



Herstellung von GJS unter definierten Laborbedingungen.

Gusseisen-Schmelztechnik

Was macht Magnesium bei der Magnesiumbehandlung?

Die Magnesiumbehandlung wird allgemein eingesetzt, um in Gusseisen die gewünschten Grafitstrukturen einzustellen. Obwohl es die Verfahrenstechnik heute erlaubt, die gewünschten Gusseisenqualitäten mit hoher Prozesssicherheit und Reproduzierbarkeit herzustellen, sind die zugrunde liegenden chemischen und thermophysikalischen Vorgänge noch nicht letztlich geklärt. In diesem Beitrag wird der Frage nachgegangen, was bei der Magnesiumbehandlung tatsächlich geschieht.

**RÜDIGER DEIKE, BARTOSZ SMAHA,
SAAD MAQBOOL, DUISBURG**

Die Magnesiumbehandlung ist nach derzeitigem Kenntnisstand weltweit in den meisten Gießereien, die Gusseisen mit Kugelgrafit (GJS) oder Gusseisen mit Vermiculargrafit (GJV) herstellen, eine unverzichtbare Prozessstufe zur Einstellung der gewünschten Grafitstrukturen. Je nach Verfahren wird dem flüssigen Eisen das Magnesium (Mg) in Form von Eisen-Silicium-Magnesium-Vorlegierungen

(FeSiMg-Legierungen) mit unterschiedlichen Magnesiumgehalten oder als reines Magnesium zugegeben. In Abhängigkeit von der jährlichen Produktionsmenge einer Gießerei sind dabei die wichtigsten Zugabeverfahren das Überschüttverfahren, das Drahteinspulverfahren und der GF-Konverter, wobei je nach Verfahren sowie Art und Weise der Durchführung der Magnesiumbehandlung die Ausbeuten in der Größenordnung von 25 bis 70 % liegen.

Die Verfahrenstechnik der Magnesiumbehandlung ist in der Zwischenzeit so

gut entwickelt, dass in den Gießereien mit einer sehr hohen Prozesssicherheit und Reproduzierbarkeit die gewünschten Gusseisenqualitäten hergestellt werden können. Dennoch sind z. B. Fragen folgender Art nach wie vor ungeklärt:

- > Wieso sind die Ausbeuten der Magnesiumbehandlung so niedrig?
- > Wieso wird in der Regel trotz einer Abnahme des Schwefelgehaltes in der Gusseisenschmelze nach der Magnesiumbehandlung in der Schlacke sel-

ten, in der Regel überhaupt kein Magnesiumsulfid (MgS) gefunden?

- > Hat das Magnesium einen keimbildenden Effekt und wenn ja als Magnesiumoxid (MgO) oder MgS?

Vor diesem Hintergrund wird in diesem Beitrag der Frage nachgegangen, was Magnesium bei der Magnesiumbehandlung tatsächlich macht.

Thermodynamische Daten des Magnesiums und einiger Magnesiumverbindungen

Magnesium zeichnet sich im Bereich der Herstellung von Gusseisen dadurch aus, dass es im Vergleich zu den üblichen Temperaturen der flüssigen Gusseisenschmelzen (ca. 1450 °C bis 1550 °C) eine sehr niedrige Verdampfungstemperatur (Tabelle 1) von 1088 °C (1361 K) hat, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es im Kontakt mit dem flüssigen Eisen schlagartig verdampft. Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass die wichtigsten Verbindungen des Magnesiums mit Sauerstoff und Schwefel im Vergleich zu den Temperaturen flüssiger Gusseisenschmelzen in der Regel deutlich höhere Schmelzpunkte haben. Demnach ist davon auszugehen, dass sie zu Beginn in Form sehr kleiner fester Partikel vorliegen, die sich in der Schmelze bilden und im weiteren Verlauf weiter wachsen können. Einzig bei der Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (Schmelzpunkt 1577 °C = 1850 K) kann unter Umständen damit gerechnet werden, dass sich diese Verbindung als flüssige Phase ausbildet.

Die Verdampfungsenthalpie des Magnesiums (127 400 J/mol Mg) [1] ist im Vergleich zur Schmelzenthal-

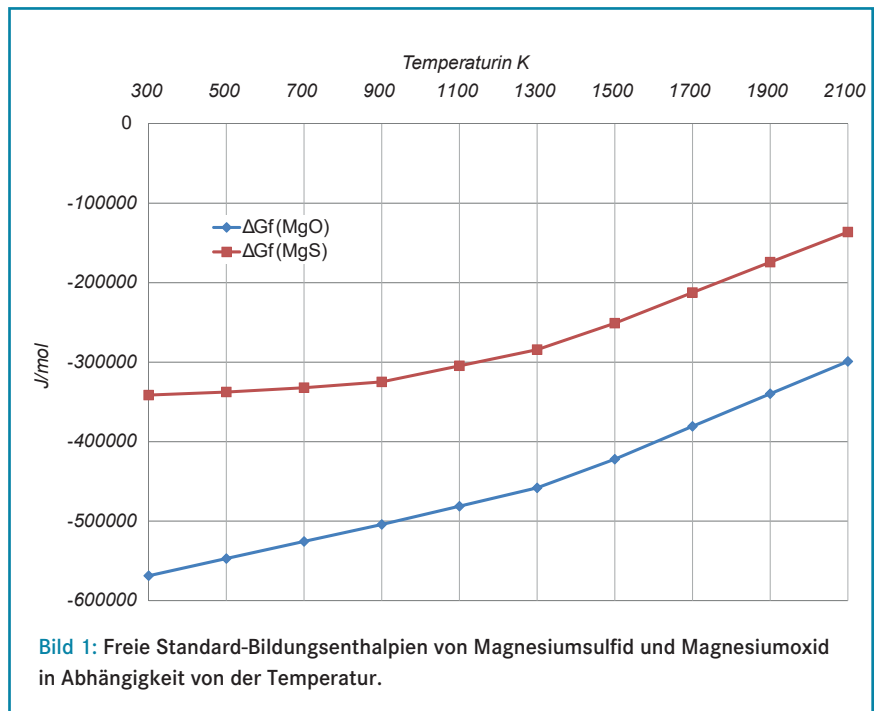


Tabelle 1: Schmelz- und Verdampfungstemperaturen des Magnesiums sowie verschiedener Magnesiumverbindungen [1].

