

**Umwelt- und werkstoffgerechte
Schutzsysteme für Magnesiumschmelzen**

Von der Fakultät Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Alexander Karger

geboren am 10.02.1970 in Kiew (Ukraine)

2006

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. E. Reithmeier

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Friedrich-Wilhelm Bach

2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Bernd-Arno Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2006

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. F.-W. Bach, dem Inhaber des Lehrstuhls und Direktor des Instituts für Werkstoffkunde der Universität Hannover, gilt mein Dank für die freundliche fachliche und persönliche Unterstützung sowie die kritische Durchsicht und Korrektur der Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd-Arno Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Studenten des Instituts, besonders aber den Herren und Damen der Metallographie, der Analysetechnik und der mechanischen und elektrischen Werkstatt sowie den Mitgliedern der Fachgruppen NE-Gießtechnologie und NE-Metallurgie bedanken, die mich bei umfangreichen konstruktiven und experimentellen Arbeiten unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des BMBF-geförderten Projektes UMaS für die erfolgreiche Zusammenarbeit und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung des o. g. Projektes.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung und Motivation bedanken.

Hannover, im November 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1	Grundlagen der Oxidation	3
2.2	Magnesium	5
2.2.1	Werkstoffphysikalische Grundlagen	5
2.2.2	Verlauf der Magnesium-Oxidation.....	7
2.2.3	Einflüsse auf die Oxidation von Magnesiumlegierungen	9
2.2.3.1	Legierungselemente.....	9
2.2.3.2	Umgebungsatmosphäre	12
2.3	Schmelzbadabdeckungen für Magnesium.....	14
2.3.1	Abdeckung mit schmelzflüssigen Salzen	15
2.3.2	Schmelzhandhabung unter Inertgasatmosphäre	15
2.3.3	Schmelzhandhabung unter Reaktivgasatmosphäre.....	16
2.3.4	Neuartige Schutzsysteme	20
2.4	Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid	24
2.5	Gießtechnische Verarbeitung von Magnesium	27
2.5.1	Ofentechnik	27
2.5.2	Gießen von Magnesiumlegierungen.....	27
2.5.3	Warmkammerdruckguss.....	29
2.5.4	Kaltkammerdruckguss.....	29
3	Ausgangssituation, Zielsetzung und Lösungsansatz	32
4	Versuchsmethodik	35
4.1	Analysemethoden	35
4.1.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	35
4.1.2	Rasterelektronenmikroskop (REM), Energiedispersive Röntgen-strahlanalyse (EDX), Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)	35
4.2	Eingesetzte Werkstoffe, Materialien und Geräte.....	36
	Kontinuierliche Gaskonzentrationsanalyse	36
	Thermografische Untersuchungen	37

4.3	Anlagen	37
4.3.1	Schmelzanlagen für Laboruntersuchungen	37
4.3.2	Industrielle Schmelzanlagen.....	39
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	41
5.1	Untersuchung konventioneller Schutzgassysteme	41
5.1.1	Begasung mit reinem CO ₂	42
5.1.2	Begasung mit reinem Stickstoff	49
5.1.3	Begasung mit reinem Ar.....	53
5.1.4	Begasung mit Ar-CO ₂ bzw. N ₂ -CO ₂ -Gasgemischen.....	56
5.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	60
5.2	Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche	62
5.2.1	Einsatz von Stahlhohlkugeln	63
5.2.2	Einsatz keramischer Schwimmkörper	70
5.3	Untersuchung der Schutzwirkung von gekühlten Medien	75
5.4	CO ₂ -Schnee-Verfahren.....	78
5.4.1	Auslegung der CO ₂ - Schneeanlage	79
5.4.2	Untersuchung der Wirkungsweise des CO ₂ -Schnee-Verfahrens	87
5.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	94
5.5	Überführung des CO ₂ -Schnee-Verfahrens in den industriellen Maßstab.....	95
5.5.1	Entwicklung einer Handhabungstechnologie	95
5.5.2	Industrielle Anwendung des CO ₂ -Schnee-Verfahrens	99
5.5.2.1	Betriebsuntersuchungen in der Kleinserie.....	100
5.5.2.2	Langzeituntersuchungen im Gießbetrieb.....	106
5.5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	108
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	110
7	Anhang	112
8	Literaturverzeichnis.....	120

Abkürzungen

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
atm	Atmosphäre
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
cm	Zentimeter
d. h.	das heißt
GWP	Global Warming Potential
IMA	International Magnesium Association
kg	Kilogramm
l	Liter
log	Logarithmus
m%	Masse-Prozent
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
MAK	maximale Arbeitsplatz-Konzentration
mg	Milligramm
min	Minute
nm	Nanometer
o. ä.	oder ähnlich(es)
o. g.	oben genannte
ppc	parts per million
s	Sekunde
Vol%	Volumen-Prozent
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

<u>Formelzeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
ΔM	Gewichtszunahme der Oxidationsschicht	g/cm^2
t	Zeit	s
V	Volumen Indizes: ox = Oxid; m = Metall	m^3
ΔH	Bildungsenthalpie	kJ/mol
ρ	Dichte	kg/m^3

Chemische Formelzeichen

<u>Element/Verbindung</u>	<u>Bedeutung</u>
Ag	Silber
Al	Aluminium
Ar	Argon
Au	Gold
Be	Beryllium
BeO	Berylliumoxid
BF	Borfluorid
BF ₂	Bordifluorid
BF ₃	Bortrifluorid
C	Kohlenstoff
C ₂ H ₂ F ₄	1,1,1,2-Tetrafluoroethan
Ca	Kalzium

