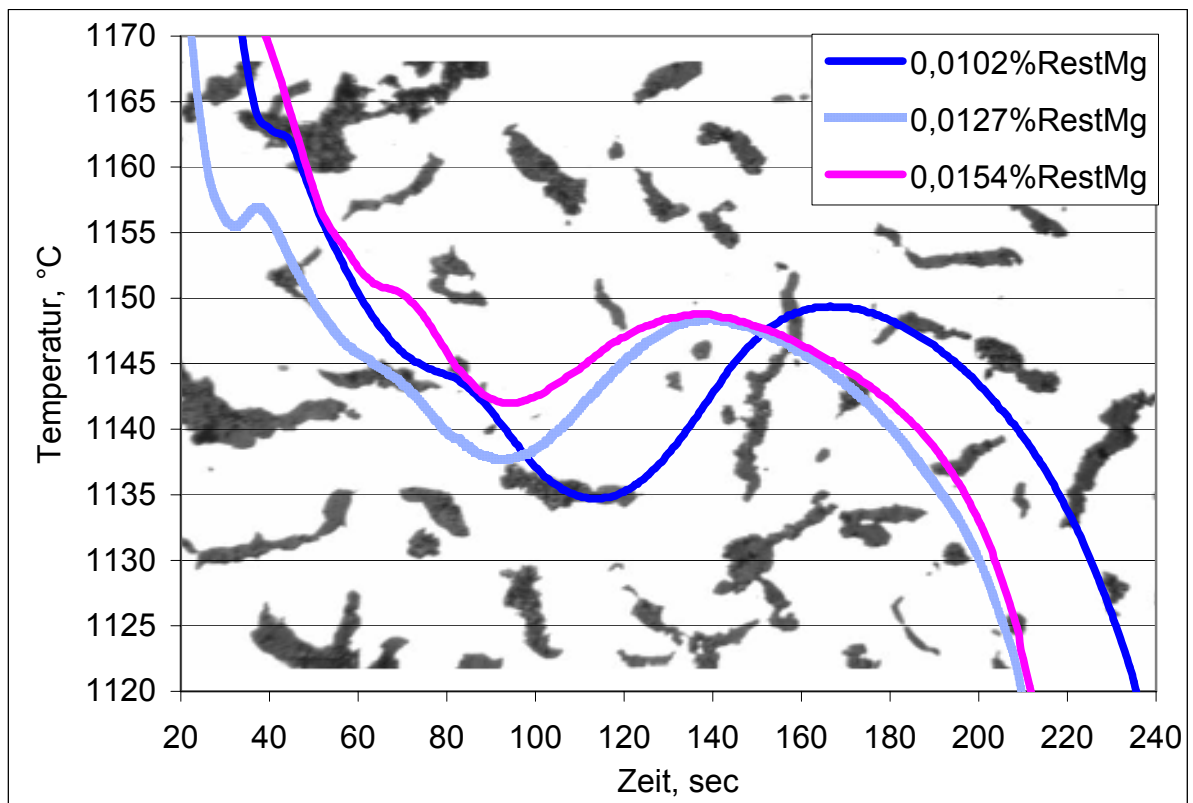


Bild 6: Typische Abkühlkurven für die Vermiculargraphitausbildung

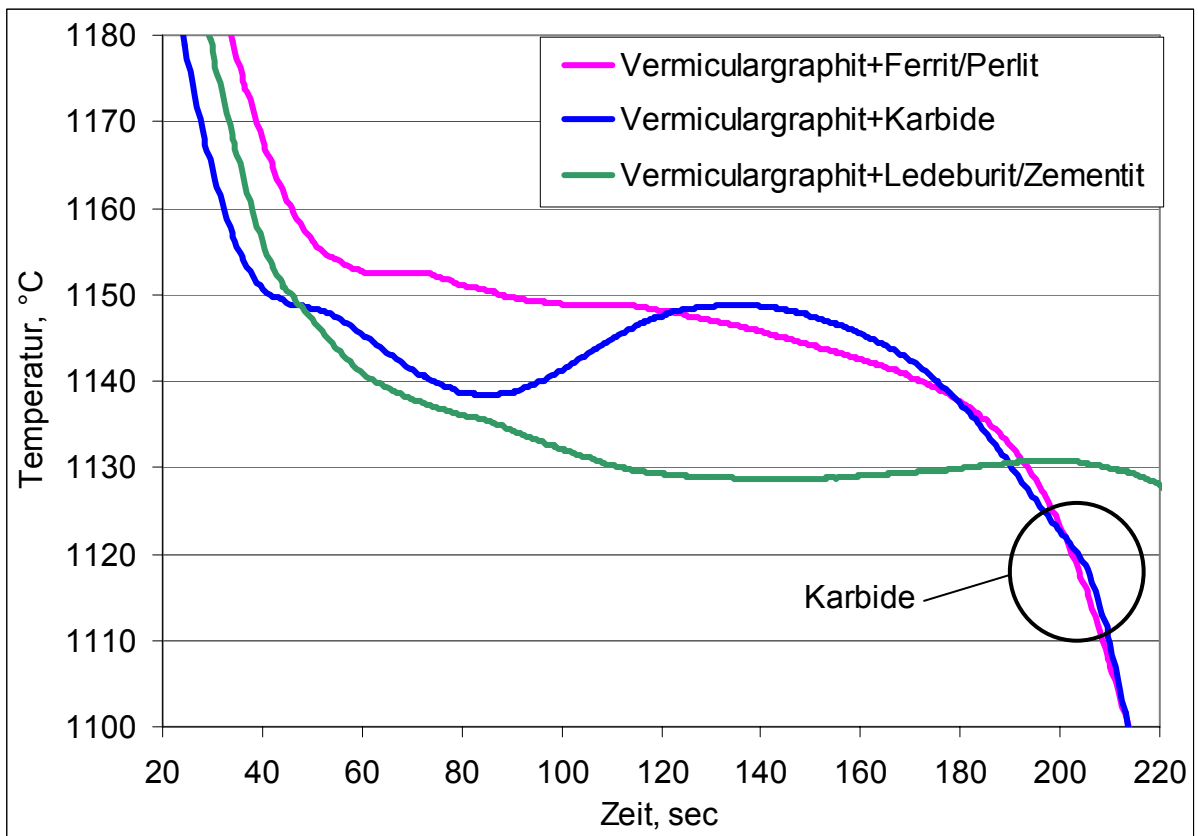


Bild 7: Variationen der Abkühlkurven für Vermiculargraphitbildung nach der stabilen und metastabilen Erstarrung

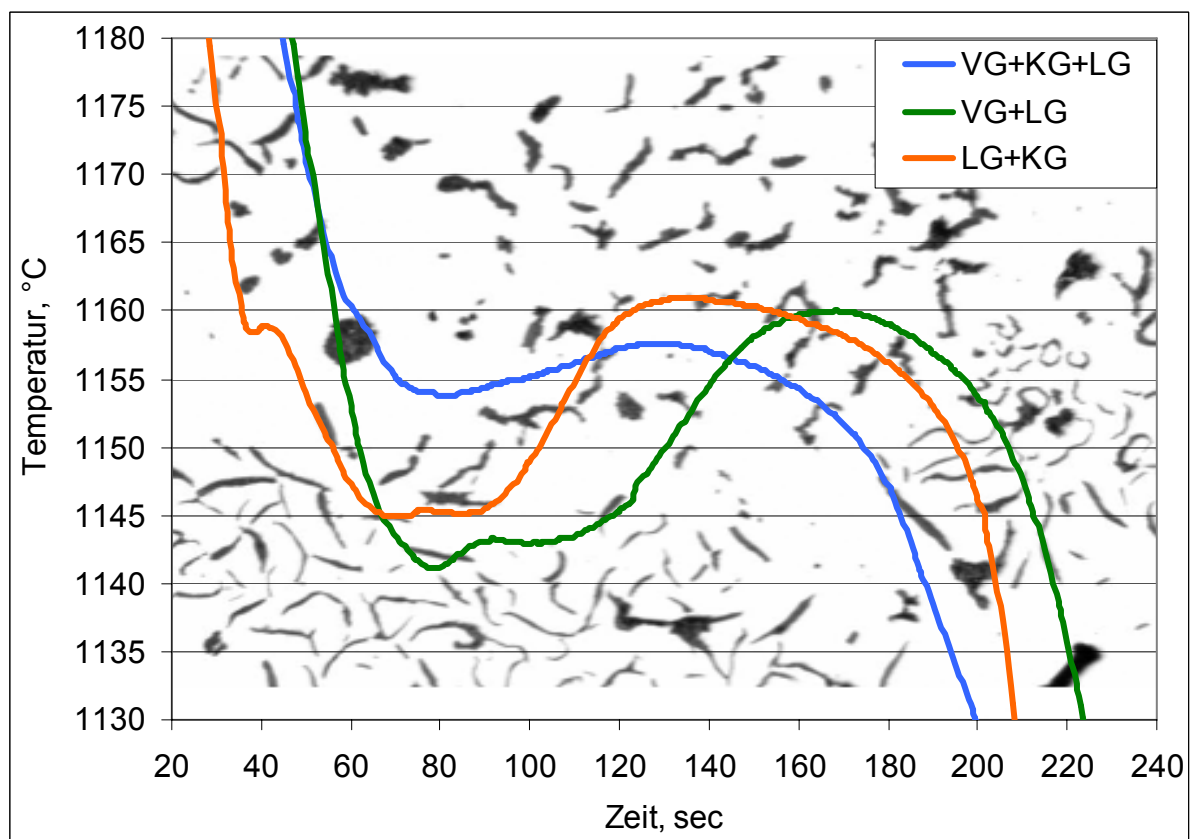


Bild 8: Typische Abkühlkurven des Mischgefüges

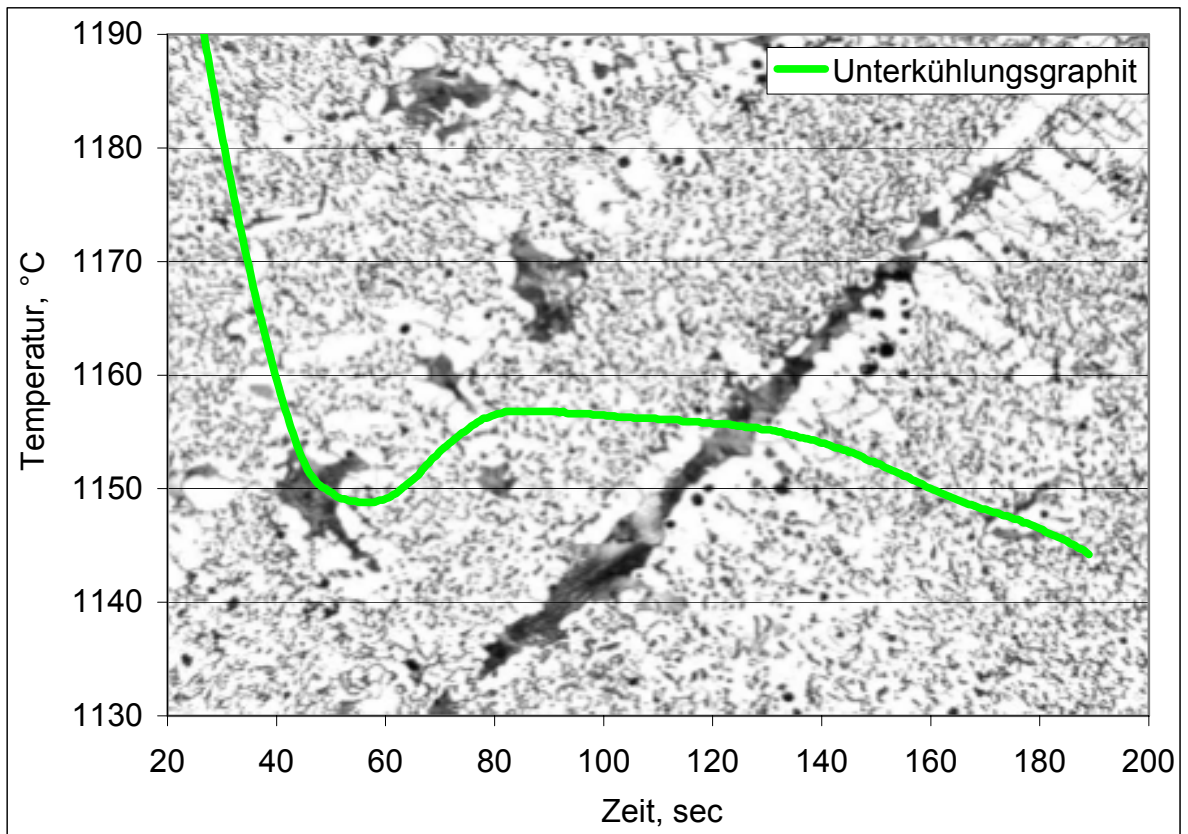


Bild 9: Typische Abkühlkurven für die Ausbildung des Unterkühlungsgraphits

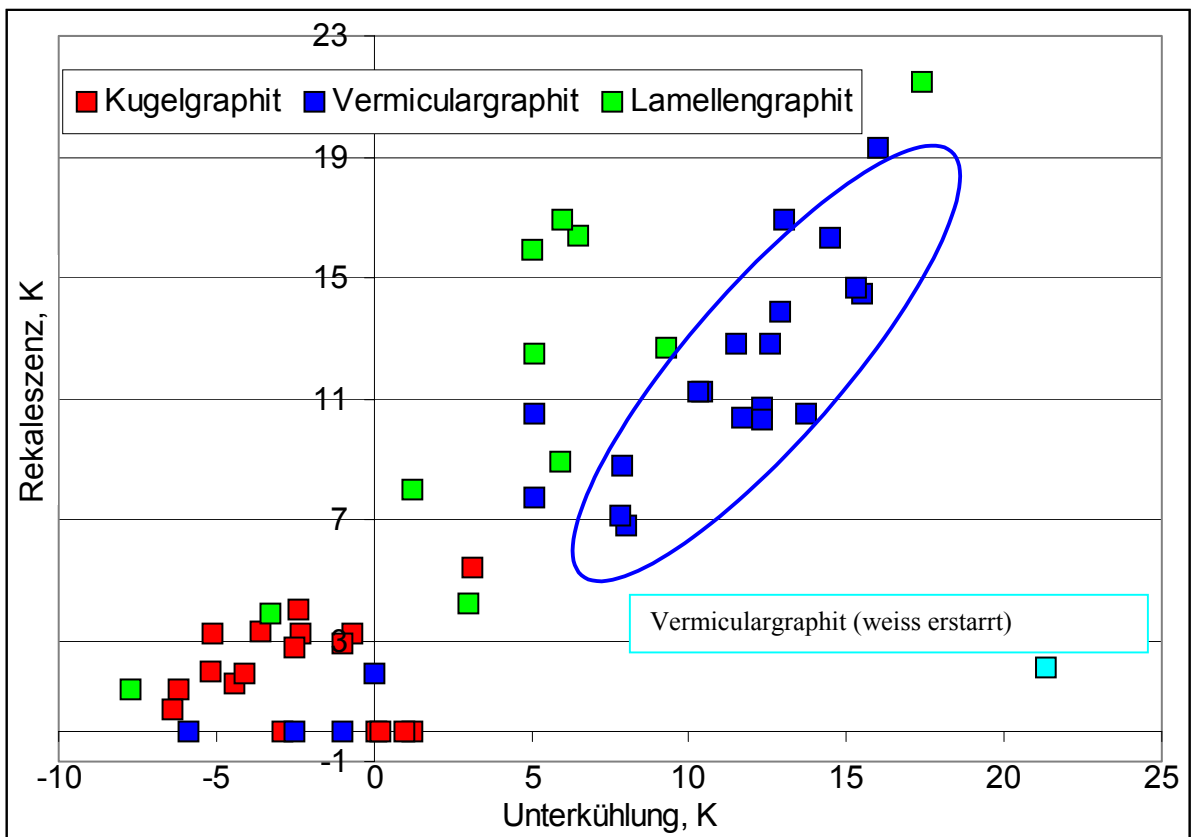


Bild 10: Zusammenhang zwischen den Thermoanalysedaten und Graphitform mit dem stabilen Bereich für Vermiculargraphit

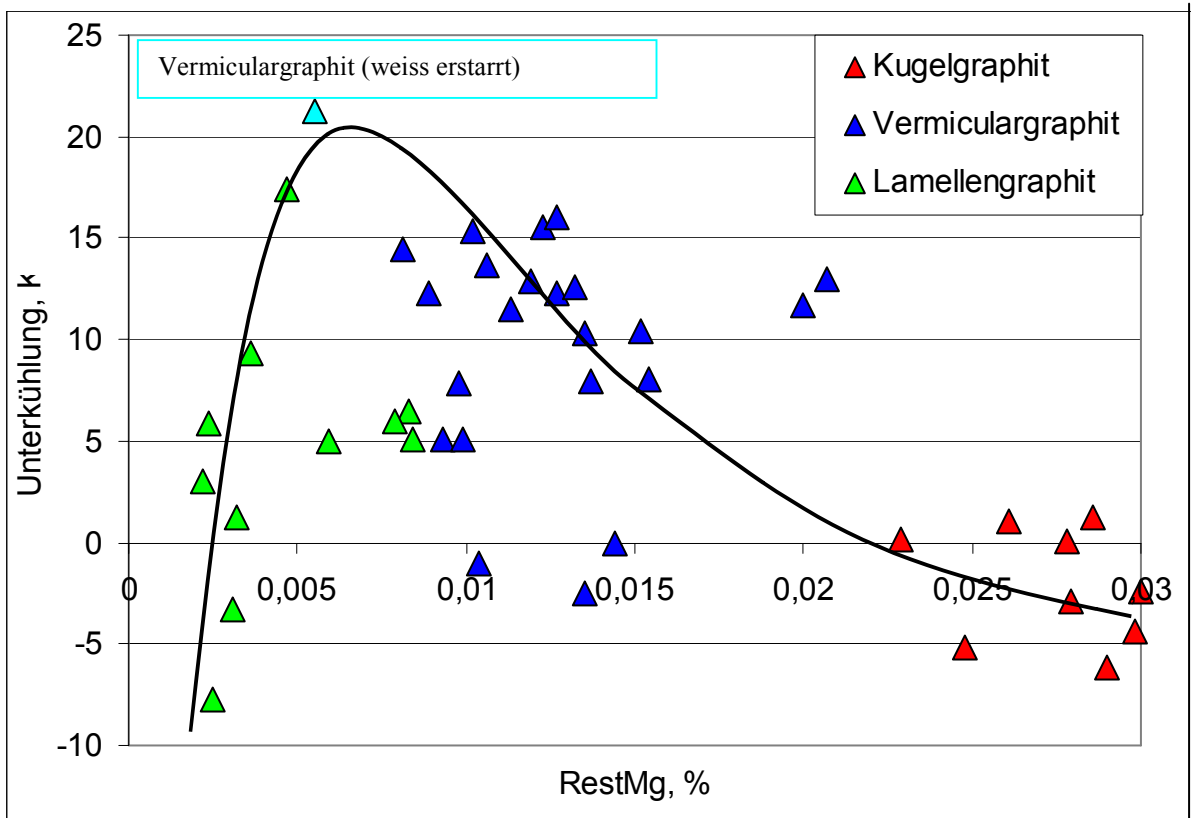


Bild 11: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Unterkühlung und Graphitform

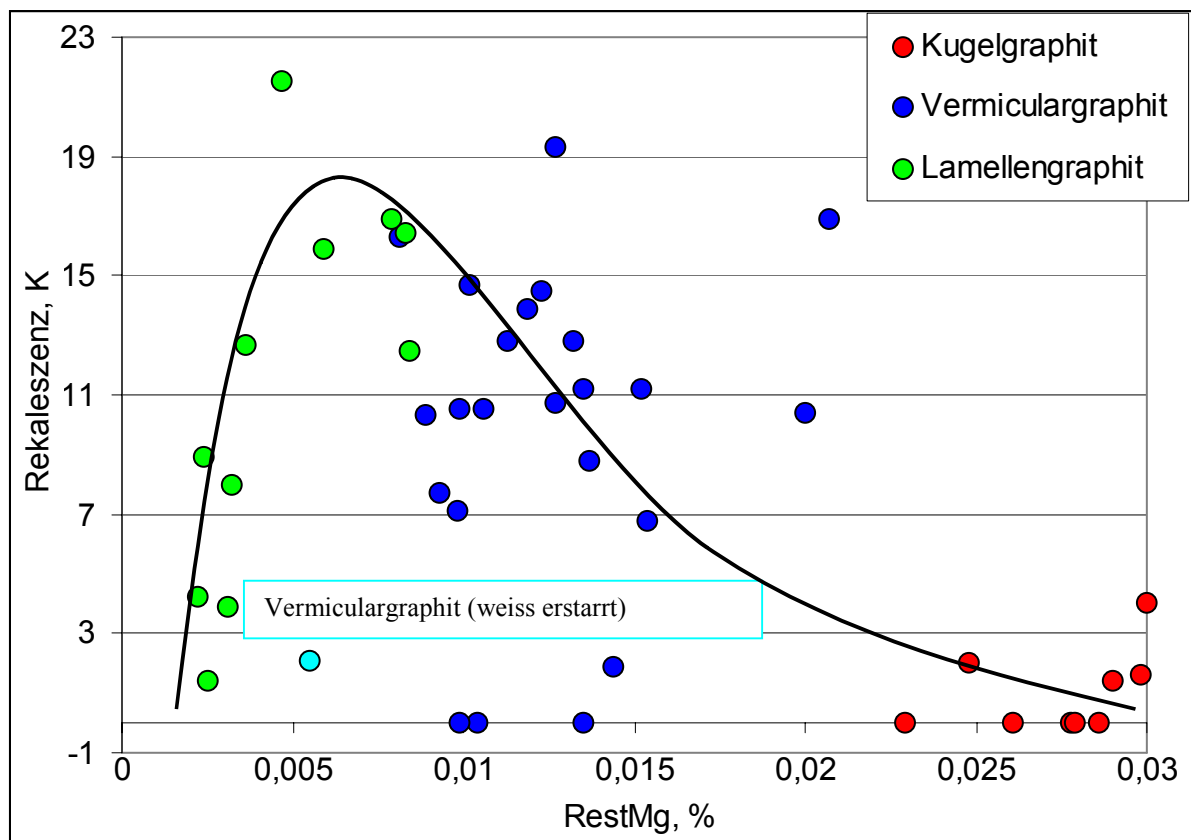


Bild 12: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Rekaleszenz und Graphitform

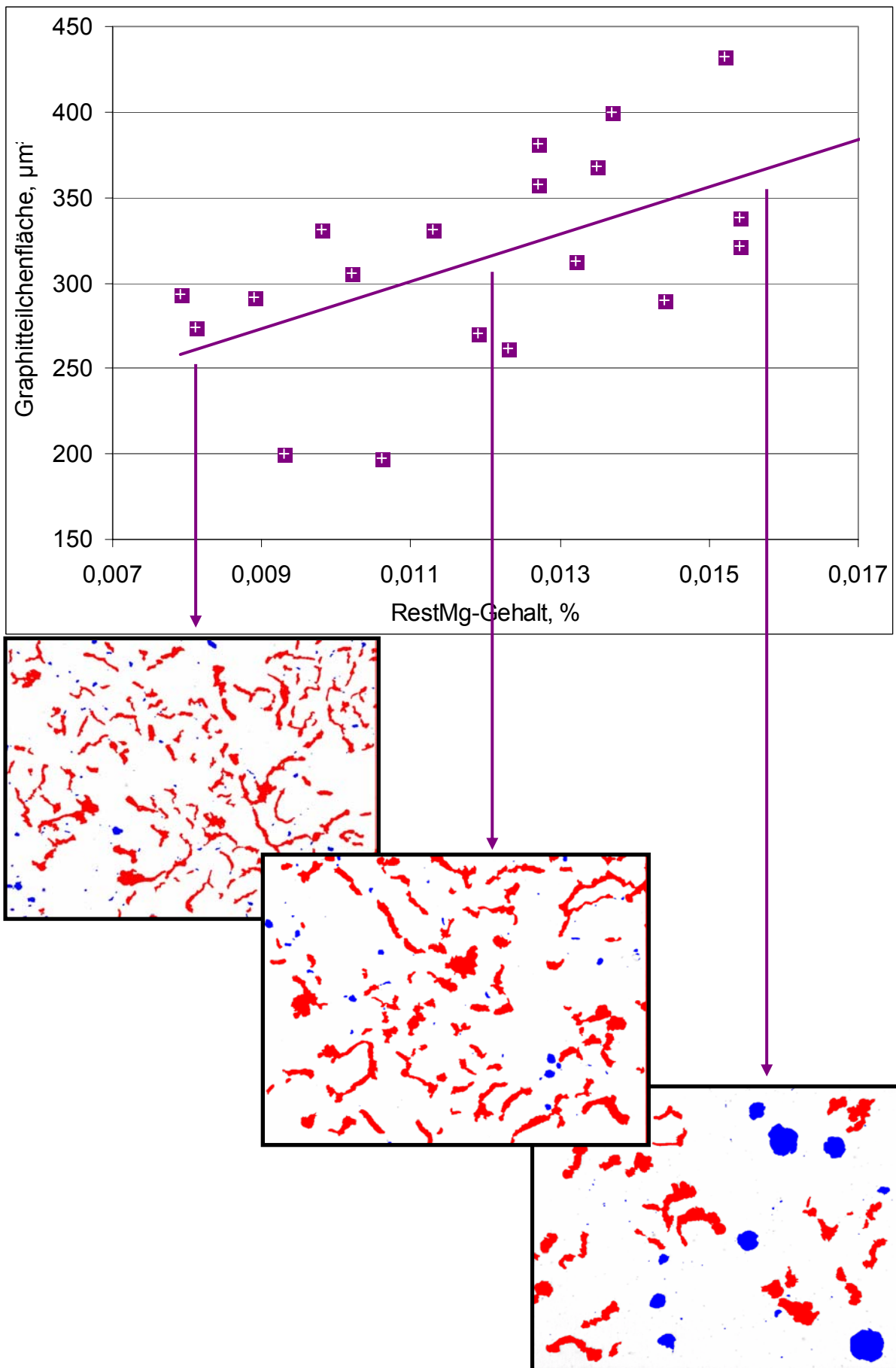


Bild 13: Abhängigkeit zwischen Magnesiumrestgehalt und durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits

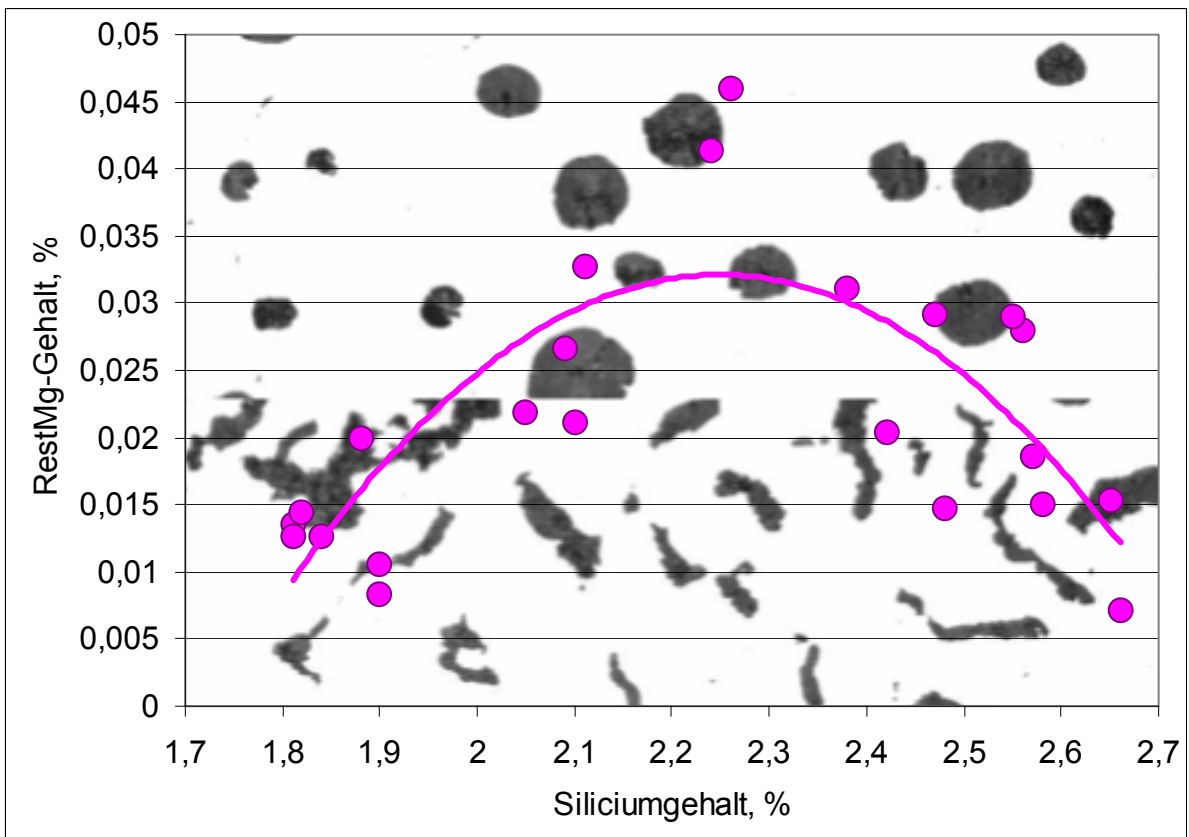


Bild 14: Abhängigkeit zwischen Silizium- und Magnesiumrestgehalt

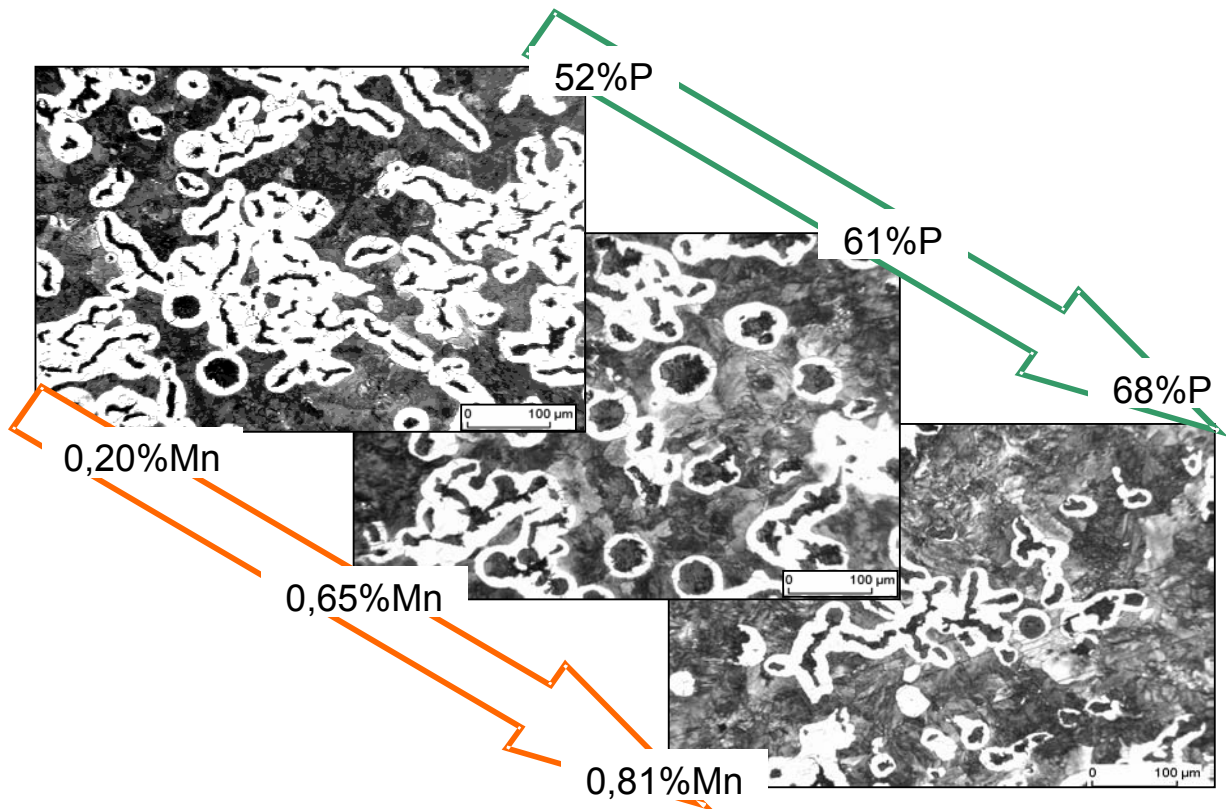


Bild 15: Einfluss von Mangangehalt auf den Perlitanteil im Gusseisen mit Vermiculargraphit mit 0,0200% RestMg

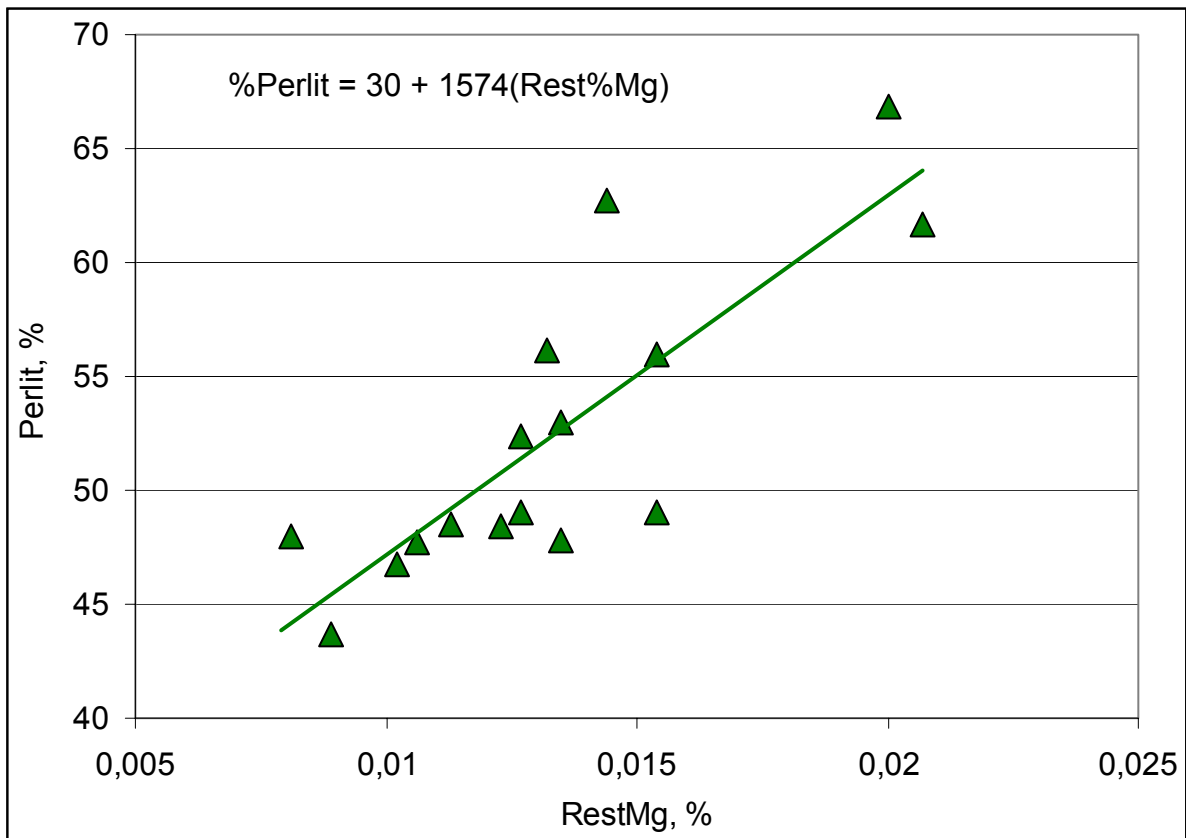


Bild 16: Einfluss von Magnesiumrestgehalt auf den Perlitanteil im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit

