Untersuchungen zum Gussfehler weißer Belag an schweren Eisengussteilen

In allen chemisch gebundenen Formstoffen bei der Großgussherstellung treten verschiedene Gussfehler auf. Die Ursachen liegen nicht nur in den Schmelz-, sondern auch in den Formstoff- und Schlichtebereichen vor. In manchen Fällen können die Gussfehler durch die Einführung kleiner Maßnahmen, wie der Zugabe von Formstoffadditiven, dem Austauschen der Binder- oder Schlichtesysteme, Änderungen der Gießparameter oder zum späteren Zeitpunkt durch zusätzliche Nacharbeit des Gussstückes erfolgreich bekämpft werden. Hierzu gehört auch ein Gussoberflächenfehler, welcher als weiße Anhaftung bzw. Belag bezeichnet wird, der nach seiner Entfernung zu einer narbigen Oberfläche führt (Bild 1). Dieses Problem existiert bei den Gießereien seit einigen Jahren und führt zu einem erheblichen zeitlichen und finanziellen Mehraufwand.

Investigations to the casting defect white film at heavy iron castings

In several chemically-bonded molding materials for large casting manufacture, various casting defects occur. The root causes are not only to be found the melt, but also in the sand and the coating. In some cases, casting defects can be solved with efficacious means, such as adding sand additives, replacing binder and/or coating systems, improving the pouring parameters. Some casting effects can be eliminated via fettling at a later stage in the production process. One of these casting defects is commonly feared as "WEISSER BELAG (white film)" because it tends to leave scars on the casting skin (Fig. 1). This problem exists for a couple of years, leading to considerable time and economic expenditures.

Problembeschreibung

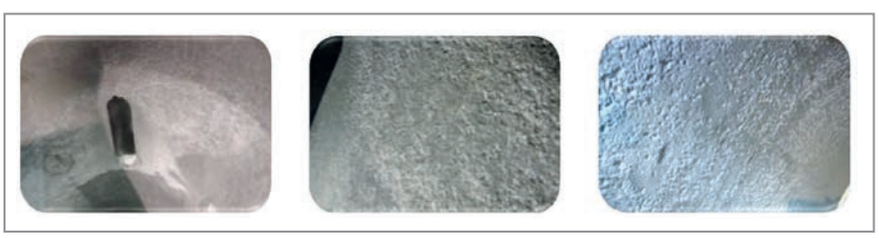
Unter dem Gussfehler weiße Anhaftungen/weißer Belag (Bild 2 und (Bild 3, links versteht man eine chemische Reaktion, die an der Randzone zwischen dem flüssigen Metall und der aufgeheizten Schlichte und dem Formstoff stattfindet. Die entstehenden Reaktionsprodukte bestehen aus faserigen silizium-, sauerstoff- und kohlenstoffhaltigen Einschlüssen und amorphem Siliziumoxid SiO_x. Nach der Theorie ist bekannt, dass sich SiO_x durch die Reduktion des Siliziumdioxides SiO_2 mit Silizium, Kohlenstoff und anderen Elementen bildet. Dieser Gussfehler entsteht bei geschlichteten als auch bei ungeschlichteten Formoberflächen. Eine Schlichte ist ein Formüberzugsstoff, der auf die Form- und Kernoberfläche aufgetragen wird und zur Trennwirkung zwischen dem Eisen und dem Formstoff dient, um eine saubere und glatte Gussoberfläche zu erzielen.

Autoren:
Dr.-Ing. Ekaterina Potaturina und
Dr. Reinhard Stötzel (ASK Chemicals GmbH)

Diese entstehenden chemisch bedingten Schichten an der Gussteiloberfläche sind spröde, porös und leicht zu entfernen. Nach dem Entfernen ergibt sich eine raue narbige Gussoberfläche (Bild 3, rechts). Dadurch bedingt muss anschließend die narbige Oberfläche beim fertigen Guss gespachtelt oder geschliffen werden, was zu erheblichem Zeitaufwand und einer Kostenerhöhung führt. Gefügeseitig hat der Gussfehler ebenfalls einen Einfluss und bei Gusseisen mit Kugelgraphit (Sphäroguss, GJS) tritt in den meisten Fällen eine 0,5-1 mm tiefe Graphitentartung auf. Graphitentartung nennt man eine als Lamellengraphitsaum entartete Graphitschicht auf der Oberfläche des Sphärogusses [1].

Die Bildung des Gussfehlers findet meistens bei chemisch gebundenen Furan- und Phenolharzformstoffen bei Gusseisen mit Kugelgraphit GJS und im Gusseisen mit Lamellengraphit GJL statt. Unter Furanharz-Verfahren versteht man ein selbsthärtendes Verfahren mit organischen Bindemitteln. Die Aushärtung der Furanharzformstoffe erfolgt durch Zugabe von para-Toluolsulfon-(PTS) oder Phosphorsäure bei Raumtemperatur. Beim Abgießen der Formen, die aus Furanharzformstoffen gefertigt werden, pyrolisiert der Binder. Pyrolyse nennt man eine thermochemische Spaltung der organischen Verbindungen [2]. Die Vergasung und die Verbrennung entstehen aufgrund des Wärmeeinflusses ohne zusätzlich zugeführten Sauerstoff. Der Kohlenstoff reagiert mit freiem Sauerstoff und bildet giftige Gase wie CO. Der Rest an Kohlenstoff bleibt im System und reagiert weiter. In dem Fall kann der Kohlenstoff das SiO_2 reduzieren und daraus bildet sich SiO.

Nach Aussage von Potter ist die SiO-Verbindung bei höheren Temperaturen stabil



↑ Bild 1: Gussoberflächenfehler weiße Anhaftung und resultierende narbige Gussoberfläche

→ Bild 2: Gussfehler weißer Belag mit schwarzen Einschlüssen

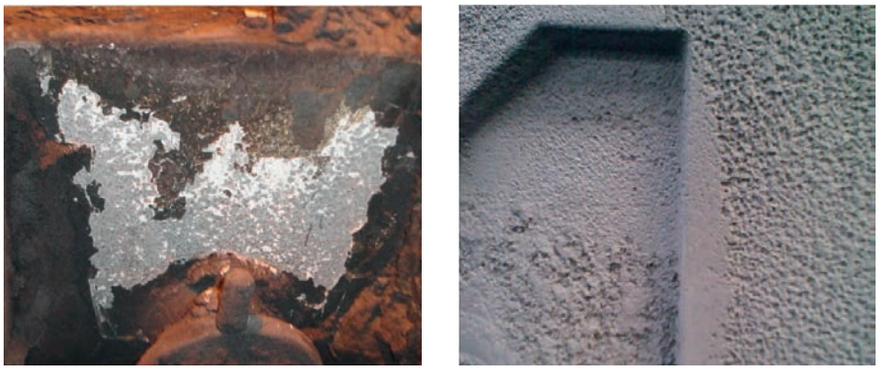


Bild 3: Gussfehler am Guss (links); die Gussoberfläche nach dem Entfernen des Gussfehlers (rechts)

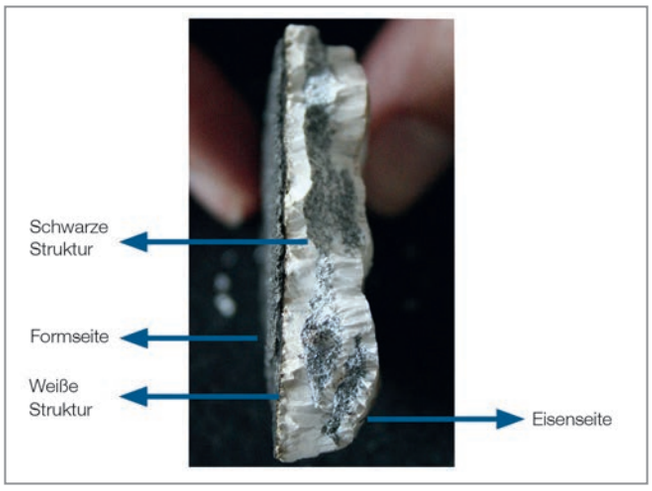


Bild 4: Gussfehler weißer Belag mit schwarzen Einschlüssen von Gussseite

und kann bei Raumtemperatur in Analogie zum Boudouard-Gleichgewicht des Kohlenstoffes disproportionieren [3]:

$$2SiO \leftrightarrow Si + SiO_2 \quad (1)$$

Der Gussfehler weißer Belag bzw. Anhaftung mit schwarzen Einschlüssen tritt meistens bei den Bedingungen auf, die in der Tabelle 1 dargestellt sind.

Analyse des Gussfehlers

In Bild 4 ist der weiße Belag dargestellt. Das Stück wurde unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) von der Formstoffseite in Richtung Eisen untersucht. Bei der Vorbereitung wurde es in drei kleine Stücke geteilt und auf die Untersuchungsplatten aufgeklebt. Danach wurden sie mit Gold bedampft und anschließend analysiert.