<u>Element/Verbindung</u>	<u>Bedeutung</u>
Cd	Cadmium
Ce	Cer
CF ₂ Cl ₂	Dichlordifluorkohlenwasserstoff
Co	Kobalt
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
F	Fluor
Fe	Eisen
FeF ₂	Eisen (II)-fluorid
FeO	Eisen (II)-oxid
H ₃ BO ₃	Borsäure
HF	Fluorwasserstoff
HFC – 134a	1,1,1,2-Tetrafluoroethan
Ir	Iridium
K	Kalium
KBF ₄	Kaliumtetrafluoroborat
KCl	Kaliumchlorid
KF	Kaliumfluorid
La	Lantan
Mg	Magnesium
Mg(OH) ₂	Magnesiumhydroxid
Mg ₃ N ₂	Magnesiumnitrid
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
MgCO ₃	Magnesiumcarbonat
MgF ₂	Magnesiumfluorid
MgO	Magnesiumoxid
MgS	Magnesiumsulfid
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
Mo	Molybdän

<u>Element/Verbindung</u>	<u>Bedeutung</u>
N ₂	Stickstoff
Na	Natrium
NaCl	Natriumchlorid
NH ₄ BF ₄	Ammoniumfluoroborat
NH ₄ F	Ammoniumfluorid
NH ₄ HF ₂	Ammoniumhydrogenfluorid
(NH ₄) ₂ SiF ₆	Ammoniumfluorosilikat
Ni	Nickel
O ₂	Sauerstoff
Os	Osmium
Pb	Blei
Pt	Platin
Ru	Ruthenium
S	Schwefel
S ₂ O	Dischwefelmonoxid
SF ₄	Schwefeltetrafluorid
SF ₆	Schwefelhexafluorid
Si	Silicium
SiF ₄	Siliciumtetrafluorid
Sn	Zinn
SO	Schwefelmonoxid
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₂ F ₂	Sulfurylfluorid
SO ₃	Schwefeltrioxid
Tl	Thallium
W	Wolfram
Zn	Zink

Abstract

Die Verwendung von Magnesiumgussbauteilen im Automobilbau leitet ein erhebliches Potential zur weiteren Gewichtsreduzierung der Fahrzeuge und somit zur Einsparung fossiler Kraftstoffe ein /ALB02/. Die hohe Affinität von Magnesiumschmelzen zu Sauerstoff und Stickstoff sowie das ungünstige Pilling-Bedworth-Verhältnis erfordern einen speziellen Schutz während des Schmelz- und Gießprozesses. Da das zur Zeit industriell verwendete Schutzgas Schwefelhexafluorid (SF_6) einen großen GWP-Faktor (Global Warming Potential, d.h. Beitrag zur Erwärmung der Erdatmosphäre) von 23.900 hat, steht dieses Gas für den Magnesiumguss in der Europäischen Union ab 1.01.2007 nur noch stark eingeschränkt zur Verfügung /EUR04/.

Auf der Basis von Untersuchungen konventioneller Schutzgase wird ein neues Verfahren zum Schutz von Magnesiumschmelzen entwickelt. CO_2 -Schnee, der sich durch Expansion aus der flüssigen Phase bildet, scheidet sich auf dem Schmelzbad ab und senkt die Oberflächentemperatur. Dies führt einerseits zur Verringerung der Abdampfgeschwindigkeit des Magnesiums, andererseits zur Verdrängung der sauerstoffhaltigen Atmosphäre durch das entstandene CO_2 -Gas.

Ausgehend von den Laboruntersuchungen, welche der Qualifizierung des CO_2 -Schnee-Verfahrens dienen, wird die Eignung dieser Methode über den gesamten Gießzyklus nachgewiesen. Eine für die industrielle Umsetzung notwendige Handhabungstechnologie wurde entwickelt und an konventionellen Schmelzöfen realisiert.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Verfahren bietet eine nachhaltige, umwelt- und werkstoffgerechte Lösung zur Reduktion des CO_2 -Ausstoßes.

Schlagwörter: Magnesium, Giessen, SF_6 , Schutzgas.

Abstract

A special danger of environmental pollution occurs from the usage of protective gases for molten magnesium /ALB02/. The protective gas SF₆, which is widely used nowadays, increases the greenhouse effect due to its GWP of approximately 23900 relative to CO₂. By signing the Kyoto Protocol the countries of the European Union have committed themselves to reducing the emission of greenhouse gases by 8 %. From 1 January 2007, the use of sulphur hexafluoride in magnesium casting will be prohibited, unless the used amount is below 500 kg annually /EUR04/. The only industrially feasible alternative is toxic sulphur dioxide (SO₂).

The environmentally friendly alternatives are being examined by the author of this work. At first the gases CO₂, N₂ and Ar as well as their mixtures were examined in order to verify a possible usage of those gases for magnesium melt protection. The experimental results show a certain potential of CO₂-gas, especially at lower temperatures (under 640 °C). Based on these results a new protective method was developed, the so called CO₂-snow technique. The CO₂ snow precipitates at the bath surface, lowering the surface temperature of the bath (at –78°C CO₂ has a cooling effect of 573 kJ/kg). This reduces the magnesium's proneness to evaporation. Moreover, sublimated CO₂ snow causes the gas to expand and displace all oxygen from the bath surface area.

The method was investigated in series of laboratory experiments in order to collect a broad data spectrum concerning its mode of action. The necessary handling technique was developed for employing this new technique in industrial magnesium diecasting. Tests in the experimental foundry at Audi AG and in the Laukötter Gusstechnik foundry proved the appropriateness of this technique for magnesium diecasting.

As CO₂ defines the GWP factor of 1, covering magnesium melts with CO₂ snow is an environmentally friendly and safe alternative compared to the usage of SF₆.

Keywords: magnesium, casting, SF₆, protective gas.