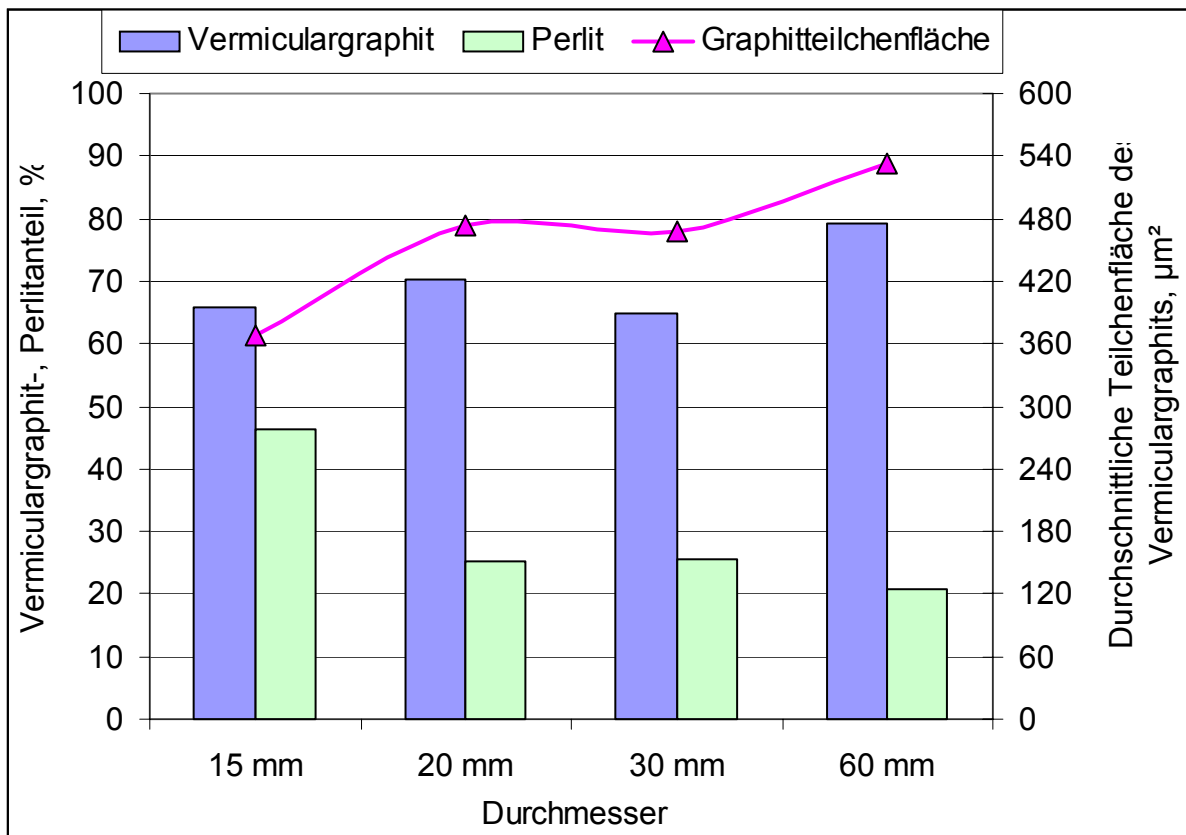


Bild 17: Zusammenhang zwischen Durchmesser und Perlit-, Vermiculargraphitanteil sowie der durchschnittlichen Teilchenfläche des Graphits nach dem Impfen mit 0,2%FeSi75

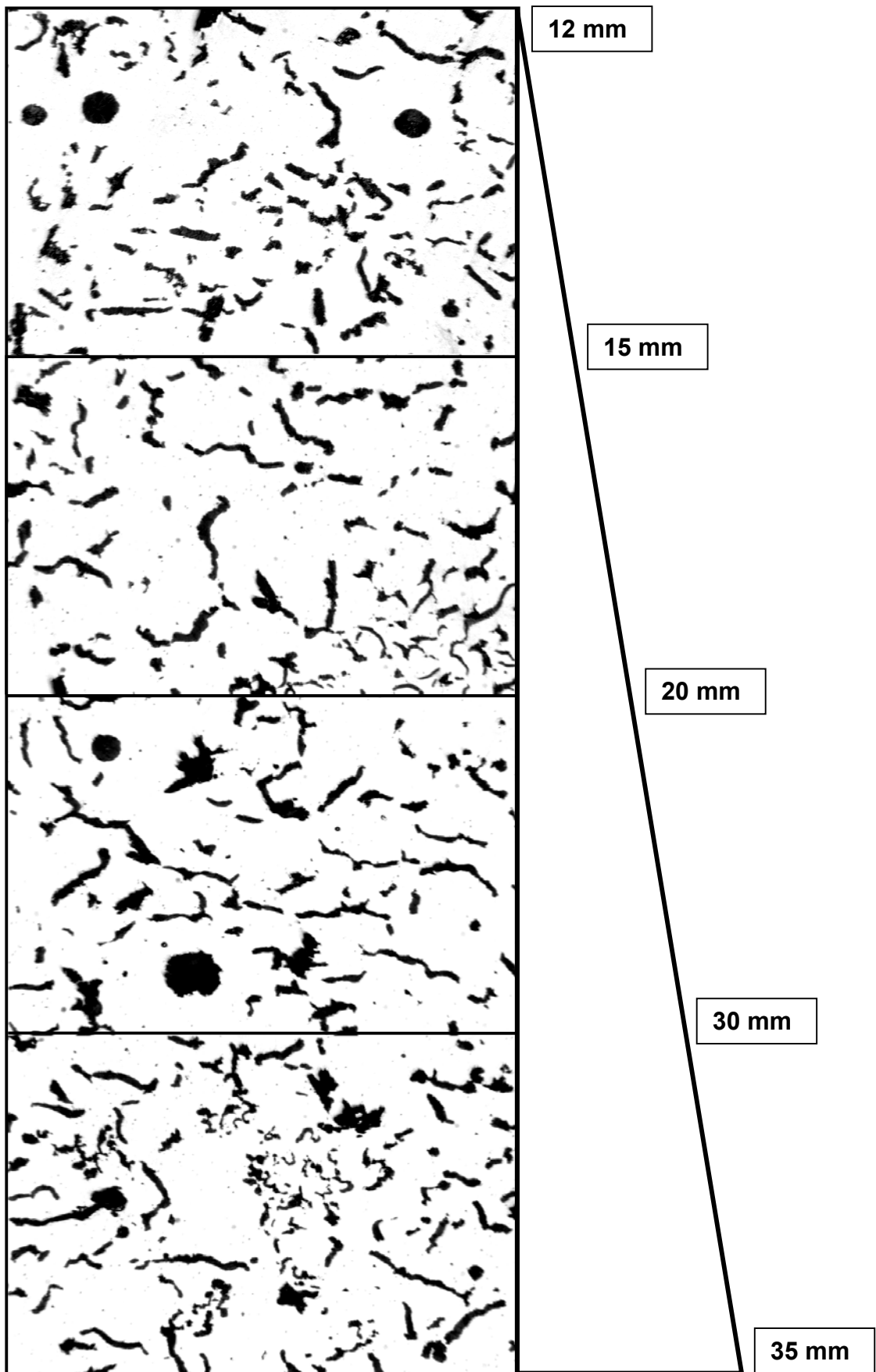


Bild 18: Vermiculargraphitausbildung in Querschnitten 10 bis 35 mm bei der Y12,5-Probe

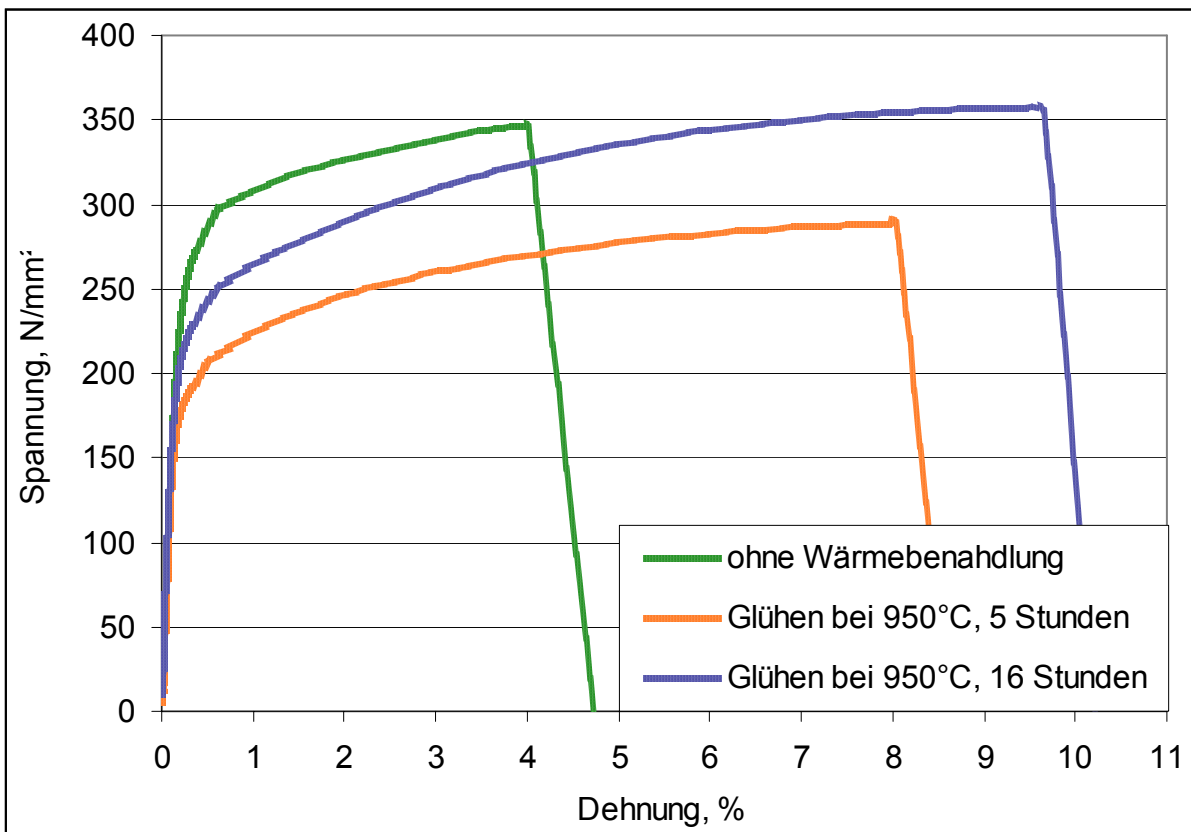


Bild 19: Spannung-Dehnungs-Diagramme von Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne und mit Wärmebehandlung

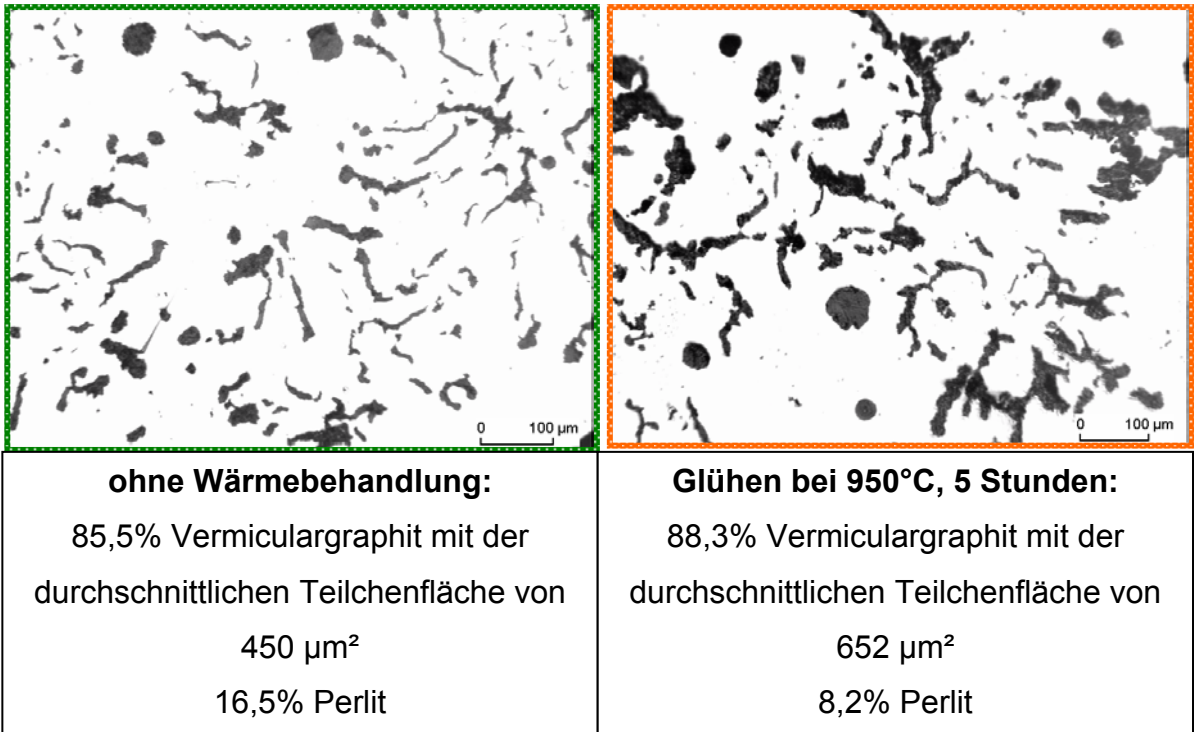


Bild 20: Gefüge der Zugproben von Gusseisen mit Vermiculargraphit ohne und mit Wärmebehandlung

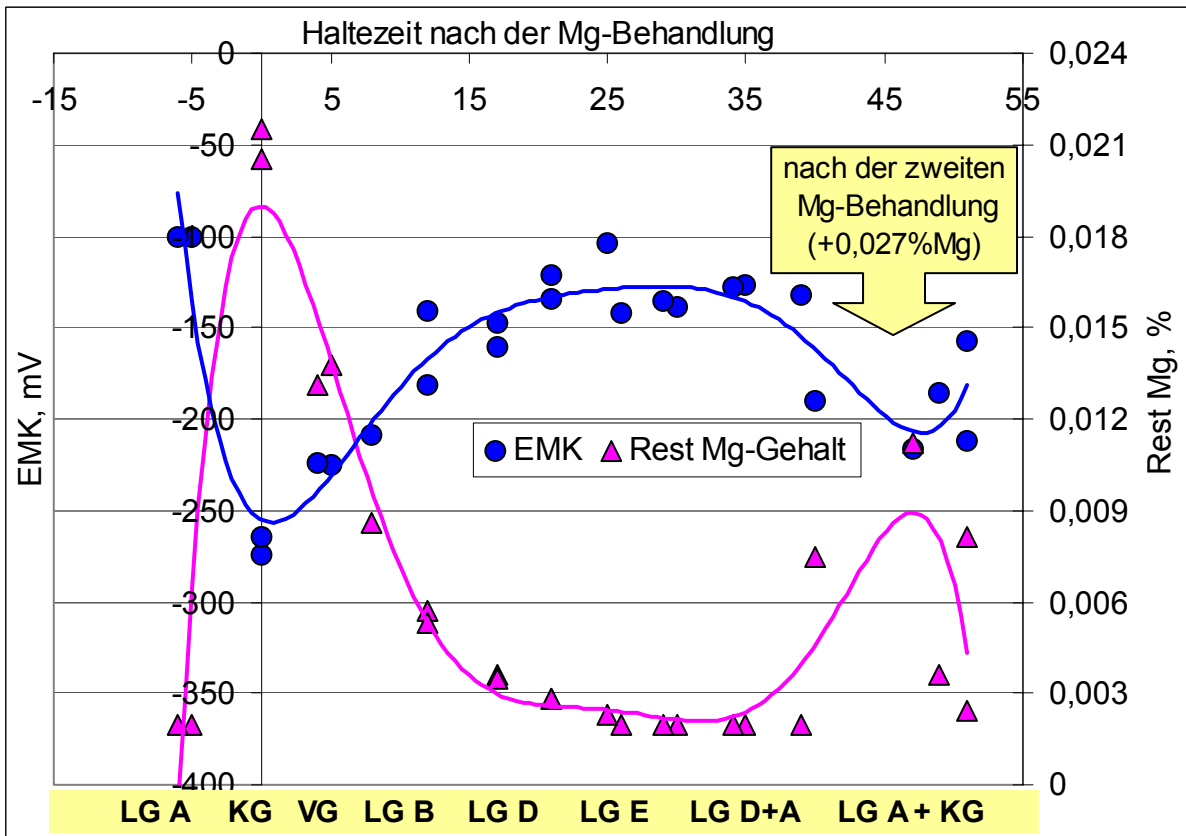


Bild 21: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, EMK-Werten und Graphitform während des Abstehens in Versuchen EMK3 und 4

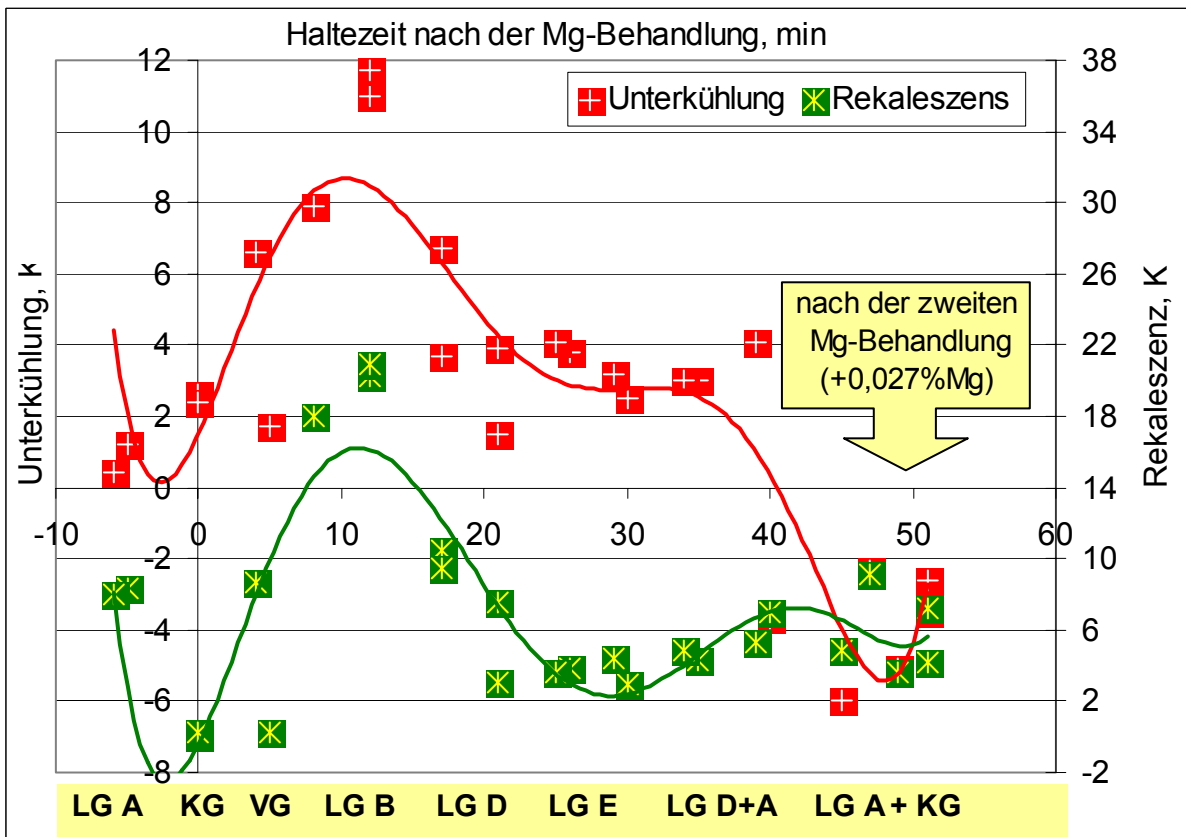


Bild 22: Zusammenhang zwischen Unterkühlung, Rekaleszenz und Graphitform während des Abstehens in Versuchen EMK 3 und EMK4

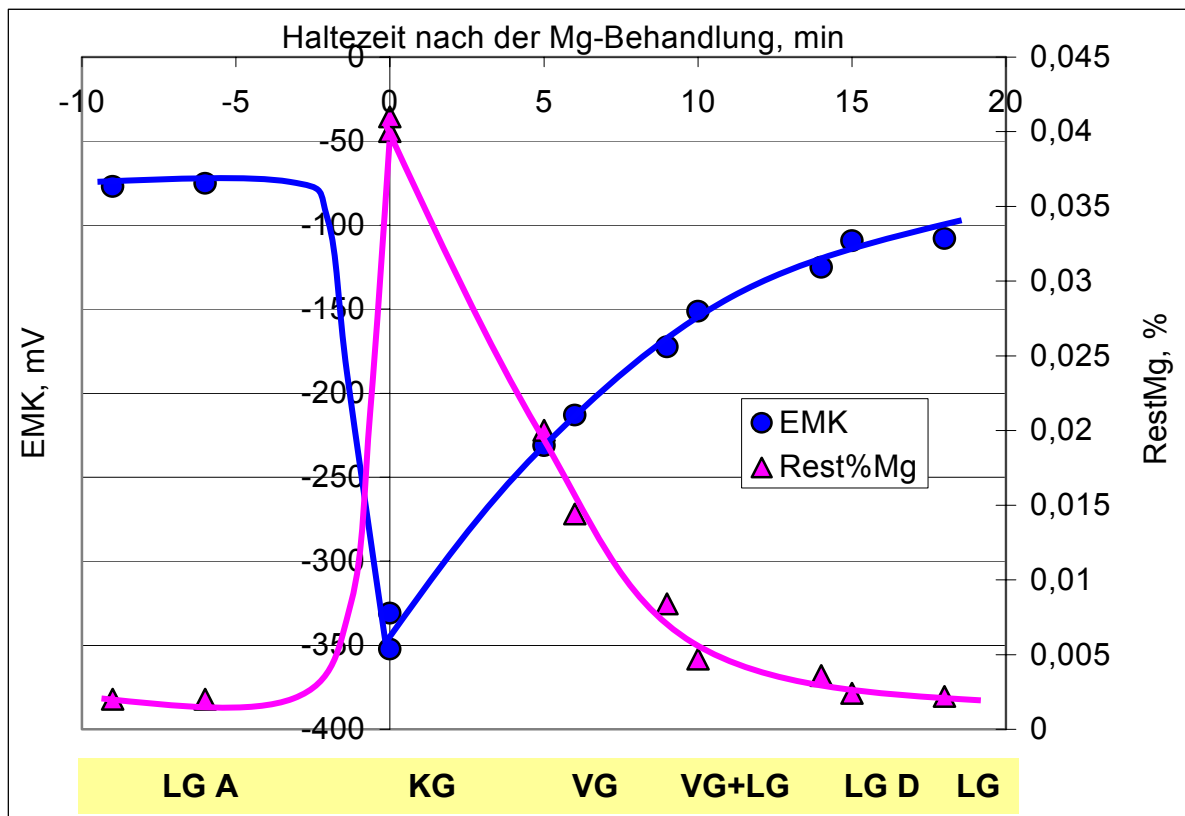


Bild 23: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, EMK-Werten und Graphitform während des Abstehens in Versuchen EMK5 und EMK6

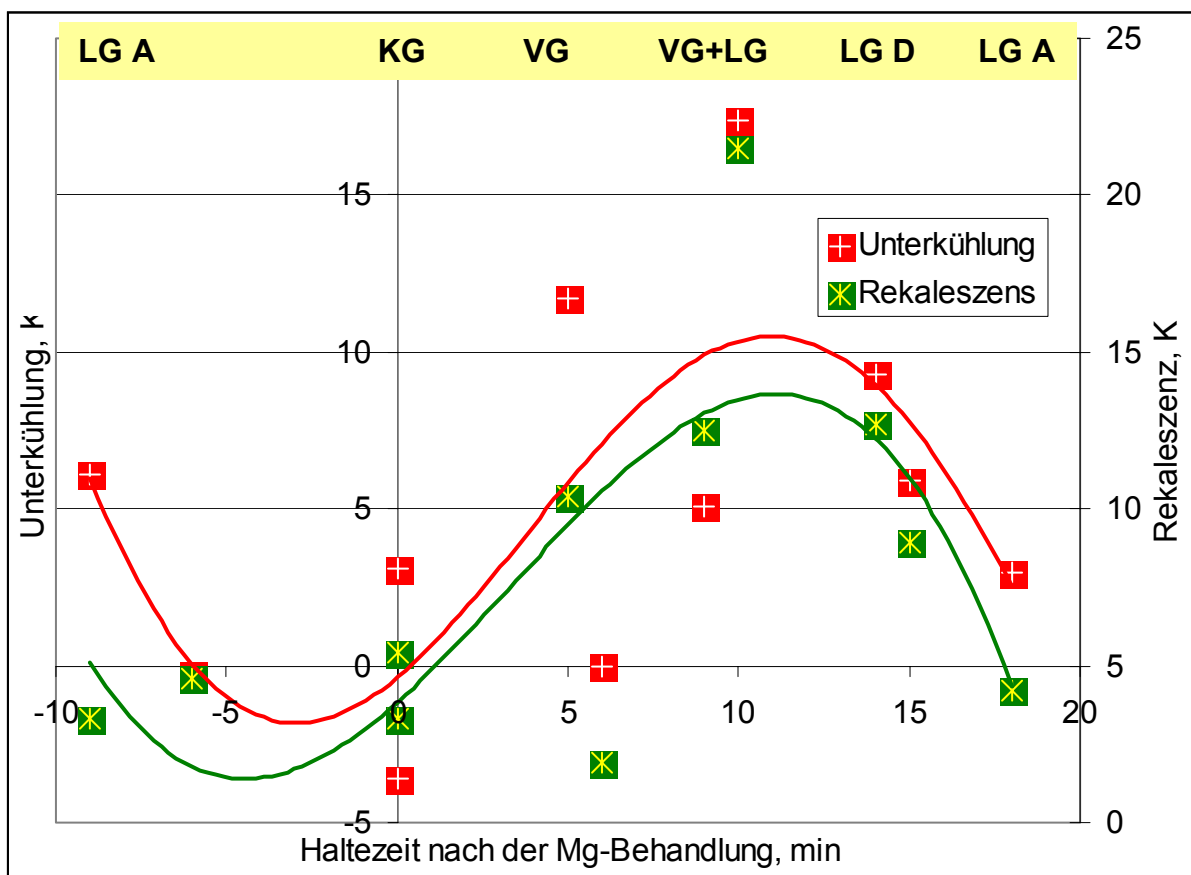


Bild 24: Zusammenhang zwischen Unterkühlung, Rekaleszenz und Graphitform während des Abstehens in Versuchen EMK5 und EMK6

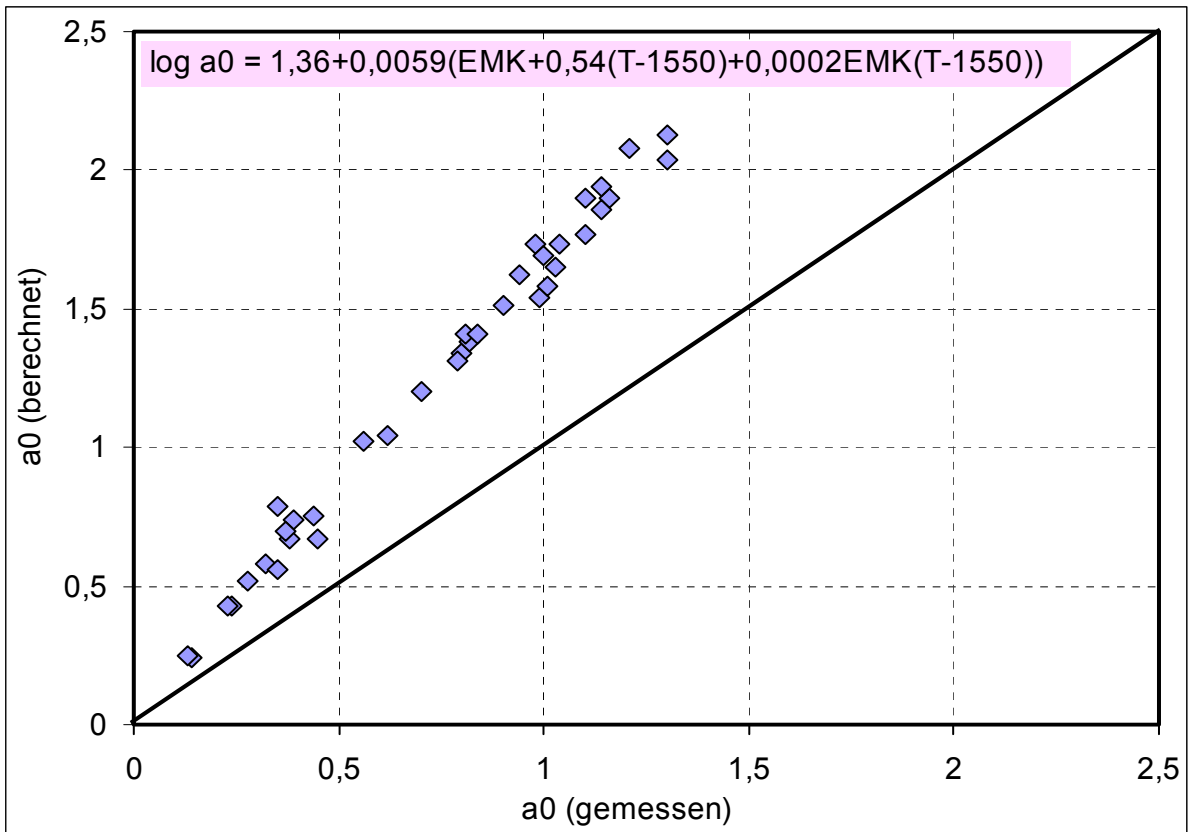


Bild 25: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Sauerstoffaktivitäten aus Versuchen EMK 1,2,3,4

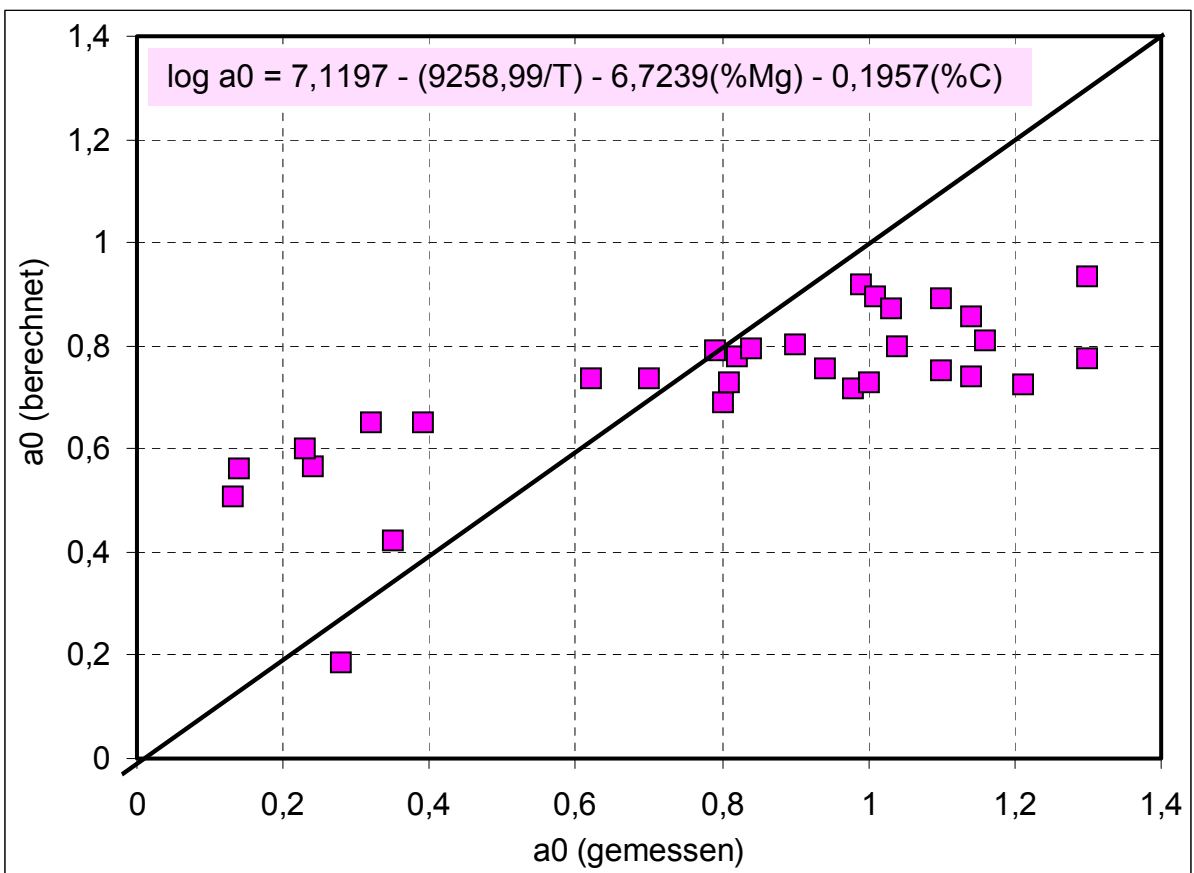


Bild 26: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Sauerstoff-aktivitäten aus Versuch EMK1,2,3,4