Im Bild 5 kann man die umhüllten Sandkörner mit Schlichten erkennen. Bei der detaillierten Aufnahme (Bild 5a) zeigt Spektrum 1 das Sandkorn mit den Kohlenstoff- und Eiseneinschlüssen. Zudem lässt sich das Sandkorn mit Schwefel- und Kohlenstoffanteilen aus den Analysen erkennen (Spektrum 3). Nach der weiteren Bildvergrößerung (Bild 5b) sieht man die Kohlenstoffeinschlüsse, die mit großer Wahrscheinlichkeit aus den Binderbrücken (Spektrum 1) kommen. Diese Vermutung wird durch Schwefel- und Kohlenstoffgehalte, die im Spektrum 1 zu sehen sind, bestätigt. Aufgrund dessen lässt sich belegen, dass Kohlenstoff und Schwefel aus dem Bindersystem des Formstoffharzes stammen und zur Entstehung des Gussfehlers führten. Außerdem sind auf den Bildern die Schlichtebereiche (Spektrum 3) und faserförmiges Silizium (Spektrum 2) zu beobachten.

Bei der weiteren Bildvergrößerung (Bild 6 a, b) des Gussfehlers sieht man die kompakten weißen und schwarzen korallenförmigen Phasen. Die kompakte weiße Masse besteht aus reinem Silizium und Sauerstoff. Die korallenförmige Phase enthält vorwiegend Kohlenstoff.

Außer den umfangreichen REM-Analysen wurde der Gussfehler zusätzlich mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert. Bei der Auswertung hat sich bestätigt, dass die Probe aus amorphem SiO_2 und kolloidal geformtem Kohlenstoff besteht.

Den detaillierten Analysen des Gussfehlers lässt sich entnehmen, dass der weiße Belag aus drei Phasen – Silizium, Sauerstoff und kolloidalem Kohlenstoff – besteht. Das Wachstum des Gussfehlers findet von der Formseite in Richtung Eisen statt.

Theorie

Laut Literatur kann sich festes, amorphes SiO durch das gleichzeitige Verdampfen von Silizium und Siliziumdioxid im Vakuum bei ca. 1400 °C und Kondensation an einer Fläche bilden. SiO-Gas besteht aus zweiatomigen Molekülen mit einer Silizium-Sauerstoff-Doppelbindung. Laut Literatur existieren fünf Modifikationen von festem SiO in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit oder der Kondensationstemperatur nach der Verdampfung [5,6,7,8]. Bei einer Temperatur von über 800 °C bildet sich ein gelbbraunes

Tabelle 1: Bedingungen zum Gussfehlerauftreten

Schmelze	Wandstärke des Gussstückes	Stärker thermisch-belastete Zonen	Formstoff/Verfahren	Schlichten
GJL	>100 mm	- Rundungen - Kanten - Hinterschneidungen	- Furan- und Phenolharz-Verfahren - Verwenden des Regenerat (>50 %) - Höherer Schwefelanteil im Regenerat (>0,05 %)	- ungeschlichtet - Schlichten mit Bestandteil an Silizium - graphithaltig
GJS	>100 mm	- Rundungen - Kanten - Hinterschneidungen	- Furan- und Phenolharz-Verfahren - Verwenden des Regenerat (>50 %) - Höherer Schwefelanteil im Regenerates (>0,05 %) - Höherer Glühverlust (>3 %)	- ungeschlichtet - Schlichten mit Bestandteil an Silizium - graphithaltig

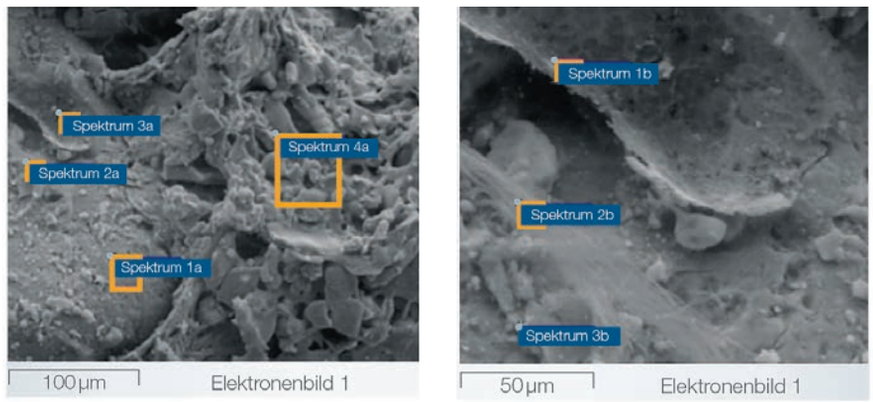
Pulver, aber bei über 1000 °C ein gelbes Glas. Die beiden Substanzen enthalten Anteile von Si und SiO_2. Unter 800 °C entsteht eine schwarze, glasartige Form und bei noch niedrigen Temperaturen die schwarze koksartige Form des festen SiO. Beim Abschrecken mittels einer wassergekühlten Vorrichtung erfolgt die Bildung einer schwarzen, faserartigen Modifikation. Nach der Theorie verbinden sich die SiO-Moleküle möglicherweise schon in der Dampfphase vor der Abscheidung zu $(SiO)_n$-Ketten oder -Ringen [4,9,10].

Das Siliziumoxid ist im Gaszustand (SiO_g) bei einer Temperatur höher als 1000 °C stabil. Für das Gas sind die folgenden Parameter C^0_p = 29,901 J mol^{-1} K^{-1}, $\Delta H_{Bil.}$ = 100,000 kJ mol^{-1}, S^0_{298} = 211,489 J mol^{-1} K^{-1} bereits berechnet. Bei der schnellen Abkühlung kondensiert SiO_g ins hellbraune amorphe Produkt SiO_{x-1}, (Dichte 2,15 g/cm^3) und im Vakuum verdampft es weiter mit der Folge der Kondensation des amorphen SiO_x (0 < x < 1), dessen Eigenschaften sich abhängig von den Bedingungen der Verdampfung erklären lassen. Beim Altern und Glühen zerfällt SiO_x in Cluster aus Si und SiO_2, die bis zu 1020 cm^{-3} der paramagnetischen Zentren enthalten. Das Siliziumoxid hat keinen definierten Schmelzpunkt und keine definierte Siedetemperatur, $\Delta H^0_{Verd.}$ =240-380 kJ mol^{-1}. Die optischen Eigenschaften von SiO_x hängen von der Geschwindigkeit der Kondensation, des O_2-Drucks und anderen Faktoren ab. Bei der Erhitzung des Siliziumoxides an Luft oxidiert es teilweise. Das Siliziumoxid bildet sich bei der Reduktion von SiO_2 mit folgenden Komponenten: Silizium, C, H_2, Kohlenwasserstoffen [11,12,13,14].

In Bild 7 ist Si-O-System dargestellt. Eine hypothetische SiO-Phase bildet sich im Temperaturbereich zwischen ca. 1180 °C und 1720 °C. Nach Untersuchungen von Brewer und Edwards wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die Phasenumwandlung

$$Si_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow 2\ SiO_{(s)} \qquad (2)$$

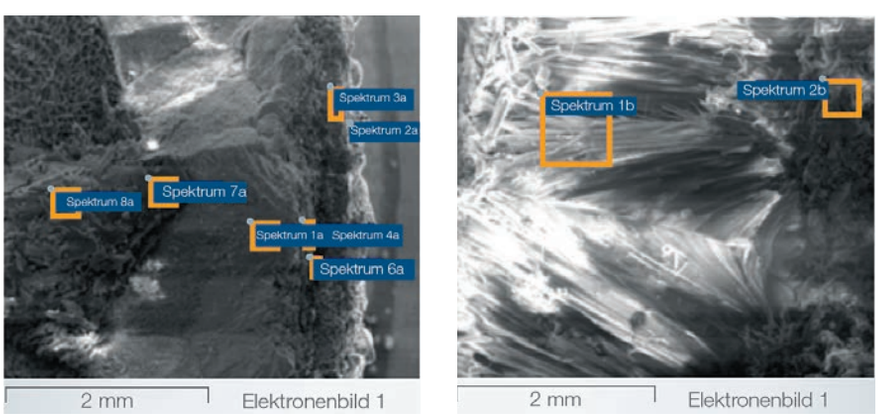
des disproportionierten SiO-Gemischs zu einer festen Phase SiO erfolgt. Später wurde eine derart gebildete Phase von Brewer und Greene durch die Reaktion von Si und mit überschüssigem SiO_2 bei Siliziumschmelztemperatur (ca. 1417 °C) bestätigt [15]. Die hypothetische SiO-Phase wurde im Phasendiagramm dargestellt. Die nachfolgende Untersuchung von Ekhult und Carlberg bewies die Phasenexistenz im Gleichgewicht zwischen SiO_2 und flüssigem Si aus dem Vergleich der gemessenen Löslichkeit bzw. Konzentration von Sauerstoff im Silizium mit



Spektrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Spektrum 1a	15,77	52,55				31,16						0,52
Spektrum 2a	24,62	50,09	0,73		4,6	17,51		0,29	0,29		0,41	1,45
Spektrum 3a	58,79	23,88				17,06	0,28					
Spektrum 4a	11,13	46,21	1,48	0,57	7,2	22,81		1,34		0,94	1,32	7

Spektrum	C	O	Na	Al	Si	S	K	Mn	Fe
Spektrum 1b	79,53	11,22		0,54	7,74	0,48			0,49
Spektrum 2b	29,68	47,64	0,71	2,77	17,02		0,35	0,41	1,42
Spektrum 3b	19,75	54,24	1,39	3,80	17,31		0,72	0,59	2,20

Bild 5: REM-Aufnahmen der Formstoffseite (links: a; rechts: b)



Spektrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn
Spektrum 1a	9,28	52,85			0,33	35,74						0,39
Spektrum 2a	20,47	49,83			0,33	28,95						
Spektrum 3a	11,77	47,53	0,71	0,62	7,27	19,81	1,3		0,81	0,81		1,45
Spektrum 4a	36,73	33,23		1,02	5,56	8,62	0,6		0,33	0,68	0,37	6,44
Spektrum 5a	29,17	41,88		1,25	7,56	12,13			0,25	0,27		3,51
Spektrum 6a		52,33				47,32		0,35				
Spektrum 7a	89,07	7				3,93						
Spektrum 8a	61,4	27,19				11,41						

Spektrum	C	O	Si
Spektrum 1b		60,54	39,46
Spektrum 2b	41,69	39,55	18,75

Bild 6: REM-Aufnahmen im Querschnitt der Probe (links: a; rechts: b)

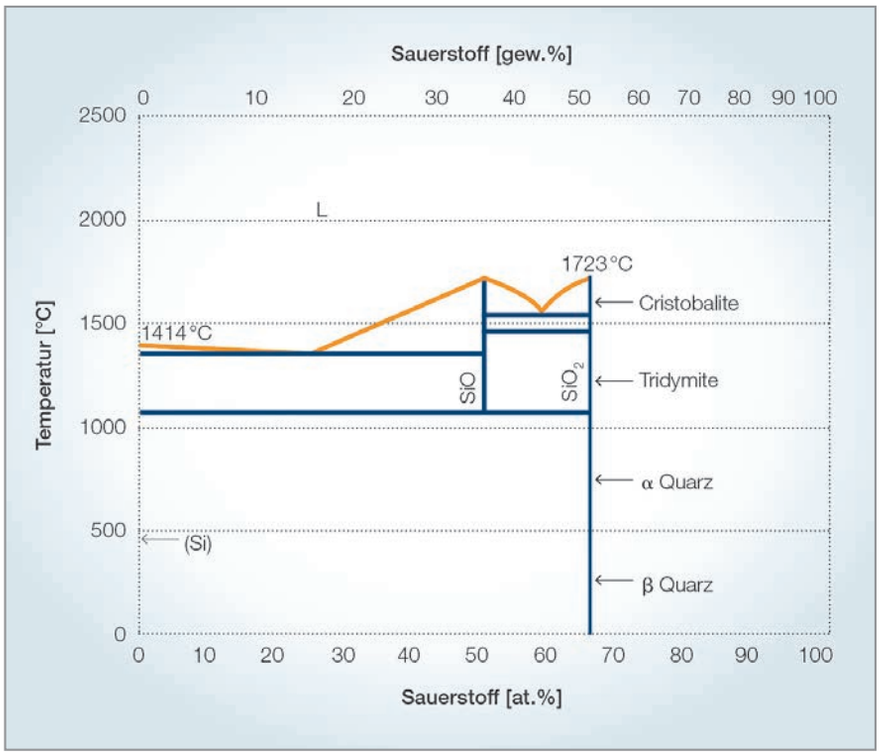


Bild 7: Binäres Phasendiagramm für das Si-O-System [18]

Bild 8: Schema der Gussfehlerentstehung von den Seiten des Formstoffes und der Gussoberfläche

theoretischen Berechnungen [16]. Es wurde auch ermittelt, dass sich aufgrund eines Konzentrationsgradienten eine zu niedrige Sauerstoffkonzentration im flüssigen Si in Überlagerung mit SiO_2 ergibt [17].

Aufgrund der Theorie lässt sich beschreiben, dass sich SiO_x als weißer Belag unter folgenden Gleichungen bilden kann:

$$Si_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow 2\ SiO_{(g)} \quad (3)$$

$$SiO_{2(s)} + Reduktionsmittel\ (Si, C, H_2, C_m\ H_m) \rightarrow SiO_{(g)} \quad (4)$$

$$SiO_g \xrightarrow{\text{kondensiert bei Abkühlung in}} SiO_{(x-1)} \xrightarrow{\text{verdampft im Vakuum weiter zu}} SiO_x \quad (5)$$

Lösungsvorschlag

In einem gemeinsamen Projekt mit der G. Siempelkamp GmbH & Co. KG und ASK Chemicals GmbH wurden die möglichen Entstehungsmechanismen ausgearbeitet und Lösungsvorschläge zur Fehlerreduktion gefunden.

Der detaillierten Gussfehleruntersuchung und der Theorie lässt sich entnehmen, dass die Hauptursache zur Fehlerbildung das organische Bindemittel im Formstoff ist. Wenn man es komplett ausschließen würde, könnte somit die Fehlerbildung vermieden oder reduziert werden. Um dies zu beweisen, wurde eine Versuchsreihe mit dem anorganischen Binder durchgeführt. Als zweite Ursache ist die Schmelze in Betracht zu ziehen. Je mehr die Schmelze Legierungselemente wie Kupfer, Mangan etc. enthält, desto weni-

Bild 9: Oben: Serie – Furanharzbindersystem, Regeneratsand und zirkonhaltige Schlichte; Unten: Versuch – Anorganisches Bindersystem, Neusand und zirkonhaltige Schlichte

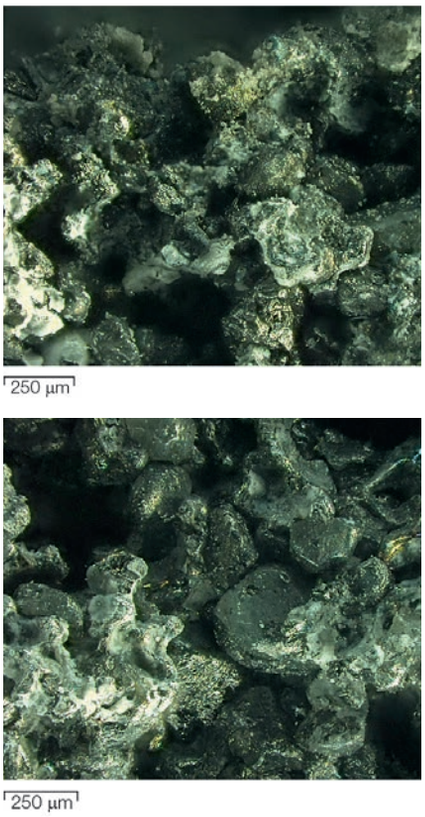
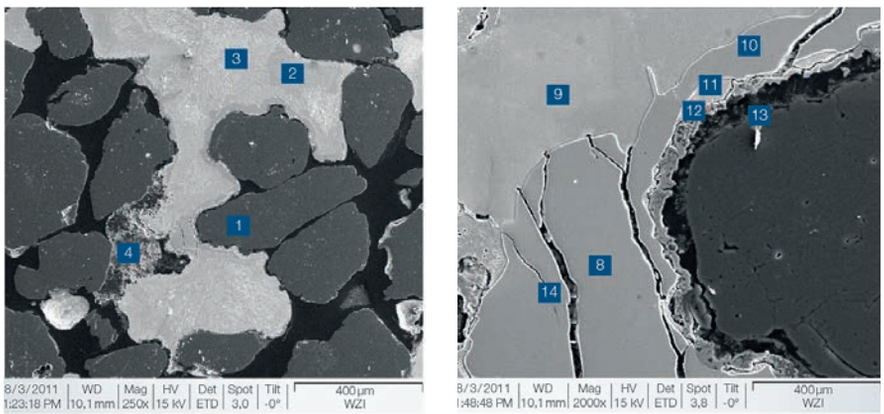