1 Einleitung

Wachsende Umweltbelastungen, strikte Umweltauflagen und -gesetze sowie die zunehmende Verknappung natürlicher Rohstoffe fordern den verstärkten Einsatz von neuen verarbeitungs- und recyclingfreundlichen Werkstoffsystemen mit optimierten technologischen Eigenschaften /JUH99/. Ferner lassen die harten Forderungen nach Treibstoffersparnis die Automobilhersteller verstärkt nach dichterreduzierten Werkstoffen forschen /BIE05/. Hier prädestiniert sich vor allem der Werkstoff Magnesium durch seine Eigenschaften wie:

- geringe Dichte, je nach Legierungszusammensetzung zwischen 1,3 und 1,95 g/cm³,
- positive gewichtsspezifische mechanische Kennwerte,
- Recyclingfähigkeit,
- nahezu unbeschränkte Rohstoffverfügbarkeit,
- gute Zerspan- und Schweißbarkeit;
- gute Dämpfungseigenschaften.

Infolge steigender Ansprüche an die Qualität und Umweltfreundlichkeit von Prozessen und Produkten gewinnen auch Aspekte in der gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium immer mehr an Bedeutung. Vor dem Hintergrund des Energieeinsparungspotentials durch den Einsatz dieses leichtesten metallischen Konstruktionswerkstoffs nimmt die Anwendungsbreite vor allem in der Automobilindustrie immer weiter zu. Daher ist es von besonderer Bedeutung, die bei der Verarbeitung auftretenden Belastungen zu vermeiden oder zu reduzieren /HIL02/.

Ein besonderes Umweltverunreinigungspotential geht vom Einsatz zur Schmelzeabdeckung notwendiger Schutzgase aus /ALB02/. Derzeit eingesetzte Gase wie SF₆ und SO₂ bergen jeweils unterschiedliche Belastungspotentiale für Mensch und Umwelt /TRA04/. Neben diesem Belastungspotential ist auch immer ein Qualitätsverlust der Schmelze durch unzureichende Schutzmaßnahmen in Kauf zu nehmen. Dies kann einerseits zu minderer Bauteilqualität und andererseits zu umweltbelastenden „Gussabfällen“ wie oxidischer Krätze und Sumpfbildung führen, welche oftmals als Sondermüll entsorgt werden müssen und bestenfalls in der Baustoffindustrie Verwendung finden /ONO98/.

Die angestrebte umweltgerechte und nicht zuletzt sichere Verarbeitung von hoch- und höchstreaktiven Magnesiumlegierungen lässt eine erhöhte Akzeptanz dieses Werkstoffes im Gießereibetrieb erwarten. Hierdurch wird dem Konstruktionswerkstoff Magnesium der Zugang zu einer breiteren Anwendung eröffnet, welcher auf Grund der guten gewichtsspezifischen und elektromagnetischen Eigenschaften schon jetzt von der Automobil-

und Elektronikindustrie gefordert wird. So können z.B. hochduktiler, schadenstolerante Bauteile aus Magnesium den Kraftstoffverbrauch von PKW bei gleichzeitiger Steigerung der Fahrgastsicherheit deutlich verringern /EIG96/. Im Bereich der Unterhaltungselektronik wird durch den Einsatz von Magnesiumgehäusen z.B. bei Laptops oder Mobiltelefonen gegenüber den z. Z. üblichen Kunststoffgehäusen eine bessere elektrische Abschirmung erreicht /TRA01/. Gegenüber Kunststoffen bietet Magnesium die Möglichkeit zum hochwertigen, stofflichen Recycling und unterstreicht damit den umwelttechnischen Vorteil des Werkstoffes.

Vor dem Hintergrund der durch Gewichtsreduzierung möglichen signifikanten Energieeinsparungen bei der Verwendung von Magnesiumkomponenten einerseits und der Schutzgasproblematik bei der Magnesiumschmelzeverarbeitung andererseits ist das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung, Untersuchung und Umsetzung eines geeigneten Schmelzeschutzkonzeptes für die Handhabung von Magnesiumschmelzen. Dieses soll unter ökologischen und werkstofftechnischen Gesichtspunkten zu einer zufriedenstellenden umwelt- und werkstoffgerechten Magnesiumgießtechnik in der Industrie führen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Grundlagen der Oxidation

Die Korrosion der Metalle bei hohen Temperaturen wird im Allgemeinen als Oxidation bezeichnet. Dabei ist es für die Stabilität der Metalle besonders wichtig, mit welcher Geschwindigkeit der Oxidationsprozess abläuft.

Die Geschwindigkeit der Oxidation ist von den folgenden Faktoren abhängig /TOM65, CRA91/:

1. Sauerstoffkonzentration an der Metalloberfläche,
2. Temperatur,
3. Diffusionsrate der reagierenden Ionen durch die gebildete Oxidschicht,
4. Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs an der Oberfläche,
5. Verhältnis der molaren Volumina von Metalloxid und Metall (dem Pilling-Bedworth-Verhältnis) /PIL23/.

Die Stabilität von Metallen gegenüber Oxidationsprozessen insbesondere im flüssigen Zustand ist im starken Maße abhängig von der Ausbildung und Konstitution der Oxidschicht an der Metalloberfläche, die sich im Kontakt mit sauerstoffhaltigen Atmosphären formiert. Eine schützende Deckschicht reduziert bzw. stoppt den Fortgang der Oxidation. Die Struktur der gebildeten Oxidschicht verhindert den Kontakt von Sauerstoff und Metall, wodurch der Verlauf der Oxidationsreaktion stark beeinflusst wird. Eine nicht schützende Oxidschicht kann strukturell bedingt den Elektronenübergang nicht signifikant behindern und die Reaktion, bei der das Metall in Metalloxid umgewandelt wird, kann kontinuierlich stattfinden.

Hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen an Luft oder Sauerstoff können die Metalle grundsätzlich in verschiedene Klassen eingeteilt werden /EVA39/:

1. Edelmetalle (Au, Ag, Pt).
Diese Metalle bilden Oxide, die sich beim Erhitzen zersetzen.
2. Metalle mit flüchtigen Oxiden (Mo, Os, Ir, Ru).
Beim Erhitzen in einem raschen Sauerstoffstrom erleiden diese Metalle keinerlei Veränderung. Tatsächlich werden sie oxidiert, jedoch wird das entstehende Oxid von der Oberfläche im gasförmigen Zustand von dem Luftstrom fortgeführt.
3. Die schweren unedlen Metalle (Fe, Cu, Ni, Pb, Co, W).
Sie bilden nichtporöse Oxidfilme, die bis zu einem gewissen Grade schützend wirken.

4. Die unedlen Metalle (Zn, Si, Al, Cr, Ti).

Diese Metalle bilden dichte Oxidschichten, die auch bei höheren Temperaturen stabil bleiben und schützend wirken.

5. Die ultraleichten Metalle (K, Na, Ca, Mg).

Die zu dieser Gruppe gehörenden Metalle bilden beim Erhitzen eine Oxidschicht, die nicht das ganze Volumen einnehmen kann, welches vorher von dem zerstörten Metall eingenommen worden ist. In diesem Fall ist die Oxidschicht porös.

Das Wachstum der Oxidschicht kann mit Hilfe von drei Gesetzen beschrieben werden:

1. Lineares Gesetz

$$\Delta M = k_1 t + c \quad \text{Gl. 2.1.1}$$

wobei ΔM – die Gewichtszunahme der Oxidationsschicht,

t – die Oxidationszeit,

k_1, c – Konstanten sind.

Ein lineares Wachstumsverhalten wird beobachtet, wenn das Oxid an der Oberfläche keine dichte Schutzschicht bildet.

2. Parabolisches Gesetz

$$(\Delta M)^2 = k_2 t + c \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

wobei k_2 und c – Konstanten sind.

Ein parabolisches Wachstumsverhalten wird beobachtet, wenn eine dichte, schützende Schicht gebildet wird.

3. Logarithmisches Gesetz

$$\Delta M = k_3 \log(at + t_0) \quad \text{Gl. 2.1.3}$$

wobei k_3, a und t_0 – Konstanten sind.

Die Oxidationsgeschwindigkeit lässt mit der Zeit rasch nach und wird oft vernachlässigbar gering. Diesem Gesetz folgt, z.B. Magnesium bei niedrigeren Temperaturen. Zu Beginn der Oxidation bildet sich auf der Metalloberfläche sehr schnell eine dünne, geschlossene Schicht. Anschließend nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit rapide ab, da die Diffusion der reagierenden Elemente durch diese Schicht gehemmt ist /YAN97/.

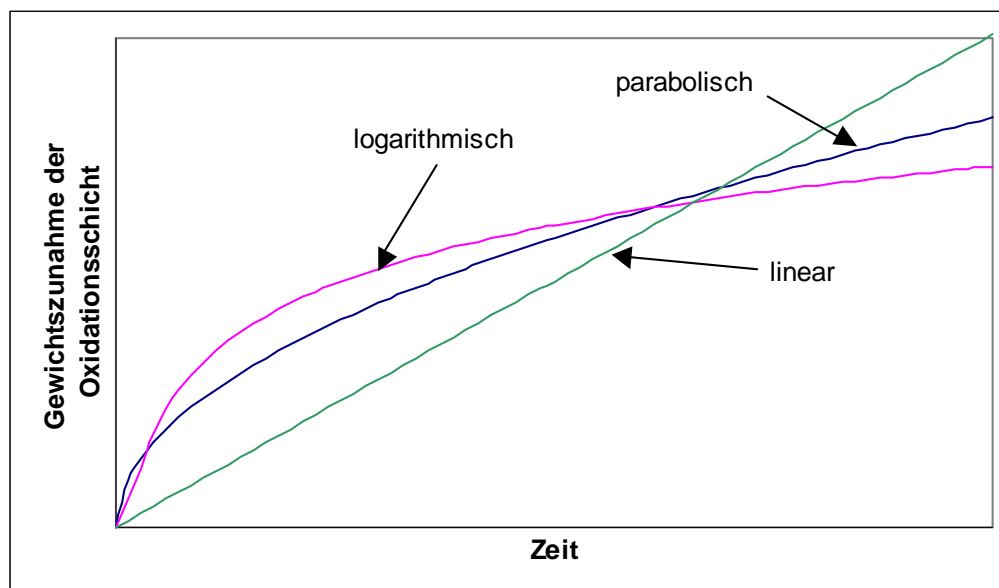


Bild 2.1.1: Modelle der Oxidschichtdeckbildung bei verschiedenen Metallen /DAV97/.

Bei manchen Metallen entspricht das Verhalten einer Kombination aus den oben genannten Gesetzen. So kann eine Oxidation zuerst parabolisch verlaufen und anschließend in eine lineare übergehen. Das ist z. B. der Fall, wenn die geschlossene Oxidschicht durch Rissbildung zerstört wird /SID89/.