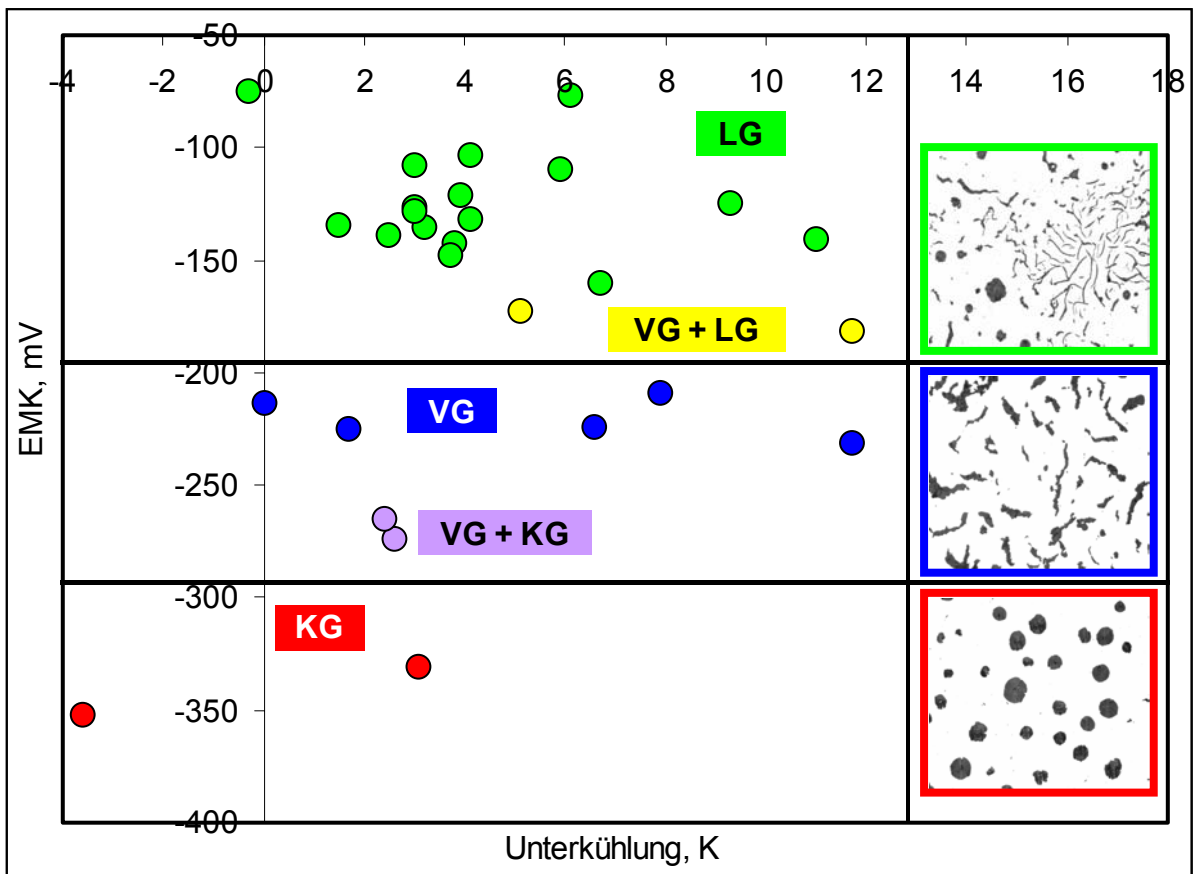


Bild 27: EMK-Unterkühlung-Diagramm mit Bereichen für GJS, GJV und GJL

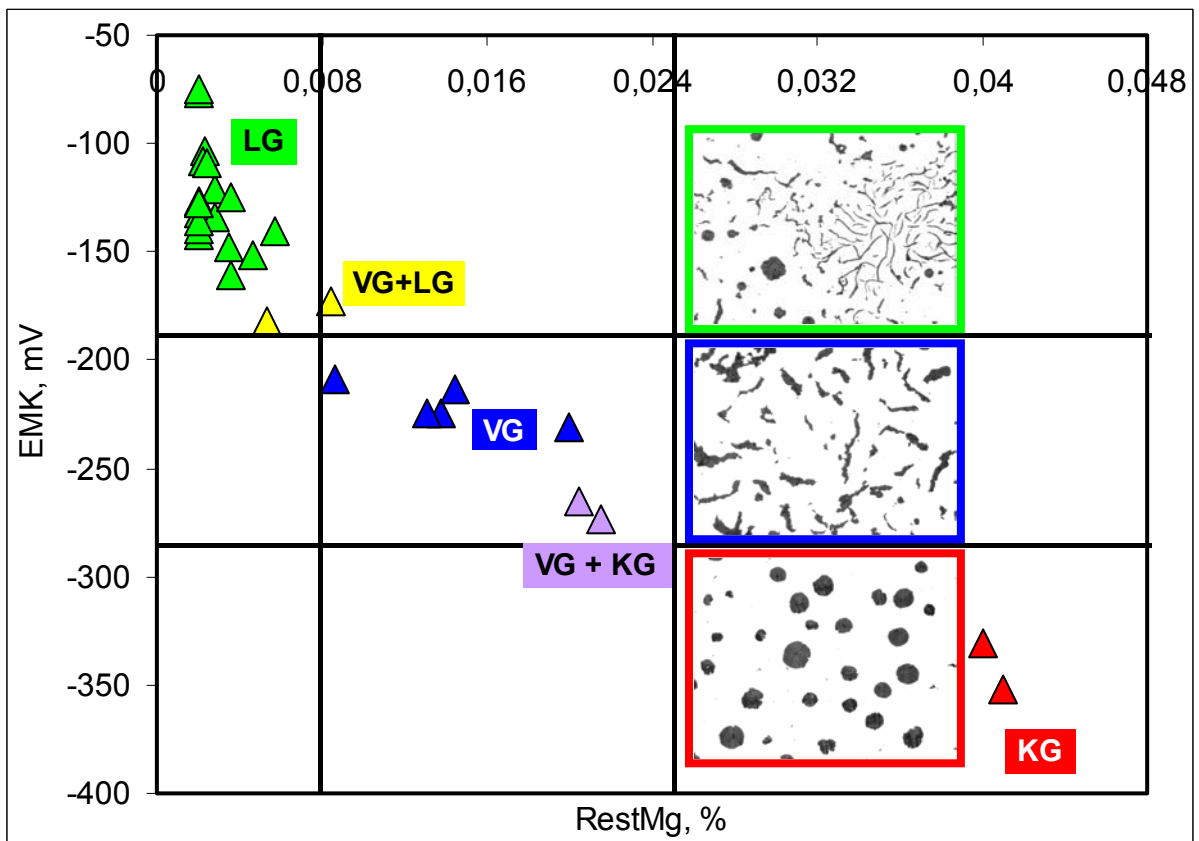
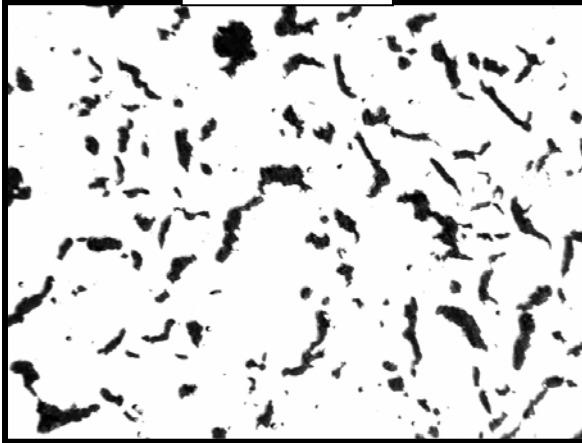


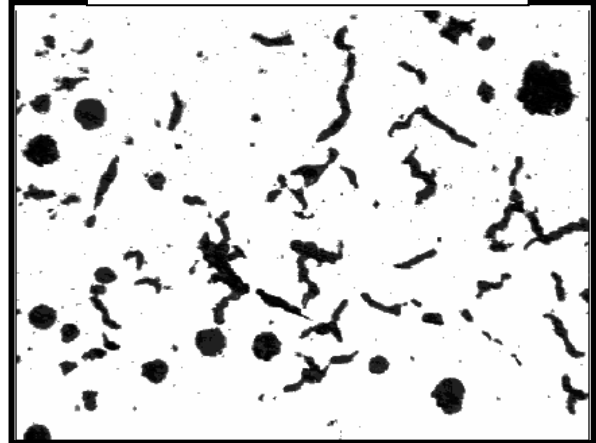
Bild 28: EMK-RestMg-Diagramm mit Bereichen für GJS, GJV und GJL

Ungeimpft

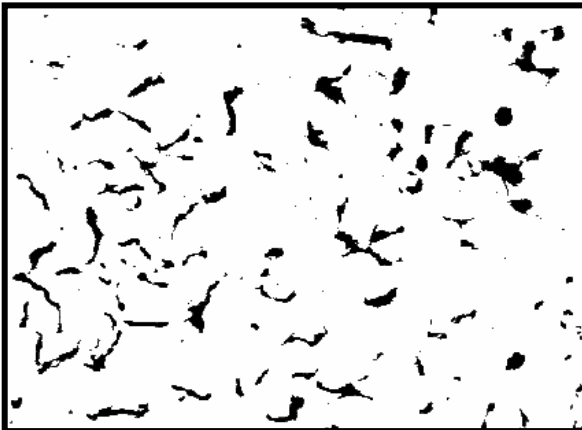


15,2: 96,7% Vermiculargraphitanteil
mit der Teilchengrösse 345,53 μm^2

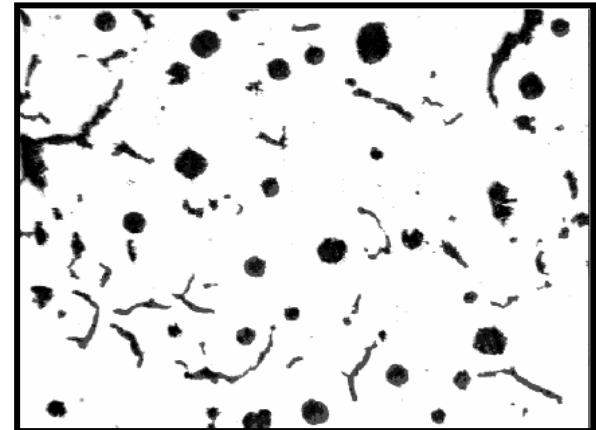
Geimpft mit 0,2%FeSi75



15,3: 74,1% Vermiculargraphitanteil
mit der Teilchengrösse 377,36 μm^2

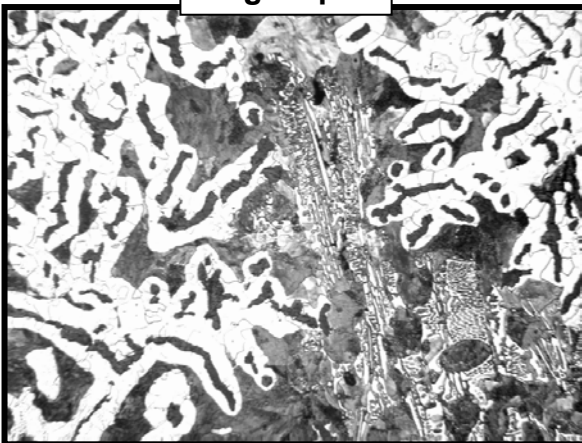


16,2: 96,9% Vermiculargraphitanteil
mit der Teilchengrösse 186,79 μm^2



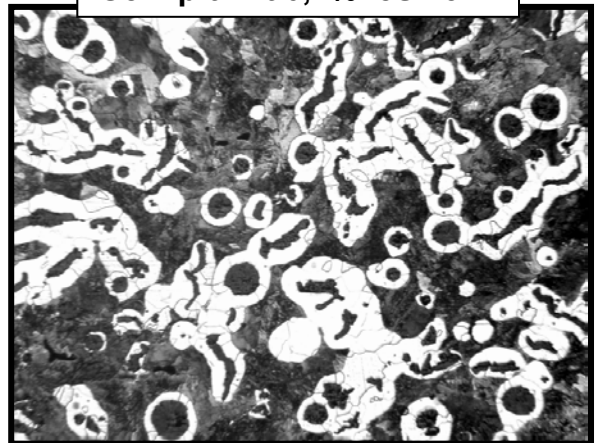
16,3: 69,2% Vermiculargraphitanteil
mit der Teilchengrösse 394,03 μm^2

Ungeimpft



I02: 89,5% Vermiculargraphitanteil
mit der Teilchengrösse 367,48 μm^2

Geimpft mit 0,1%FeSi75



I03: 62,4% Vermiculargraphitanteil
mit der Teilchengrösse 408,21 μm^2

Bild 29: Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit vor- und nach dem Impfen mit FeSi75

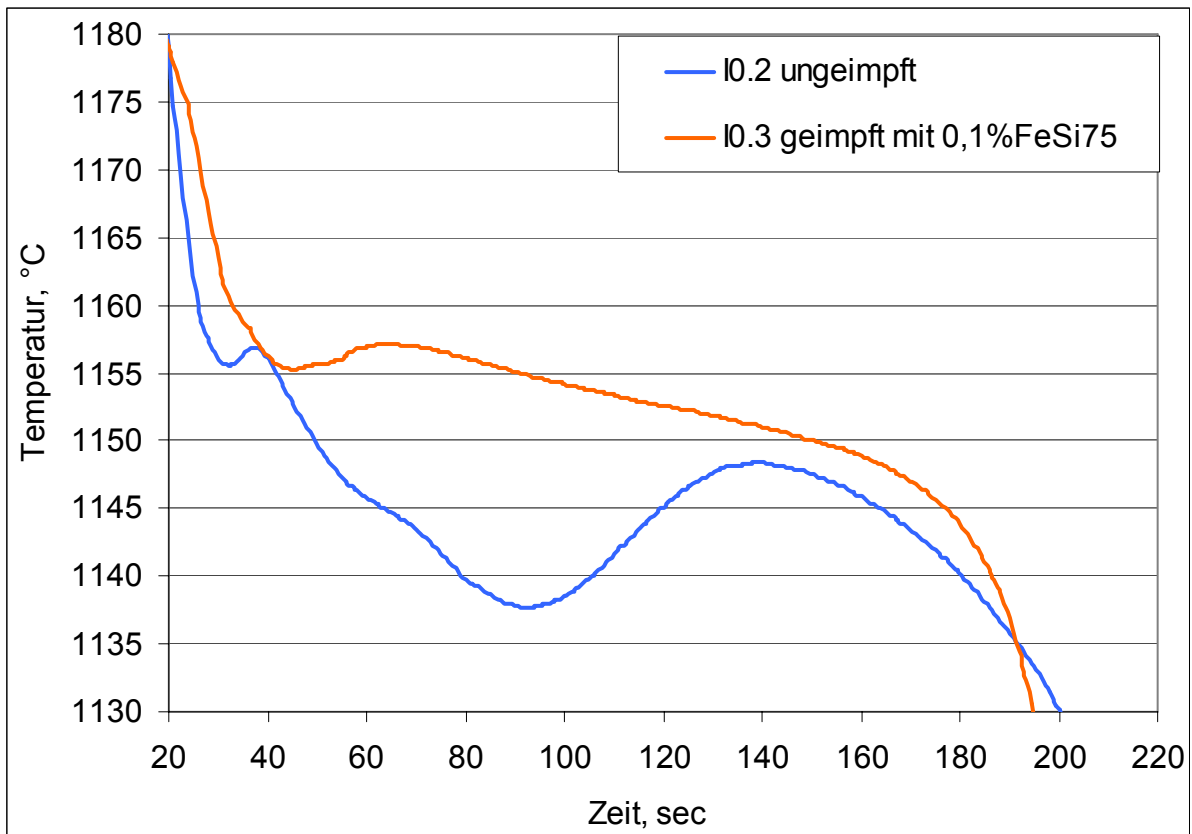


Bild 30: Abkühlkurven vor- und nach dem Impfen mit 0,1%FeSi75 von Gusseisen mit Vermiculargraphit

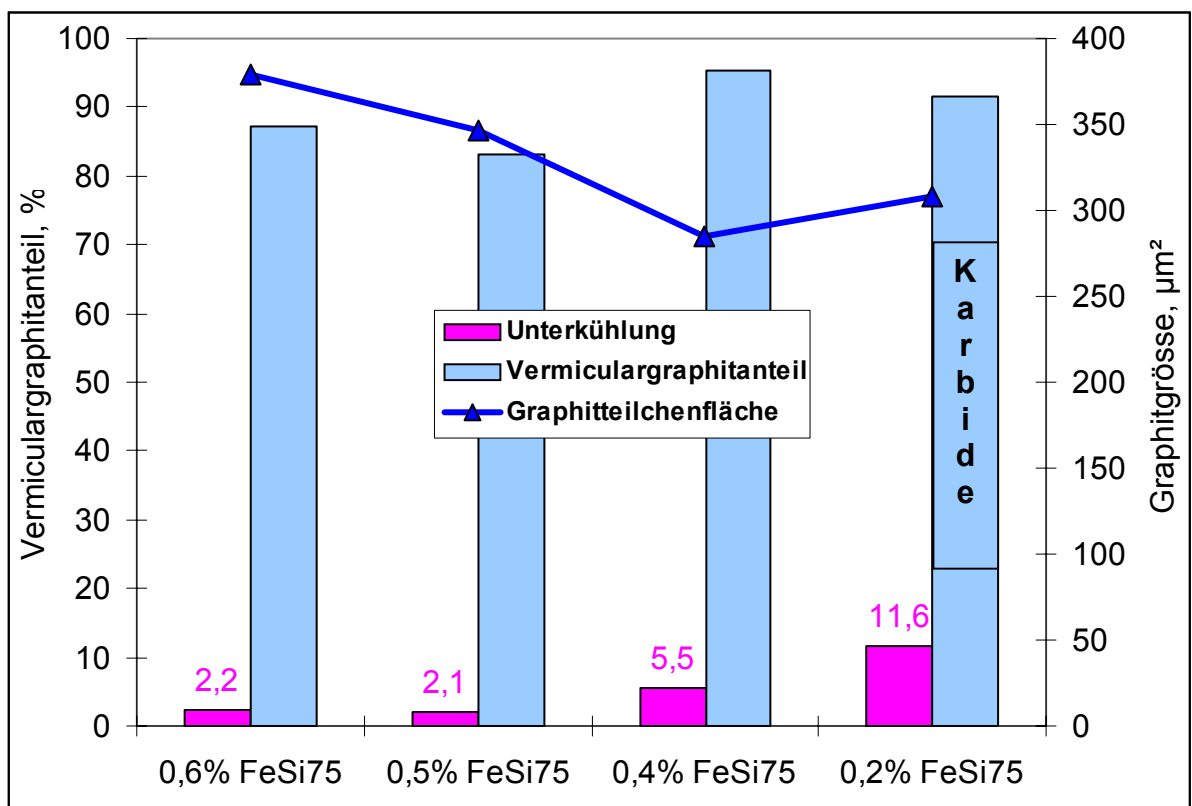


Bild 31: Zusammenhang zwischen der nach der Mg-Behandlung zugegebenen Menge an FeSi75, der Unterkühlung, dem Vermiculargraphitanteil und der Teilchenfläche des Graphits

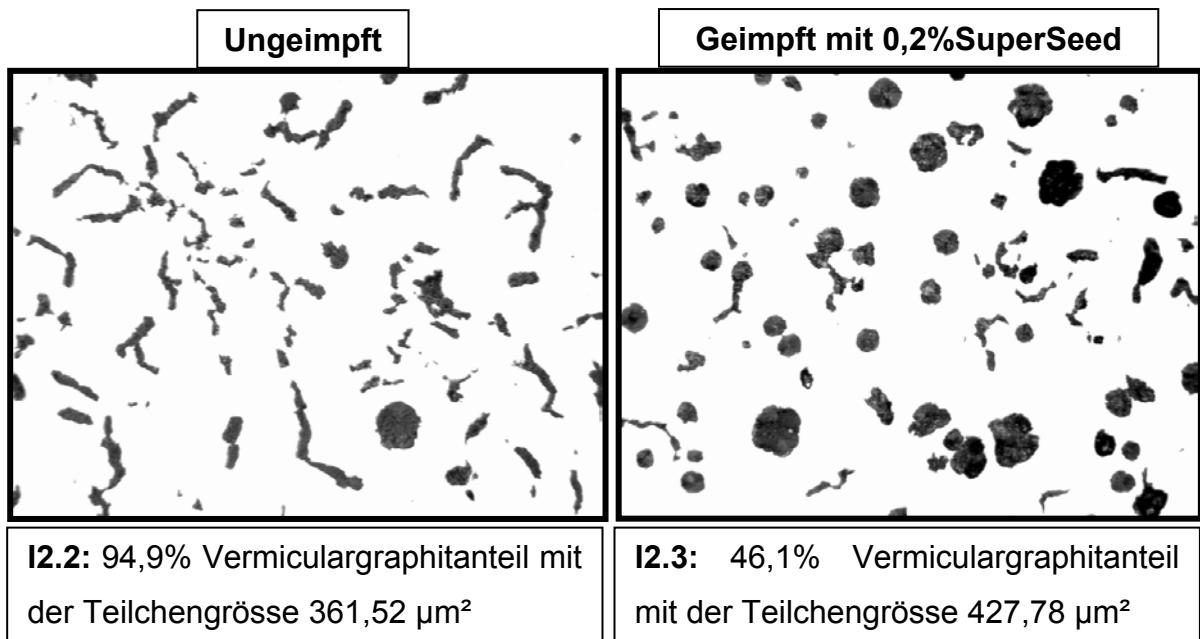


Bild 32: Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit vor- und nach dem Impfen mit 0,2%SuperSeed75

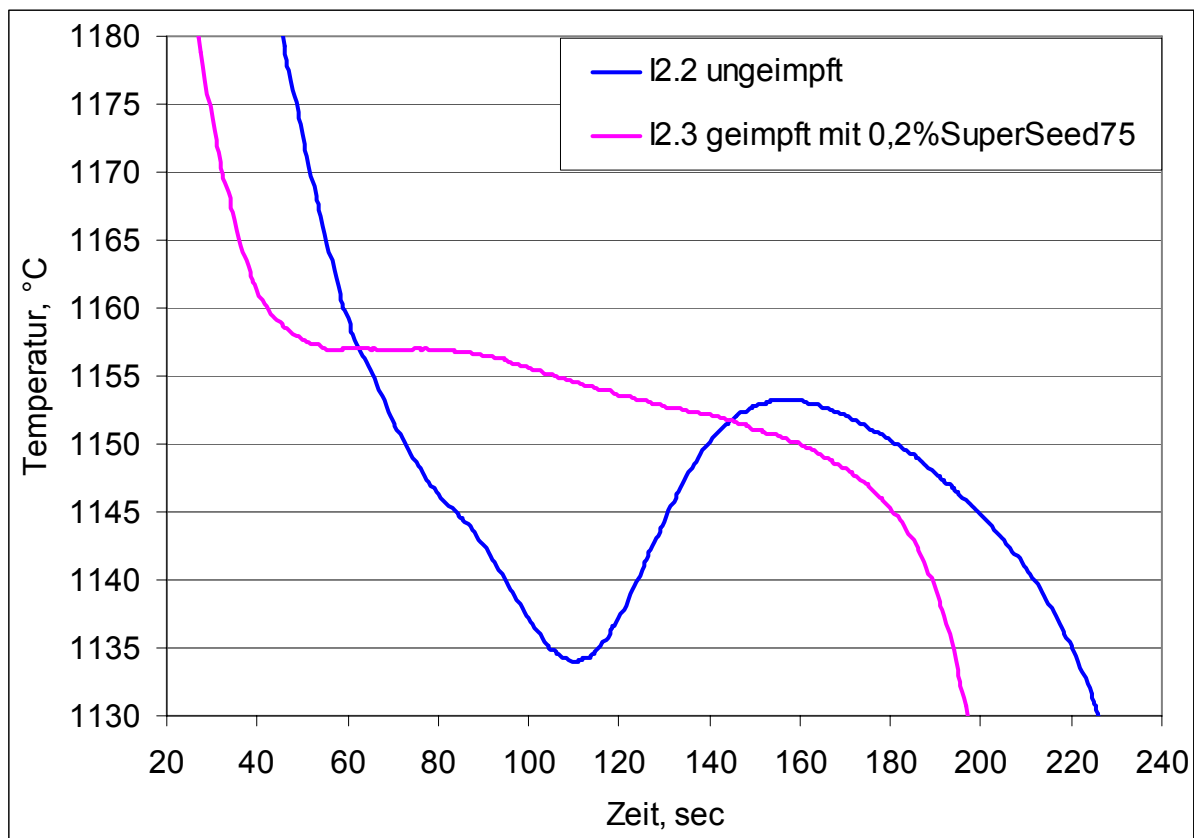


Bild 33: Abkühlkurven vor- und nach dem Impfen mit 0,2%SuperSeed75 von Gusseisen mit Vermiculargraphit

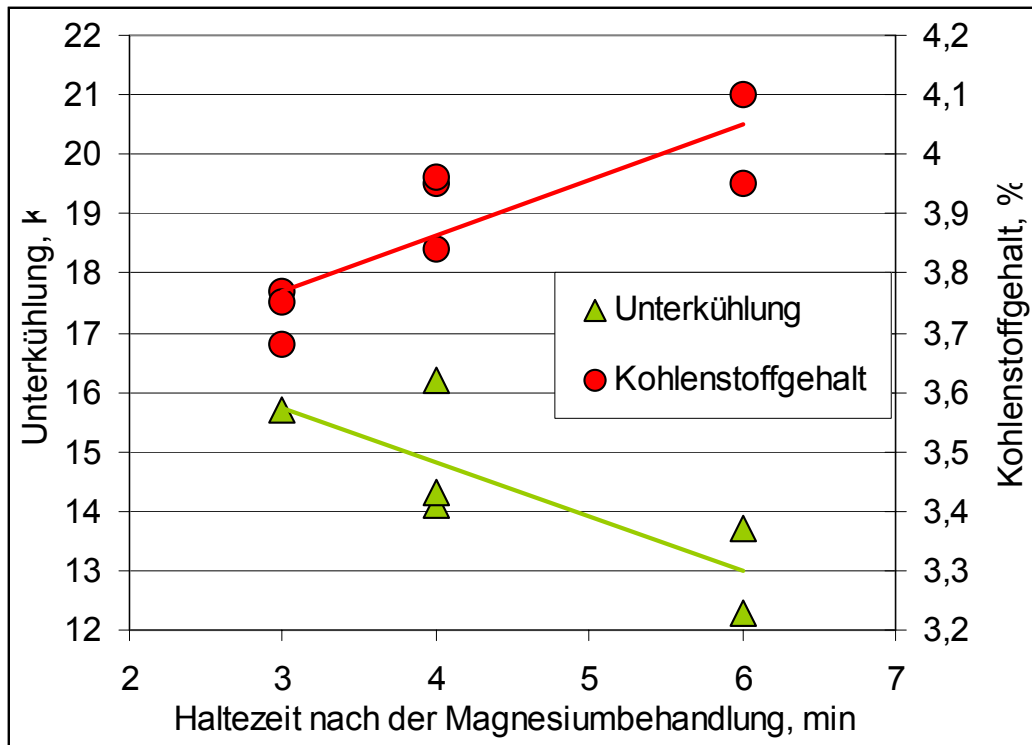


Bild 34: Zusammenhang zwischen Haltezeit nach der Mg-Behandlung mit 1,8%FeSiMg5, Unterkühlung und Kohlenstoffgehalt im Gusseisen mit Vermiculargraphit beim Impfen mit 0,2%Graphit

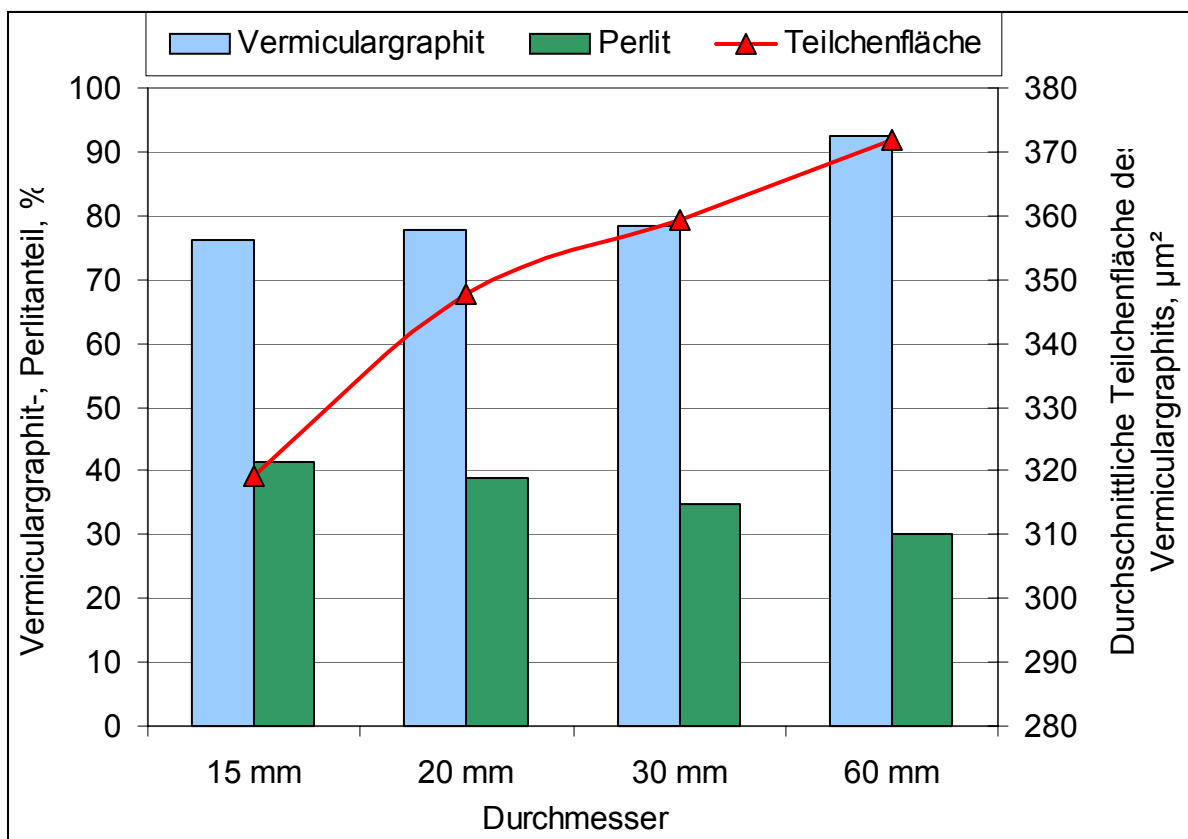


Bild 35: Zusammenhang zwischen Durchmesser, Perlit-, Vermiculargraphitanteil und durchschnittliche Teilchenfläche des Graphits beim Impfen mit 0,2% Graphit

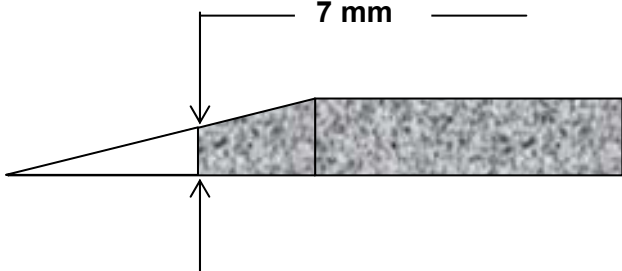
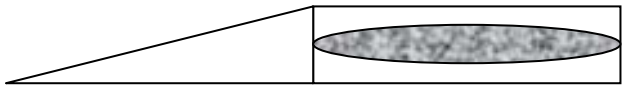
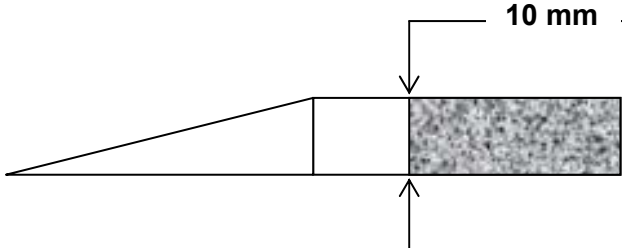
Impfmittel	kleiner Giesskeil
<p>1) 0,2% FeSi75, 0,2% SuperSeed (geimpft direkt vor dem Abguss)</p>	 <p>The diagram shows a wedge-shaped casting tool. A vertical line indicates a layer of 7 mm thickness, which is shaded to represent the impregnated area. The layer starts from the narrow end of the wedge and extends to the wide end.</p>
<p>2) 0,6% FeSi75, 0,4% SuperSeed (geimpft 4 Minuten vor dem Abguss)</p>	 <p>The diagram shows a wedge-shaped casting tool. A central core is shaded to represent the impregnated area, which is narrower than the wedge's width.</p>
<p>3) 0,2; 0,4 % Kohle (geimpft 4 Minuten vor dem Abguss)</p>	 <p>The diagram shows a wedge-shaped casting tool. A vertical line indicates a layer of 10 mm thickness, which is shaded to represent the impregnated area. The layer starts from the narrow end of the wedge and extends to the wide end.</p>

Bild 36: Ergebnisse der Weisserstarrung von den Untersuchungen der Bruchfläche von Giesskeil

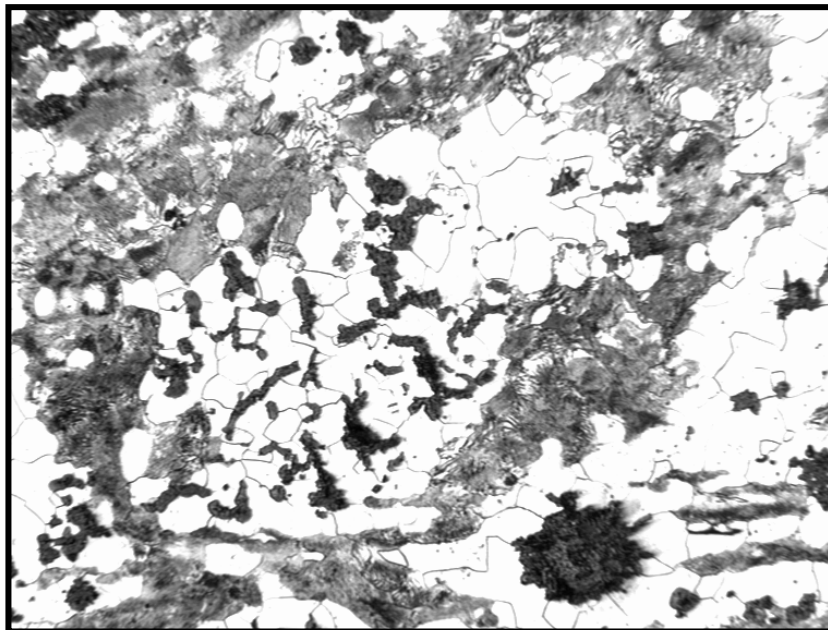


Bild 37: Gefüge der weisserstarrten Bruchfläche von Giesskeil im Querschnitt 6 mm nach dem Glühen bei 950°C, 5 Stunden lang.