Element/Verbindung	Schmelzpunkt in K	Verdampfungspunkt in K
Mg	992	1361
MgO	3105	3900
MgS	> 2500	k.A.
MnS	1803	2220
FeS	1463	k.A.
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1850	2800
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	2171	3000

pie (8954 J/mol Mg) deutlich größer. Die Enthalpie des gasförmigen Magnesiums (168 507 J/mol Mg) am Verdampfungspunkt entspricht der theoretischen Wärmemenge, die dem flüssigen Eisen für das

Aufheizen des Magnesiums von Raumtemperatur bis zum Verdampfungspunkt inkl. der Verdampfungsenthalpie entzogen wird. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen des Magnesiums zu MgO und MgS



Bild 2: Zylindrische Form aus Kupfer (a), die vor Versuchsbeginn auf einer Kupferplatte (b) positioniert wird, in der sich eine Vertiefung für das Magnesium befindet. Der in Bild a) dargestellte Stempel wird nach dem Einfüllen der Schmelze auf die Schmelzoberfläche gesetzt.

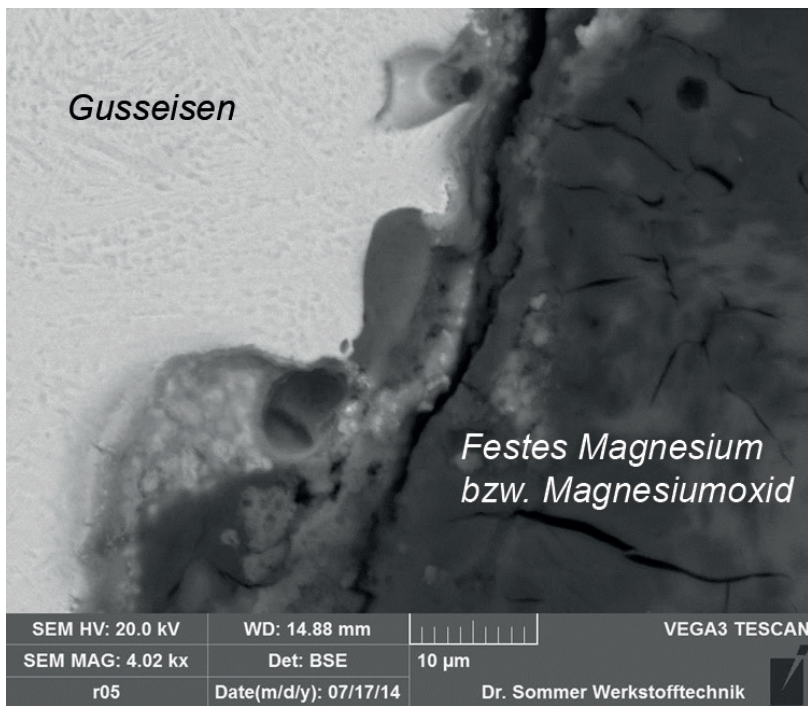


Bild 3: REM-Bild einer Grenzfläche zwischen flüssigem Gusseisen und festem Magnesium.

exotherme Reaktionen. Unter Standardbedingungen werden dem System theoretisch folgende Wärmemengen ($\Delta H_{\text{MgO}}(1700 \text{ K}) = -730\,709 \text{ J/mol}$; $\Delta H_{\text{MgS}}(1700 \text{ K}) = -538\,796 \text{ J/mol}$) zugeführt, sodass ohne die mit der Magnesiumbehandlung verbundenen Abkühl Effekte, infolge der Durchmischung der Schmelze, rein theoretisch ein Temperaturanstieg mit der Magnesiumbehandlung erwartet werden könnte.

Neben dem sehr geringen Verdampfungspunkt ist für Magnesium im Zusammenhang mit der Herstellung von GJS und GJV die starke Affinität zu Sauerstoff und

Schwefel charakteristisch. Aus den in **Bild 1** dargestellten Freien Standard-Bildungsenthalpien ist zu entnehmen, dass unter Standardbedingungen (reine Stoffe im thermodynamisch stabilen Zustand und Gase bei einem Druck von 1 bar) damit zu rechnen ist, dass sich zuerst MgO und dann MgS bildet. Da in der betrieblichen Realität in der Regel aber keine Standardbedingungen vorliegen, sagen die Freien Standard-Bildungsenthalpien nichts darüber aus, ob sich unter realen Bedingungen zuerst MgO oder MgS bildet.

Mithilfe der Freien Standard-Reaktionsenthalpien wird aber die Gleichge-

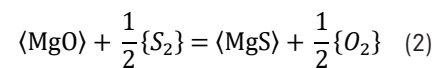
wichtskonstante k des Massenwirkungsgesetzes nach Gleichung (1) berechnet:

$$\ln k = \frac{-\Delta \bar{G}_R^0}{R \cdot T} \quad (1)$$

R Gaskonstante in J / mol K

T Temperatur in K

Die Frage, ob Magnesium zuerst mit Sauerstoff oder Schwefel reagiert, ist nicht nur für die Entschwefelung, sondern ganz besonders auch für die keimbildende Wirkung des Magnesiums von großer Bedeutung. Von daher müssen die Wechselwirkungen zwischen Magnesium, Sauerstoff und Schwefel betrachtet werden, die sich z. B. durch die folgende Reaktion beschreiben lassen:



$\langle \dots \rangle$ fest

$\{ \dots \}$ gasförmig

Für diese Reaktion ergibt sich die Freie Standard-Reaktionsenthalpie [1] für 1700 K entsprechend der Gleichung (3) wie folgt:

$$\Delta \bar{G}_R^0 = \Delta \bar{G}_{\text{MgS}}^0 - \Delta \bar{G}_{\text{MgO}}^0 \quad (3)$$

$$\Delta \bar{G}_R^0 = -212\,394 - (-380\,740) \left[\frac{\text{J}}{\text{mol MgO}} \right]$$

$$\Delta \bar{G}_R^0 = 168\,346 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol MgO}} \right]$$