2.2 Magnesium

2.2.1 Werkstoffphysikalische Grundlagen

Deckschichtbildung

Die ersten grundlegenden Untersuchungen des Oxidationsverhaltens von verschiedenen Metallen sind schon in den 20er Jahren durchgeführt worden. Pilling und Bedworth führten in ihrer Arbeit von 1923 über die Oxidation der Metalle bei hohen Temperaturen das so genannte Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV), das Verhältnis der molaren Volumina von Metalloxid zum Metall ein /PIL23/:

$$PBV = \frac{(M_{ox.}) \cdot (\rho_{met.})}{(M_{met.}) \cdot (\rho_{ox.})} \quad \text{Gl. 2.2.1}$$

Die Metalle lassen sich dementsprechend in drei Gruppen einteilen:

- Bei einem $PBV < 1$ hat die Deckschicht ein geringeres Volumen als das bei der Oxidbildung zerstörte Metall. Es kommt in der gebildeten Oxidschicht zu Zugeigenspannungen und zum Aufreißen der Deckschicht. In diesem Falle bildet sich eine poröse, sauerstoffdurchlässige Schicht.
- Liegt das PBV zwischen 1 und 2, so bildet sich eine dichte, schützende Schicht, die eine weitere Oxidation verhindert.
- Bei einem $PBV > 2$ nehmen die Oxide ein so großes Volumen ein, dass diese durch entstehende Druckeigenspannungen von der Oberfläche abplatzen und eine weitere Oxidation des Metalls zulassen.

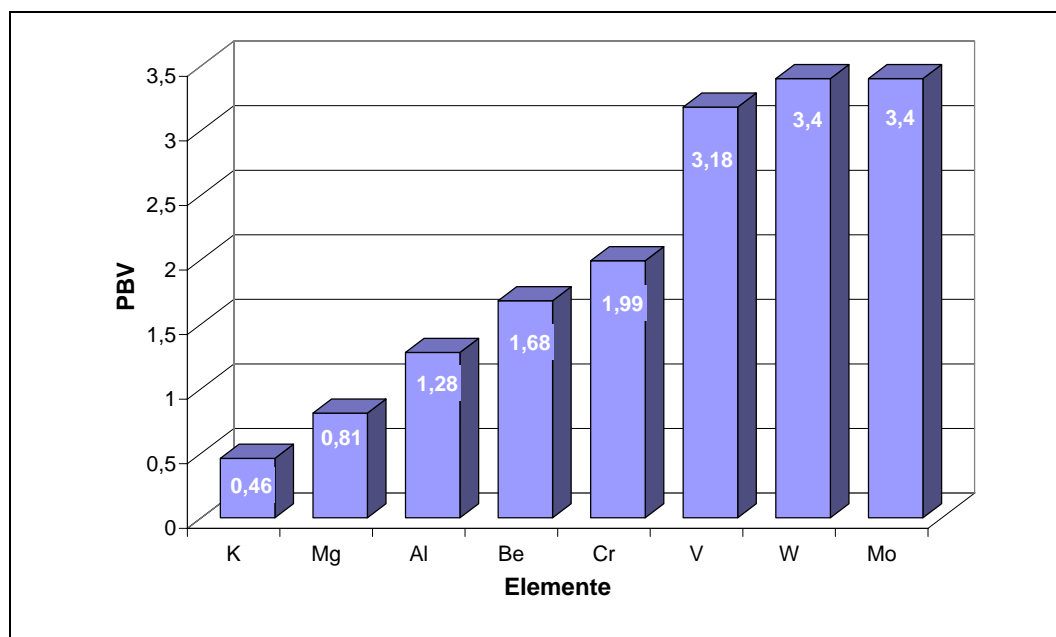


Bild 2.2.1: Pilling-Bedworth-Verhältnis von Metallen /PIL23/.

Bei Magnesium beträgt das PBV 0,81 (Bild 2.2.1), so dass der Oxidfilm porös und nicht schützend ist.

Dampfdruck

Der hohe Dampfdruck des Magnesiums bei Schmelztemperatur ist hinreichend bekannt /LEO46, EML66/. Vergleicht man den Dampfdruck von Aluminium mit dem von Magnesium knapp oberhalb des Schmelzpunktes ($T > 650$ °C), so liegt der Dampfdruck von Magnesium mit 3,59 mbar um den Faktor 108 höher als bei Aluminium bei Schmelztemperatur (660 °C). Insbesondere vor dem Hintergrund der porösen oxidischen Deckschicht von Magnesium resultiert daraus ein hohes Abdampfverhalten und Oxidationspotential /CZE04/.

Die Freisetzung von Magnesiumdampf führt dazu, dass Magnesium schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes unter Schutzgas gehandhabt werden sollte, und Magnesiumschmelzen, insbesondere für längere Bevorratung, durch spezielle Maßnahmen abgedeckt werden müssen. Eine Handhabung unter Vakuum ist auf Grund der Erhöhung des

Partialdruckes und der Steigung der Abdampfgeschwindigkeit nicht praktikabel (Kapitel 2.3.2).

2.2.2 Verlauf der Magnesium-Oxidation

Die Oxidation des Magnesiums in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C wurde in /GUL45/ untersucht. Der bei einer Temperatur von 400 °C an der Metalloberfläche gebildete Oxidfilm verhindert sowohl die Oxidation als auch das Abdampfen des Magnesiums und bleibt bis 450 °C stabil, so dass die Oxidation nach dem parabolischen Gesetz verläuft.

In einer weiteren Studie /LEO46/ wurde das Oxidationsverhalten von Magnesium und einigen seiner Legierungen in einem Temperaturbereich von 412 °C bis 575 °C erforscht. Die Oxidationsgeschwindigkeiten wurden durch die zeitliche Veränderung des Probengewichtes bestimmt. Es wurde nachgewiesen, dass die Oxidation im Temperaturbereich von 500 °C bis 575 °C dem linearen Oxidationsgesetz entspricht. Die Annahme der Autoren war, dass bei der Oxidation zuerst eine dünne Schutzschicht ausgebildet wird, die mit steigender Temperatur immer dicker wird, bis ein kritischer Punkt erreicht wird und die Schutzschicht zusammenbricht. Die so entstandene Schicht ist nicht mehr schützend und lässt die Reaktion zwischen der Oxidationsatmosphäre und dem Metall zu. Bestätigt wurde diese Hypothese durch die Bildung einer porösen, pulverförmigen Oxidschicht bei Temperaturen oberhalb von 450 °C.