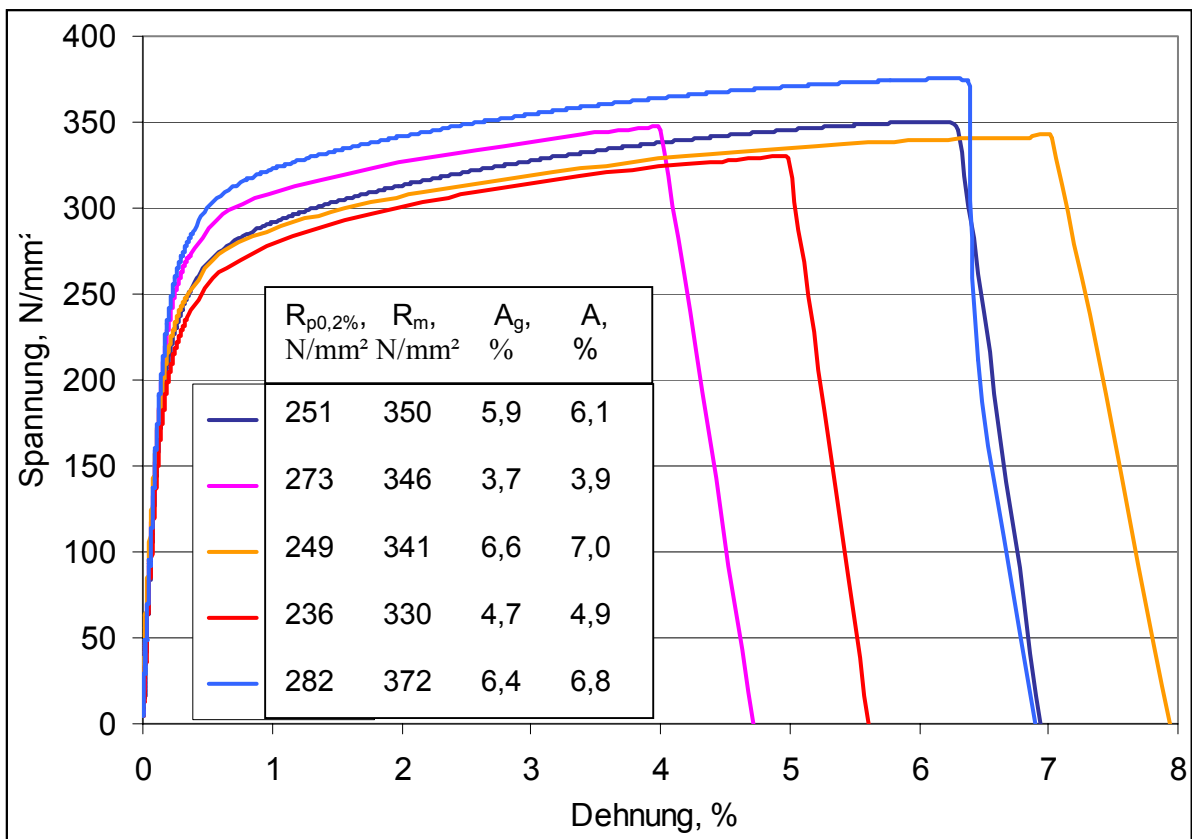


Bild 38: Spannung-Dehnung-Diagrammen von Proben des GJV, die mit 0,2%Graphit geimpft wurden

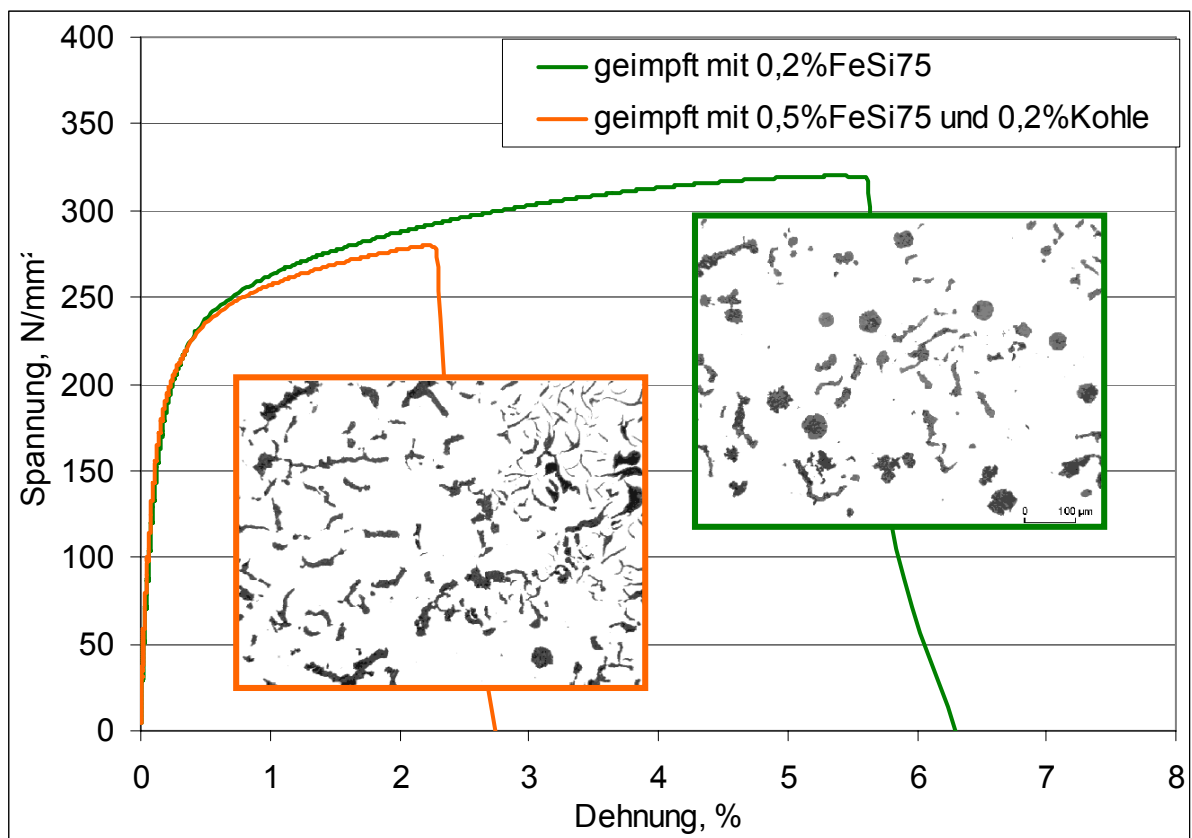


Bild 39: Spannung-Dehnung-Diagrammen von Proben des GJV, die mit 0,2%FeSi75 und 0,5%FeSi75, 0,2%Graphit geimpft wurden

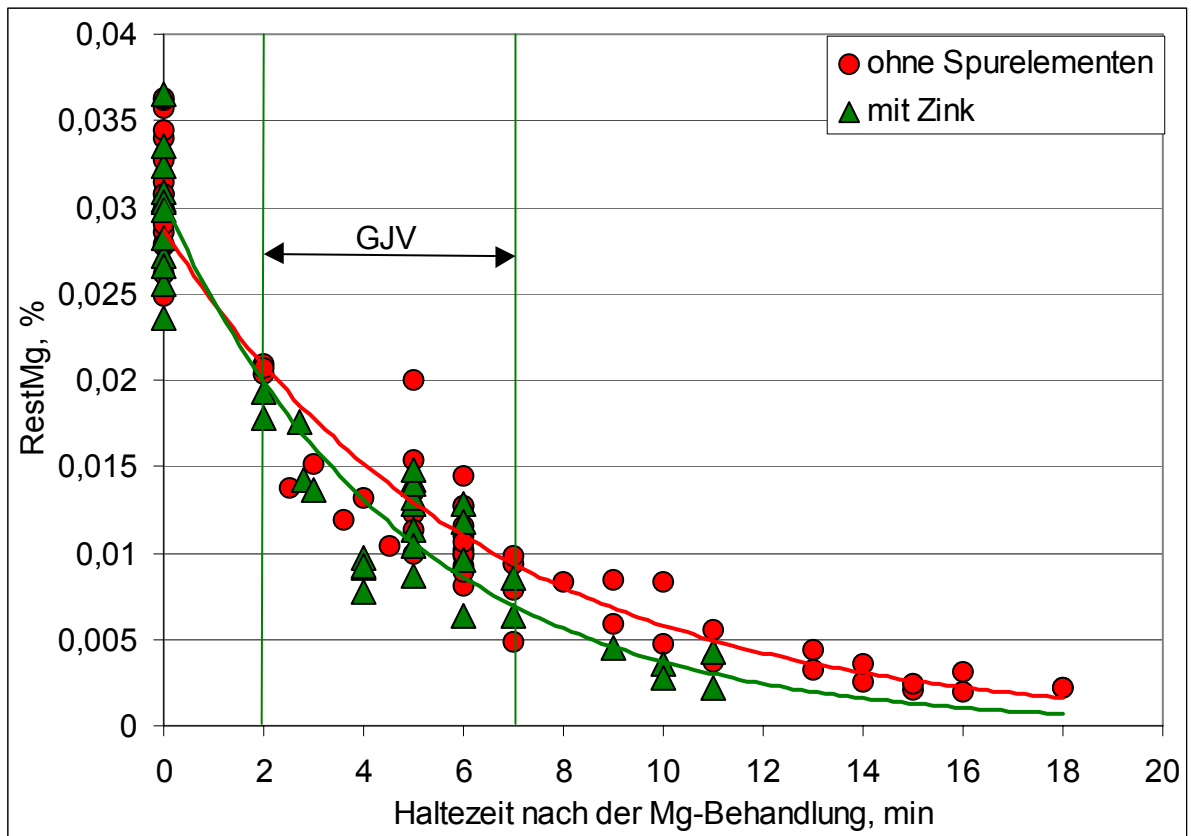


Bild 40: Abklingen des Magnesiums nach der Magnesiumbehandlung während des Abstehens im Ofen bei 1420°C in Schmelzen ohne und mit Zink

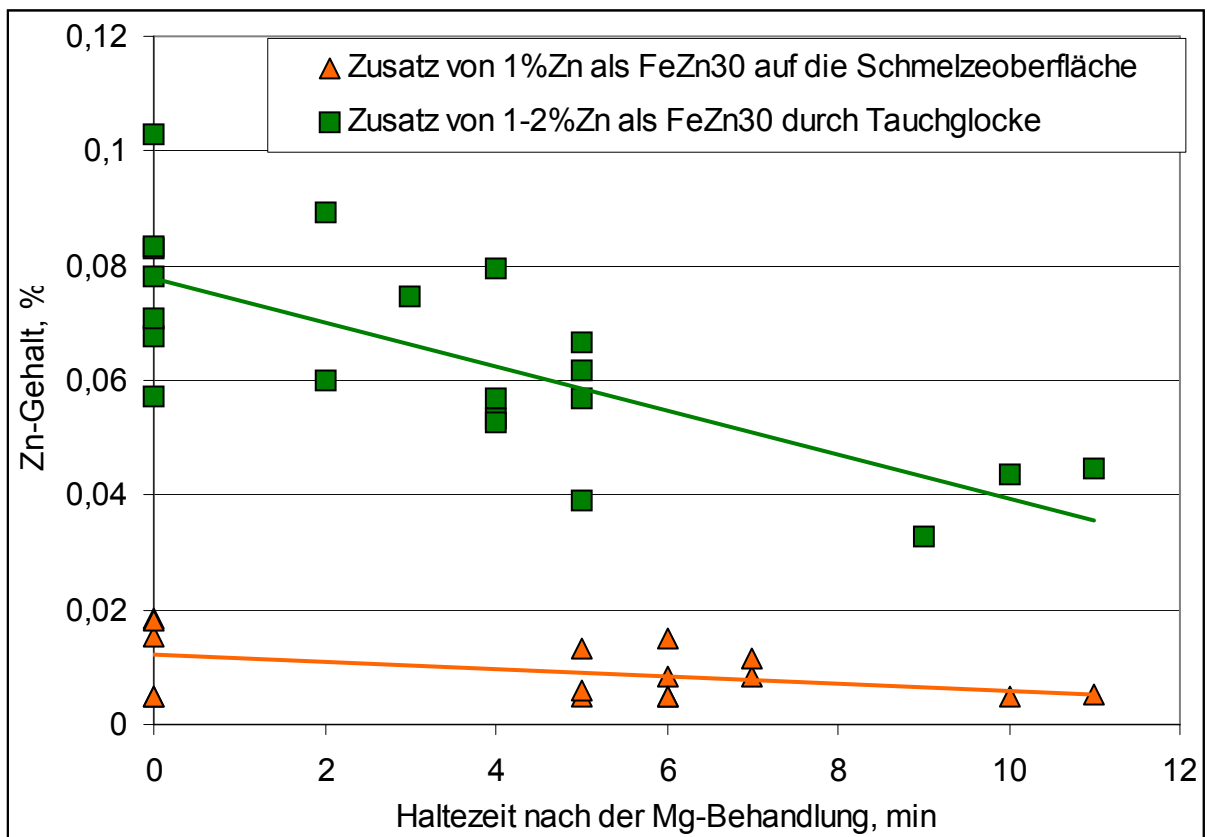


Bild 41: Zinkgehalt und Zinkabbrand in den Schmelzen nach Zugabe Zinkvorlieferung auf die Badoberfläche und durch Tauchen

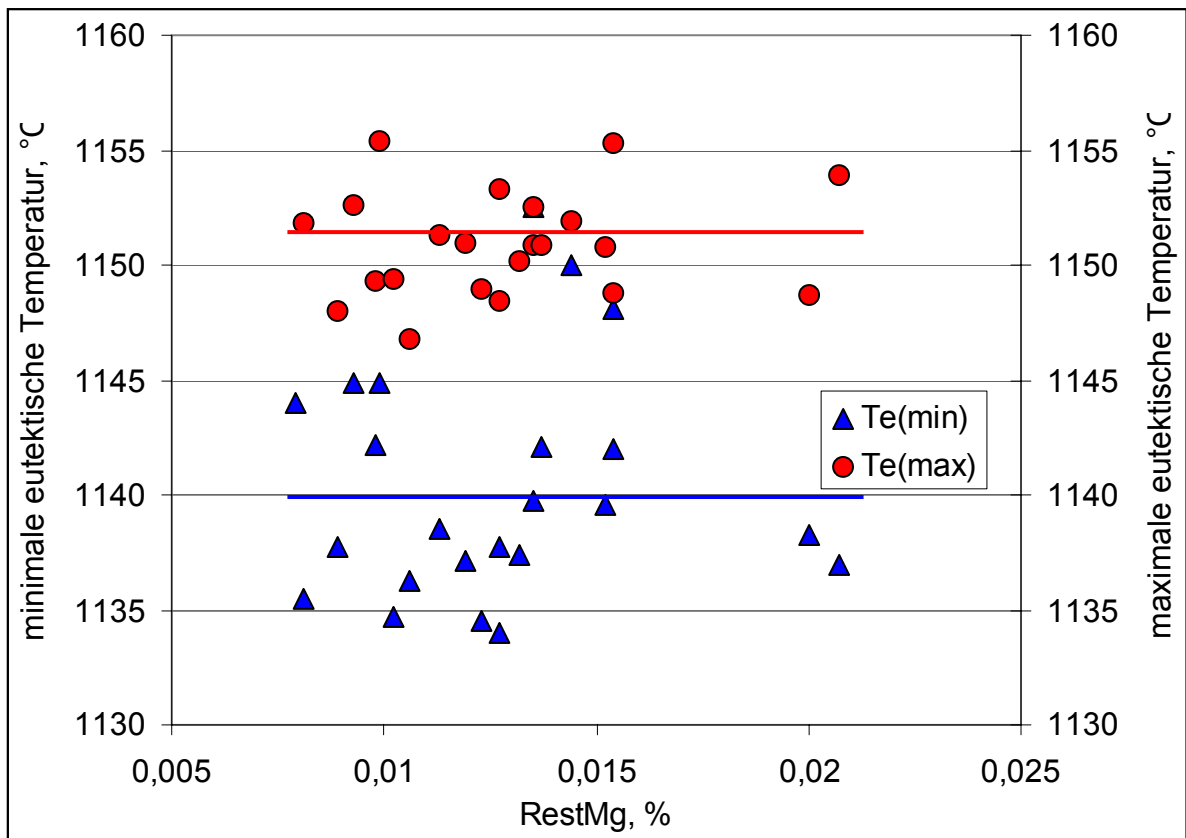


Bild 42: Intervall für die minimale und maximale eutektische Temperatur in den unlegierten Schmelzen

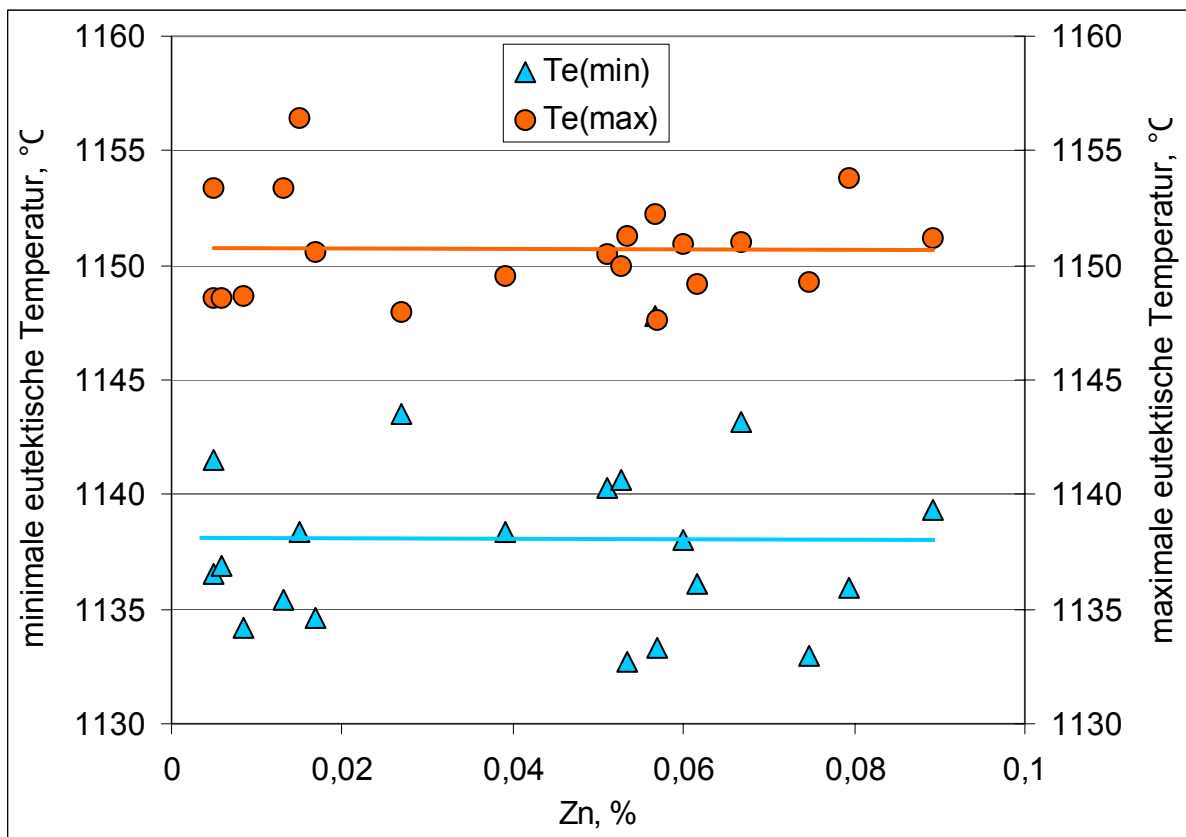


Bild 43: Der Einfluss von Zink auf die minimale und maximale eutektische Temperatur bei der Erstarrung zu Gusseisen mit Vermiculargraphit

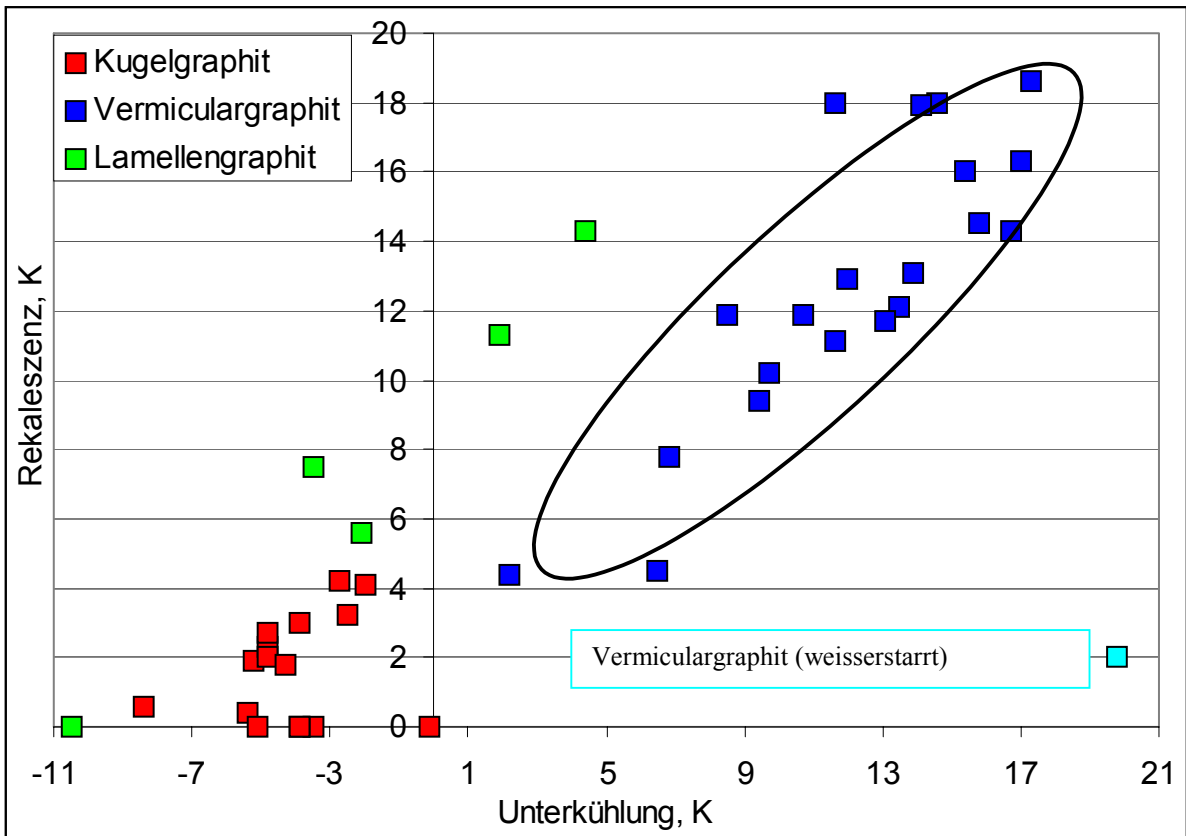


Bild 44: Der Zusammenhang zwischen den Thermoanalysedaten und der Graphitform mit stabilem Bereich für Vermiculargraphit

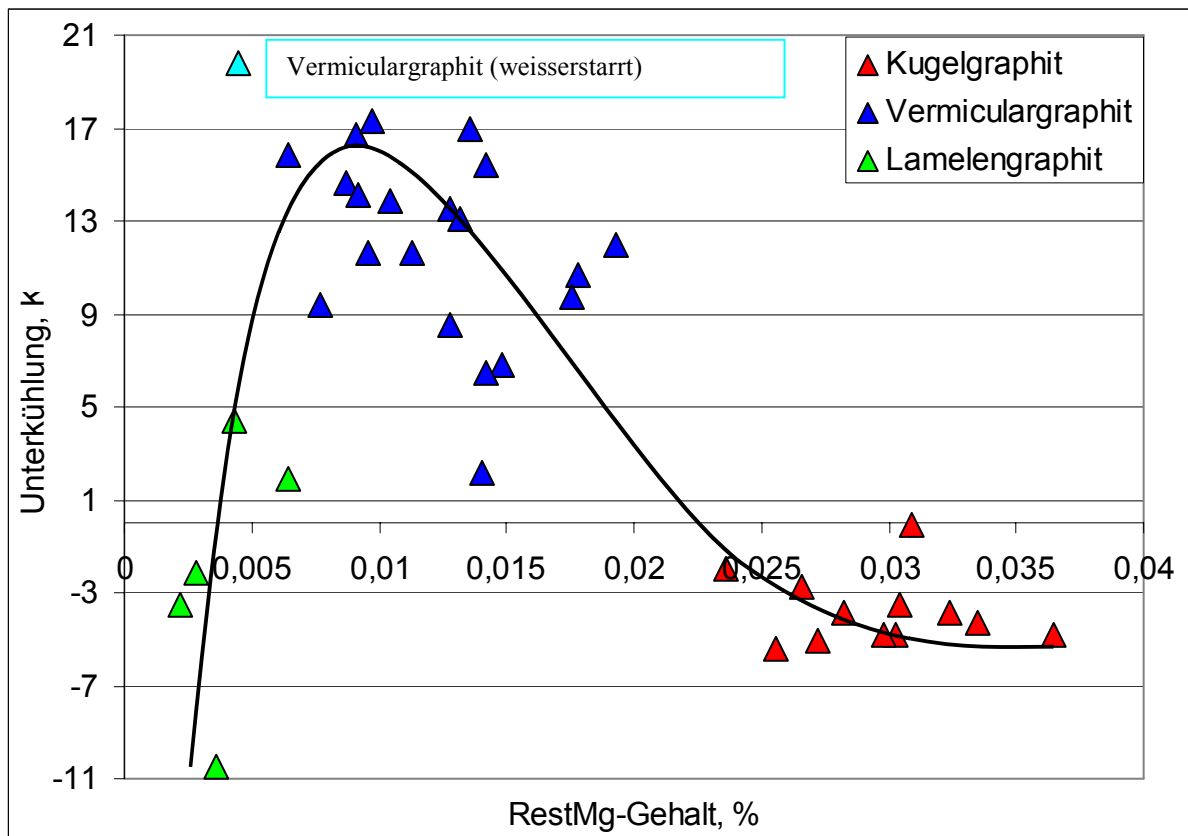


Bild 45: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Unterkühlung und Graphitform

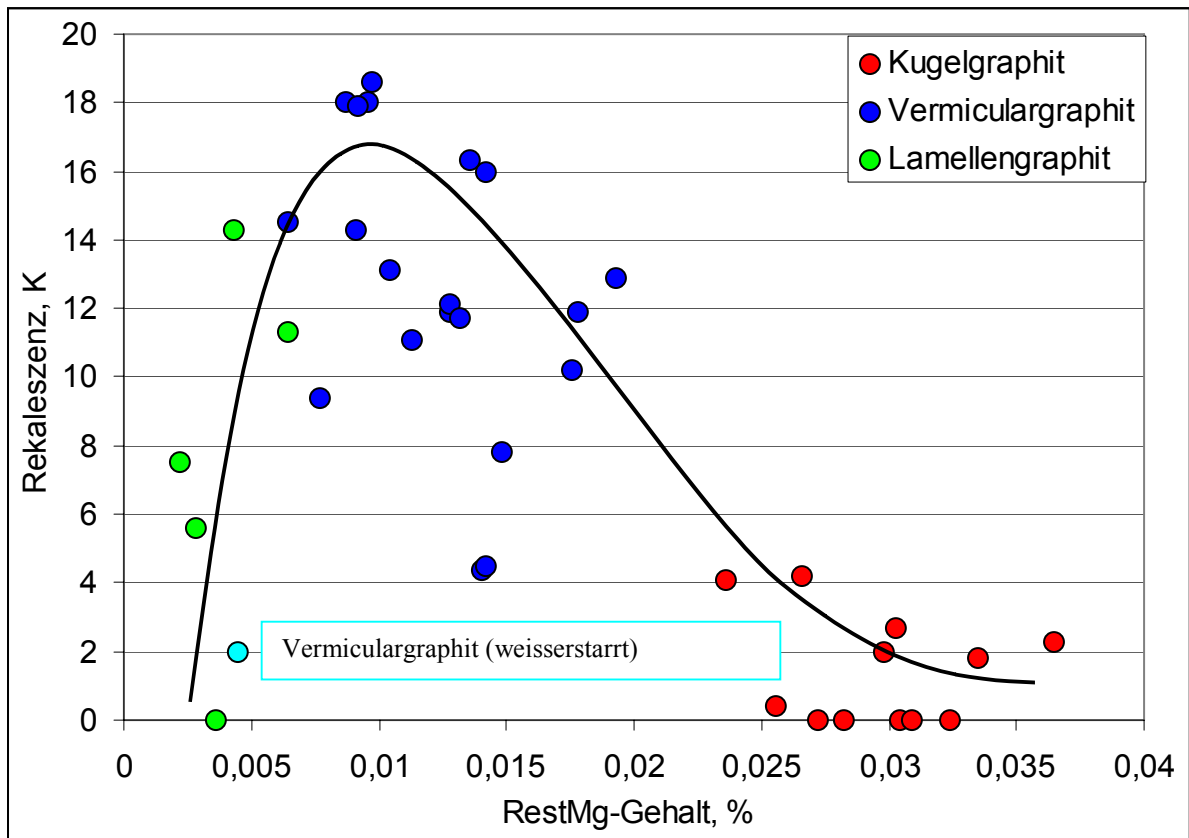


Bild 46: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Rekaleszenz und Graphitform

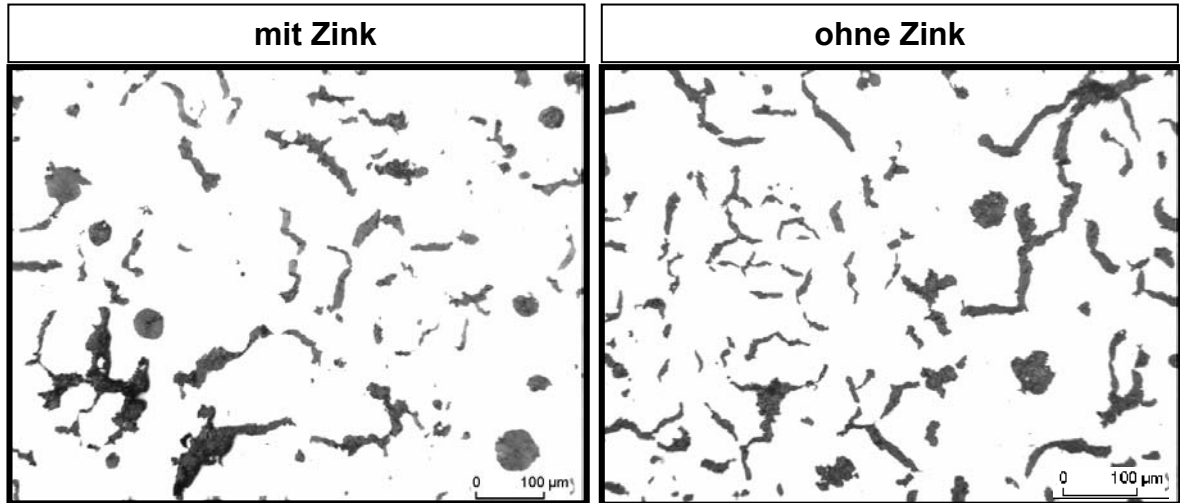


Bild 47: Graphitverteilung im Gusseisen mit Vermiculargraphit in Proben mit und ohne Zink

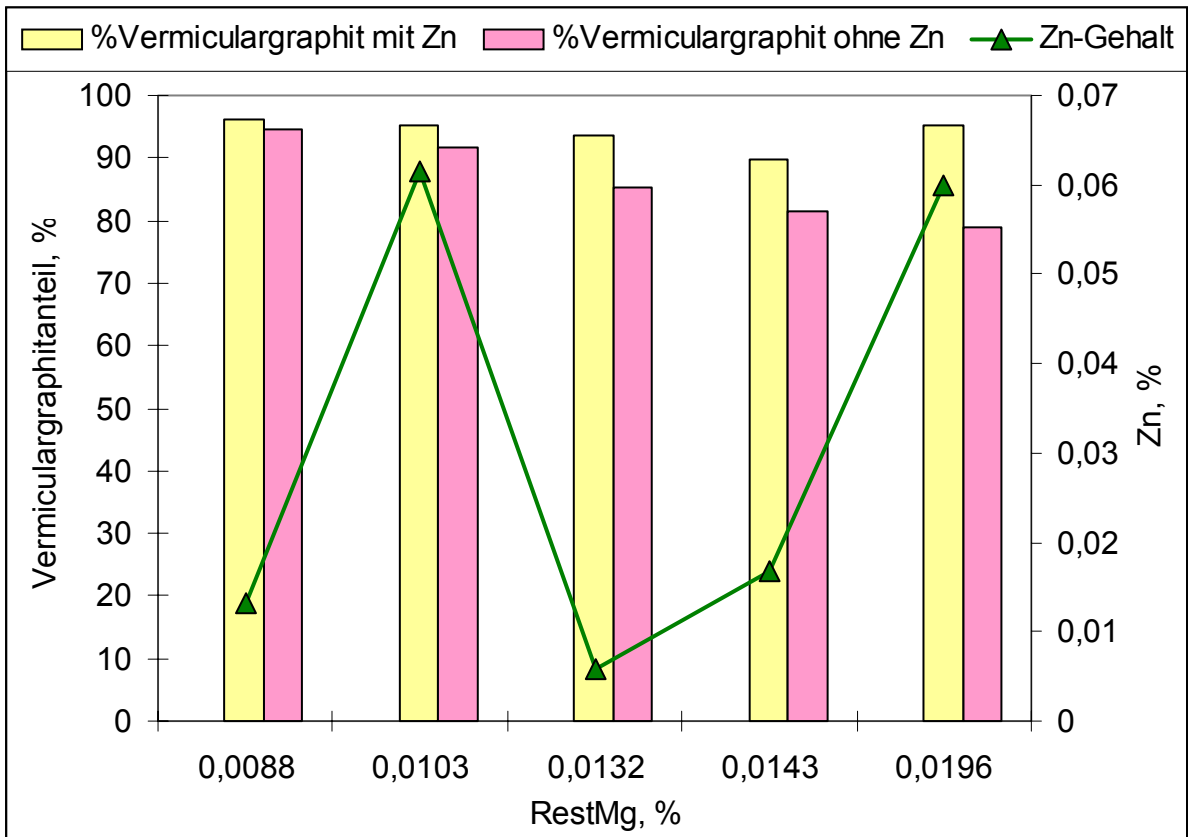


Bild 48: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt und Vermiculargraphitanteil im Gusseisen mit und ohne Zink

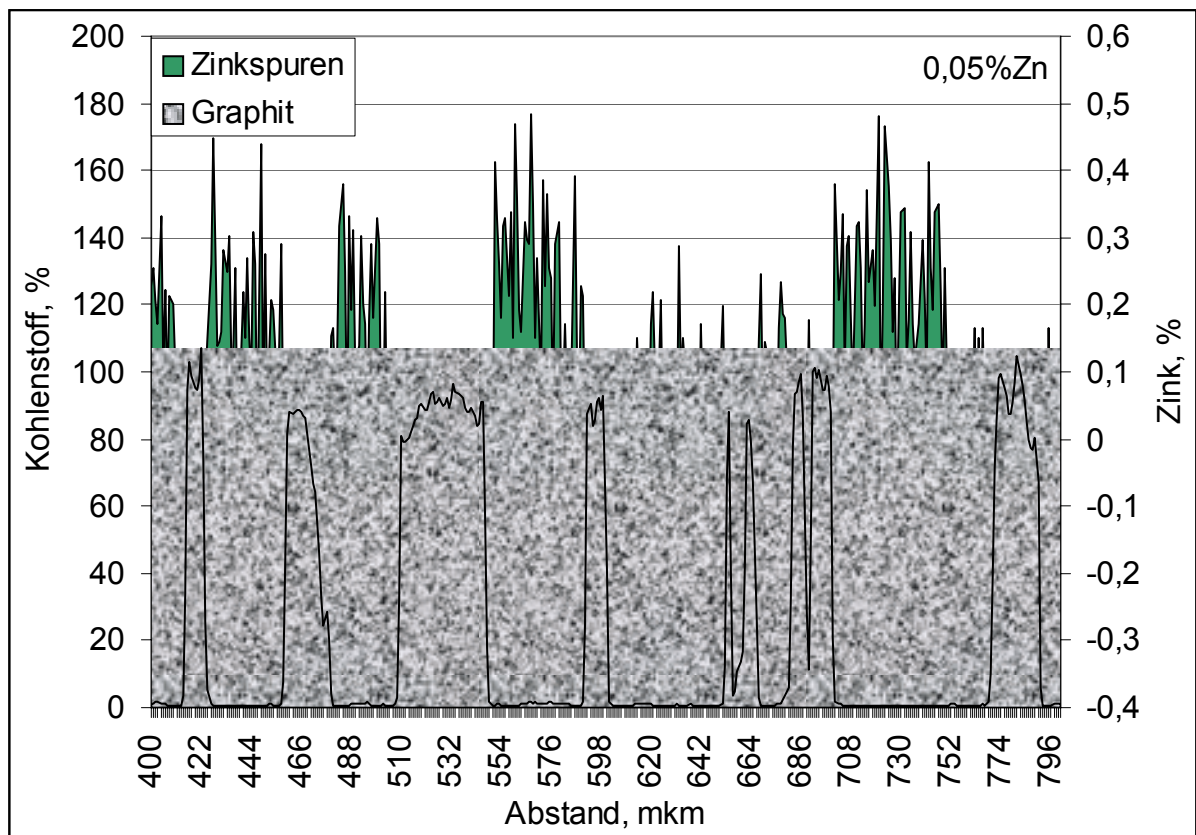


Bild 49: Verteilung des Zinks im Gusseisen mit Vermiculargraphit

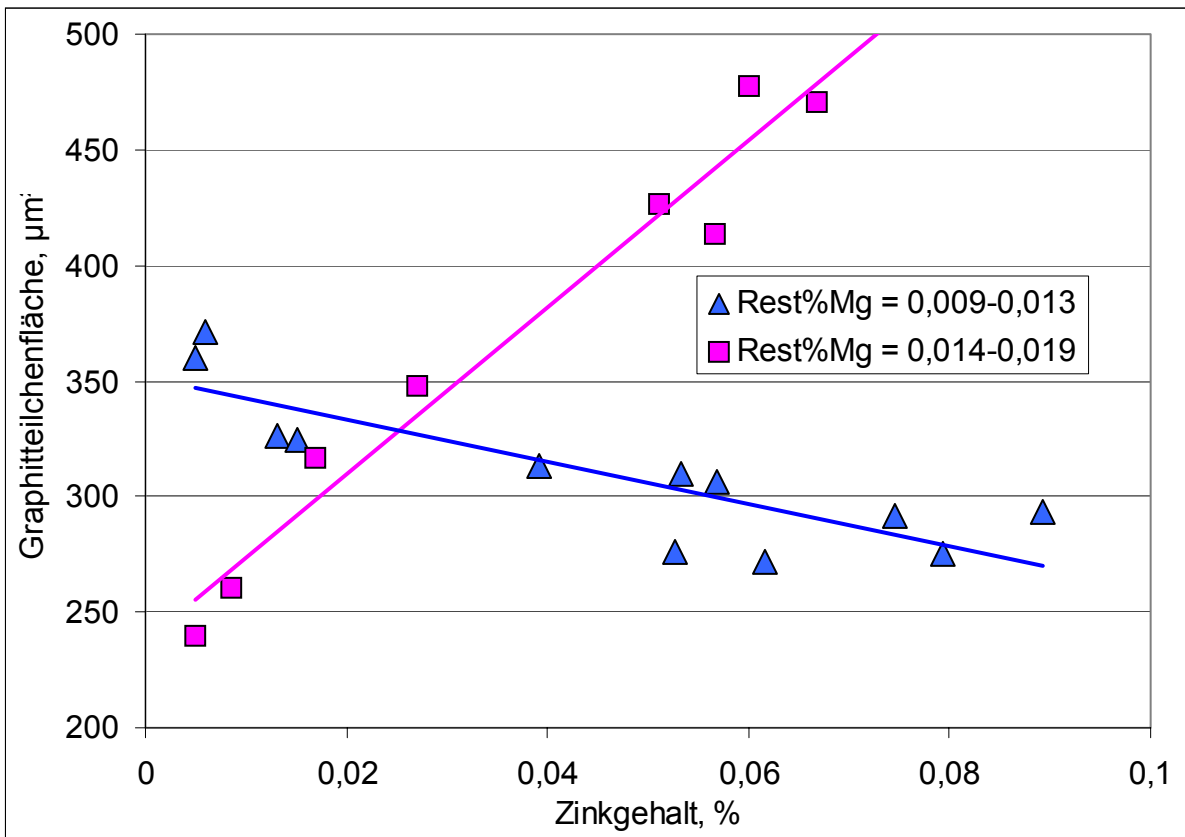


Bild 50: Abhängigkeit zwischen Zinkgehalt und durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits bei niedrigen und hohen Magnesiumrestgehalten