Bild 10: Oben: Querschnitt der Probe; Unten: Formstoffseite



Messstelle/Stoff	1	2	3	4	8	9	10	11	12	13	14
C	3,6	2,4	3,9	56,0	6,1	2,1	8,2	3,8	2,7	74,1	15,7
O	61,3	0,8	0,9	9,7	0,8	0,7	0,5	0,7	18,4	10,3	8,4
Al				0,6							
Si	34,7	0,2	0,3	3,5	0,1	0,3	0,3	0,2	9,8	14,6	1,7
S											0,8
Fe	0,4	96,6	94,9	30,5	93,0	96,8	91,0	95,3	69,1	1,0	73,3
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bild 11: REM-Aufnahmen der untersuchten Proben [19]

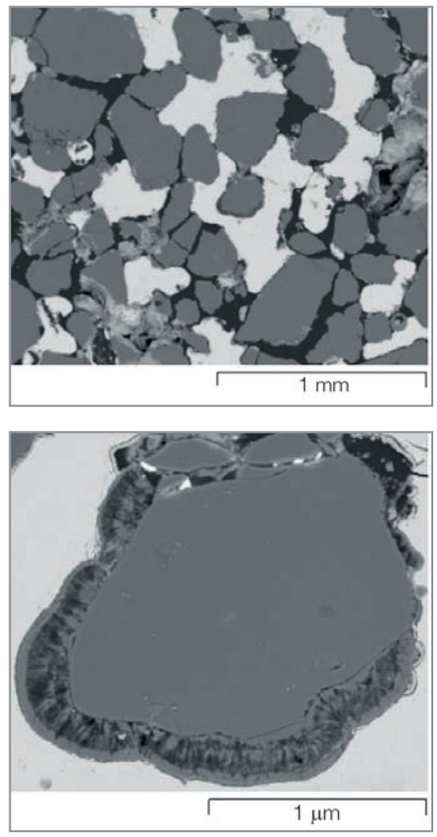


Bild 12: Oben: Aufnahme der gesamten Probenoberfläche; Unten: ausgesuchtes Sandkorn mit Reaktionsschichten [20]

ger oder gar nicht wird der Gussfehler ausgeprägt. Praktisch ist hier nur bedingt etwas veränderbar, da man eine andere Legierung mit anderen Eigenschaften erhalten würde. Als dritte Ursache muss die Schlichte betrachtet werden. Sie spielt natürlich eine wichtigere Rolle im Prozess, da sie einen positiven aber auch negativen Einfluss auf die Gussfehlerausprägung zeigen kann. Hier wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, um die „Schlichte-Schadstoffe" herauszufinden und diese anschließend auszuschließen.

Versuchsdurchführung

Die durchgeführten Versuche wurden in drei Hauptgruppen gegliedert: Binderversuche im Formstoffbereich, Testen der Schlichten mit Haupt- und Nebenbestandteil an Silizium und Beimischen unterschiedlicher feuerfester Materialien in die Schlichten. Anschließend an die Versuche wurden REM-, Makro-Aufnahmen und Mapping-Analysen der Vererzungsschichten durchgeführt, da der Gussfehler gussseitig fast gar nicht beobachtet wurde, sondern sich lediglich eine narbige Gussoberfläche bildete. In Bild 8 ist ein Schema der Fehlerausprägung hinsichtlich des Formstoffes und der Gussoberfläche dargestellt.

Bei den Versuchen im Formstoffbereich mit anorganischen anstelle von organischen Bindern wurde ein positiver Effekt zur Fehlerreduktion beobachtet. Die Gussoberfläche war fehlerfrei und enthielt keine Löcher bzw. keine narbige Oberfläche. Mit Hilfe dieser Versuche wurde bestätigt, dass die kohlenstoffhaltige Atmosphäre, die bei der Verbrennung organischer Binder entsteht, die Gussfehlerbildung negativ beeinflusst. Anorganische Technologie ist derzeit nur bedingt einsetzbar, da bei der Verwendung anorganischer Binder unter extrem hoher thermischer Belastung eine starke Formstoffversinterung stattfindet.

Analyse des Standardsystems mit Furanharzbinder

In weiteren Untersuchungen der Vererzungsschichten wurden die gleichen chemischen Reaktionen in Formstoffbereichen festgestellt. Auf den Bildern vom Digitalmikroskop sind die Reaktionsschichten zu erkennen, welche zwischen den Sandkörnern aufgewachsen sind. Die gebildeten Phasen bestehen aus Silizum, Kohlenstoff und Sauerstoff.

Bei den detallierten REM-Analysen dieser Phasen sind auf den Spektren 2 und 3 eine metallische Matrix und auf Spektrum 1 ein Sandkorn zu erkennen. Zwischen dem Sandkorn und der metallischen Matrix liegen Reaktionsphasen vor. Diese Phasen enthalten vorwiegend Eisen, Kohlenstoff und Mischphasen (Spektren 4, 12 und 14). Beim Spektrum 12 wäre die Bildung von FeO möglich.

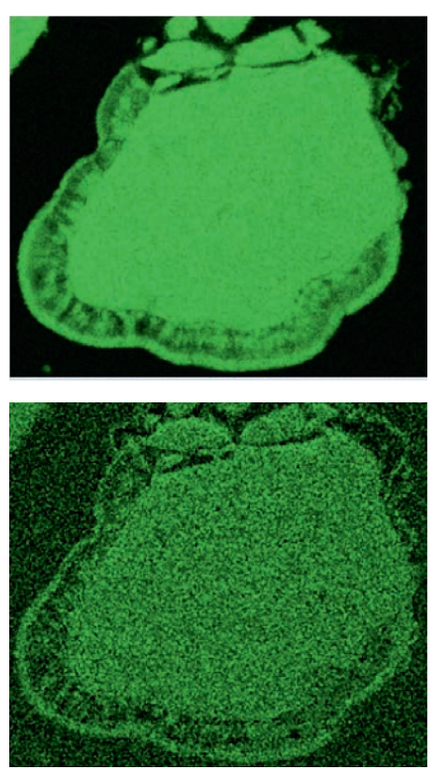


Bild 13: Oben: Siliziumverteilung; Unten: Sauerstoffverteilung (s. Bild 12)

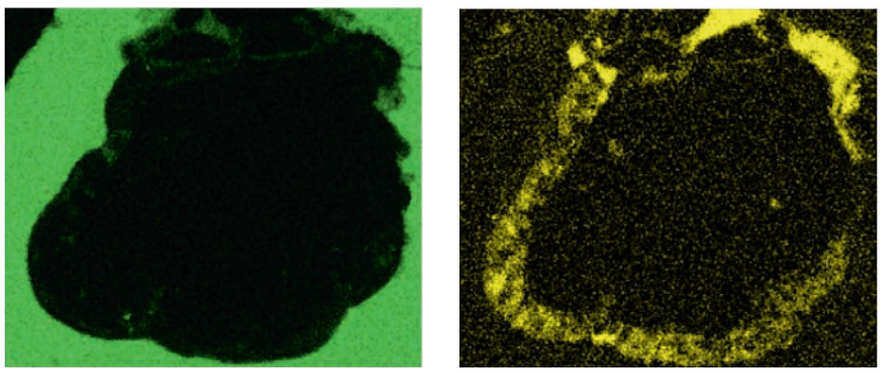


Bild 14: Links: Eisenverteilung; Rechts: Kohlenstoffverteilung (s. Bild 12)

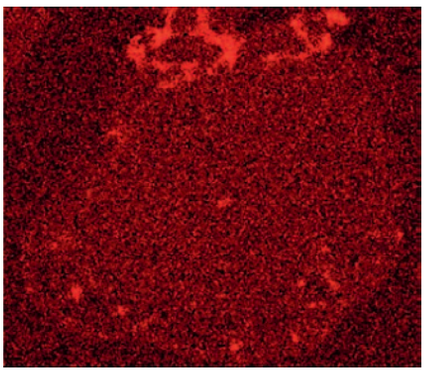


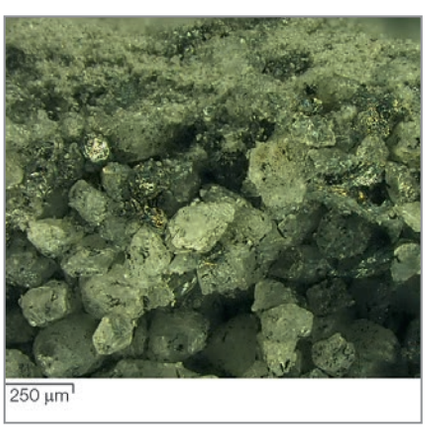
Bild 15: Aluminiumverteilung (s. Bild 12)

Aus den Element-Mapping-Bildern kann man noch deutlicher die Reaktionsschichten, die in Richtung der metallischen Phase gewachsen sind, entnehmen. Diese Reaktionsprodukte bestehen aus Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff und enthalten kein Eisen. Dies konnte man aus den Elementenverteilungsbildern entnehmen. Die beobachteten Aluminiumanreicherungen auf dem Sandkorn entstehen aus der Schlichteschicht. Das bedeutet, dass es sich um die gleichen Reaktionsphasen handelt, welche gussseitig entstehen.