Ein anderer Mechanismus der Oxidation von Magnesium bei hohen Temperaturen wurde von Evans /EVA39/ aufgestellt. Nach Meinung des Autors ist die Annahme von Pilling und Bedworth, dass Oxide mit größerem Volumen als dem des Metalls immer schützend, Oxide mit geringerem Volumen grundsätzlich nicht schützend seien, nur bis zu einem gewissen Grade richtig. Obwohl die seitliche Kompression im Film die Bildung von Poren verhindert, verhält sich der Film wie eine gespannte Feder, deren auf die Fläche bezogene Spannungen etwa proportional zur Dicke zunimmt. Da die Haftkräfte zwischen Film und Metall praktisch unabhängig von der Schichtdicke sind, werden sie bei einer bestimmten Dicke von den mechanischen Spannungen im Film übertroffen. Die Schicht reißt ab und die schützende Wirkung lässt plötzlich nach.

Der typische Oxidationsverlauf des festen Magnesiums im trockenen Sauerstoff ist in Bild 2.2.2 dargestellt /EML66/.

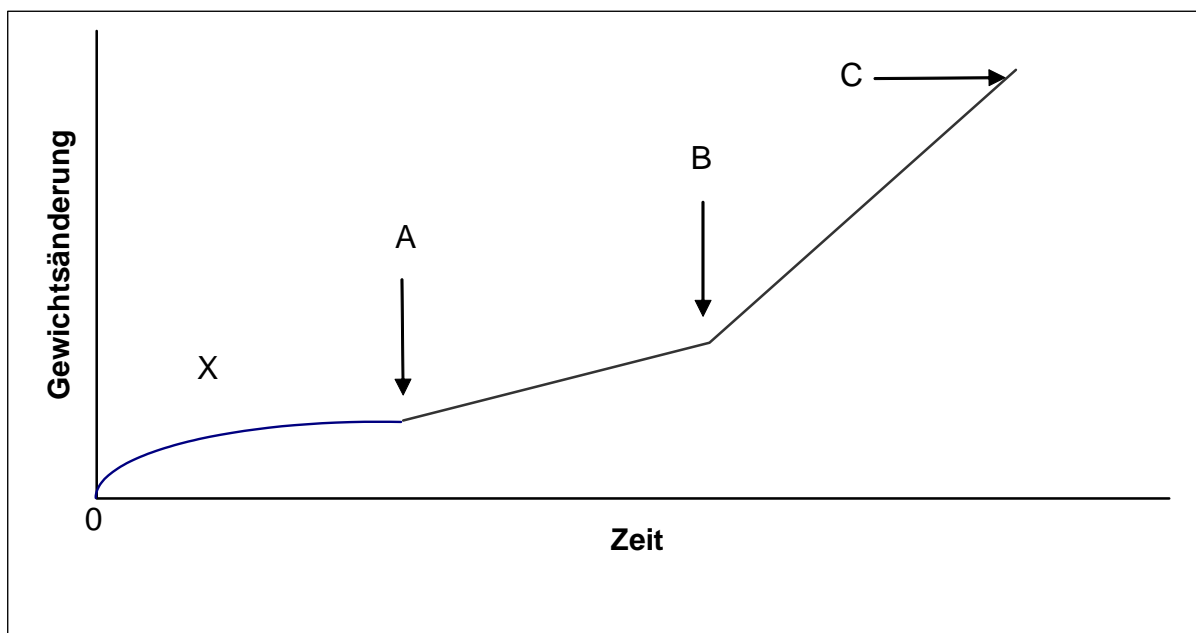


Bild 2.2.2: Typische Oxidationskurve von Magnesium in Sauerstoff.

Zuerst folgt die Oxidation dem parabolischen Gesetz (O-X) bis zu einem Punkt X, wo eine „Break-away-Oxidation“ erfolgt. Es bildet sich eine weiße Oxidschicht, die sich nach und nach über die ganze Oberfläche ausbreitet (bis zu Punkt A). Danach folgt die lineare Oxidation (die Oxidationsgeschwindigkeit beträgt beispielweise $0,18 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ bei 550 °C /EVA65/) bis zu einem Punkt B, wo eine zweite „Break-away-Oxidation“ mit einer zehnmal so großen Reaktionsgeschwindigkeit folgen kann (B-C). Das Zustandekommen der zweiten „Break-away-Oxidation“ hängt in erster Linie davon ab, ob Spuren von Feuchtigkeit in der Gasatmosphäre vorhanden sind. Das gebildete Oxid ist braun und unterscheidet sich in der Textur von dem weißen Oxid. Magnesiumdampf bricht die weiße Oxidschicht durch und verbrennt außen.

Die Arbeiten von Gregg /GRE59/ haben den Beweis erbracht, dass die zweite „Break-away-Oxidation“ nicht erfolgt, wenn der Sauerstoff sorgfältig getrocknet wird.

Entzündungen von Magnesium

Die hohe Bildungsenthalpie des Oxides ($\Delta H = -602 \text{ kJ/mol}$) /BAR77/ führt zu einer schnellen Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft an der Schmelzbadoberfläche. Wenn die Oxidationsgeschwindigkeit so hoch wird, dass die entstehende Wärme nicht mehr abgeführt werden kann, entzündet sich die Schmelze und verbrennt unter Abgabe eines intensiven, weißen Lichtes zu Magnesiumoxid. Bei Magnesiumbränden treten Temperaturen von etwa 3000 °C auf /GME37/. Die Zündtemperatur des reinen Magnesiums hängt von dem Verhältnis der Oberfläche zur Masse ab (s. Tabelle 2.2.1).