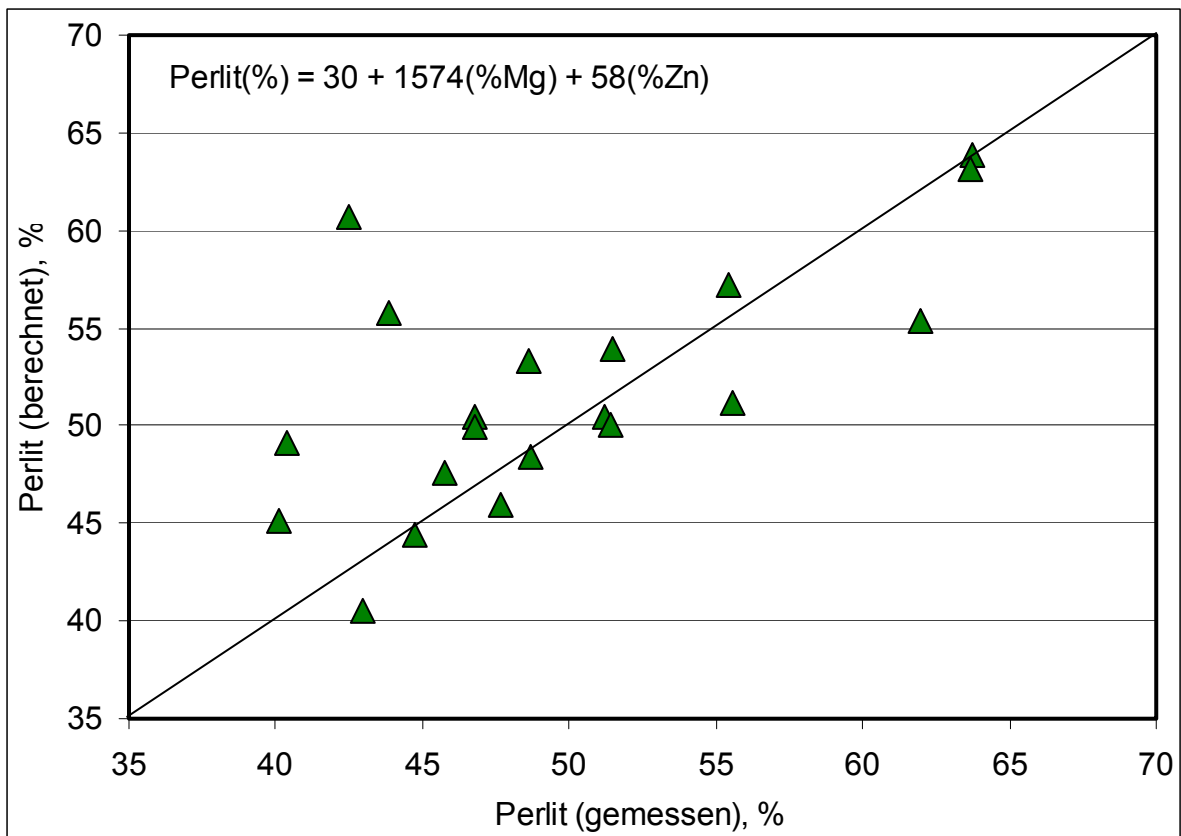


Bild 51: Gegenüberstellung zwischen gemessenen und berechneten Werten für den Perlitanteil in Abhängigkeit von RestMg- und Zn-Gehalt im Gefüge von GJV

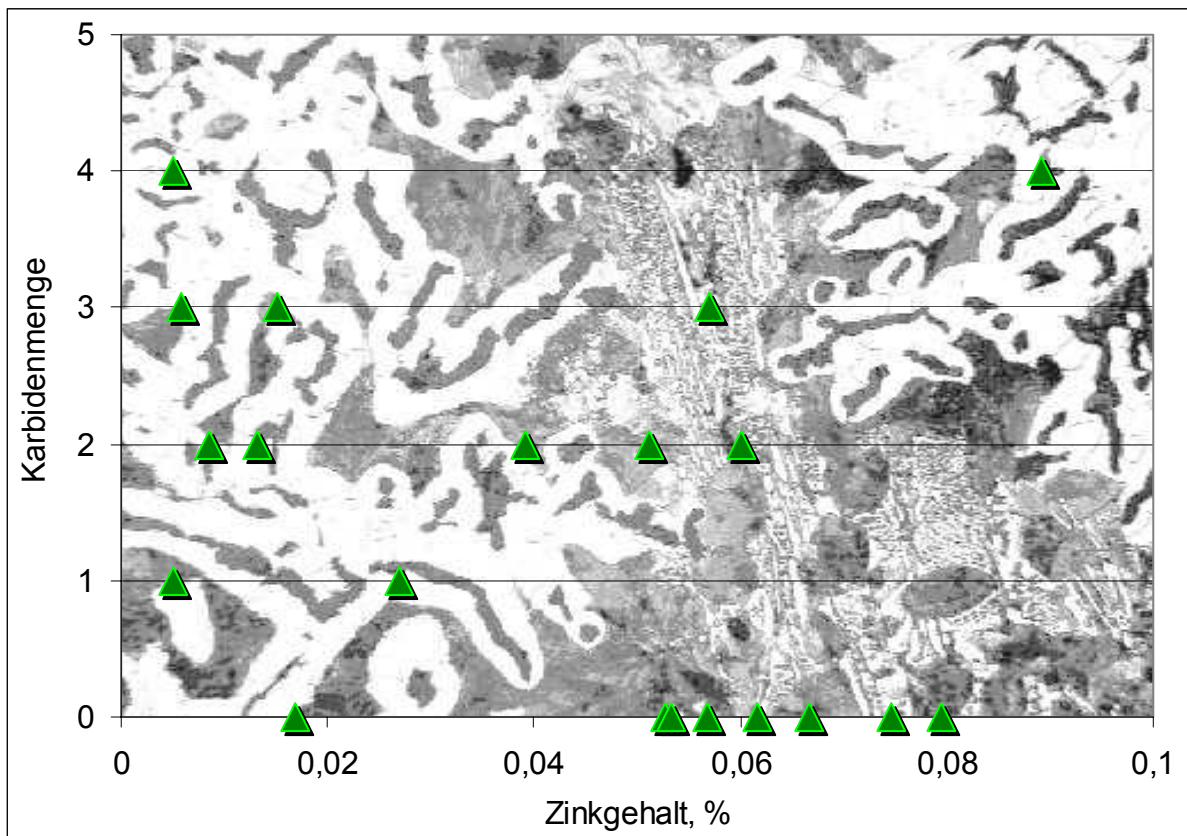


Bild 52: Einfluss des Zinkgehaltes auf die angenommene Karbidmenge im Gusseisen mit Vermiculargraphit

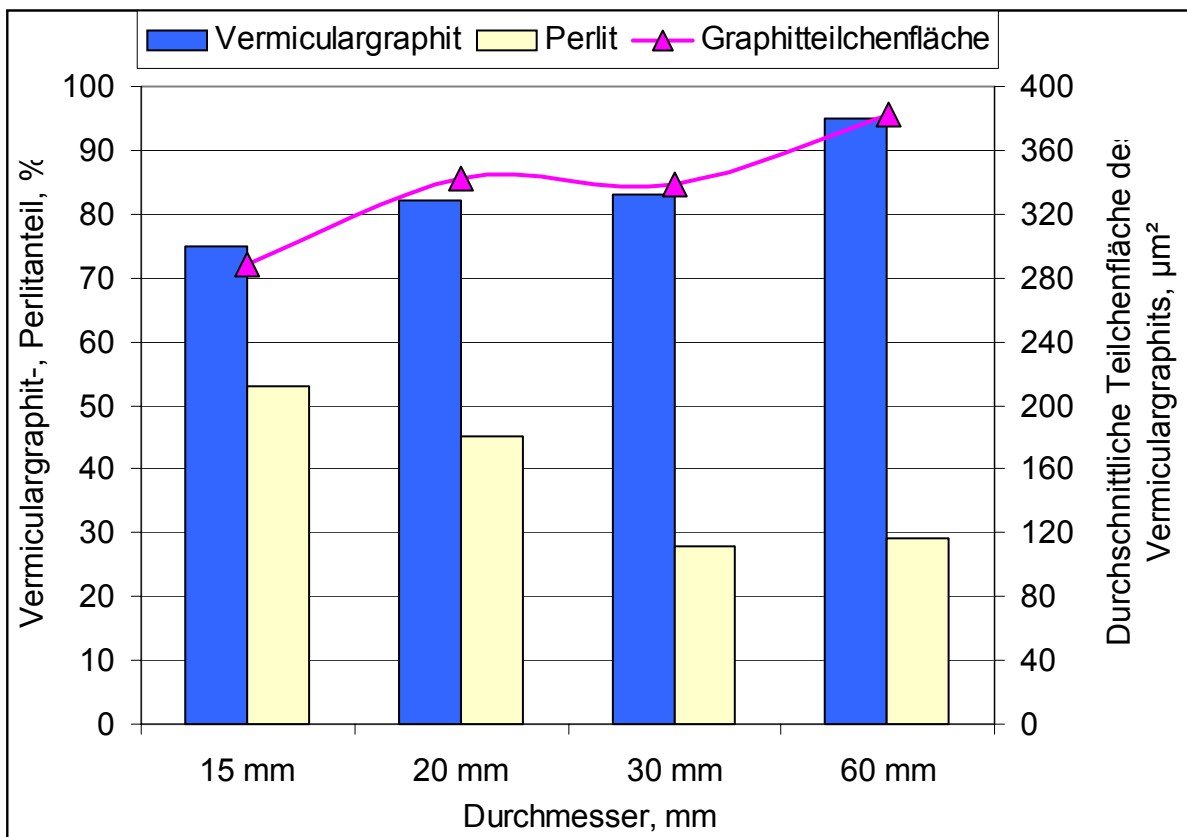


Bild 53: Zusammenhang zwischen Durchmesser, Perlit-, Vermiculargraphitanteil und durchschnittliche Teilchenfläche des Graphits mit 0,05% Zn beim Impfen mit 0,2% Graphit

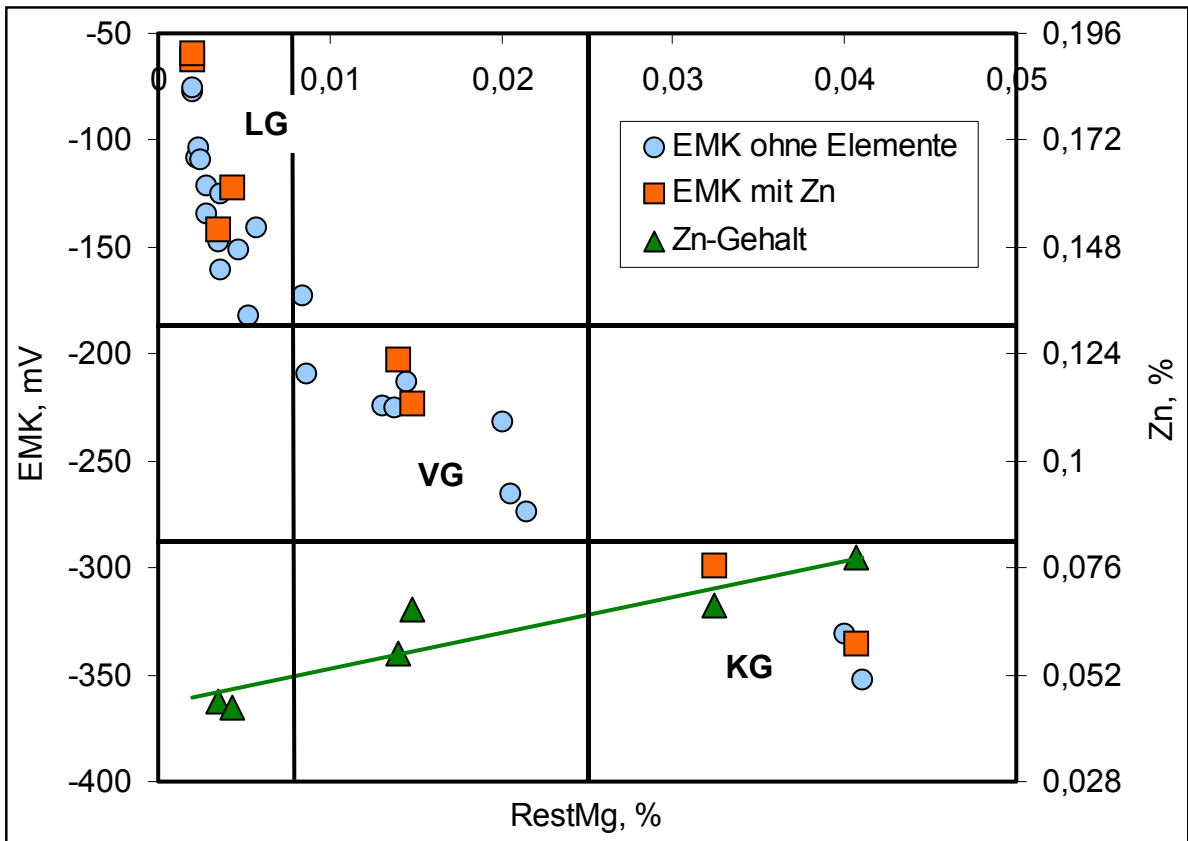


Bild 54: EMK-RestMg-Diagramm für Schmelzen mit und ohne Zink

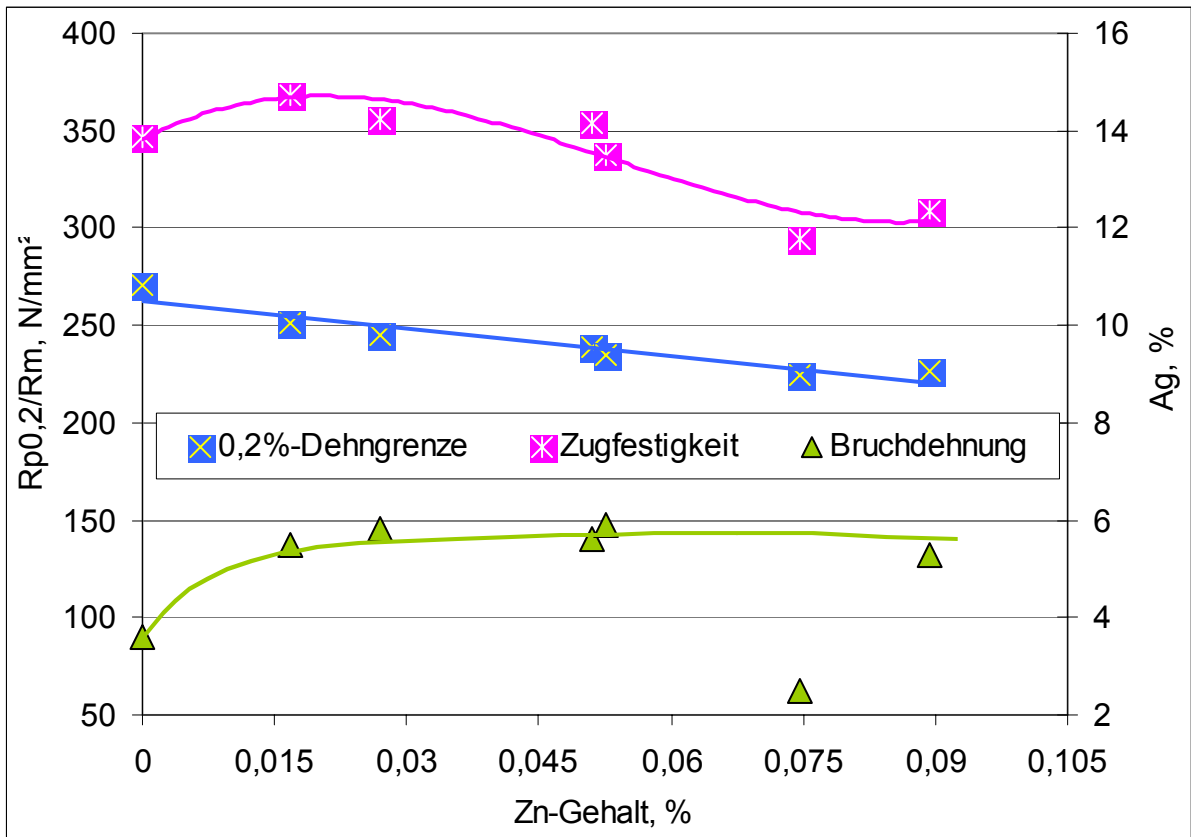


Bild 55: Einfluss von Zink auf die 0,2%-Dehngrenze, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung von Gusseisen mit Vermiculargraphit

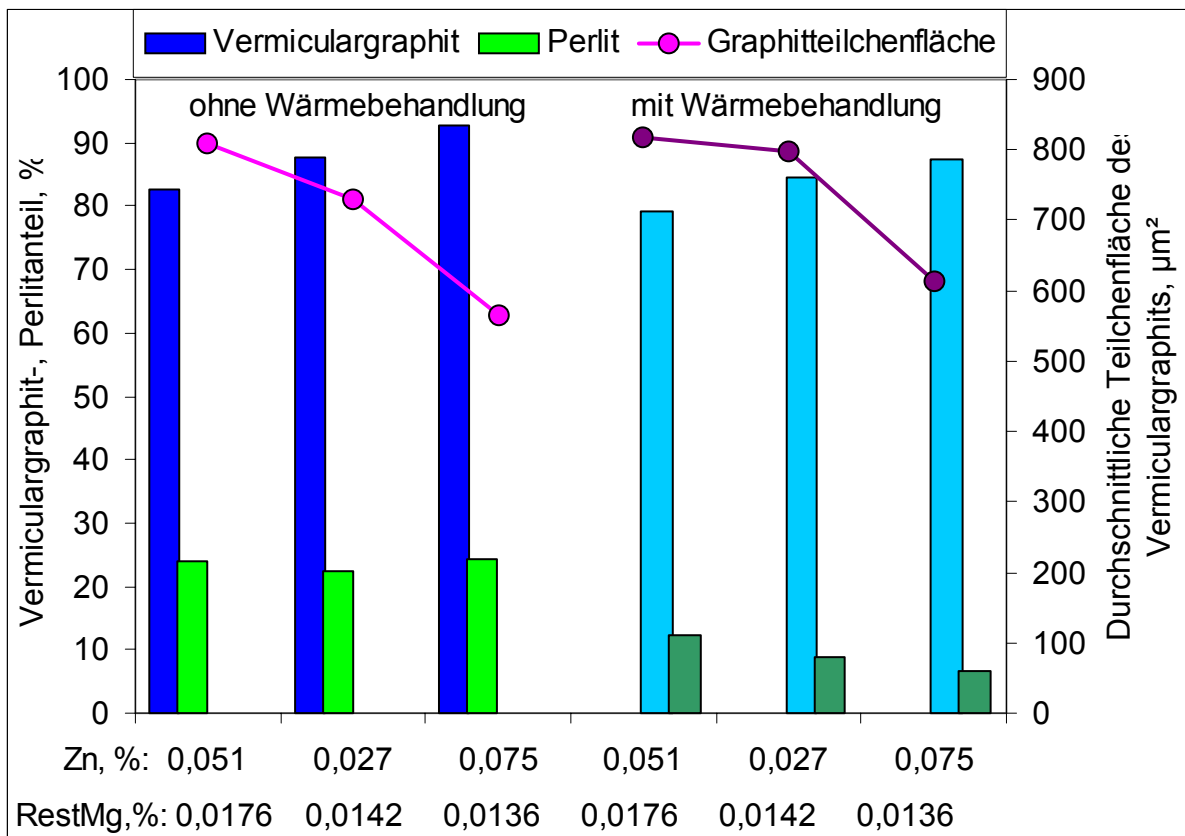


Bild 56: Einfluss der Wärmebehandlung (Glühen bei 950°C, 5 Stunden) auf das Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit

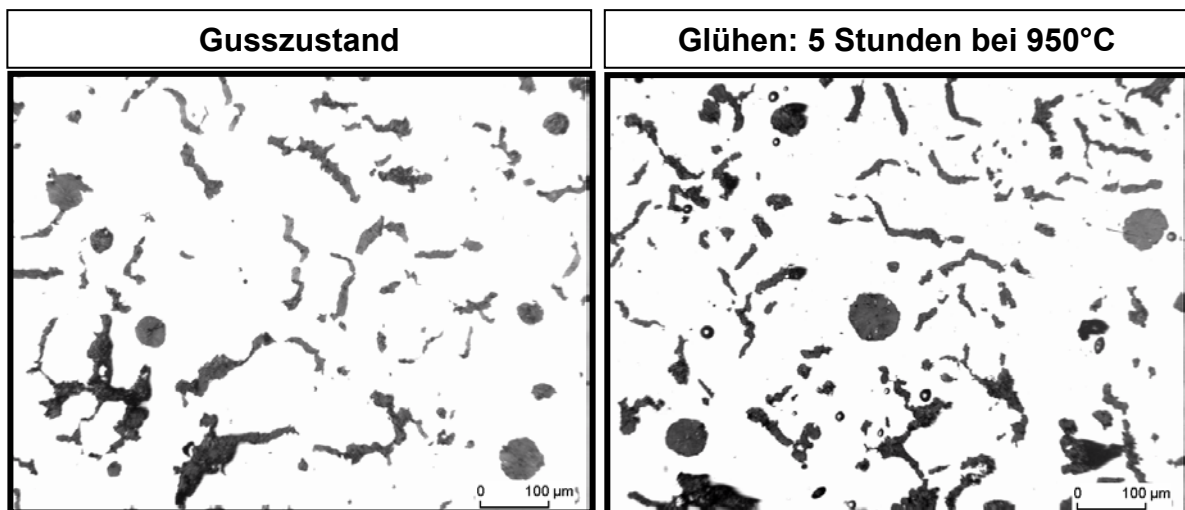


Bild 57: Graphitbildung im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit vor und nach dem Glühen

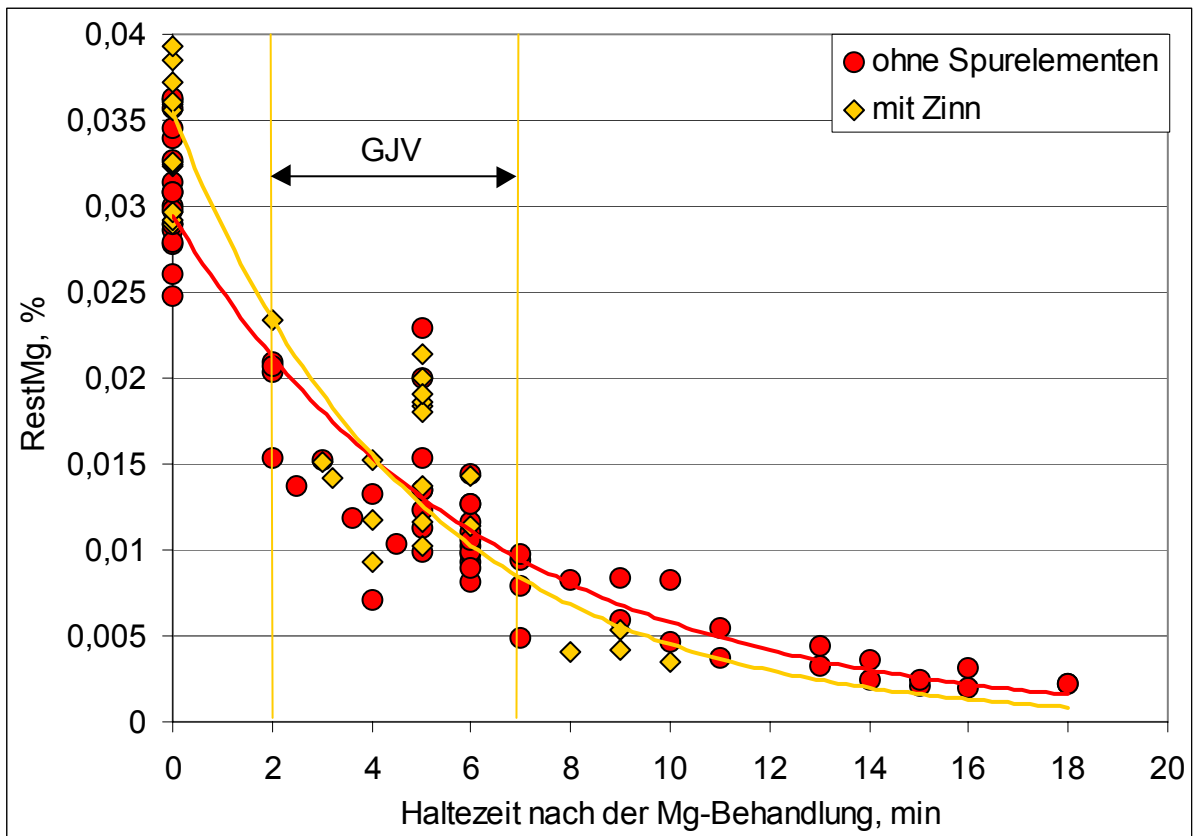


Bild 58: Abklingen des Magnesiums nach der Magnesiumbehandlung während des Abstehens im Ofen bei 1420°C in Schmelzen ohne und mit Zinn

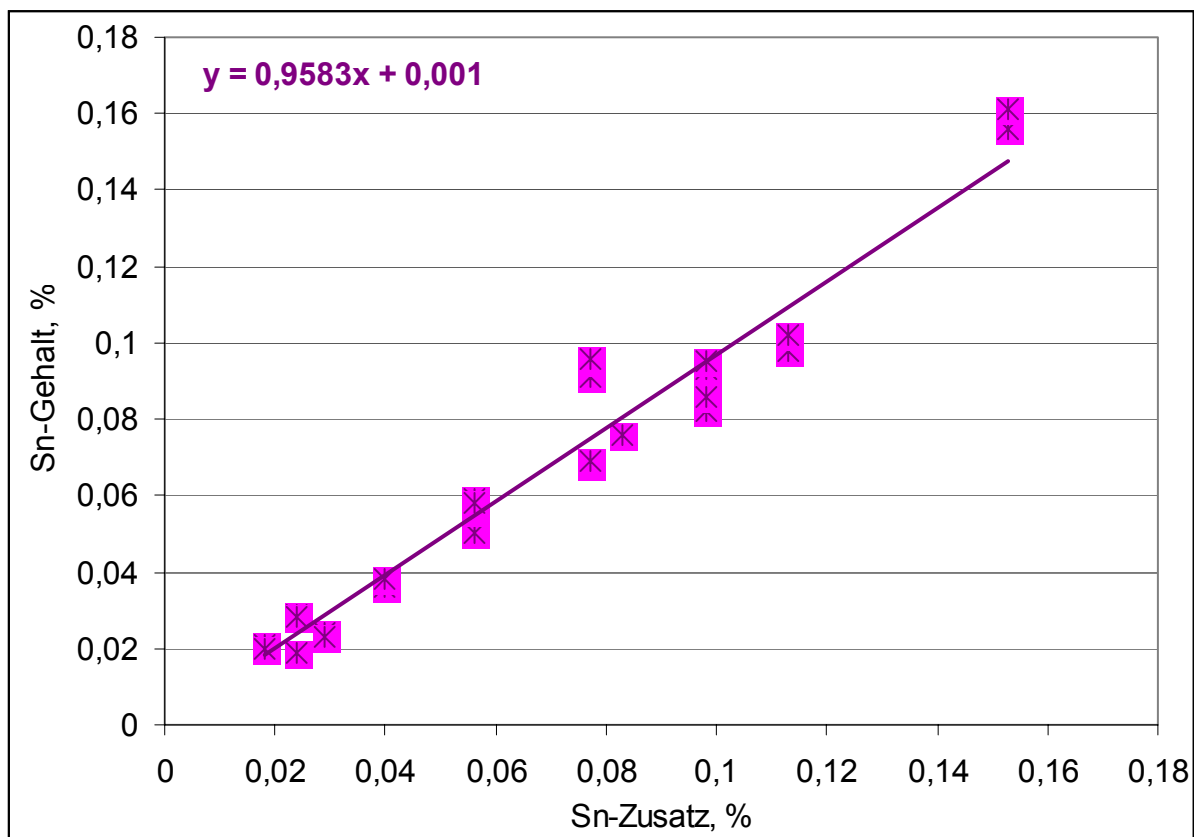


Bild 59: Zusammenhang zwischen dem Zusatz an reinem Zinn und dem Zinngehalt in der Schmelze

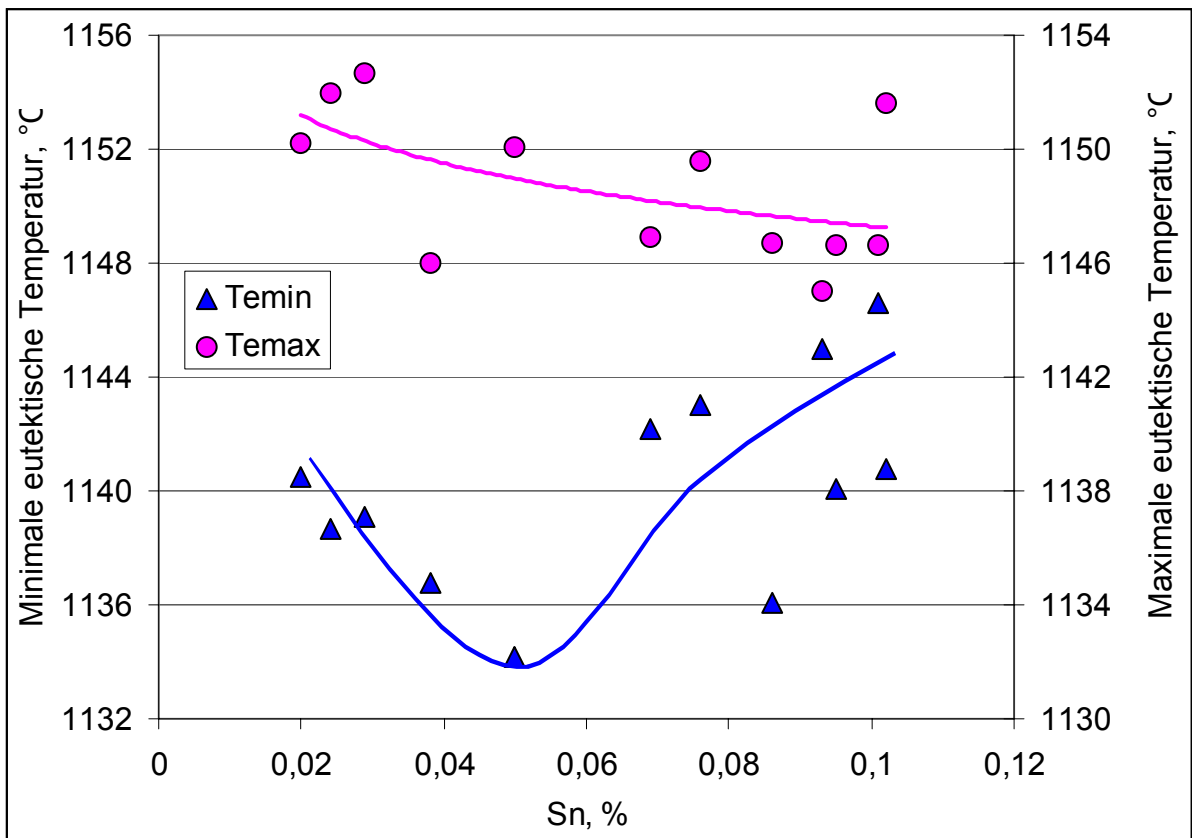


Bild 60: Einfluss von Zinn auf die minimale und maximale eutektische Temperatur im Gusseisen mit Vermiculargraphit

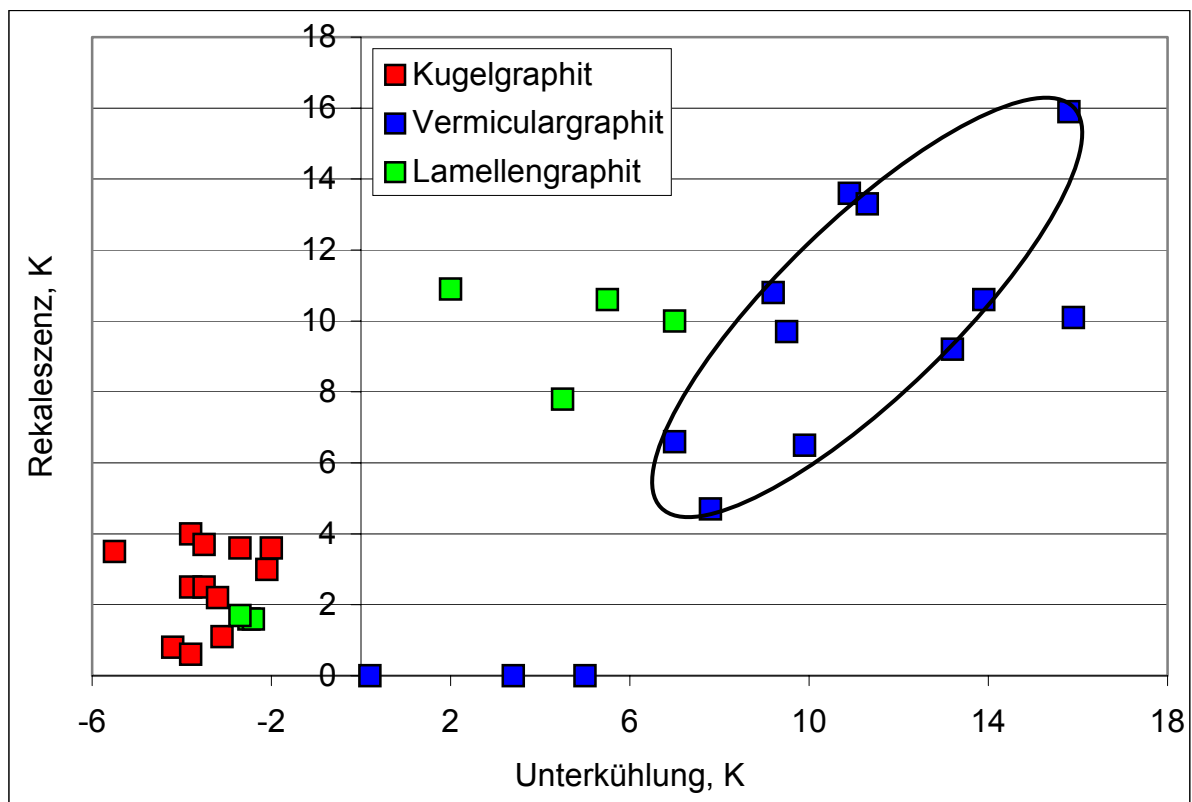


Bild 61: Zusammenhang zwischen den Thermoanalysedaten und Graphitform mit dem stabilen Bereich für Vermiculargraphit