D. h., unter Standardbedingungen würde die Reaktion (Gleichung (2)) nicht von links nach rechts, sondern umgekehrt, selbst-

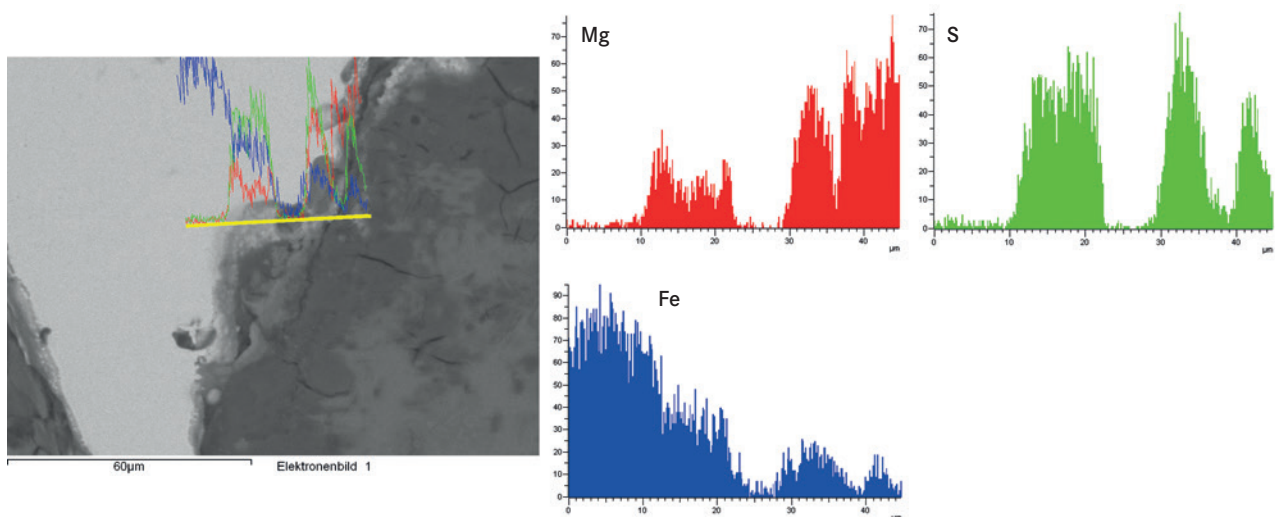


Bild 4: Linescans an der Grenzfläche zwischen flüssigem Gusseisen und festem Magnesium.

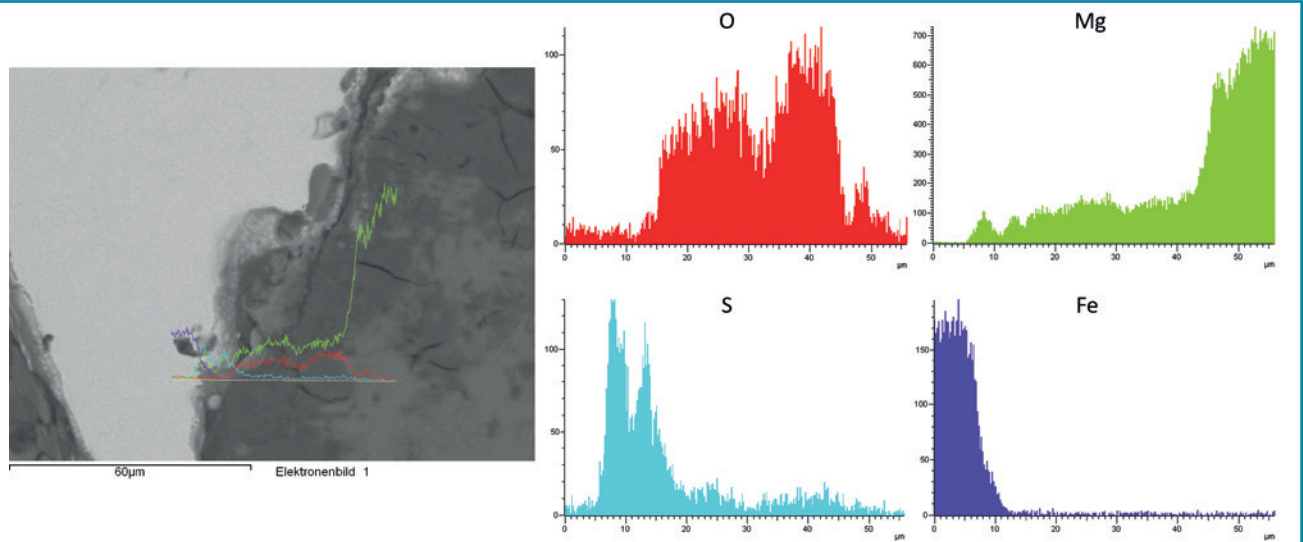


Bild 5: Linescans an der Grenzfläche zwischen flüssigem Gusseisen und festem Magnesium.

ständig (irreversibel) ablaufen. Da aber, wie bereits erwähnt, in einer realen Schmelze keine Standardbedingungen vorliegen, sagt die Freie Standard-Reaktionsenthalpie nichts darüber aus, in welcher Richtung die Reaktion abläuft. Gemäß Gleichung (1) folgt für die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes:

$$\ln k = \frac{-(168\,346)}{8,314 \cdot 1700}$$

$$k = 6,717 \cdot 10^{-6}$$

Für die Entschwefelung, aber insbesondere auch für die keimbildende Wirkung des Magnesiums ist die Frage entscheidend, wie unter realen betrieblichen Bedingungen die Wechselwirkungsreaktionen zwischen dem gebildeten MgS und MgO sowie dem im Eisen gelösten Schwefel und Sauerstoff ablaufen:



(...) Schlacke
[...] gelöst im Eisen

Für die Reaktion nach Gleichung (4), mit der ein Nebeneinander von MgS und MgO als Keime für die Bildung von Kugelgrafit beim GJS begründet werden kann, ergibt sich das Massenwirkungsgesetz wie folgt:

$$k = \frac{a_{\text{MgS}} \cdot a_{\text{O}}}{a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{S}}} \quad (5)$$

Unter der Annahme, dass in der Schmelze reines MgO ($a_{\text{MgO}} = 1$) und reines MgS ($a_{\text{MgS}} = 1$) vorliegen, ergibt sich somit das folgende Verhältnis der Aktivität des Sauerstoffs zur Aktivität des Schwefels:

$$\frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{S}}} = 6,717 \cdot 10^{-6} \quad (6)$$

Von Turkdogan [2] wird dieses Verhältnis für eine Stahlschmelze bei 1500 °C wie folgt angegeben:

$$\frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{S}}} = 8 \cdot 10^{-5} \quad (7)$$

Aus diesem Verhältnis ist prinzipiell zu entnehmen, dass die Reaktion gemäß Gleichung (4) in der aufgeschriebenen Weise von links nach rechts abläuft, solange nach Gleichung (6) die Aktivität des Sauerstoffs $a_{\text{O}} < (6,717 \cdot 10^{-6} \cdot a_{\text{S}})$ ist. Aus Untersuchungen von Hummer [3] ist bekannt, dass bei einem angenommenen Magnesiumgehalt von 400 ppm und 1550 K der gelöste Sauerstoffgehalt $[\text{O}] = 4 \cdot 10^{-3}$ ppm in einer Eisenschmelze beträgt. Aus Untersuchungen von Engh [4] ist zu entnehmen, dass unter diesen Bedingungen (400 ppm Mg, 1550 K) mit einem gelösten Schwefelgehalt $[\text{S}] = 0,5$ ppm zu rechnen ist. Werden in einer ersten Näherung die gelösten Gehalte den Aktivitäten gleichgesetzt, so bedeutet das, dass der reale gelöste Sauerstoffgehalt ($4 \cdot 10^{-3}$ ppm) größer ist als der nach Gleichung 6 berechnete Gleichgewichtssauerstoffgehalt ($3,35 \cdot 10^{-6}$ ppm), sodass in einer ersten Phase mit der Bildung von MgO zu rechnen ist, d. h. die Reaktion gemäß Gleichung 4 läuft selbstständig von rechts nach links ab.

Durch die Bildung des MgO wird aber die Aktivität des gelösten Sauerstoffs in der Schmelze verringert, sodass in der Folge die Bildung von MgS einsetzen kann.

Ein Vergleich der Gleichungen (6) und (7) zeigt, dass es für ein und dieselbe Reaktion unter Hochtemperaturbedingungen durchaus unterschiedliche Werte in der Literatur geben kann, was im Wesentlichen auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten zurückzuführen ist, unter Hochtemperaturbedingungen entsprechende experimentelle Messungen durchzuführen. Das zeigt sich auch daran, dass in der Literatur Werte für die Löslichkeit von Magnesium in flüssigem Eisen zwischen 200 und 600 ppm zu finden sind [5].

Experimentelle Untersuchungen

Die Ziele der experimentellen Untersuchungen waren zu Beginn, dass:

- > Magnesiumblasen in der erstarrenden Gusseisenschmelze „eingefroren“ werden,
- > MgS erzeugt und die Bildung von MgS metallografisch untersucht wird.

Um die oben genannten Ziele erreichen zu können, wurde, wie in Bild 2 gezeigt, eine zylindrische Form aus Kupfer (Bild 2a) hergestellt, die vor Versuchsbeginn auf einer Kupferplatte positioniert wurde. In dieser Kupferplatte befand sich eine Vertiefung (Bild 2b), in die das reine Magnesium gegeben wurde. Nach der Zugabe des reinen Magnesiums wurde die Vertiefung mit einem dünnen Stahlplättchen abgedeckt, um nach dem Einfüllen des flüssigen Eisens die Reaktion mit dem Magnesium etwas verzögert ablaufen zu lassen. Nach dem Einfüllen des flüssigen Eisens wurde ein Stempel aus Kupfer am oberen Ende der Form auf die Schmelzenoberfläche gesetzt, um schnell eine erstarrte Randschicht zu erzeugen, so-

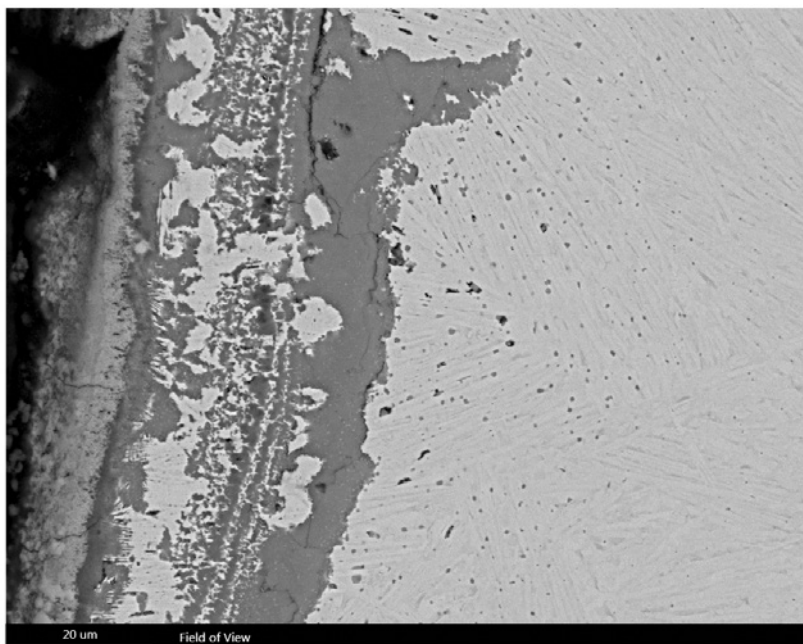


Bild 6: REM-Aufnahme unterschiedlich zusammengesetzter Randschichten zwischen festem Magnesium (linker Bildrand) und Gusseisen (rechte Bildbereich).