Analyse des Versuchs mit anorganischem Binder

Wie in der vorherigen Untersuchung wurden die Vererzungsschichten analysiert. Aus den Di-gitalmikroskopbildern kann man die Sandkörner, schwarze Einschlüsse und Reaktionsprodukte erkennen. In dem linken Bild ist eine mineralische Schicht der Schlichte zu sehen. Die Sandkörner sehen ziemlich mit Rissen durchgesetzt aus, wahrscheinlich wegen der starken Versinterung des Formstoffes bei höherer thermischer Belastung. Die schwarzen Einschlüsse könnten kohlenstoffhaltige Verbindungen sein.

Aus der REM-Auswertung ist zu erkennen, dass die Quarzkörner im Wesentlichen versintert sind und zwischen den Körnern das Metall infiltriert ist. Die Reaktionsschichten entstanden zwischen dem Formstoff und der Schmelze und dazwischen ist die Schlichteschicht zu sehen. Das Spektrum 2 und 4 sind die Quarzkörner, wo auch Kohlenstoffpartikel in ganz geringeren Mengen zwischen 2–4 % zu erkennen sind. Die helleren Einschlüsse sind Schmelze (Spektrum 5). Beim Spektrum 8 sieht man eine Reaktionsschicht, die aus 26,3 % Silizium, 56,1 % Sauerstoff und kleinen Anteilen an Eisen und Kohlenstoff mit jeweils 9,0 % besteht. Da auf der Gussober-



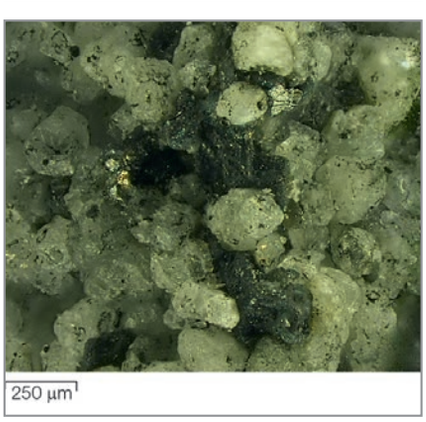
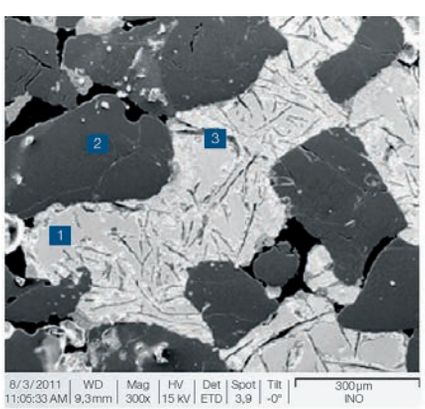
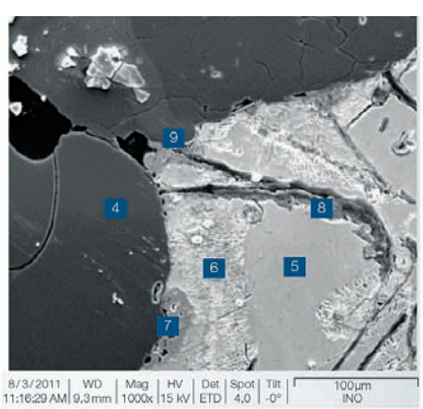


Bild 16: Oben: Querschnitt der Probe; Unten: Formstoffseite





Messstelle/Stoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	3,3	3,0	7,8	2,4	3,4	5,4	4,0	9,0	26,3
N									3,1
O	1,0	60,4	9,8	60,4	1,0	3,2	17,8	26,3	23,6
Al									
Si	1,1	36,1	14,9	36,8	1,0	3,3	8,0	56,1	4,7
S									
Fe	94,6	0,5	67,5	0,4	94,8	88,1	70,2	8,6	42,2
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bild 17: Untersuchte Kontaktoberfläche, Formstoffschlichteschicht und Schmelze [19]

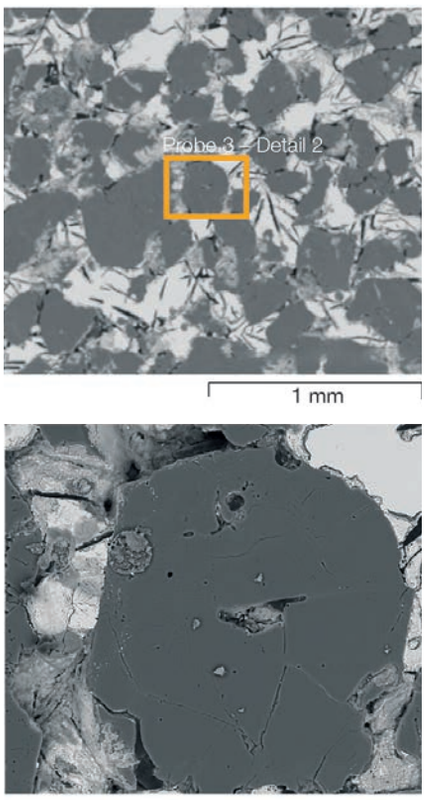


Bild 18: Oben: Aufnahme des Schliffes; unten: Untersuchung der einzelnen Sandkörner mit den Reaktionsschichten in Bild 19–22 [20]

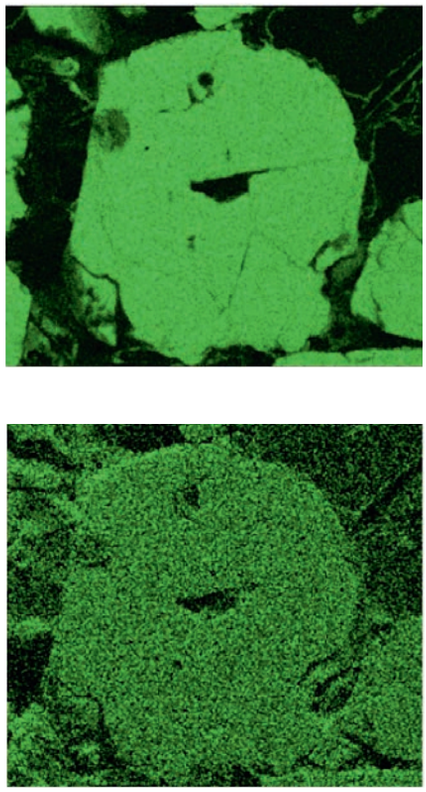


Bild 19: Oben: Siliziumverteilung, unten: Sauerstoffverteilung

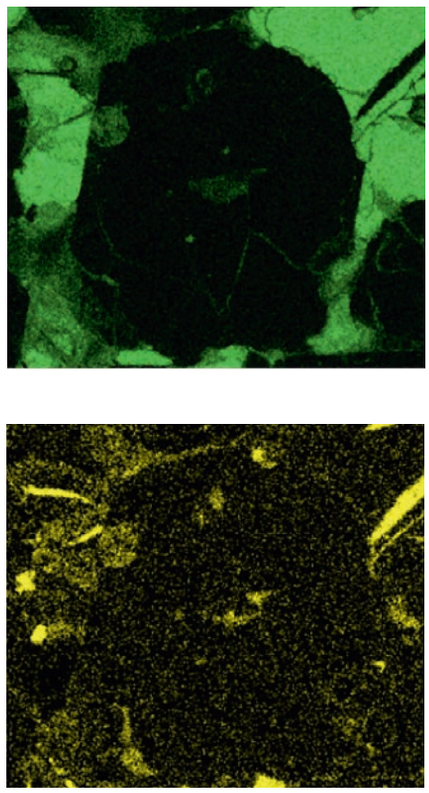


Bild 20: Oben: Eisenverteilung, unten: Kohlenstoffverteilung

fläche keine fehlerhafte „narbige" Oberfläche zu erkennen war, haben diese Reaktionen im Formstoff stattgefunden und es haben sich Si-O-C-Phasen mit Metalleinschlüssen gebildet.

Für die Mappinganalyse wurde ein einzelnes Sandkorn genauer betrachtet. Außerhalb der Sandkörner befinden sich die einzelnen Verteilungen von Fe, C, Mn, Al und Na. Hier sind die Reaktionsphasen zu sehen, die sich zwischen dem Sandkorn und dem Metall gebildet haben. Andere Elemente wie Cu sind ebenfalls nachweisbar, jedoch ist das Vorkommen dieser Elemente auf die Schlichte zurückzuführen.