Form	Zündtemperatur, °C	Literaturstelle
feines Pulver	500-550	GME37
grobes Pulver	550-600	GME37
Späne	über 600	GME37
kompaktes Metall	623	TIM64a
	633	MCI56
flüssiges Metall	667	BUL47

Tabelle 2.2.1: Zündtemperaturen von Magnesium.

Magnesiumlegierungen entzünden sich in der Regel nicht unter 500 °C, wobei die Zündtemperatur stark von der Legierungszusammensetzung /FAS51/ abhängt. Allerdings gibt es Berichte darüber, dass auch anhaltendes Erhitzen bei 427 °C zum Entzünden führen kann /GUI43/.

2.2.3 Einflüsse auf die Oxidation von Magnesiumlegierungen

Die Oxidationsgeschwindigkeit und somit das Oxidationsverhalten von Magnesium und seinen Legierungen werden nicht nur von der Temperatur und dem Verhältnis der Oberfläche zur Masse beeinflusst, sondern auch von der Legierungszusammensetzung und der Umgebungsatmosphäre /CZE04/.

2.2.3.1 Legierungselemente

Die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von den Legierungselementen wurde in der Arbeit von Leontis /LEO46/ untersucht. Es wurde festgestellt, dass Legierungszusätze wie Cu, Ni, Sn die Oxidationsgeschwindigkeit von Magnesium erhöhen, während bei anderen (In, Cd, Ag, Tl) keine Beeinflussung der Oxidationsgeschwindigkeit feststellbar war. Lediglich Elemente wie Ce und La zeigten eine hemmende Wirkung. Die Erhöhung der Oxidationsgeschwindigkeit bei einigen Legierungszusätzen ist auf die steigende Anzahl der Gitterdefekte und somit auf Stabilitätsabnahme in der Oxidschicht zurückzuführen /TIM64b/.

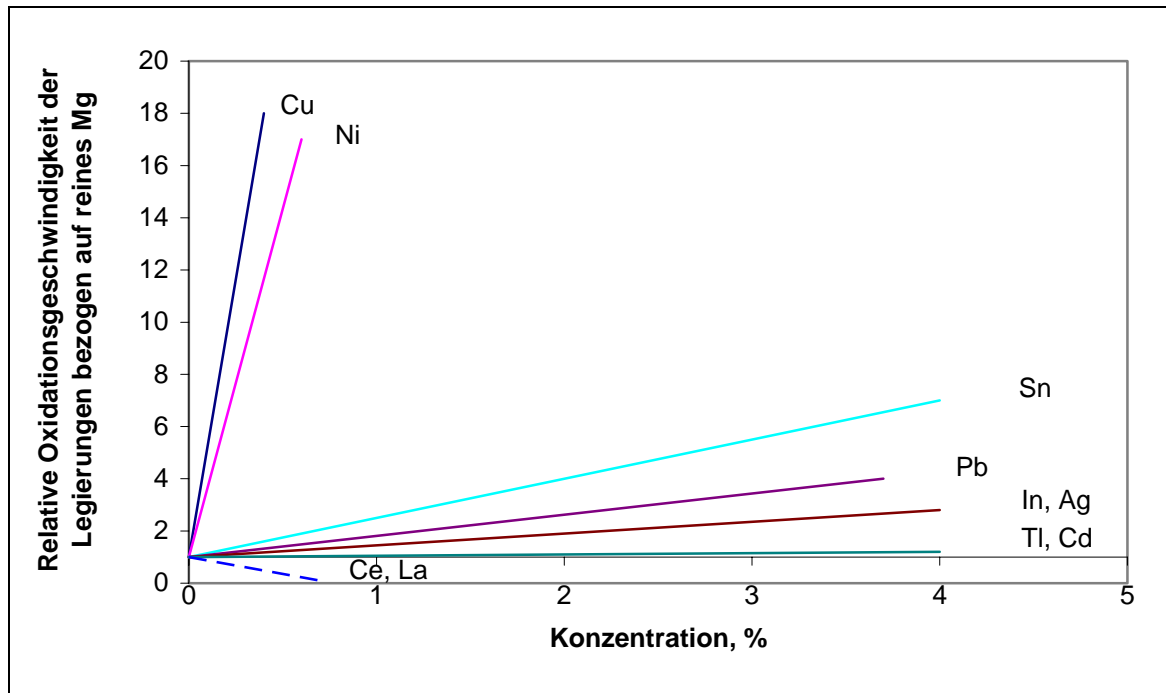


Bild 2.2.3: Einfluss der Legierungselemente auf die Oxidationsgeschwindigkeit von Magnesium bei 475 °C /LEO46/.

Zur Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit von Magnesium durch ein Legierungselement, das in der binären Legierung in fester Lösung vorliegt, müssen die beiden Metalle auf der Oberfläche der Legierung eine Schicht bilden, die aus gegenseitig löslichen Oxiden besteht. Im Allgemeinen kann man sagen, dass zuerst in einem größeren Ausmaß nur das stabilere Oxid entsteht. Der Maßstab der Stabilität ist der Wert der freien Enthalpie des gegebenen Oxids. Da es in der Oberflächenschicht der Legierung zu einer Verarmung des bevorzugt oxidierten Metalls kommt, ist der weitere Ablauf der Oxidation durch das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der einzelnen in der Legierung anwesenden Metalle bestimmt. Ein wichtiger Faktor, der die Oxidationsgeschwindigkeit von Magnesiumslegierungen beeinflusst, liegt in der gegenseitigen Löslichkeit der sich bildenden Oxide der Legierungselemente und in deren Einfluss auf die Diffusion durch die Oxidschicht /CIH62/.