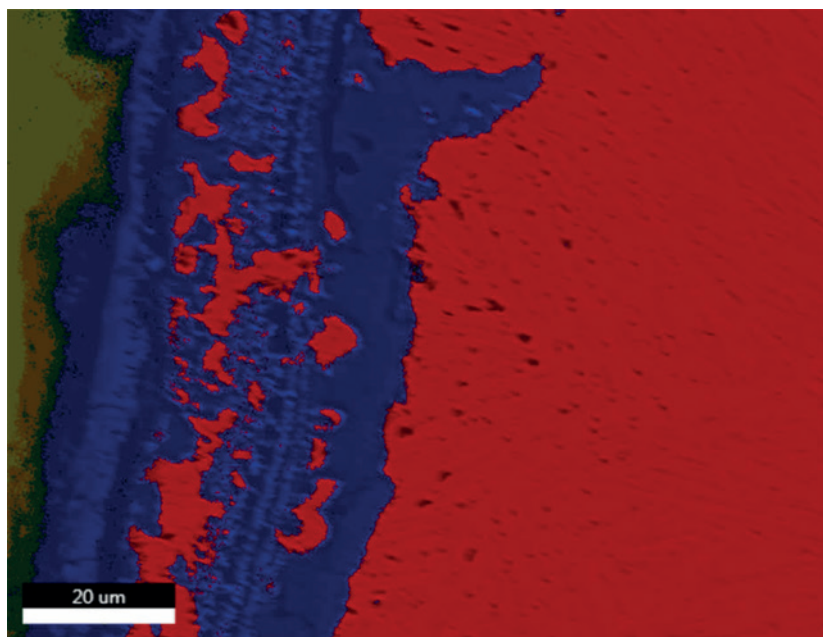


Bild 7: Elementmapping der in Bild 6 dargestellten REM-Aufnahme.

dass potenziell aufsteigende Magnesiumblasen den Probekörper nicht verlassen konnten.

In der Mitte der Probe und in der Kammer mit dem Magnesium wurden die Temperaturen mit sehr dünnen und schnell ansprechenden Thermoelementen gemessen. Durch die extrem rasche Abkühlung in der Reaktionskammer aus Kupfer überschritten die Temperaturen in der Kammer nur in einer Größenordnung von ca. 5 s den Schmelzpunkt des Magnesiums (719 °C), sodass ein Großteil des

festen Magnesiums im Verlauf der Reaktion erhalten blieb.

Als Ausgangseisen wurde ein normales Gusseisen (3,8 % C, 1,6 % Si, 0,5 % Mn, 0,05 % S) verwendet, das in einem kleinen Hochfrequenzofen unter offener Atmosphäre erschmolzen wurde.

Ergebnisse zur Poren- und MgS-Bildung

Durch die sehr schnelle Abkühlung sind nur geringe Mengen an Magnesium tat-

sächlich verdampft. Ein Großteil des ursprünglichen Magnesiums ist erhalten geblieben, sodass die Grenzflächen und die sich an ihnen gebildeten Reaktionsprodukte untersucht werden konnten. In **Bild 3** ist ein Ausschnitt einer Grenzfläche dargestellt, an der flüssiges Eisen (heller Gefügebereich links) mit Magnesium (dunkler Gefügebereich rechts) in Kontakt stand. Es ist zu erkennen, dass sich im flüssigen Eisen Gasblasen gebildet haben, die durch gasförmiges Magnesium entstanden sind.

Die in **Bild 4** dargestellten Elementverteilungsanalysen mittels Linescans zeigen, dass sich um die Gasblase herum auf der linken Seite ein Gemisch aus Eisen, Magnesium und Schwefel befindet, in dem die Eisengehalte größer als die Magnesiumgehalte sind. Auf der rechten Seite der Gasblase befindet sich ebenfalls ein Gemisch aus Magnesium, Eisen und Schwefel, wobei hier die Magnesiumgehalte größer als die Eisengehalte sind. Bei dem dunklen Bereich im rechten Teil des Bildes handelt es sich um Magnesium, das nach dem Versuch noch im festen Zustand vorlag. Hier fällt auf, dass dieser dunkle Bereich aus zwei unterschiedlichen Grautönen besteht, die auf eine unterschiedliche Zusammensetzung schließen lassen, was durch die Linescans in **Bild 5** nachgewiesen werden kann.

Die in **Bild 5** dargestellten Linescans zeigen sehr deutlich, dass es sich bei dem hellgrauen Bereich im Wesentlichen noch um reines Magnesium (grüne Kurve) handelt. Dem Scan von rechts nach links folgend ist zu erkennen, dass in dem dunkelgrauen Bereich des Magnesiums (rote Kurve) deutlich höhere Sauerstoffgehalte vorhanden sind und dass in diesem Bereich die Schwefelgehalte noch relativ niedrig sind. Dem Verlauf des Scans von rechts nach links weiter folgend ist zu erkennen, dass im Bereich von 15 bis 10 µm die Sauerstoffgehalte stark abnehmen und die Schwefelgehalte (hellblaue Kurve) zunehmen. Anhand der hohen Schwefelpeaks ist zu entnehmen, dass der Schwefel in diesem Bereich überwiegend an Magnesium gebunden ist. Im Weiteren ist zu erkennen, dass in dem Bereich von 10 bis 5 µm der Schwefel neben Magnesium zusätzlich an Eisen gebunden ist.