Die Schlichteversuche zeigten, dass sich der Gussfehler beim Einsatz von Schlichten mit hohem Anteil an Silizium verstärkt, im Vergleich zum Einsatz von Schlichten, die weniger Silizium enthalten. Durch die Versuche wurde ebenfalls festgestellt, dass der Binder in der Schlichte sowohl einen positiven, als auch einen negativen Einfluss auf die Fehlerausprägung haben kann. Beim Beimischen unterschiedlicher Mineralien in die Schlichte konnten verschiedene Ausprägungsgrade des Gussfehlers festgestellt wer-

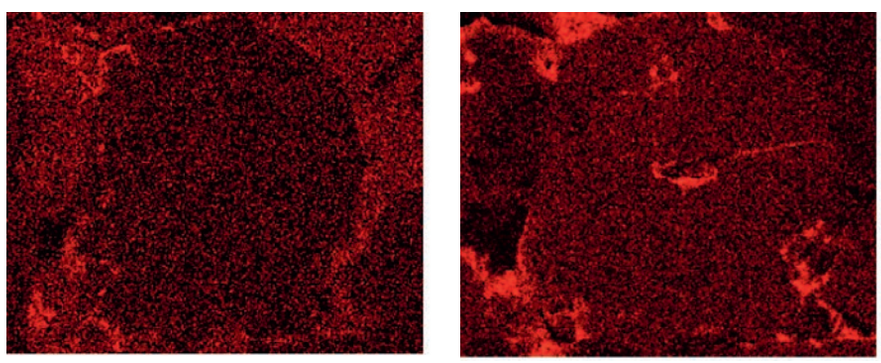


Bild 21: Links: Manganverteilung, Rechts: Aluminiumverteilung

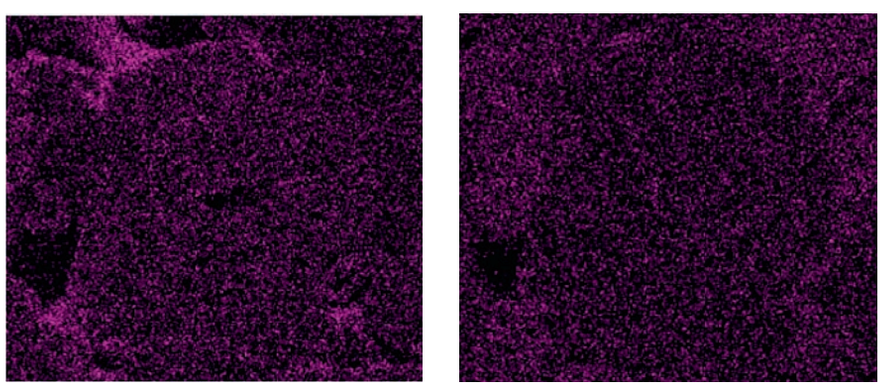


Bild 22: Links: Natriumverteilung, Rechts: Kupferverteilung

Bild 23: Gussoberfläche, Übergang von Serien- zur Versuchsschlichte

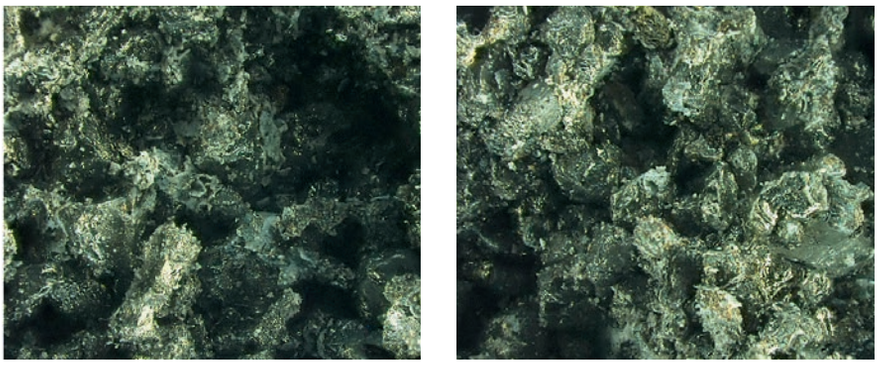
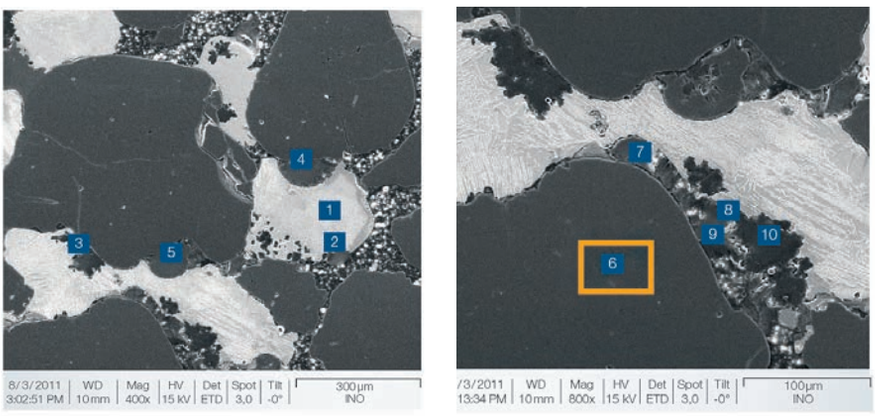
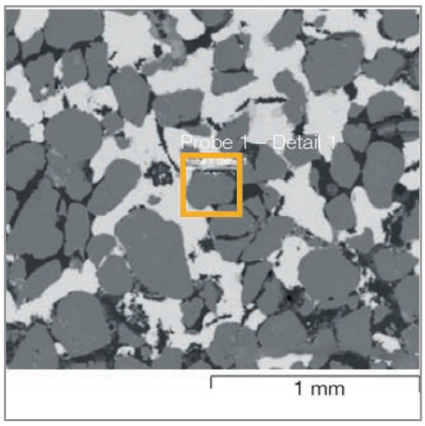


Bild 24: Links: Querschnitt der Probe; Rechts: Formstoffseite



Messstelle/Stoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	4,1	10,7	83,2	45,1	37,3	2,7	28,2	44,1	38,3	98,0
O	1,1	0,7	2,6	21,7	24,1	35,3	27,3	22,7	25,1	1,0
Al			0,2	0,3	0,4	0,7	0,6	0,3	0,3	0,0
Si	0,2	0,3	0,2	31,5	37,1	60,9	32,5	35,2	35,2	0,2
Fe	94,6	88,3	13,9	1,4	1,2	0,4	0,8	0,4	1,2	0,9
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bild 25: REM-Aufnahme der untersuchten Proben [19]



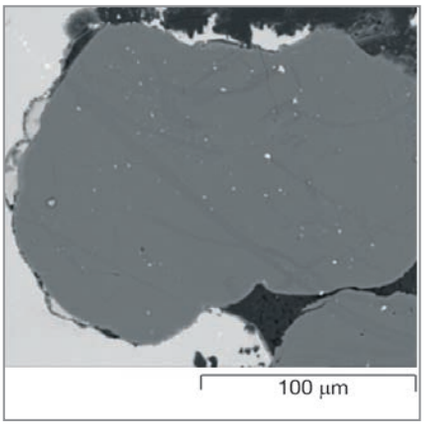


Bild 26: Oben: Aufnahme der gesamten Probenoberfläche;
unten: ausgesuchtes Sandkorn mit Reaktionsschichten (Elementverteilungen Bilder 27–29) [20] →

den. Der Fehler wurde nicht nur an der Gussoberfläche sondern auch im Formstoff beobachtet.

Der Schlichte-Versuchsreihe kann entnommen werden, dass der Gussfehler durch den Einsatz von manganhaltiger Schlichte reduziert werden kann.

In Bild 23 kann man die Gussoberfläche mit manganhaltiger Schlichte im Vergleich zur Serie sehen. Sie wies keine narbige Oberfläche auf und war eindeutig sauber. Einziger Nachteil des Versuchs war die schwere Trennung der Vererzungsschicht und dies führte zu einem höheren Putzaufwand.

Analyse des Versuches mit manganhaltiger Schlichte

Aus den Digitalmikroskopbildern (Bild 24) lassen sich die entstandenen Reaktionsschichten im Formstoff erkennen. Die gebildeten Reaktionsprodukte sahen schuppenförmig aus. In den Bildern konnte man die zusammengebackenen Oxidationsprodukte feststellen. Diese Reaktionsschichten sahen im Vergleich zu vorherigen Versuchen mit zirkonhaltiger Schlichte anders aus.