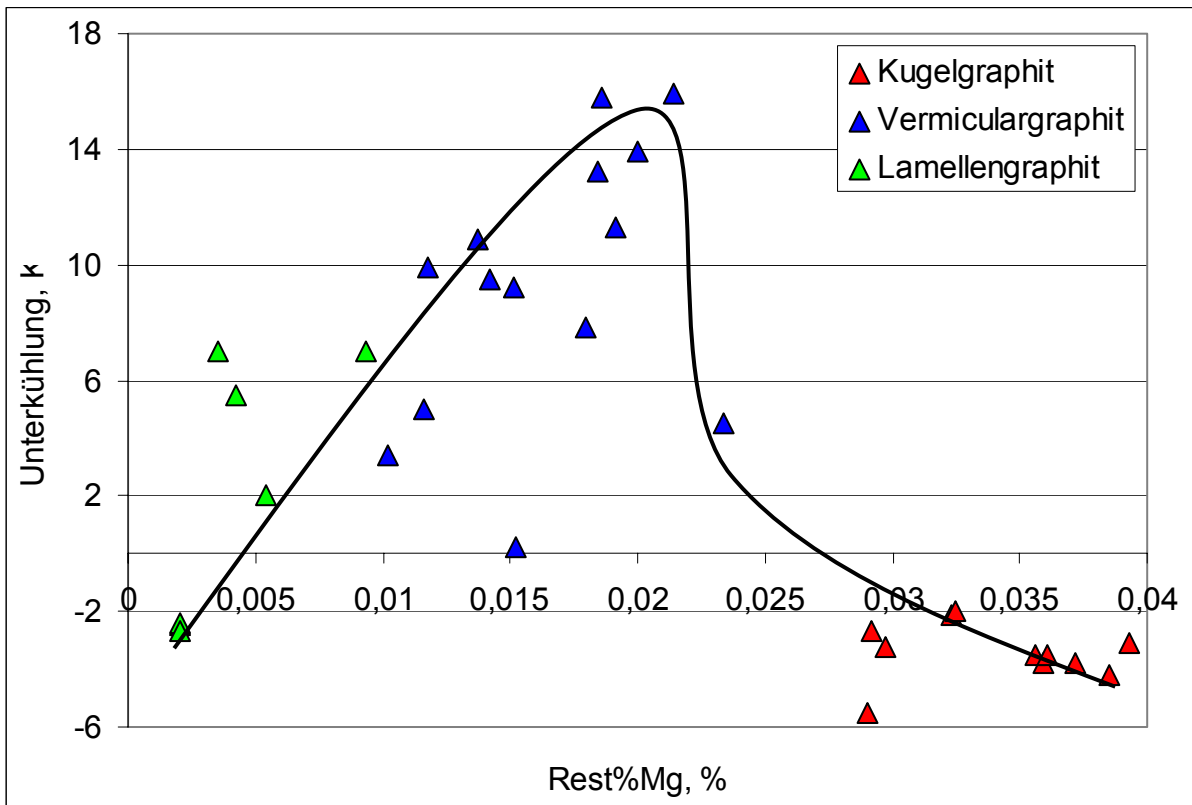


Bild 62: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Unterkühlung und Graphitform

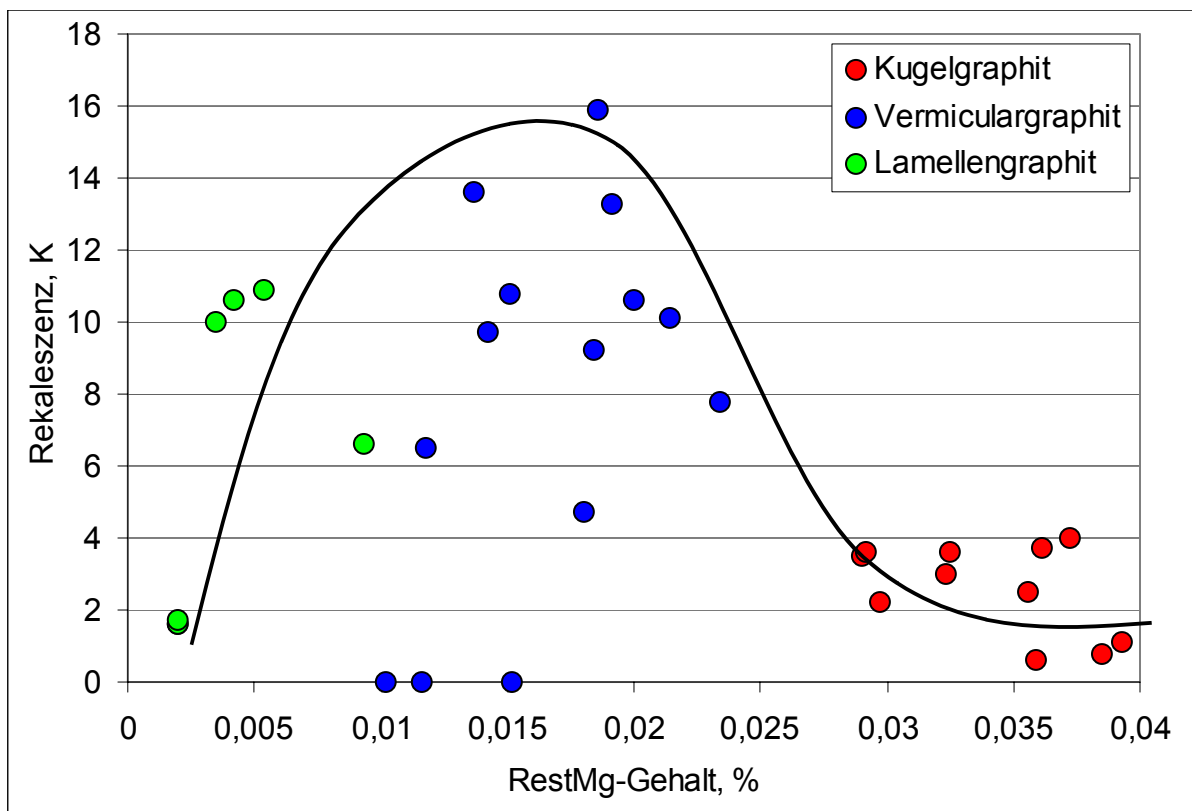


Bild 63: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Rekaleszenz und Graphitform

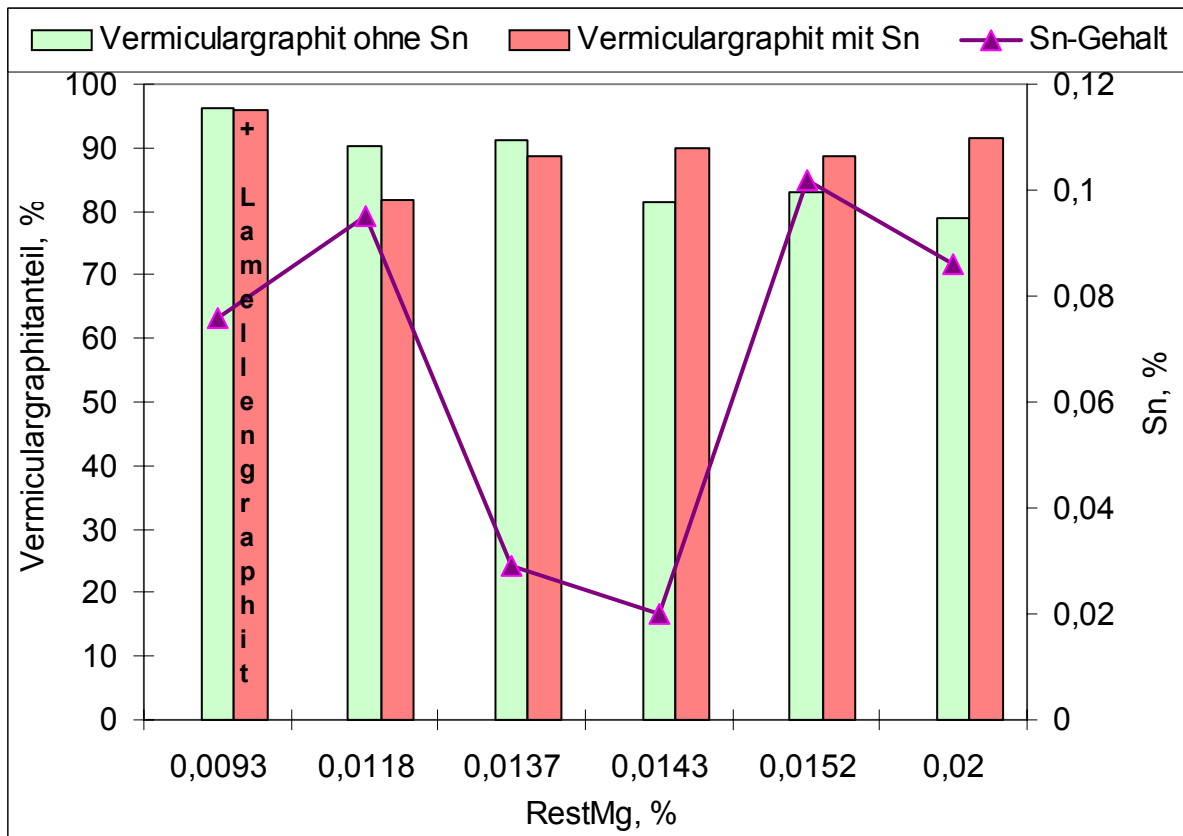


Bild 64: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt und Vermiculargraphitanteil im Gusseisen mit und ohne Zinn

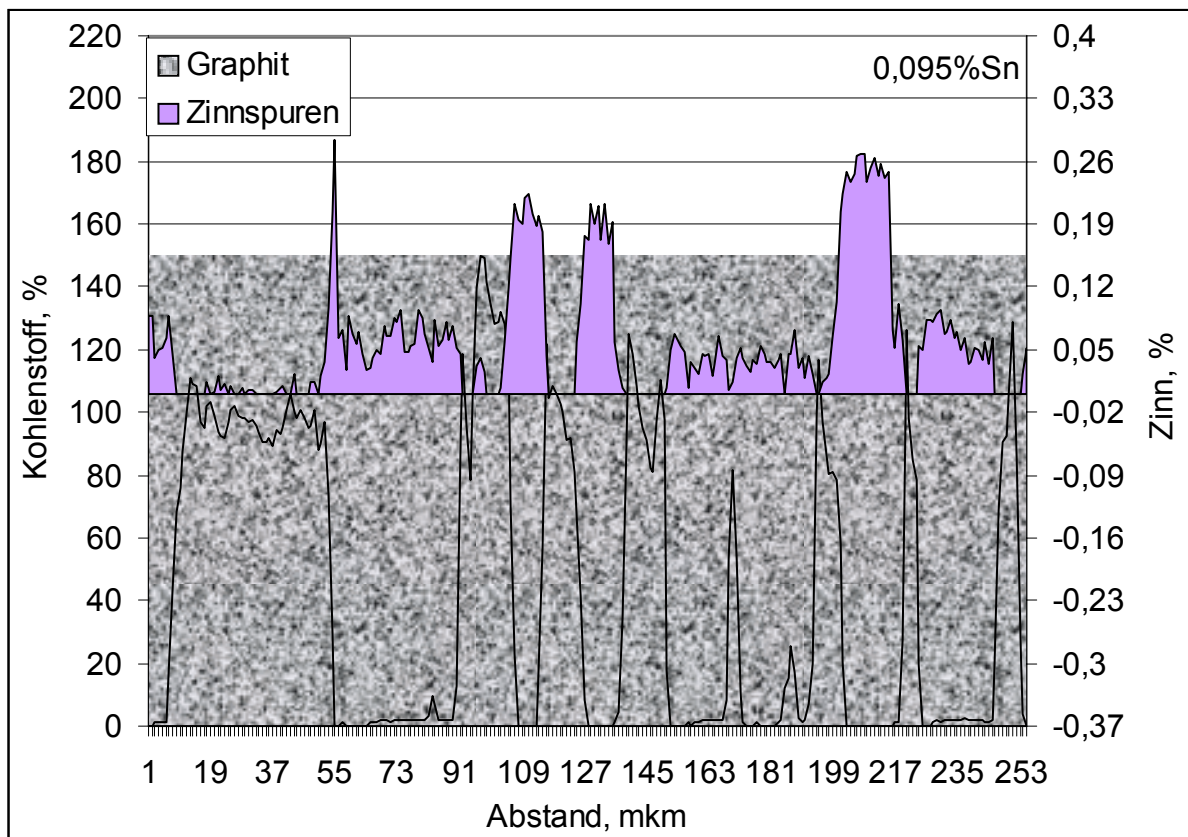


Bild 65: Verteilung des Zinns im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit

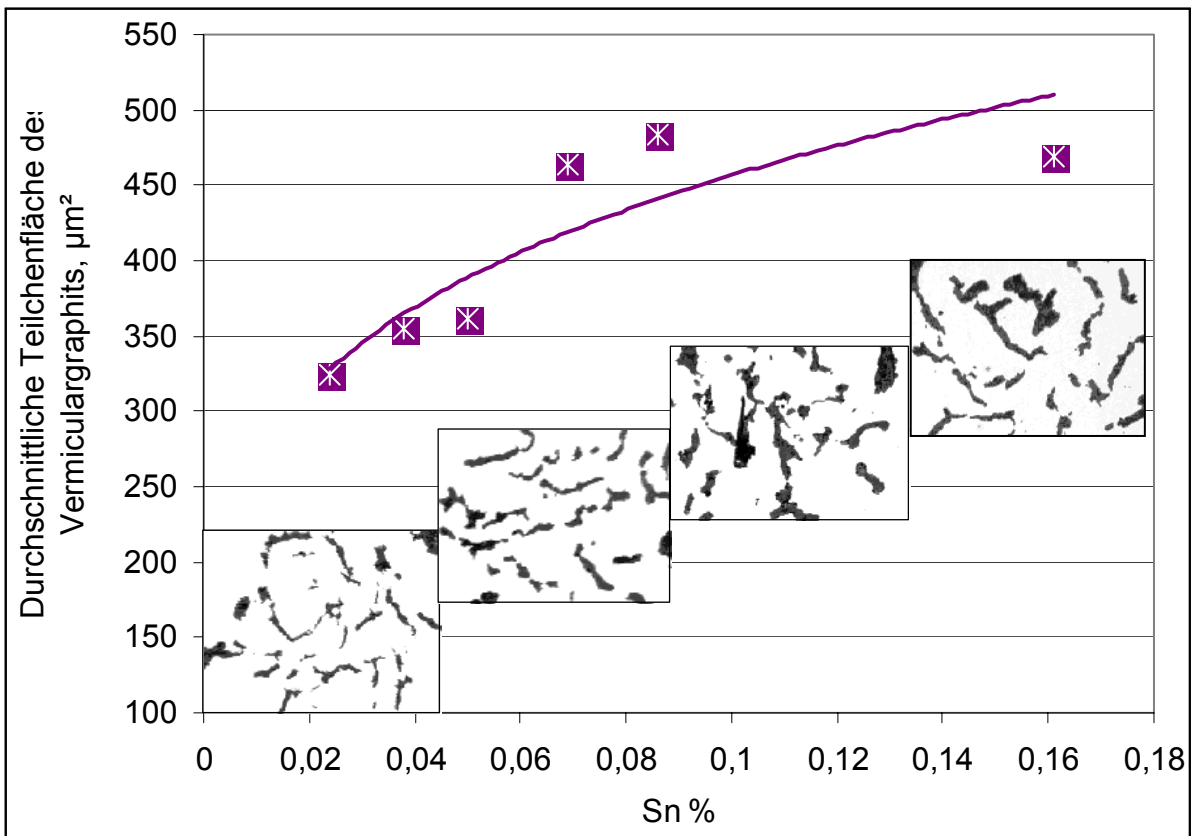


Bild 66: Einfluss von Zinngehalt auf durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits bei konstantem Magnesiumrestgehalt $\approx 0,020\%$

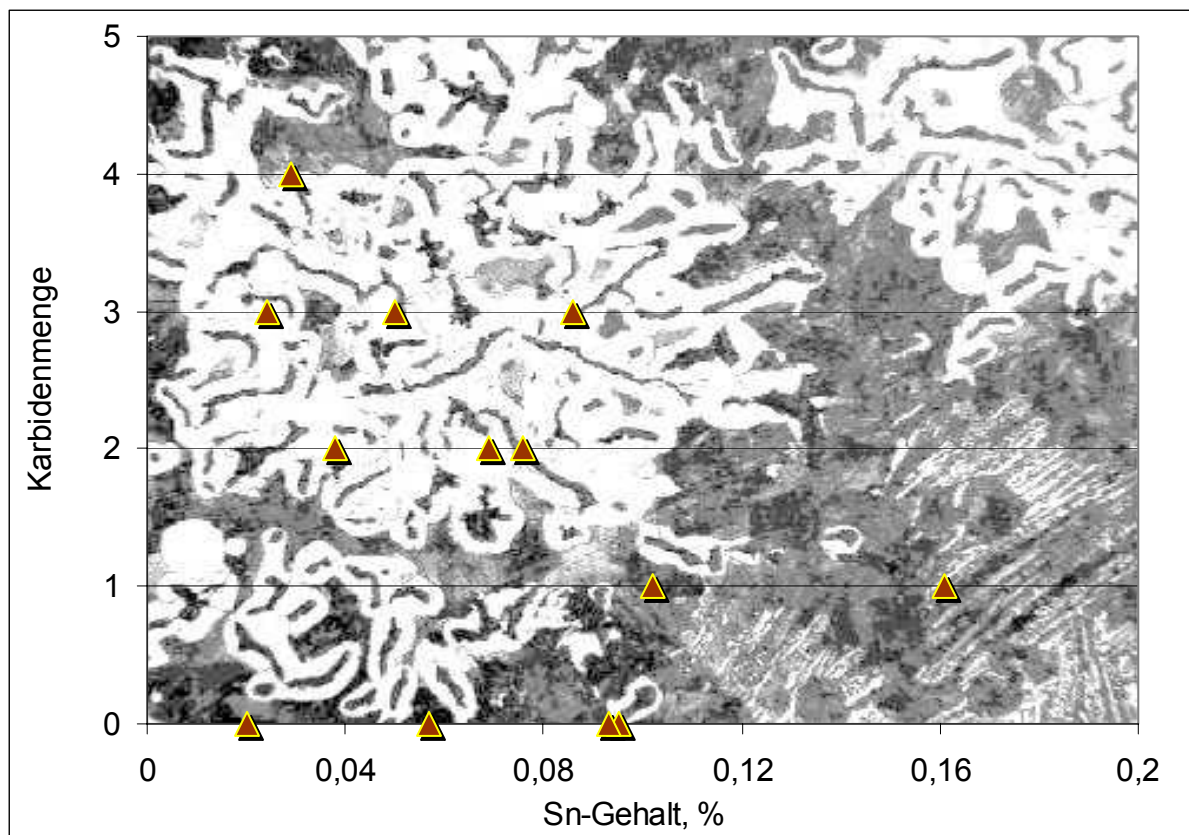


Bild 67: Einfluss des Zinngehaltes auf die angenommene Karbidmenge im Gusseisen mit Vermiculargraphit

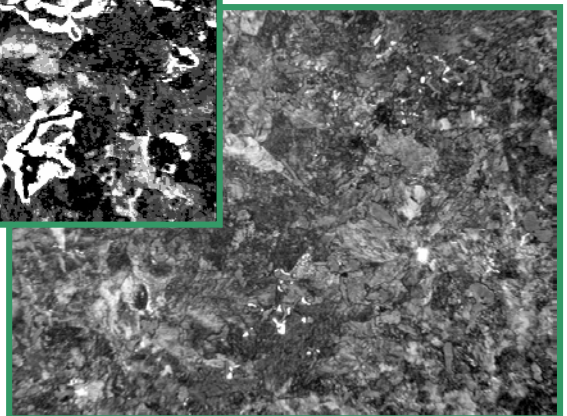
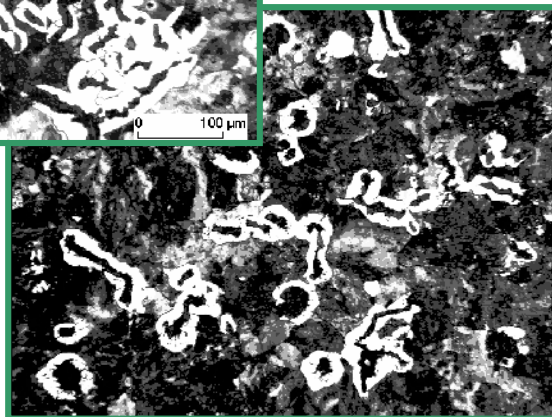
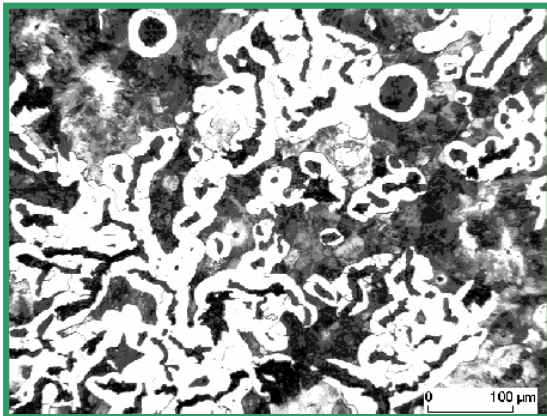
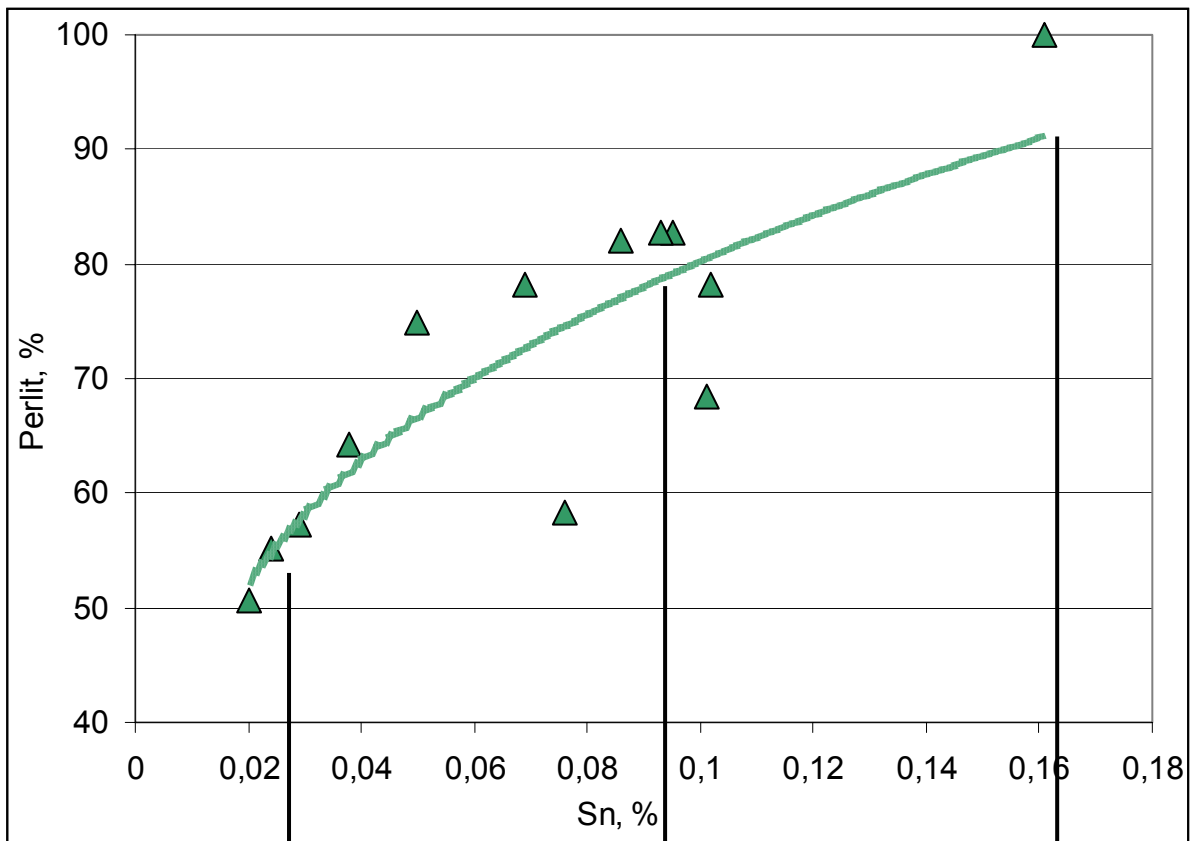


Bild 68: Einfluss von Zinngehalt auf den Perlitanteil im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit

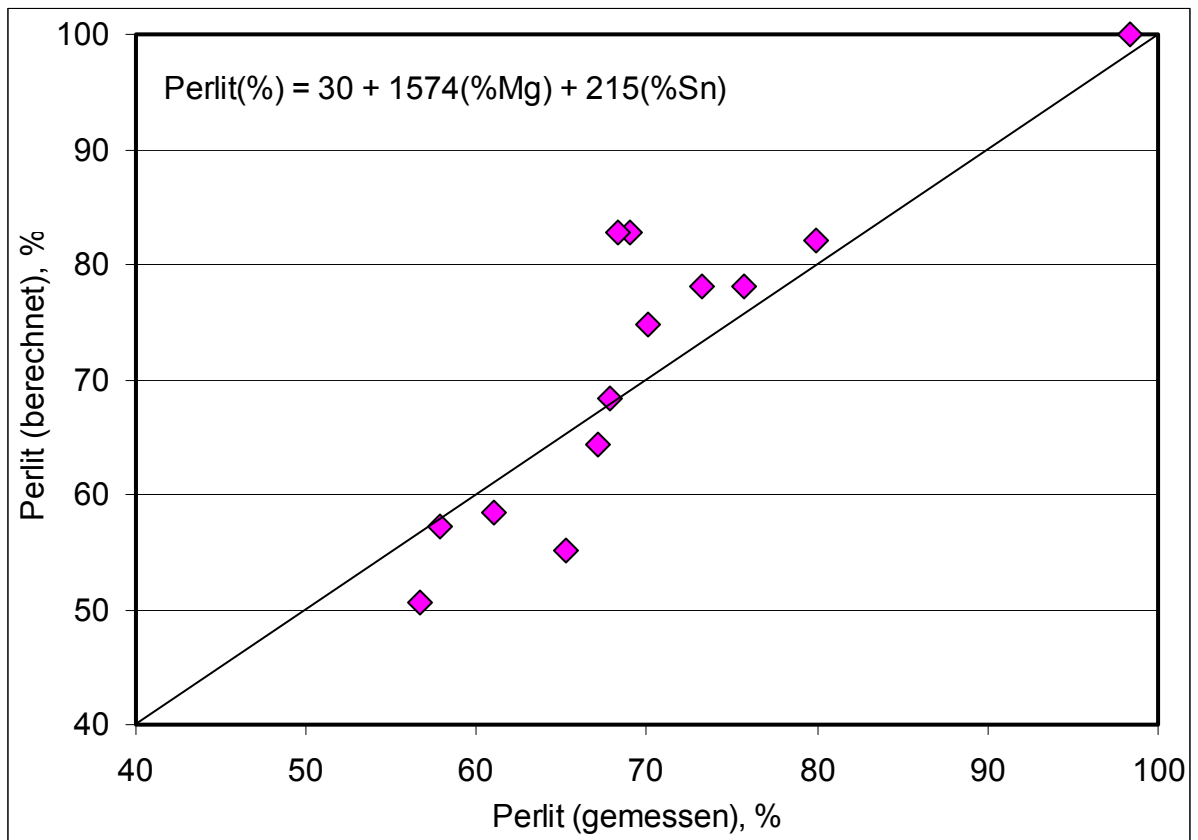


Bild 69: Gegenüberstellung zwischen gemessenen und berechneten Werten für den Perlitanteil im Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zinn

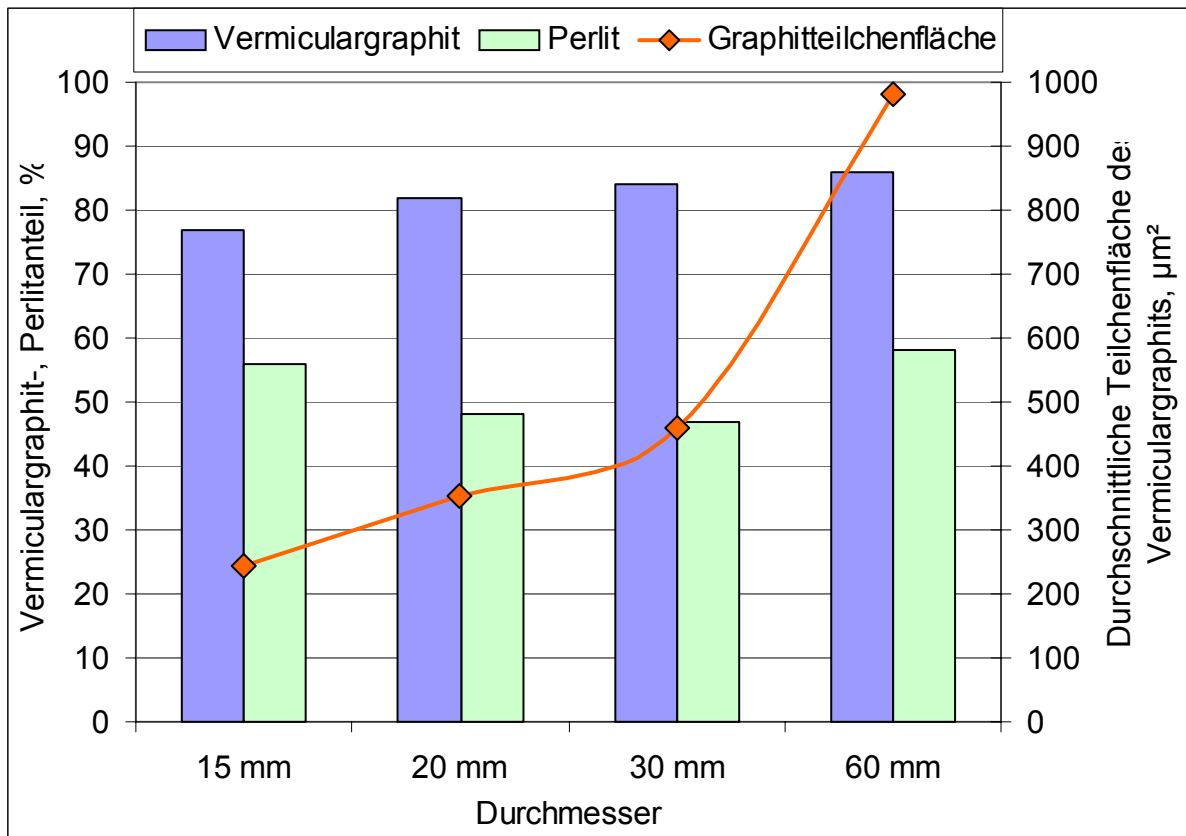


Bild 70: Zusammenhang zwischen Durchmesser, Perlit-, Vermiculargraphitanteil und durchschnittliche Teilchenfläche des Graphits mit 0,03% Sn nach dem Impfen mit 0,2% Graphit