Im Detail zeigen die **Bilder 6 und 7** den Aufbau einer Grenzflächenstruktur an einer anderen Stelle anhand entsprechender Elementmappings. In **Bild 6** ist die Grenzfläche zwischen Magnesium (schwarzer Bereich im linken Bildteil) und Eisen (heller Bereich im rechten Bildteil) als REM-Bild dargestellt. An dieser Grenzfläche haben sich unterschiedlich zusam-

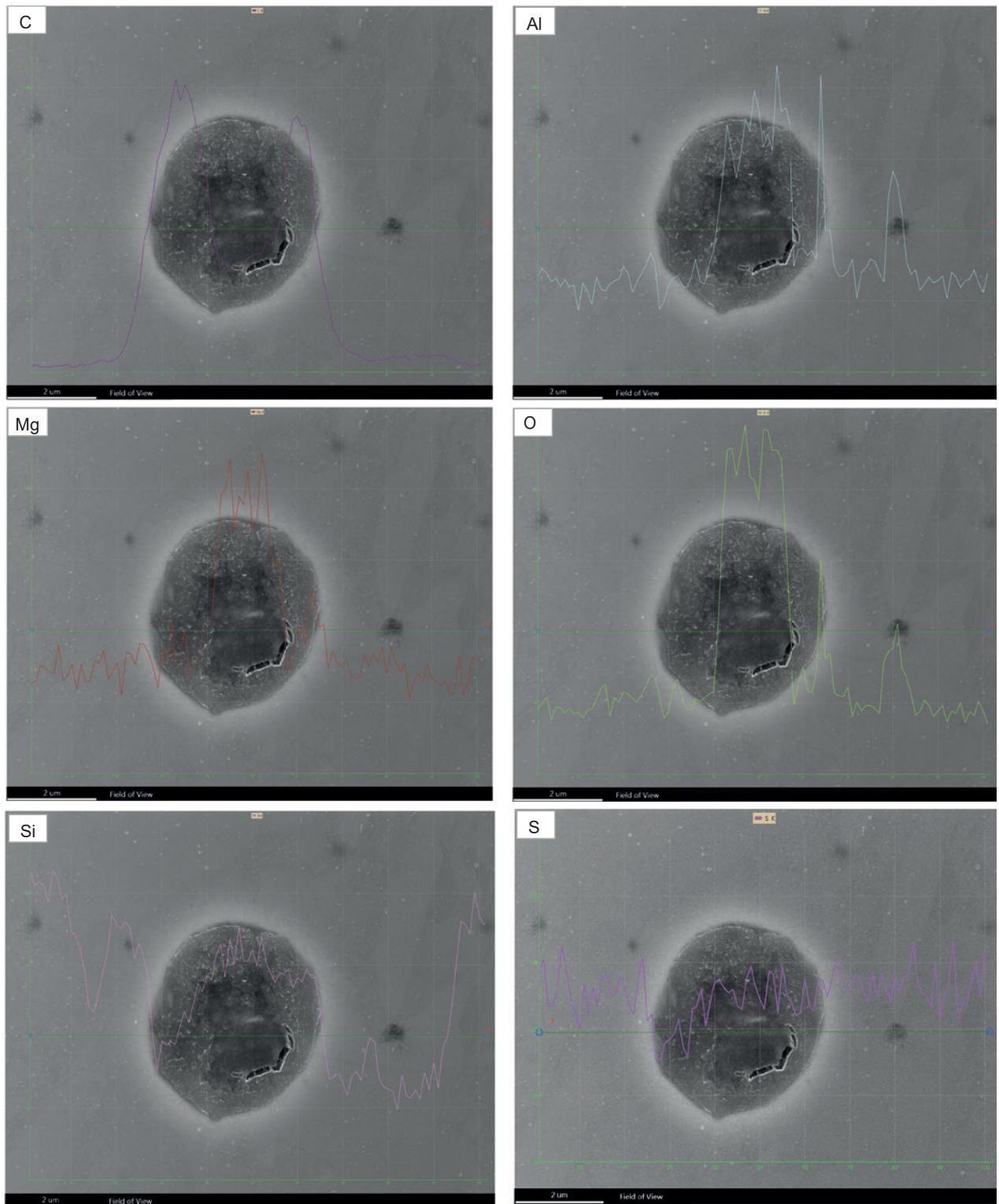


Bild 8: Linescans über eine Grafitkugel mit einem Durchmesser von ca. 2 µm [7].

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Randschichten, die in Bild 7 als Elementmappingbereiche dargestellt sind.

Phasen		O Gew%	Mg Gew%	Al Gew%	Si Gew%	S Gew%	Mn Gew%	Fe Gew%
1 (links, oliv)	Mg-O-S	45,65	32,73	2,68	0,67	5,33	0,07	3,15
2 (ocker)	Mg-O-S-Al-Fe	36,4	16,6	8,98	1,59	9,55	0,09	16,43
3 (grün)	Mg-O-S-Al-Fe	26,87	14,05	4,12	0,53	18,72	0,07	26,67
4 (blau)	Mg-S-Fe	3,16	11,51	0,37	0,35	30,48	0,96	48,91
5 (rot)	Fe	0,71	0,37	0	1,22	1,08	0,5	91,85

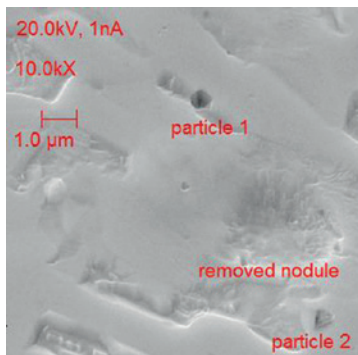


Bild 9: REM-Darstellung des Bereichs um die Grafitkugel herum (Bild 8), der mit einer Auger-Sonde untersucht wurde [8]. Die Grafitkugel aus Bild 8 ist während der Probenpräparation herausgefallen.