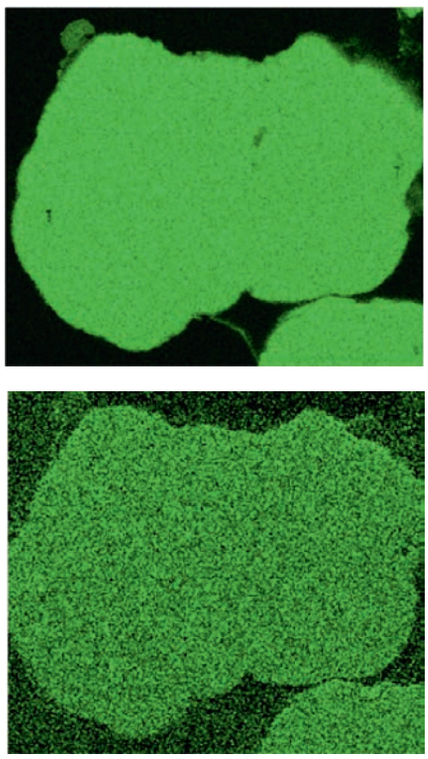


Bild 27: Oben: Siliziumverteilung; unten: Sauerstoffverteilung

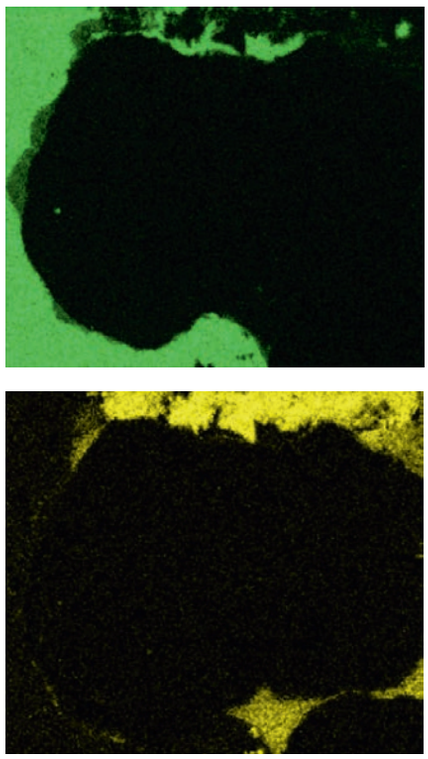


Bild 28: Oben: Eisenverteilung; unten: Kohlenstoffverteilung

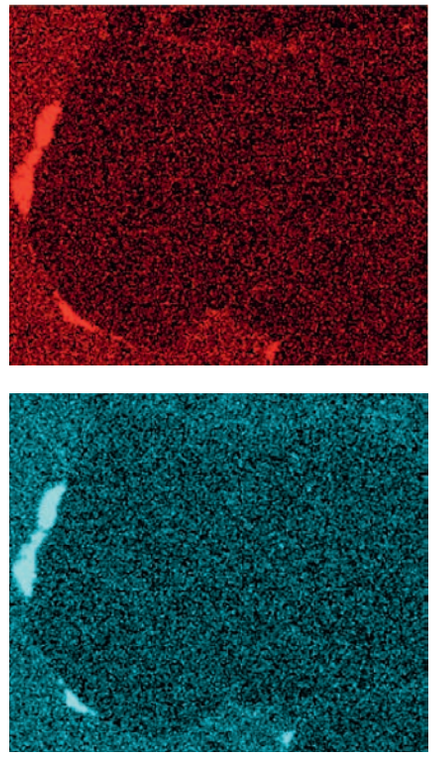


Bild 29: Oben: Manganverteilung; unten: Schwefelverteilung

Bei der REM-Analyse in Bild 25 lassen sich die metallische Matrix (Spektrum 1) und die Sandkörner (Spektrum 6) erkennen. Die Messstellen 2, 4, und 5 zeigten Wachstumsstrukturen aus möglichen Phasen von SiC, C und SiO. Diese Reaktionsschichten sind von den Quarzkörnern in Richtung metallischer Matrix aufgewachsen. Beim Spektrum 3 ist ein höherer Anteil an Eisen und vermutlich die Verbindungen Fe_3C und FeO zu sehen. Bei den anderen Spektren 7, 9 und 10 sind die gleichen Strukturen wie bei Spektren 4 und 5 zu erkennen. Es ist hier ein Überschuss an Kohlenstoff und wahrscheinlich SiC- und SiO-Phasen zu erkennen.

Aus den folgenden Mapping-Bildern kann entnommen werden, dass diese gewachsenen Phasen silizium-, kohlenstoff- und sauerstoffhaltig sind. Ansonsten kann man noch Anteile von Mangan und Schwefel in diesen Bereichen finden. Das heisst, Mangan bindet den überschüssigen Schwefel im System ein und bildet Mangansulfid. Deswegen kann der Schwefel nachher keine Kugelbildung zerstören und nicht zur Graphitentartung führen, weil er bereits eingebunden ist.

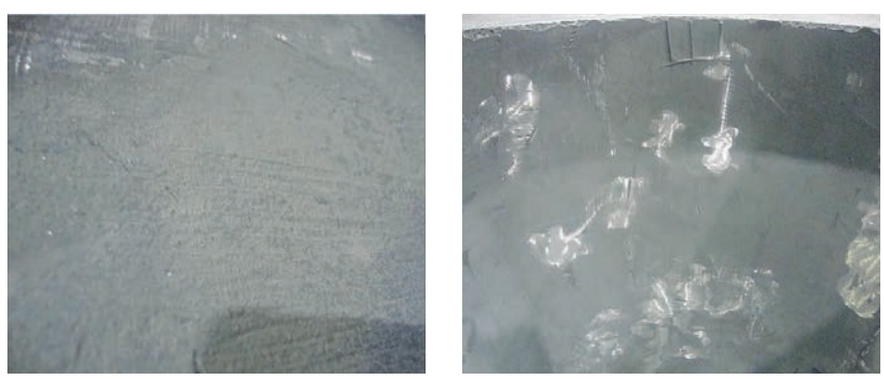


Bild 30: Vorimprägniert mit manganhaltiger Schlichte und nachbehandelt mit aluminiumsilikathaltiger Schlichte

Versuchsoptimierung

Aufgrund eines niedrigen Sinterpunkts der manganhaltigen Schlichte und Entstehung von starken Vererzungsschichten wurde sie als Imprägnierschlichte entwickelt. Als Deckschlichte wurde eine hochfeuerfeste Schlichte verwendet, um die Vererzungsschichten zu reduzieren. Der Ansatz dieser Technologie ist derzeit nur bedingt möglich und hängt von der Gussgröße ab.

In den Bildern (Bild 30) sind die Oberflächenverbesserungen deutlich zu sehen. Das Vererzungsproblem konnte durch Verwendung der Imprägnier- und Deckschlichten reduziert, aber nicht komplett behoben werden. Mangan ist ein Flussmittel und erniedrigt somit den Sinterpunkt des Formstoffes, was zu un-erwünschten vererzten Oberflächen führt.

Mit Hilfe des Erhitzungsmikroskopes (Bild 31) konnten der Sinterbeginn und die Oberflächenänderungstemperatur des Probekörpers bestimmt werden. Die Probekörper werden in der Regel aus Pulvern hergestellt und danach bei bestimmter Temperatur gebacken. Als

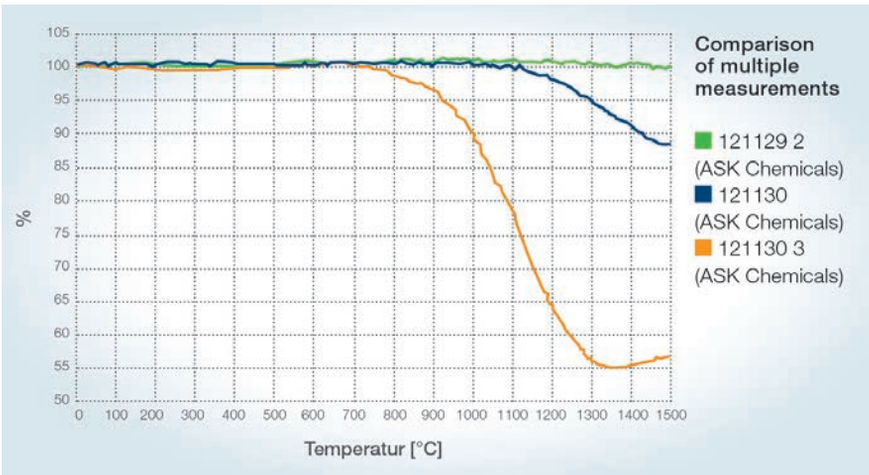


Bild 31: Erhitzungsmikroskop-Aufnahmen der Schlichten [21]

Tabelle 2: Thermodynamische Daten für Gleichung 6 [22]

T	ΔH(T)	ΔS(T)	ΔG(T)	ln K	K	P_{co}	T(298)
298	126650	187	70893	28,61	2,67E+12	1,63E+06	677
800	501907	181	357149	53,69	2,09E+23	4,57E+11	

Ergebnis bekommt man einen Dimensionsänderungsverlauf des Probekörpers, der durch Messdaten und Fotos dokumentiert wird. Es wurden Proben von den Versuchen untersucht und ermittelt, dass die Temperatur der Flächenveränderung bei manganhaltiger Schlichte bei ca. 720 °C lag. Dies ist deutlich niedriger als bei Standardprodukten 1 und 2. Aufgrund dessen bekommt man Probleme mit der schwereren Trennung der Vererzungsschichten von der Gussoberfläche.