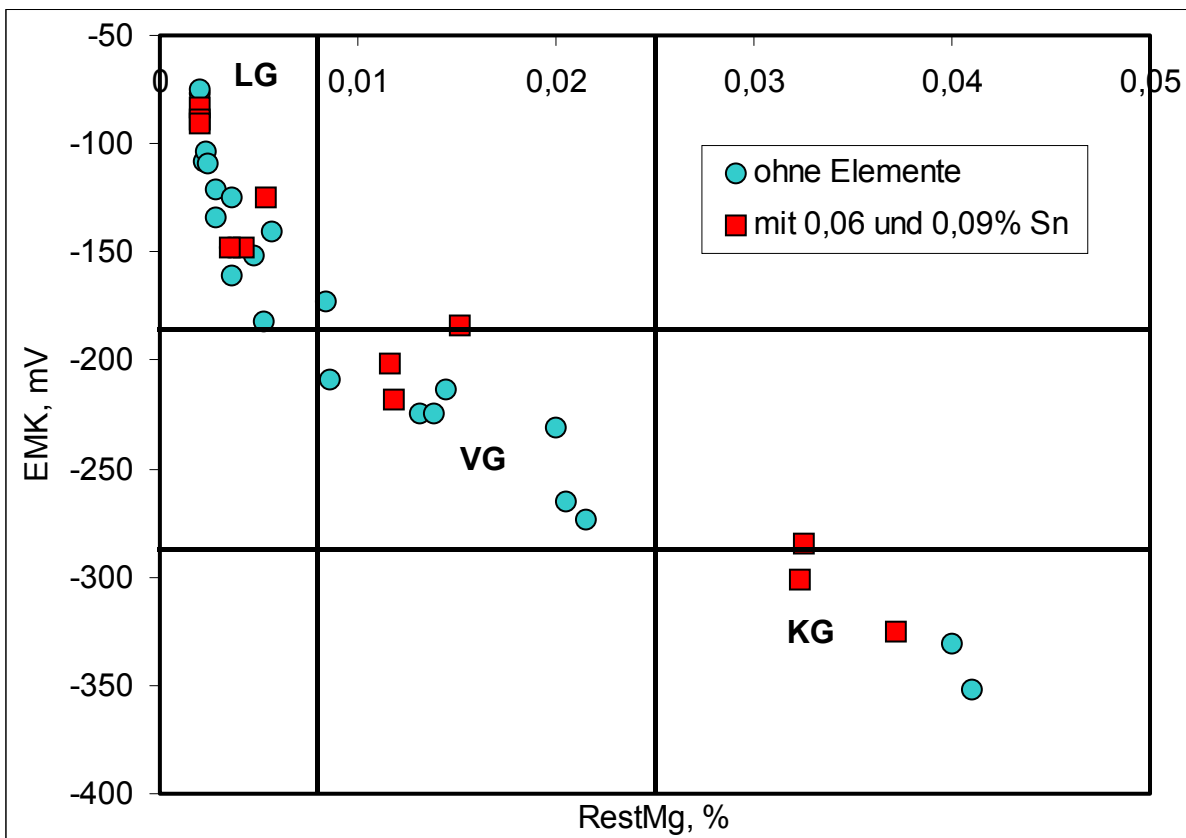


Bild 71: EMK-RestMg-Diagramm für Schmelzen mit und ohne Zinn

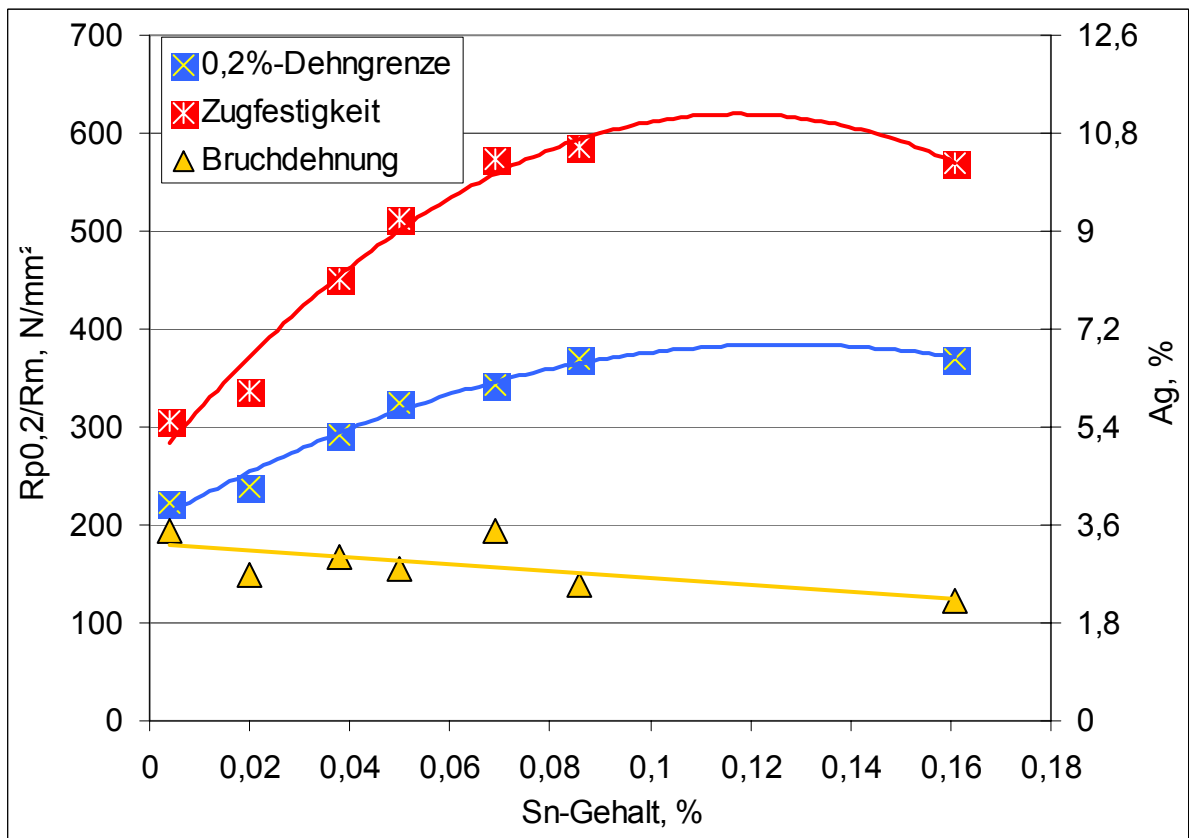


Bild 72: Einfluss von Zinn auf die 0,2%-Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Gusseisen mit Vermiculargraphit

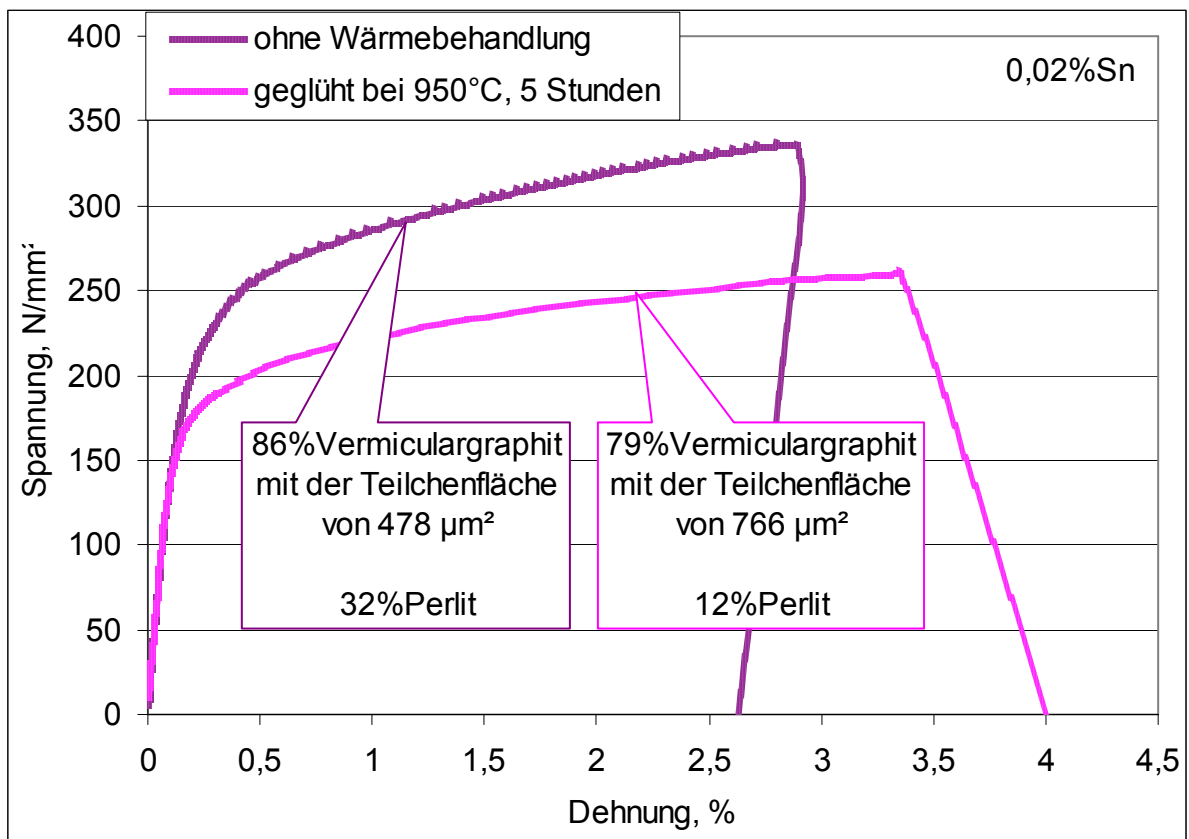


Bild 73: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Gusseisen mit Vermiculargraphit im ungeglühten und geglühten Zustand

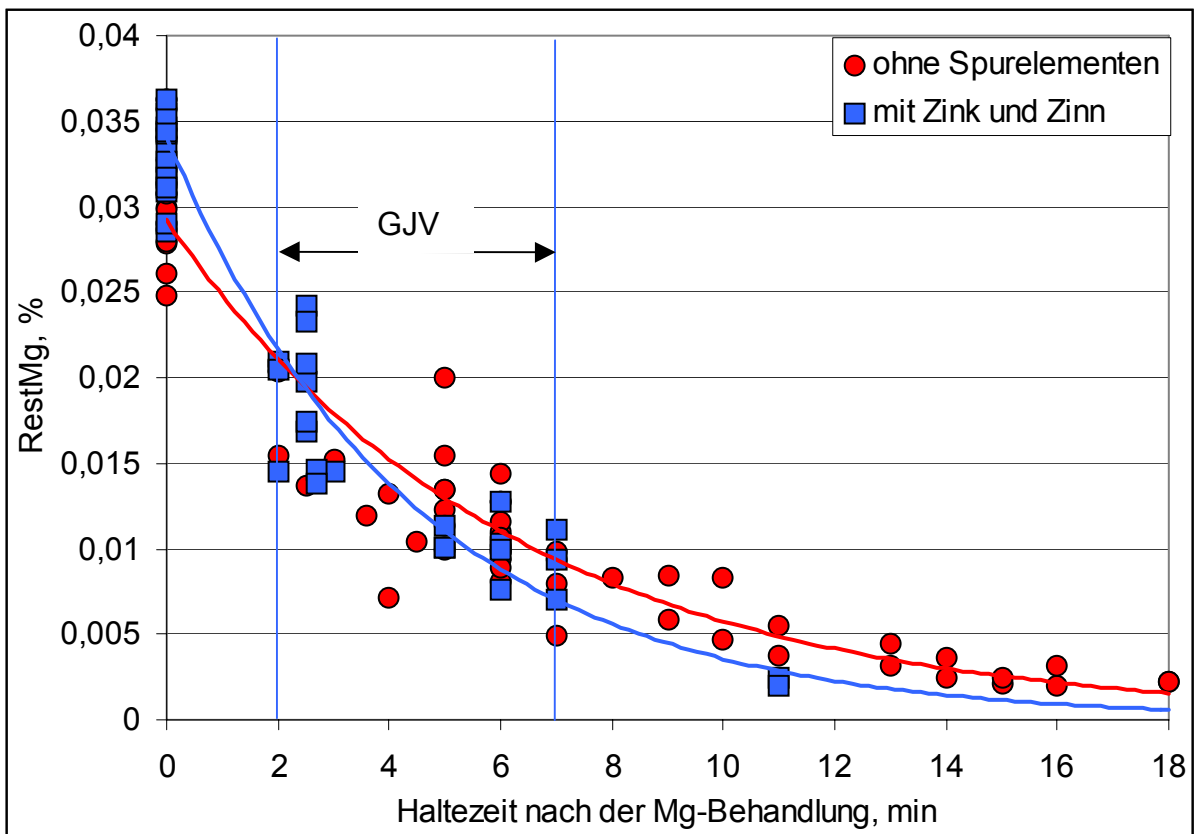


Bild 74: Abklingen des Magnesiums nach der Magnesiumbehandlung während des Abstehens im Ofen bei 1420°C in Schmelzen ohne und mit Zink und Zinn

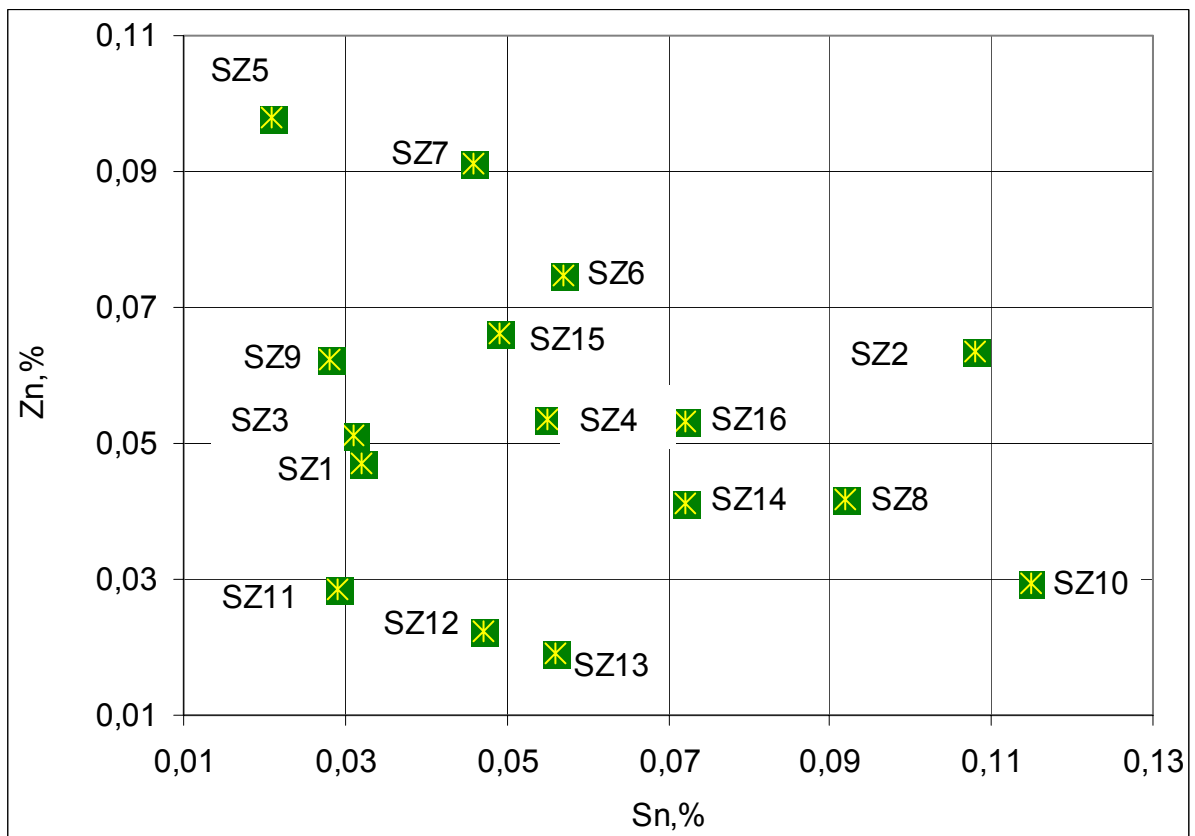


Bild 75: Gehalte an Zink und Zinn in den durchgeführten Versuchen

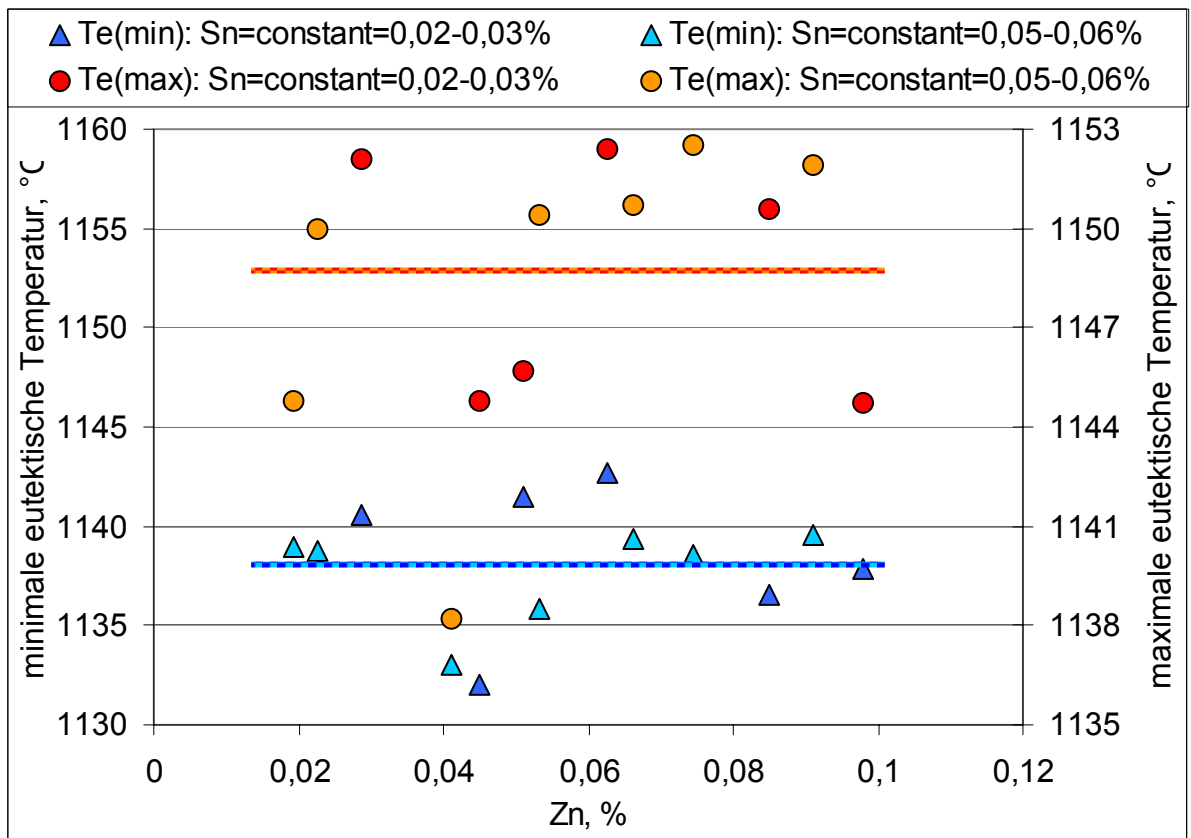


Bild 76: Einfluss der Zn-Gehalt auf die minimale und maximale eutektische Temperatur beim konstanten Sn-Gehalt

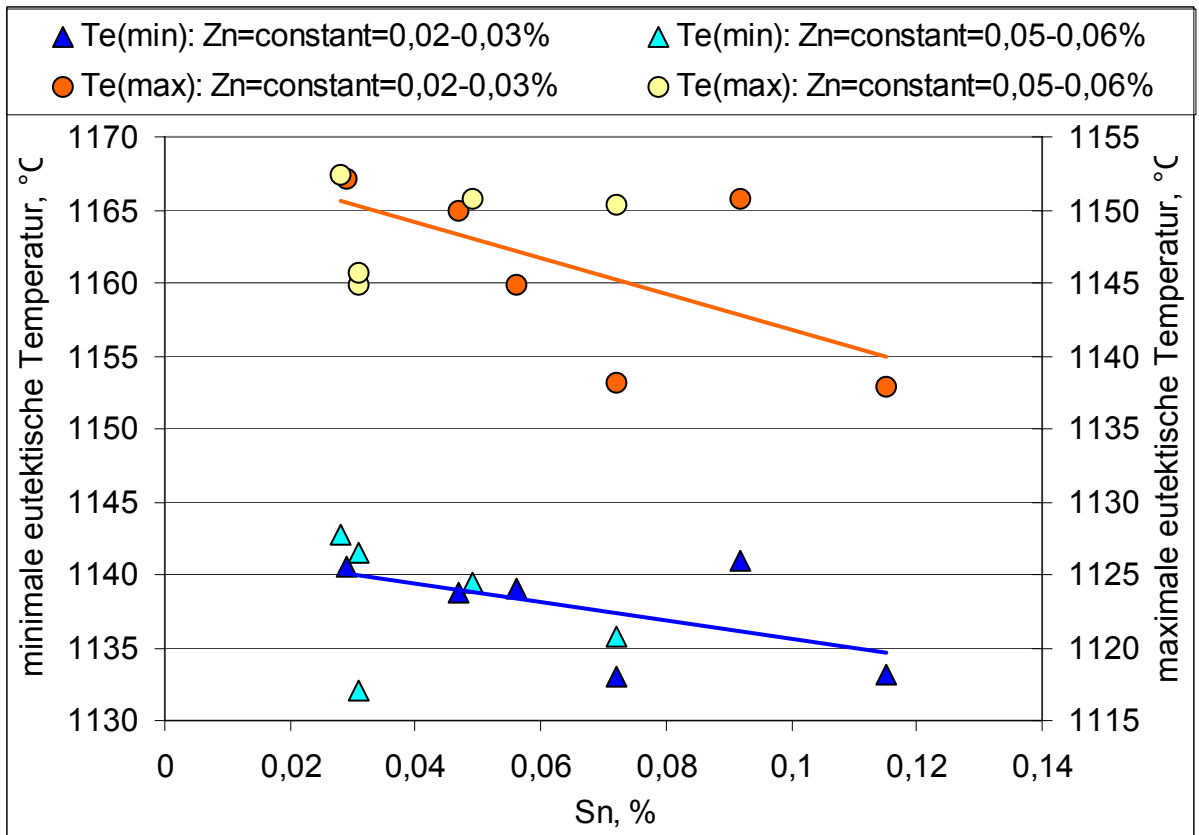


Bild 77: Einfluss der Sn-Gehalt auf die minimale und maximale eutektische Temperatur beim konstanten Zn-Gehalt

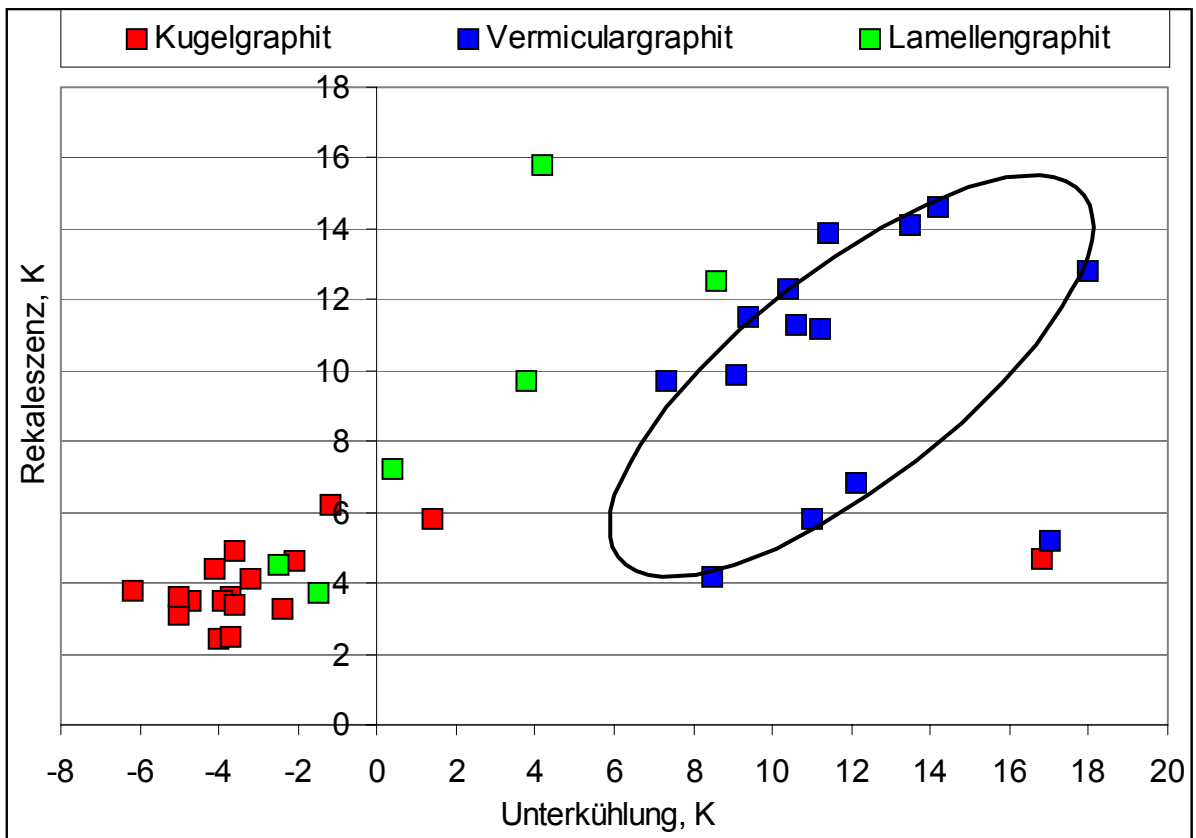


Bild 78: Zusammenhang zwischen Unterkühlung, Rekaleszenz und Graphitform mit dem Bereich für Vermiculargraphitbildung

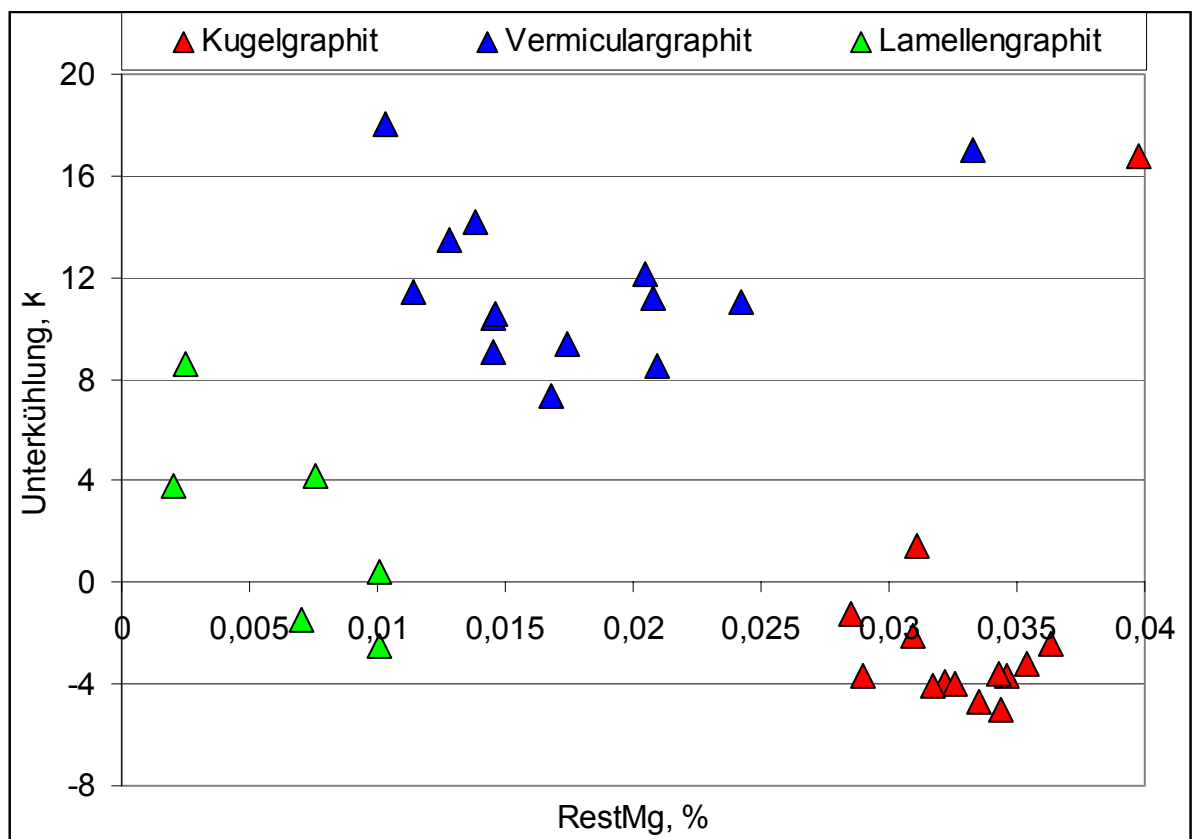


Bild 79: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Unterkühlung und Graphitform

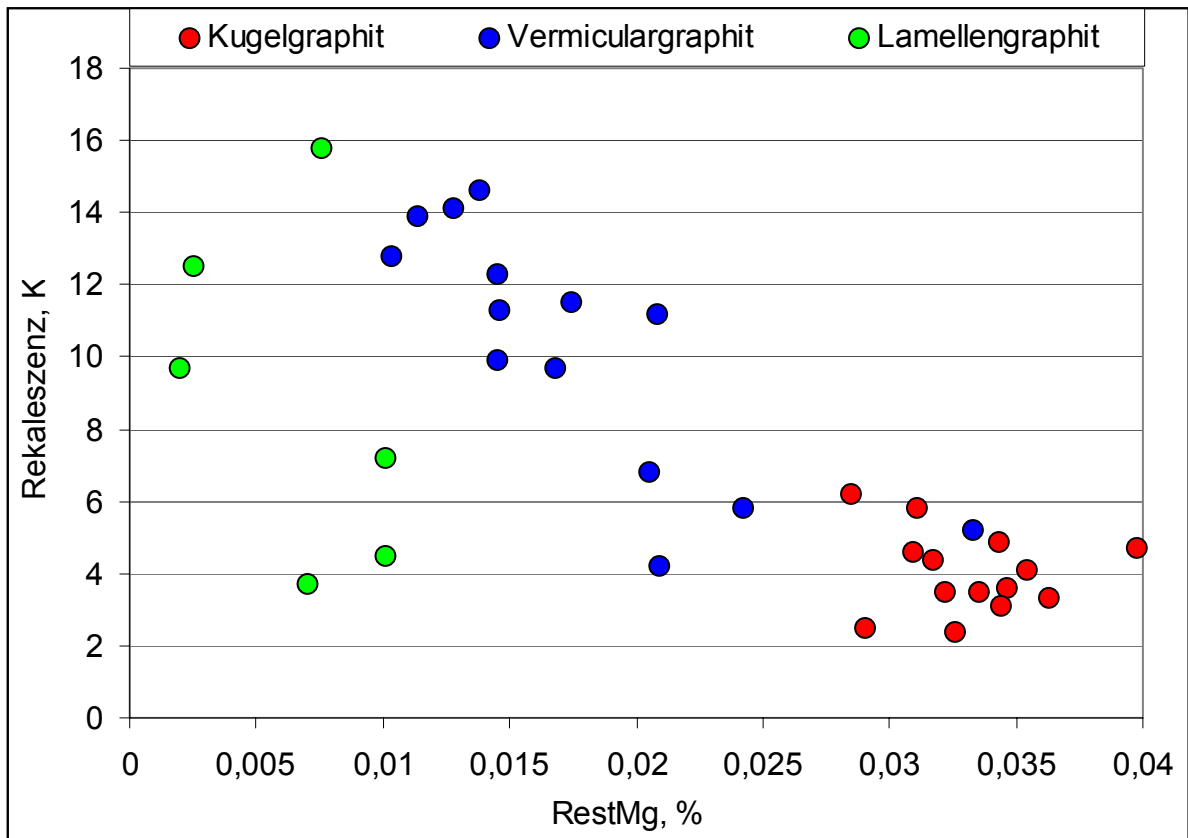


Bild 80: Zusammenhang zwischen Magnesiumrestgehalt, Rekaleszenz und Graphitform

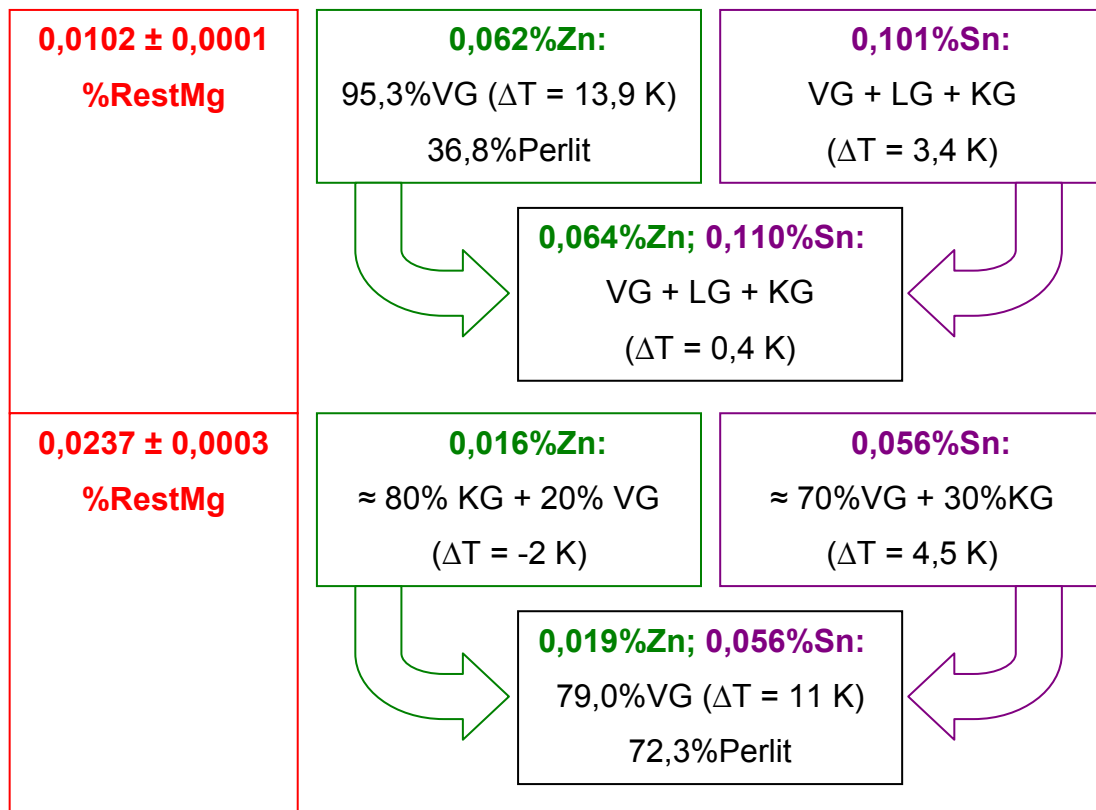


Bild 81: Einfluss von Spurelementen Zink und Zinn und ihre Kombinationen auf Graphitform bei der unteren und oberen RestMg-Grenze für Gusseisen mit Vermiculargraphit

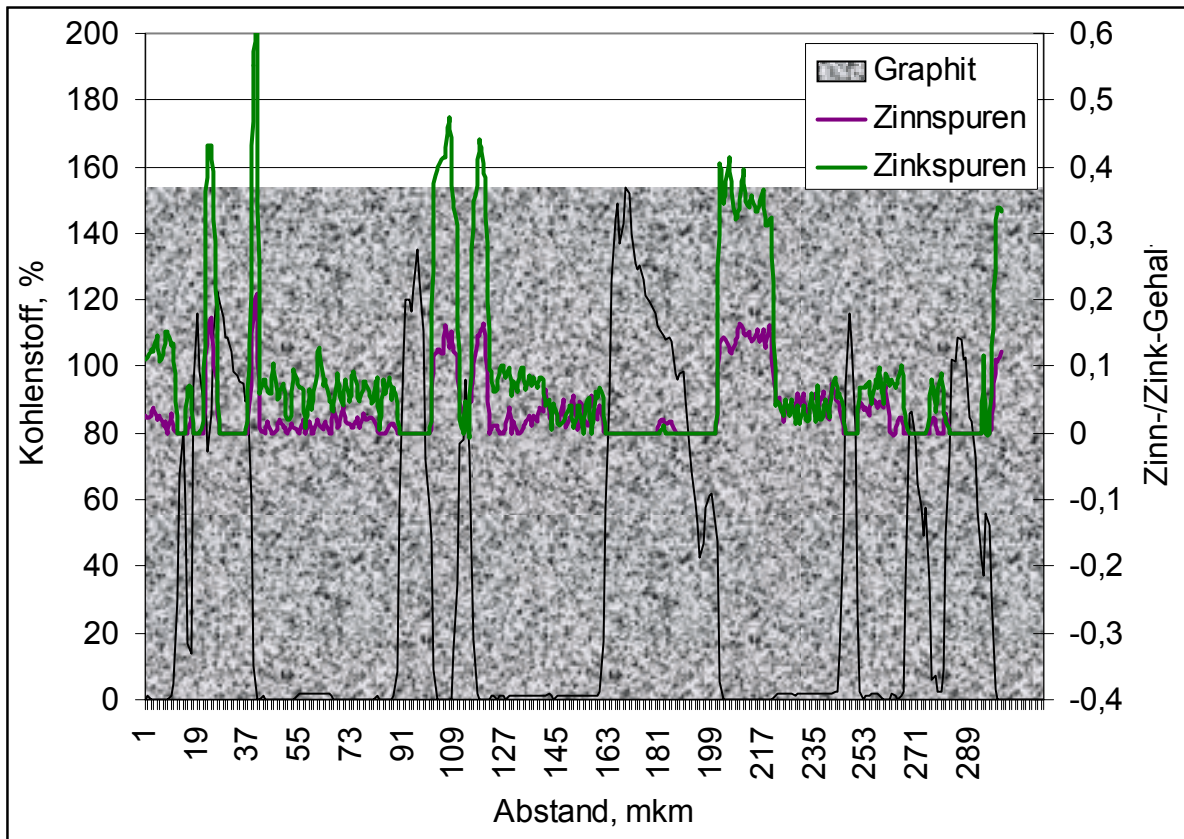


Bild 82: Verteilung des Zinks und Zinns im Gusseisen

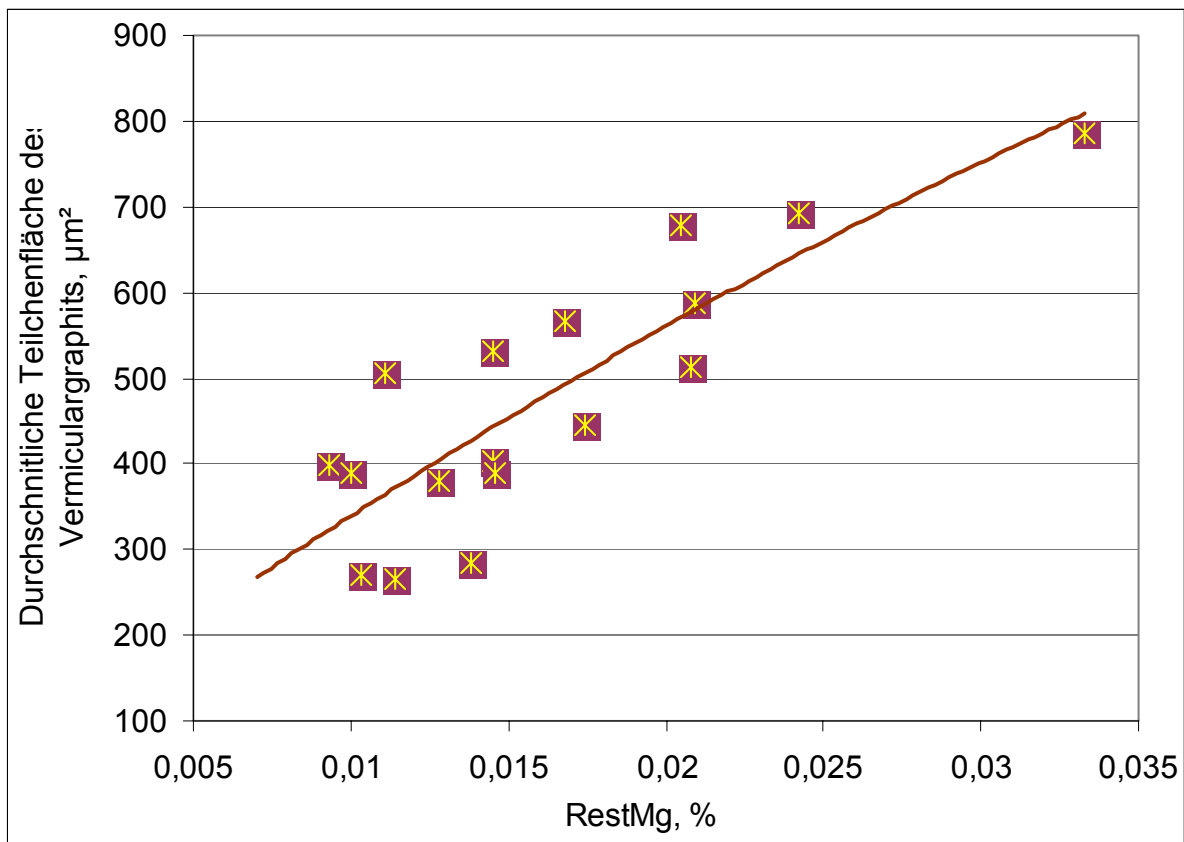


Bild 83: Einfluss von Magnesiumrestgehalt auf die durchschnittliche Teilchenfläche des Vermiculargraphits im Gusseisen mit Zink und Zinn