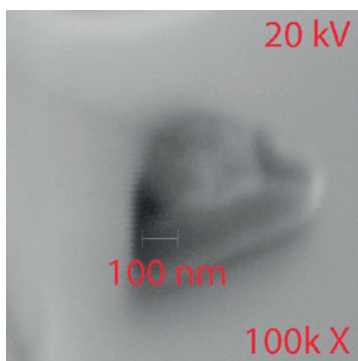


Bild 10: Partikel 2 aus Bild 9 in einer höheren Vergrößerung [8].

mengesetzte Phasen (graue Strukturen) ausgebildet, die in Bild 7 im Rahmen des Elementmappings farblich gekennzeichnet sind. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen dieser farblich gekennzeichneten Phasen sind in [Tabelle 2](#) zu finden. Aus der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Sauerstoffgehalte in den gebildeten Phasen von links (olivgrün eingefärbt) nach rechts (blau eingefärbt) abnehmen. Im Gegensatz dazu steigen die Schwefelgehalte von links nach rechts an und erreichen in der blau eingefärbten Phase die aus 48,9 Gew-% Eisen, 11,5 Gew-% Magnesium und 3,61 Gew-% Sauerstoff einen maximalen Schwefelgehalt von 30,5 %. Aus der Tabelle 2 ist ebenfalls zu entnehmen, dass in der olivgrün eingefärbten Phase (32,7 Gew-% Magnesium und 45,6 Gew-% Sauerstoff) am linken Bildrand, der höchste Sauerstoffgehalt vorhanden ist und der Schwefelgehalt am geringsten ist. In Kombination mit der Zu-

sammensetzung der blau eingefärbten Phase wird deutlich, dass in Gegenwart von Magnesium die Schwefelgehalte geringer sind, wenn die Sauerstoffgehalte höher sind und umgekehrt, was mit der Wechselwirkungsreaktion gemäß Gleichung 4 erklärt werden kann. Bei höheren Sauerstoffgehalten zersetzt sich MgS unter Bildung von MgO ; der dabei freigesetzte Schwefel reagiert zu Eisensulfid (FeS). Auf diese Weise kann die Bildung der blau eingefärbten Phase mit hohen Eisen- und Schwefelgehalten erklärt werden.

Auf der Basis der Ergebnisse der Linescans und des Elementmappings ist davon auszugehen, dass Magnesium zuerst mit Sauerstoff und dann mit Schwefel reagiert. Hier ist allerdings anzumerken, dass zu Beginn des Experiments die Kupferkokille noch mit der Umgebungsluft gefüllt war, sodass der Sauerstoff, der zur Bildung von MgO geführt hat, nicht unbedingt aus der Schmelze, sondern auch noch aus der Umgebungsluft stammen kann, wie es auch den Praxisbegebenheiten entspräche. Hierzu sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

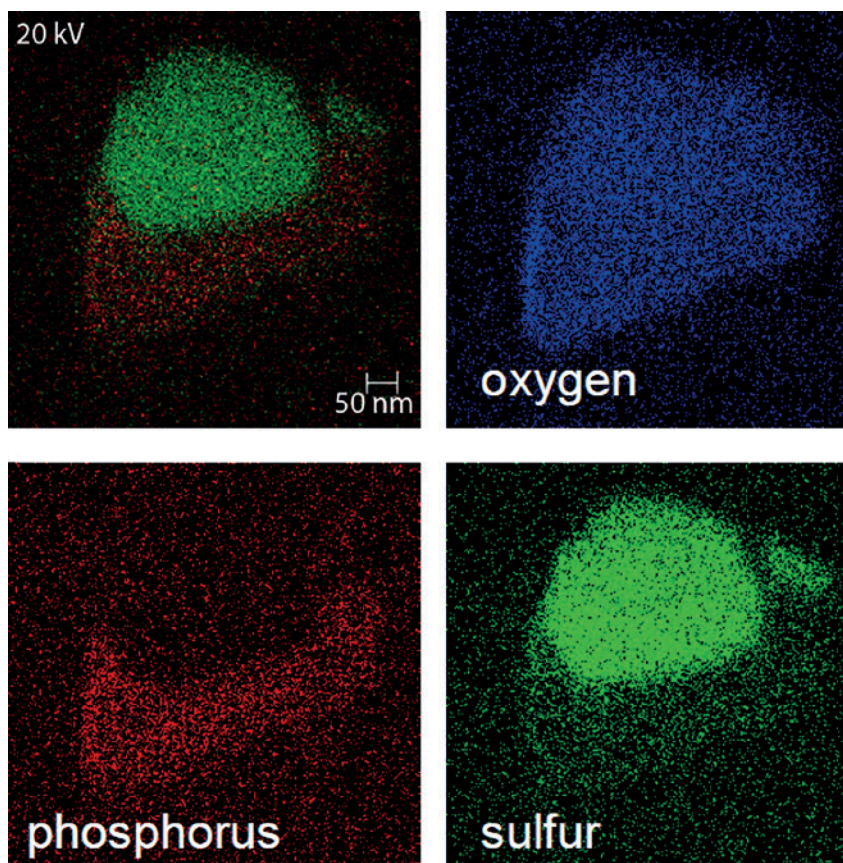


Bild 11: Mapping der Elemente, die neben Magnesium in dem Partikel 2 identifiziert werden konnten [8].

Ergebnisse zur Bildung von Kugelgrafit

Die Experimente [6] haben gezeigt, dass sich in der Nähe des Magnesiums, trotz der extrem schnellen Abkühlung in der Gusseisenschmelze, kleine Grafitkugeln (ca. 2 μm) gebildet haben, die von noch kleineren Teilchen ([Bild 8](#)) [7] umgeben waren. Da in der normalen Produktion die Größen der Grafitkugeln in einer gewünschten Größenordnung von 20 bis 30 μm liegen, ist es bei diesen Kugelgrößen wesentlich schwieriger, den Kern einer Kugel zu treffen und zu analysieren als bei der Grafitkugel, die mit einem Durchmesser von 2 μm dargestellt ist.