Chemische Reaktionen in Schlichten

Aufgrund der Theorie und der Praxisversuche kann der Gussfehler weißer Belag gemäß der dargestellten Gleichungen (Gl. 3, 4 und 5) beschrieben werden. Die „Schadstoffe", die die Fehlerbildung begünstigen, wären das organische Bindersystem im Formstoff sowie die Schlichte mit organischem Binder und Hauptanteil an Silizium. Wenn der organische Binder im Formstoff durch einen anorganischen ersetzt werden könnte, kommt der Fehler auch nicht vor, da keine Pyrolysegase entstehen und somit SiO_2 nicht durch Kohlenstoff reduziert wird. Das bedeutet, wenn der Kohlenstoff durch ein anderes Mittel gebunden wird, kann der Gussfehler ebenfalls reduziert werden. In unserem Fall wäre dies die Manganoxidzugabe in der Schlichte. Nach Gleichung 6 kann der Kohlenstoff durch Zugabe von Manganoxid oxidiert werden. Nach der thermodynamischen Berechnung kann die Reaktion im System ab einer Temperatur von 677 K ablaufen ($\Delta G > 0$, $\Delta H > 0$, und $\Delta S > 0$). Bei den Mapping-Untersuchungen war eine MnS-Verbindung zu sehen, so kann auch der Gussfehler Graphitentartung unterdrückt werden.

$$MnO_2 + C \rightarrow Mn + CO_2 \qquad (6)$$

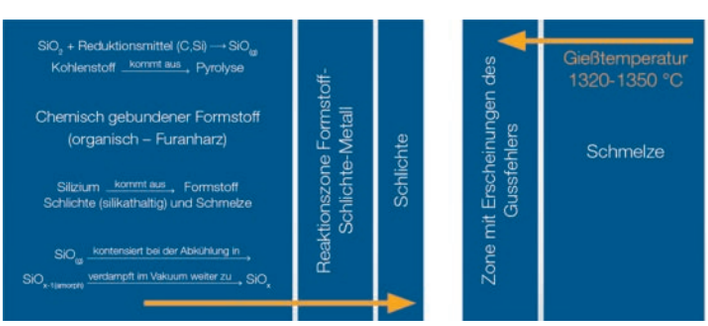


Bild 32: Schema des Reaktionsablaufs im System Formstoff-Schlichte-Schmelze

Zusammenfassung

Der Gussfehler „weißer Belag" kommt meistens bei chemisch gebundenen Furan- und Phenolharzformstoffen vor. Die Gusslegierung spielt ebenfalls eine wichtige Rolle: je weniger Legierungselemente in der Schmelze vorliegen, desto ausgeprägter ist der Gussfehler. Die chemisch gebundenen organischen Binder (Furan- und Phenolharze) zersetzen sich durch Pyrolyse. Der freie Kohlenstoff reagiert sofort mit Sauerstoff und bildet CO. Da in der geschlossenen Form eine reduzierte Atmosphäre vorliegt, bleibt freier Kohlenstoff übrig. Der Kohlenstoff reduziert SiO_2 nach Gl. 3 und es bildet sich $SiO_{(g)}$. Das Silizium kann auch als Reduktionsmittel dienen, so dass $SiO_{(g)}$ nach Gl. 4 entstehen kann. Deswegen ist sehr wichtig, Systeme mit weniger Reduktionsmitteln einzusetzen. Den SiO_2-Anteil kann man reduzieren, wenn man eine Schlichte ohne oder mit weniger Silizium als Bestandteil einsetzt. In dem Fall wird der Gussfehler minimiert, aber nicht verhindert. Beim Einsetzen von anorganischen Bindersystemen statt organischen wird der Gussfehler beseitigt, jedoch gibt es Schwierigkeiten wegen starker Versinterung des Formstoffes.

Anhand der durchgeführten Versuche und der Literatur ist in Bild 32 ein Schema dargestellt, nach welchem die Reaktionen zur Fehlerentstehung ablaufen können.

Die Reaktionsprodukte amorphes und faseriges Silizium wurden hinsichtlich des Formstoffes als auch des Gusses untersucht und ausgewertet. In diesen Phasen wurden kohlenstoffartige Strukturen festgestellt. Die Bildung dieser Phasen erfolgte im System unter 1000 °C, da die Gießtemperatur bei ca. 1350 °C liegt und das Gussstück noch 3 bis 8 Tage in der Form bleibt. Nach dem Auspacken liegt die Temperatur bei ca. 300–400 °C, so dass das Gussstück weiter luftgekühlt wird bevor es bearbeitet wird. Das bedeutet, dass sich dieser Gussfehler weißer Belag nach dem vorgestellten Schema bilden kann. Nach der Bearbeitung ergibt sich eine narbige Oberfläche, da sich der Gussfehler leicht von der Oberfläche entfernen lässt.

Die narbige Oberfläche bzw. Löcher entstehen während der Gusserstarrung entweder durch die Deformation von gebildetem Gas oder aufgrund seines Eindringens in die Gussoberfläche. Die Gasentstehung findet auf der Form- und Kernseite durch die Binderverbrennung statt. Das Eindringen des Gases kann nur dann erfolgen, wenn der überschüssige Gasdruck den Widerstand der Metallseite übertritt. Dieser Widerstand hängt von

der Gießhöhe und dem spezifischen Gewicht der flüssigen Schmelze ab. In dem Fall können sich die größeren Löcher an der Gussoberfläche bilden. Die kleinere Oberflächendeformation erfolgt durch mechanisches Eindringen des Gases in der flüssigen Schmelze an der Grenze Metall-Formstoff. ◄

Literaturquellen

[1] W. Bauer, Untersuchungen über die Störung der Kugelgraphitausbildung in der Randzone von GJS beim Gießen in mit para-Toluolsulfonsäure gehärteten Furansandformen, Gießerei-Praxis 1982

[2] T. Huber, Biokohle: Klimaschutz aus der Pyrolyse, 2010

[3] H. N. Potter, Silicon Monoxide, Monox, Trans. Electrochem. Soc., 12, 1907

[4] U. Kahler, Dissertation: Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO_2, 2001

[5] H.-H. Emons, P. Hellmold, Darstellung und Eigenschaften von $(SiO)_n$ und $(SiS)_n$, Z. anorg. allg. Chem. 341, 1965

[6] H.-H. Emons, P. Hellmold und S. Möhlhenrich, Über die Chemie der Siliciummonochalkogenide, Z. Chem. 15, 1975

[7] B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey und G. Schulz (Hrsg.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A 24, VCH, Weinheim, 1993, S.12 ff

[8] F. Stetter, M. Friz, Siliciummonoxid – Herstellung, Eigenschaften und sein Einsatz in der Aufdampftechnik, Chem.-Z. 97, 1973

[9] L.-S. Wang, S. R. Desai, H. Wu und J. B. Nicholas, Small silicon oxide clusters: chains and rings, Z. Phys. D 40, 1997

[10] T. S. Chu, R. Q. Zhang und H. F. Cheung, Geometric and Electronic Structures of Silicon Oxide Clusters, J. Phys. Chem. B 105, 2001

[11] P.V. Geld, O.A. Esin, Prozesse der Hochtemperaturreduktion, Sverdlovsk, 1957 (Übersetzung aus П.В. Гельд, О.А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, Свердловск, 1957)

[12] R. B. Sosman, The phases of silica. New Brunswick, 1965

[13] E. G. Rockow, The chemistry of silicon, Oxf.-[a.o.], 1975 (Pergamon texts hi inorganic chemistry, v. 9)

[14] J. Finster, D. Schulze, A. Meisel, „Surface Science", 1985, v. 162

[15] L. Brewer und F.T. Greene, Differential thermal analysis of the Si-SiO_2 system, J. Phys. Chem. Solids 2, 1957

[16] U. Ekhult und T. Carlberg, Oxygen Solubility in Liquid Silicon in Equilibrium with SiO and SiO_2, J. Electrochem. Soc. 136, 1989

[17] A. Hohl, Dissertation: Untersuchungen zur Struktur von amorphem Siliziummonoxid, 2002

[18] F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, McGraw Hill, New

[19] H.-J. Wojtas, REM-Aufnahmen im Auftrag von Fa. ASK Chemicals GmbH, 2011–2012

[20] IFG Service GmbH, EDX – Mapping-Analyse in dieser Arbeit im Auftrag von Fa. ASK Chemicals GmbH, 2011–2012

[21] Fa. Hesse Instruments, Erhitzungsmikroskop-Untersuchungen im Auftrag von Fa. ASK Chemicals GmbH, 2012

[22] I. Barin, O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 1973 (Verwenden der Enthalpie, Entropie Werte für Berechnungen)