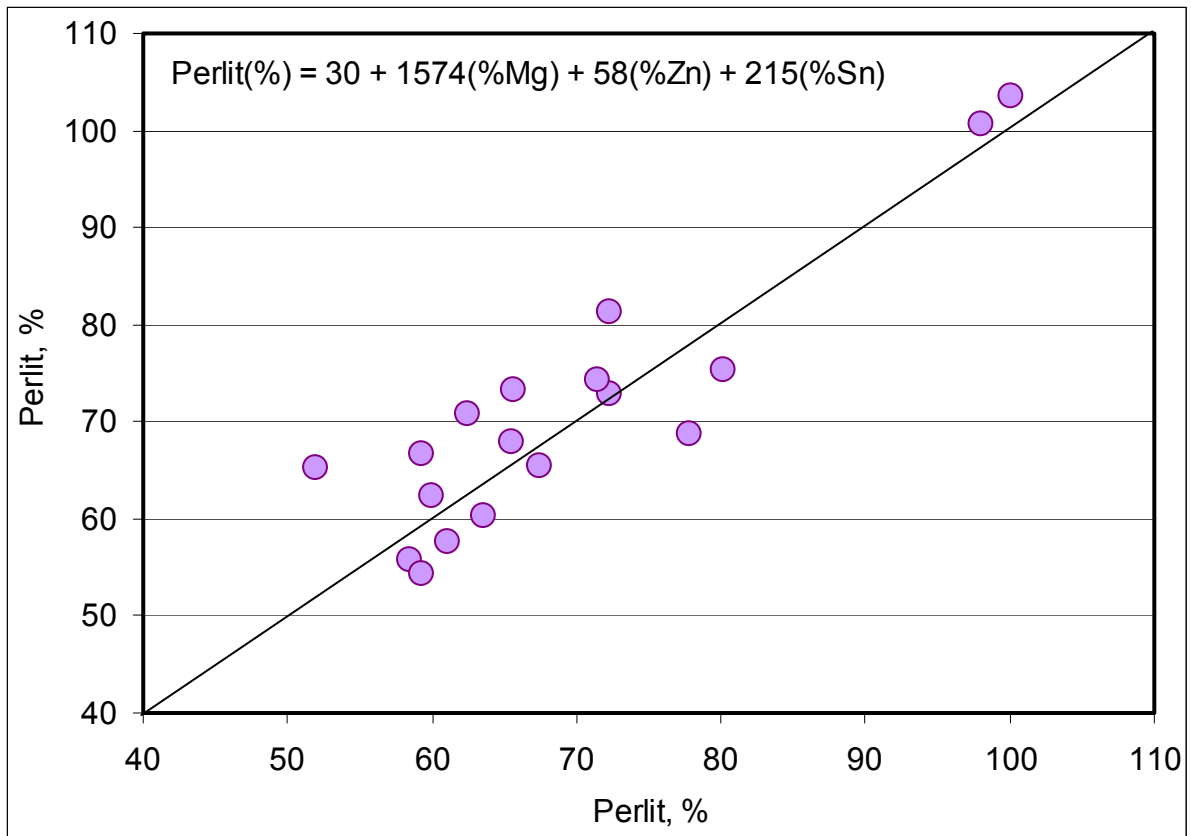


Bild 84: Gegenüberstellung zwischen gemessenen und berechneten Werten des Perlitanteils im Gefüge von GJV

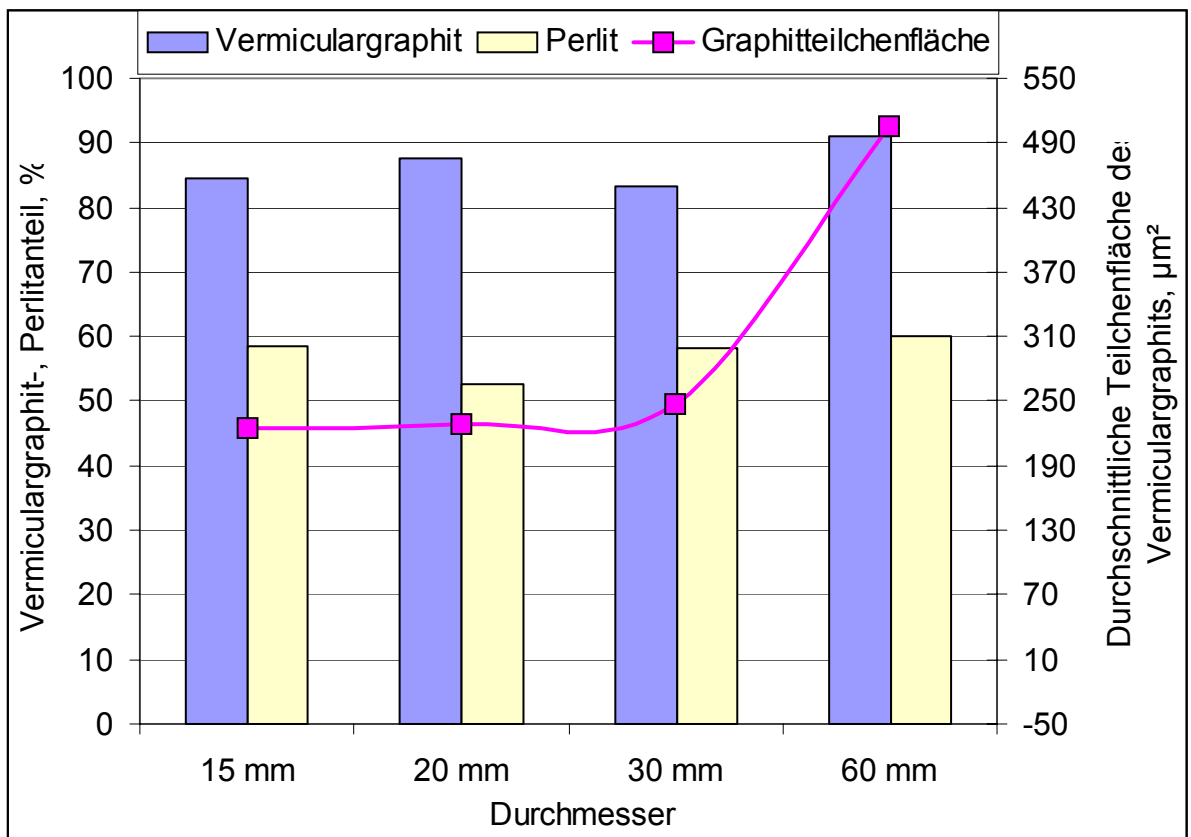


Bild 85: Zusammenhang zwischen Durchmesser, Perlit-, Vermiculargraphitanteil und durchschnittliche Teilchenfläche des Graphits mit 0,067%Zn und 0,056%Sn nach dem Impfen mit 0,2% Graphit

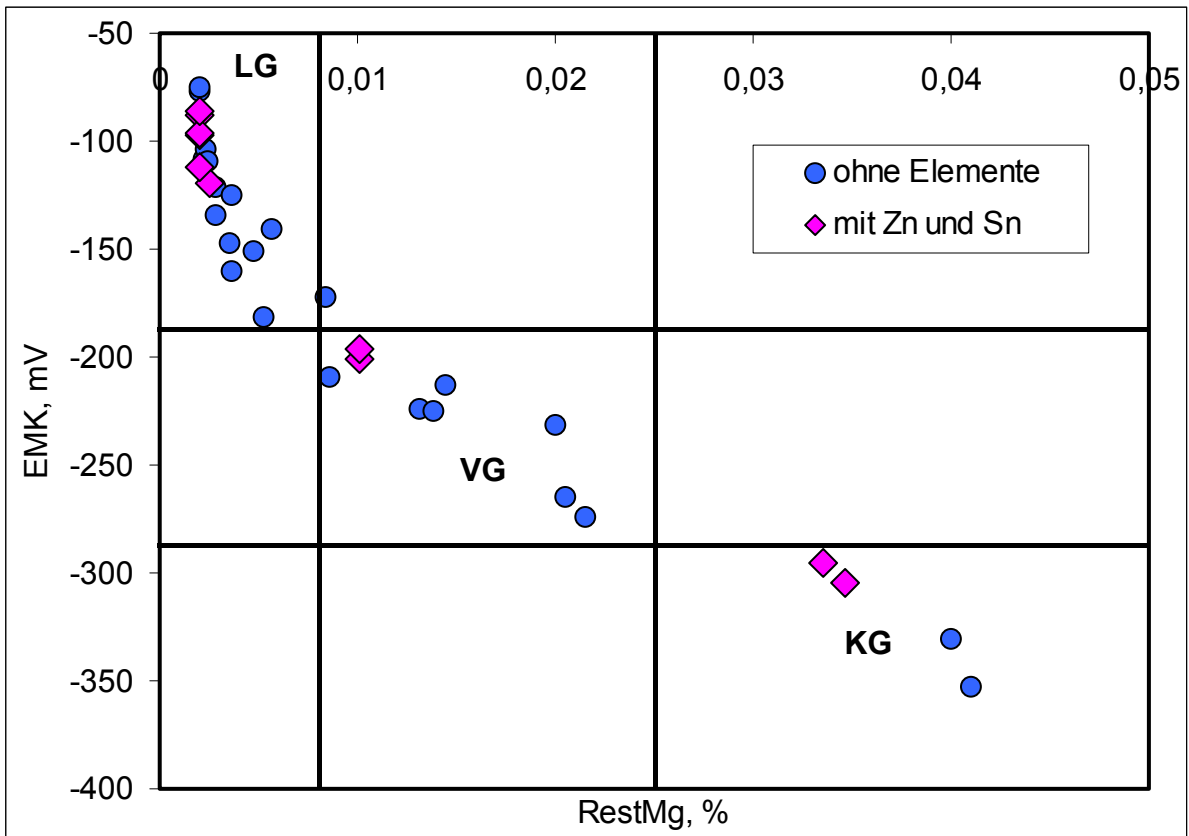


Bild 86: EMK-ResidualMg-Diagramm für Schmelzen mit und ohne Zink+Zinnspuren

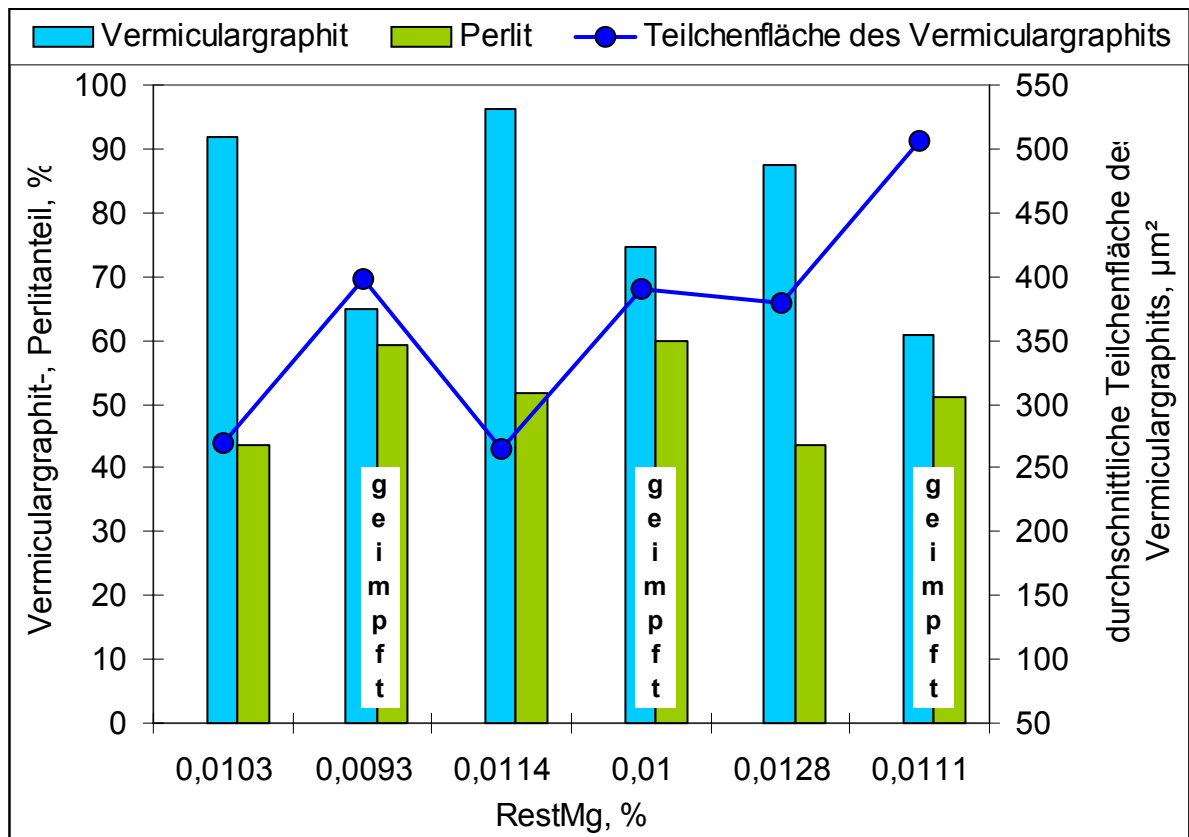


Bild 87: Vergleich von Vermiculargraphitanteil, Graphitteilchenfläche und Perlitanteil in ungeimpftem und geimpftem Gusseisen

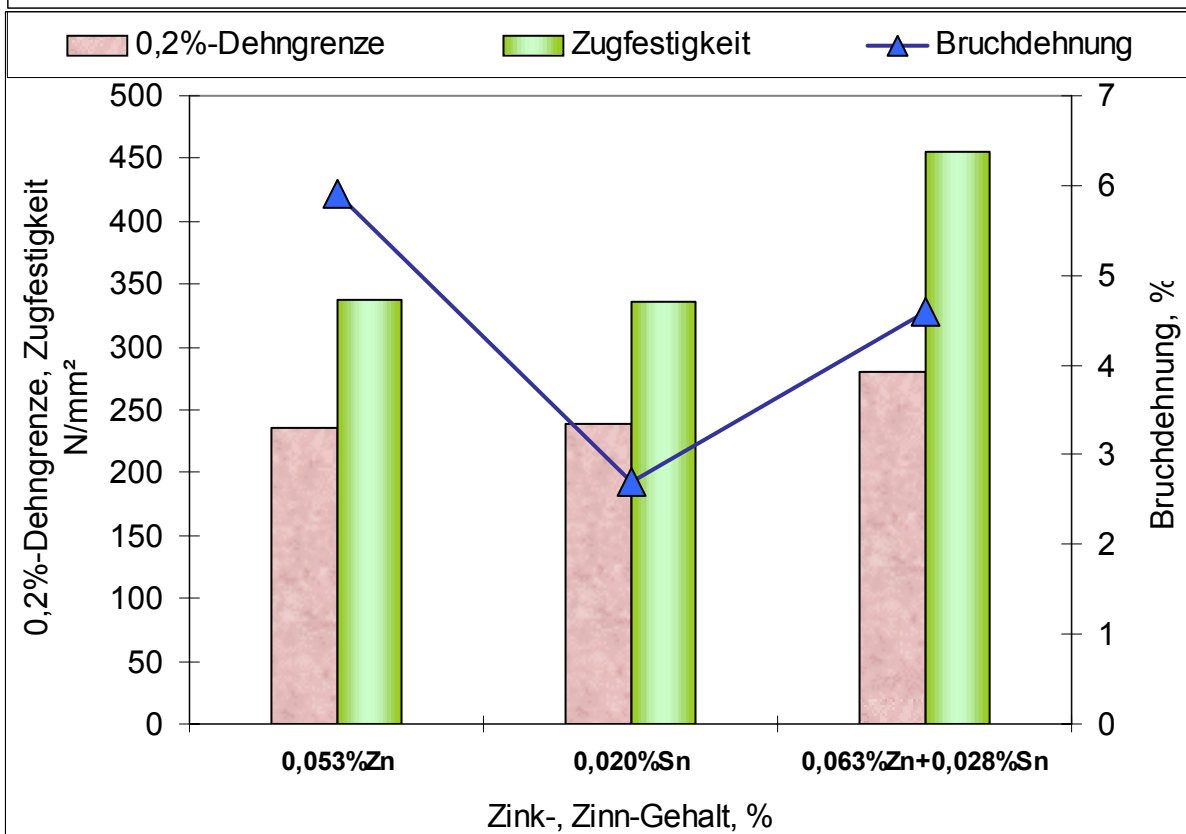
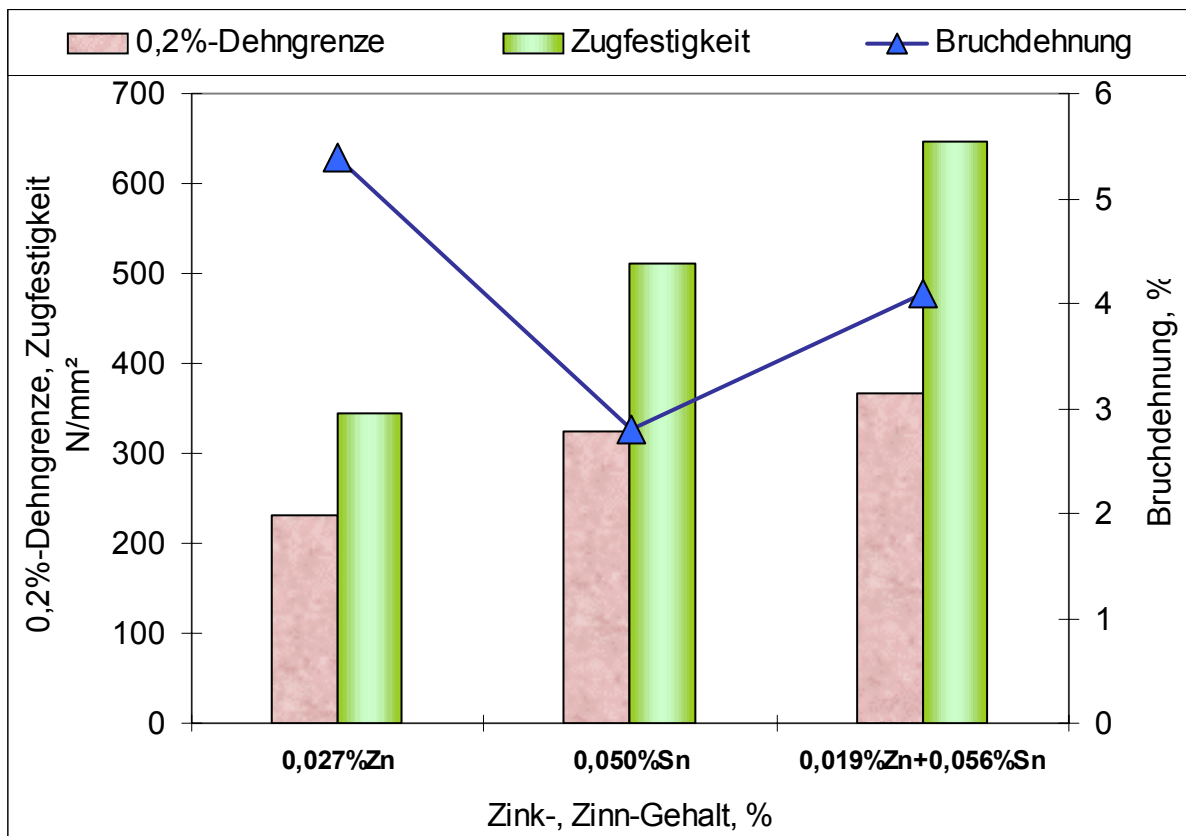


Bild 88: Vergleich von 0,2%-Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung im Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink- bzw. Zinnsuren und mit Kombination an Zink-Zinn-Suren

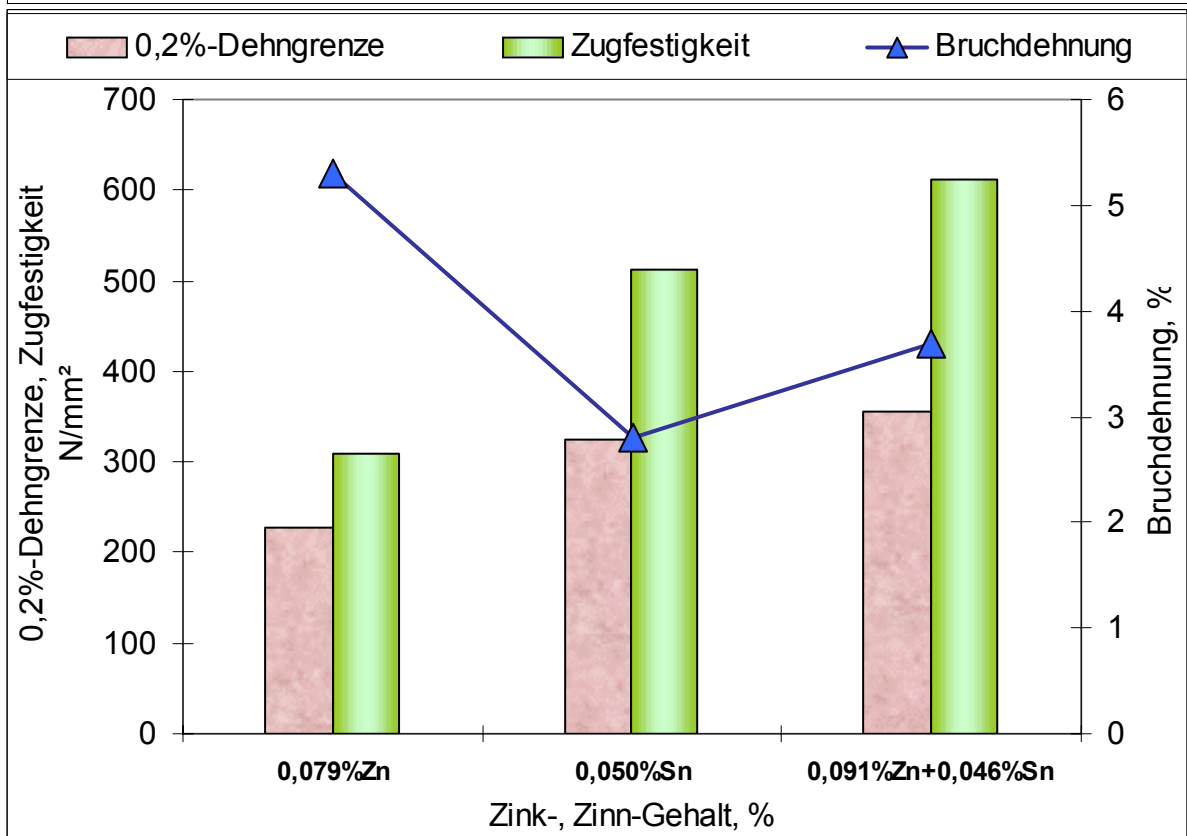
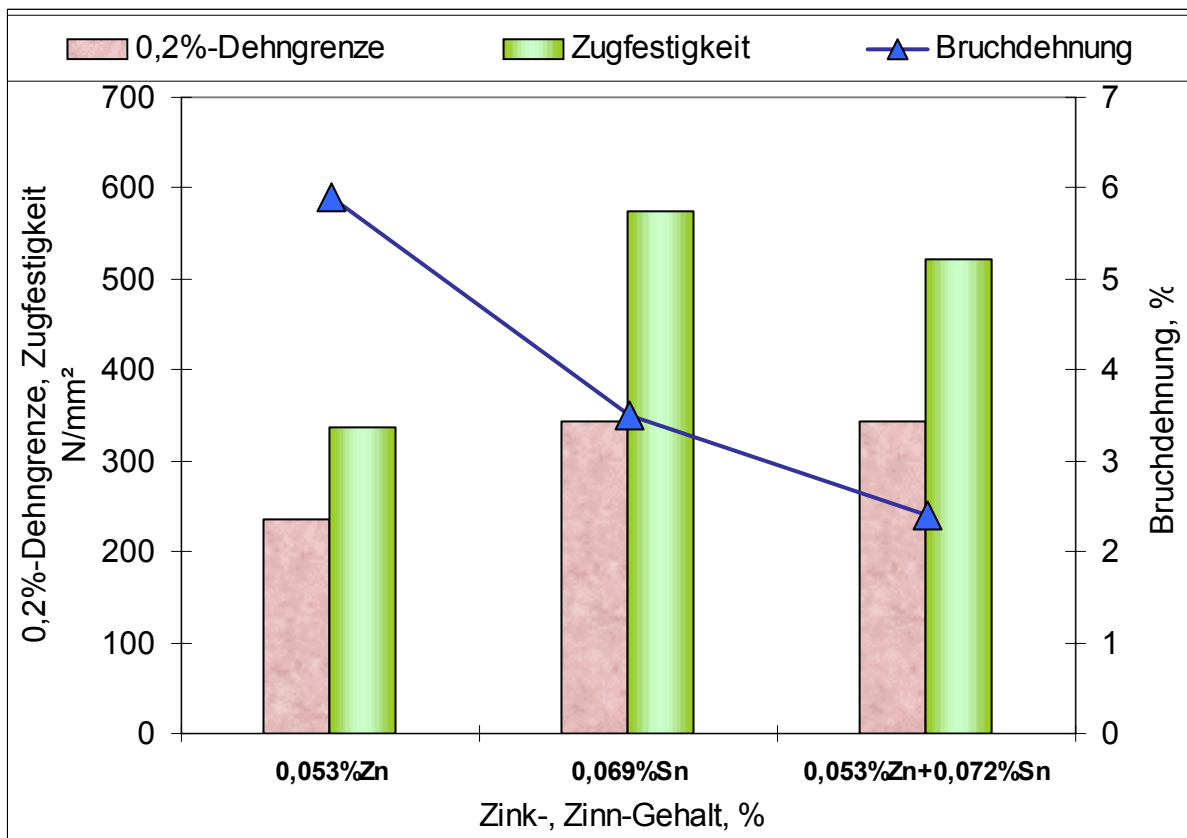


Bild 89: Vergleich von 0,2%-Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung im Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Zink- bzw. Zinnsuren und mit Kombination an Zink-Zinn-Suren

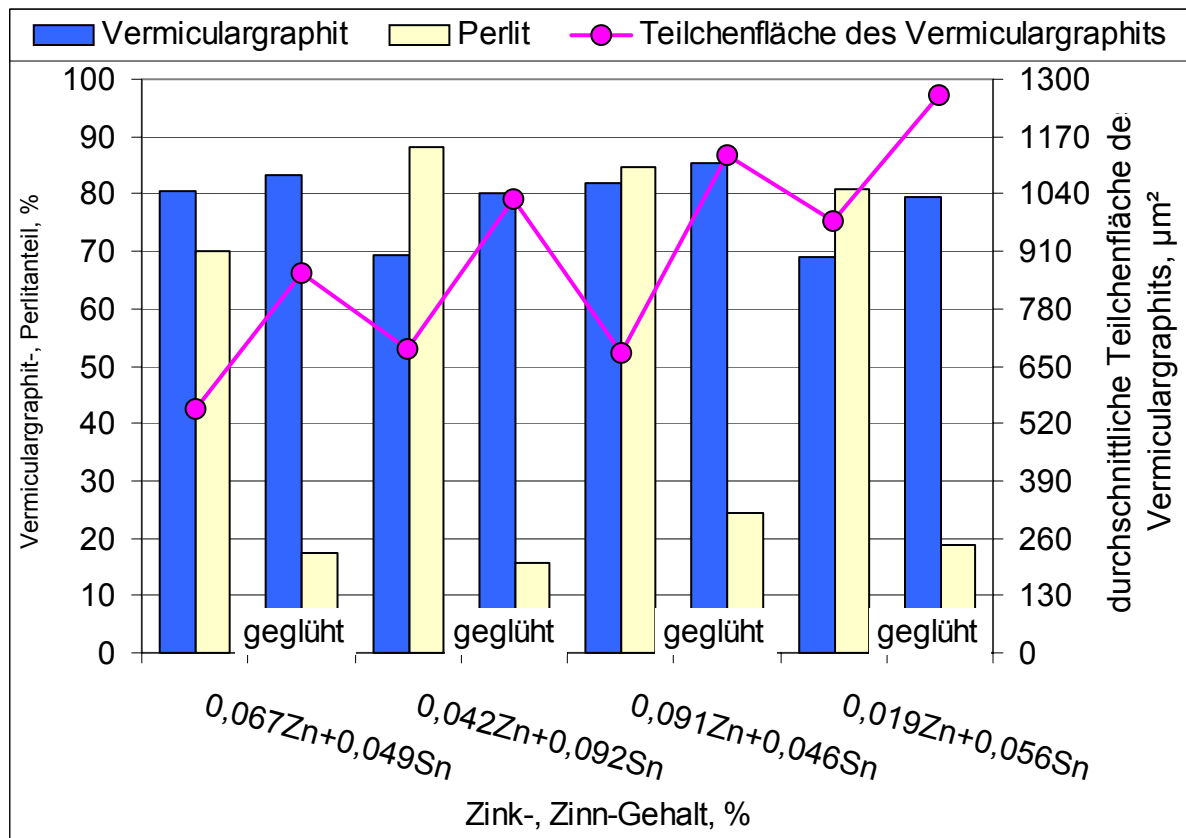


Bild 90: Einfluss von Wärmebehandlung (Weichglühen) auf das Gefüge von Gusseisen mit Vermiculargraphit mit Spuren an Zink und Zinn

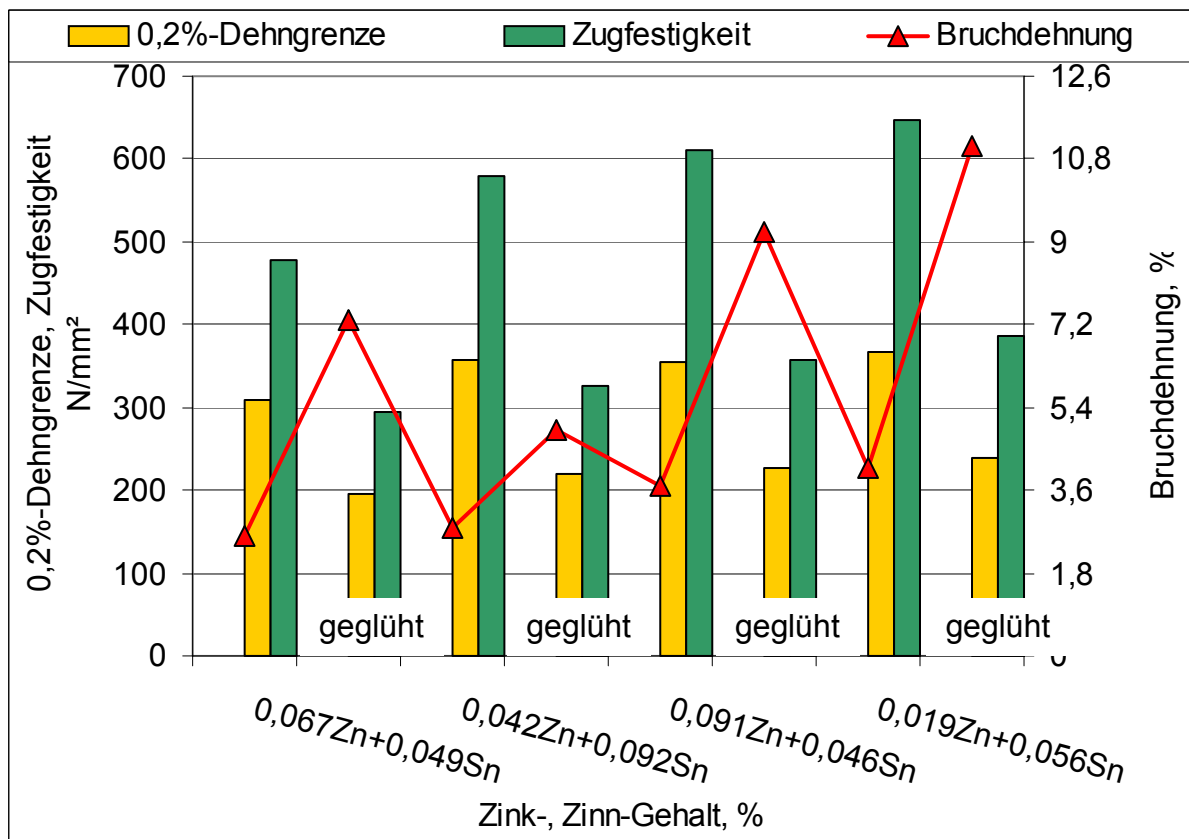


Bild 91: Mechanische Eigenschaften von Gusseisen mit Vermiculargraphit in Gusszustand und nach dem Glühen