Mit Linescans wurden die Verteilungen verschiedener Elemente über die Grafitkugel untersucht und aus der Verteilung des Kohlenstoffs ist zu ersehen, dass sich der Kohlenstoff in dieser Kugel nur am Rand befindet und dass die Mitte aus anderen Elementen besteht. Die relativ ähnlichen Verläufe der Sauerstoff-, Aluminium- und Magnesiumgehalte mit jeweils deutlichen Peaks in der Mitte der Kugel

lassen darauf schließen, dass sich in der Mitte der Kugel Magnesium- und Aluminiumoxid befinden. Es ist außerdem eine Erhöhung der Siliciumgehalte zur Mitte hin zu erkennen, wobei hier allerdings in Analogie zum Sauerstoff ein ausgeprägter Peak fehlt. Außerdem wird aus dem Elementverlauf deutlich, dass die Siliciumgehalte außerhalb der Kugel stark schwanken und zum Teil Gehalte erreichen, die höher sind als in der Kugel. Von daher kann es sich bei der leichten Erhöhung des Siliciumgehaltes in der Kugel um einen zufälligen Effekt handeln. Die Elementverteilung des Schwefels zeigt keine Anreicherung in der Grafitkugel.

Bei der Elementverteilung des Aluminiums und des Sauerstoffs ist auffällig, dass beide Elemente bei einem sehr kleinen Partikel rechts neben der Grafitkugel einen deutlichen Peak zeigen. Da Analysen in dieser Größenordnung mit einem normalen REM an die Grenzen der Messgenauigkeit stoßen, wurden diese Partikel mithilfe einer Auger-Sonde analysiert, mit der es möglich ist, auch Partikel in der Größe von nm quantitativ zu untersuchen. In Bild 9 [8] ist der Bereich aus Bild 8 um die Kugel herum dargestellt, der mit der Auger-Sonde untersucht wurde. Die Kugel, die bei der Probenpräparation herausgefallen ist, befand sich ursprünglich in der Vertiefung im rechten unteren Viertel des Bildes. Das Partikel 2 ist in einer höheren Vergrößerung in Bild 10 dargestellt. Die Analyse des Partikels hat ergeben, dass es im Wesentlichen aus Magnesium vergesellschaftet mit den in Bild 11 [8] dargestellten Elementen besteht. Ein Großteil des Partikels besteht aus Magnesium und Sauerstoff, wobei aber zu sehen ist, dass in einem Bereich des Partikels zusätzlich deutlich höhere Schwefelgehalte und auch geringfügig höhere Phosphorgehalte nachgewiesen werden konnten. Wie bereits erwähnt lässt sich das Nebeneinander von Sauerstoff und Schwefel in der Gegenwart von Magnesium mit der Wechselwirkungsreaktion gemäß Gleichung 4 erklären. Partikel mit diesen Zusammensetzungen haben hohe Schmelzpunkte und können im Weiteren die Basis für das Wachstum von Keimen darstellen, an de-

nen der Grafit im Verlauf der Erstarrung kristallisieren kann.

Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Untersuchung werden Ergebnisse vorgestellt, die helfen, das Verständnis der Vorgänge bei der Magnesiumbehandlung weiter entwickeln zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass:

- > MgS im Kontakt mit Sauerstoff, in gelöster Form, in Form einer FeO-haltigen Schlacke oder im Kontakt mit dem Luftsauerstoff zu MgO reagiert, was der Grund dafür ist, dass in den Schlacken der Magnesiumbehandlung wenig bis überhaupt kein MgS gefunden wird,
- > durch die Reaktion des MgS zu MgO der frei werdende Schwefel zu FeS reagiert, das in entsprechenden Randschichten identifiziert werden kann,
- > in Gegenwart von Magnesium in Bereichen mit höheren Sauerstoffgehalten die Schwefelgehalte geringer sind und umgekehrt, womit das Nebeneinander von MgO und MgS in Keimen für die Grafitbildungen beim GJS erklärt werden kann,
- > im Vergleich zur betrieblichen Praxis, in der Grafitkugeln eine durchschnittliche Größe von 20 bis 30 µm haben, sehr viel kleinere Grafitkugeln (<2 µm) experimentell hergestellt werden können, womit die experimentellen Voraussetzungen geschaffen sind, die Vorgänge bei der Kristallisation des Grafits detaillierter untersuchen zu können.

Die hier vorgestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass MgO und MgS als Keime für die Kugelgrafitbildung zu betrachten sind. Sie sind über eine Wechselwirkungsreaktion miteinander gekoppelt, deren Ablauf durch die im Eisen gelösten Gehalte an Sauerstoff und Schwefel bestimmt wird. Darüber hinaus müssen auch Reaktionen des Magnesiums mit Phosphor zukünftig intensiver betrachtet werden.

Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike, Universität Duisburg-Essen, Institut für Technologien der Metalle



Die Autoren danken dem BMBF, das diese Arbeit in der BMBF-Fördermaßnahme „r³-Innovative Technologien für Metalle und Mineralien“ im Rahmen des Verbundvorhabens (FKZ 033R102A) „Entwicklung eines alternativen Entschwefelungsverfahrens in der Gießereiindustrie zur nachhaltigen Substitution von Magnesium“ gefördert hat. Des Weiteren danken die Autoren der Dr. Sommer Werkstofftechnik GmbH, Issum, und der Abt. von Prof. Fischer (ITM) für die Durchführung der Linescan-Untersuchungen.

Literatur

- [1] Barin, I.: *Thermochemical data of pure substances*. VCH-Verlag, Weinheim, 1995.
- [2] Arch. des Eisenhüttenwesens 54 (1983), S. 1-10.
- [3] Hummer, R.: *Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgrafit*, 58. Giesserei-Weltkongress, Krakow, 15.-19. September 1991.
- [4] Engh, T.H.; Midtgaard, H.; Borke, J.C.; Rosenqvist, T.: *Scand. J. Metall. Vol. 8* (1979), pp.195-198.
- [5] Zhang, X.; Han, Q.; Chen, D.: *Metall. Trans. B, Voll 22b* (1991) pp. 918-921
- [6] Maqbool, S.: *Nucleation mechanism of graphite nodules in fast solidified Fe-C melts*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2015.
- [7] Deike, R.; Smaha, B.; Maqbool: *What is Magnesium really doing in ductile iron production*, 54th International Foundry Conference, Portorož, 19.09.14.
- [8] Hagemann, U., Smaha, B.; Maqbool, S.; Deike, R.: *Postersession, 16th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Granada (Spain)*, 28.09. -01.10.15.