Beryllium

Eine hemmende Wirkung auf die Oxidationsgeschwindigkeit zeigt vor allem Beryllium. Es wurde nachgewiesen, dass Beryllium schon in Mengen von 0,003 m% die Oxidationsgeschwindigkeit der Magnesiumlegierungen an der Luft und im technischen Kohlenstoffdioxid erheblich herabsetzt /SID62/. Ein Gehalt von 0,005-0,01 m% Be führt zu einem außerordentlich starken Oxidationsschutz des flüssigen Magnesiums /BEC39/.

Der wahrscheinlichste Mechanismus der Oxidation von Be-haltigen Magnesiumlegierungen wird in /SID58/ auf Grund der allgemeinen Konzeption der Magnesiumoxidation beschrieben. Bei erhöhter Temperatur an der Luft bildet sich im ersten Augenblick auf der reinen Oberfläche eine dünne Oxidschicht, welche Magnesium und Beryllium in demselben Verhältnis wie die Legierung selbst enthält. Dann überwiegt der Diffusionsvorgang, bei welchem die Berylliumionen auf Grund ihres im Vergleich zu Magnesium – und Sauerstoffionen kleineren Durchmessers schneller zur Oberfläche des ganzen Systems durchdringen. Dadurch wächst der Gehalt an Beryllium und erreicht bis zu 50 % bei Legierungen mit höherem Berylliumgehalt. Zur Erhöhung des Berylliumgehalts trägt offensichtlich auch ein Verdampfen des Magnesiums von der Oberfläche bei. Einen negativen Aspekt beim Einsatz von Beryllium als Magnesium-Brandschutz stellt die prinzipiell hohe, noch nicht vollständig geklärte Toxizität von Berylliumdämpfen dar /SPI92/.

Kalzium

Seit den 30er Jahren ist die Eignung von Kalzium-Zugaben (bereits einige 0,1m%) zur Verringerung der Oxidationsfähigkeit des geschmolzenen Metalls bekannt /BEC39, EML66/. Der Effekt des Kalziumzulegerens wurde in zahlreichen Veröffentlichungen /CHA98, CHO03, YOU03/ untersucht. Es wurde festgestellt, dass durch die Kalziumzugabe in Kombination mit anderen Elementen die Zündtemperatur beträchtlich erhöht wird und somit der Schmelzeschutz verbessert wird (s. Tabelle 2.2.2).

Legierungselement, m%	Zündtemperatur, °C	Literaturstelle
nur Zr	650 (kein Effekt)	CHA98
0,5 Ca	690	CHA98
0,5 Ca + 1,6 Zr	750	CHA98
1,3 Ca + 1,4 Zr	810	CHA98
2 Ca	700	CHO03
2 Ca + 0,3 Al	über 750	YOU03
2 Ca + 0,3 Y	über 750	YOU03

Tabelle 2.2.2: Änderung der Zündtemperaturen bei Ca-Zugaben.

Die Erhöhung der Zündtemperatur beruht, wie im Falle von Be, auf der Bildung einer passivierenden Deckschicht aus Ca- und Mg-Oxiden ($PBV > 1$). Die Bildung dieser Schicht wird durch die hohe thermodynamische Stabilität des Ca-Oxids begünstigt.

Als Nachteil erwies sich die starke Zunahme der Warmrisneigung und der Klebneigung oberhalb 0,8 m% Ca /EML66/.

2.2.3.2 Umgebungsatmosphäre

Sauerstoff

Das hohe Reaktionspotential von Magnesiumschmelzen mit Luftsauerstoff, insbesondere bei höheren Temperaturen, ist hinreichend bekannt /BÜC90/. Die reaktive Umsetzung von Mg zu Magnesiumoxid durch



erfolgt stark exotherm unter Freisetzung von weißem, ultraviolettreichen Licht /HOL85/.

Luftfeuchtigkeit

Bei Kontakt von Magnesium mit Wasser bei niedrigeren Temperaturen bilden sich Wasserstoff und Magnesiumhydroxid, welches bis 350 °C stabil bleibt



Das Vorhandensein von Wasserdampf beschleunigt den Oxidationsprozess. Bei Schmelzekontakt mit Wasser kommt es zu einer exothermen Bildung von Magnesiumoxid und Wasserstoff, der in einer typischen Knallgasreaktion mit Luftsauerstoff reagiert.



Die aus MgO gebildete Schutzschicht bleibt nur bis 350-380 °C stabil (bei trockener Luft bis 450 °C) /GRE59/. Das Vorhandensein von 1,8 % Wasserdampf in der Ofenatmosphäre setzt beispielweise die Zündtemperatur bis auf 610 °C herab /AYL59/.

Kohlenstoffdioxid

In Gegenwart von CO₂ verringert sich die Oxidationsgeschwindigkeit erheblich /LEO46/. Beim Erhitzen von Magnesium in strömendem CO₂ findet eine Reaktion statt, ohne dass eine Entzündung erfolgt /GME37/. Zuerst bildet sich an der Oberfläche hauptsächlich MgCO₃, welches bis 420 °C stabil bleibt; bei höheren Temperaturen besteht die Oxidationsschicht aus MgO und C /BOU59/.

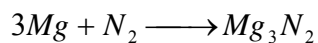
Delavault /DEL34/ stellte fest, dass der Oxidationsvorgang in den trockenen Atmosphären von CO und CO₂ erheblich verzögert wird. Die Oberfläche überzieht sich mit einer schwärzlichen Schicht und es bildet sich CO. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit in CO₂ findet eine Zündung der Magnesiumschmelze bei 700 °C innerhalb von 20 min, bei Spuren von Sauerstoff bereits bei 650 °C statt. Der Mechanismus beruht auf zwei Faktoren:

- Grenzschichtbildung von CO an der Oxid/Gas-Trennfläche;
- Ausbildung einer Schicht aus MgO und C.

Über eine Zündtemperatur von 870 °C im trockenen CO₂ wird in /FRU70/ berichtet. 1,2 % Wasserdampf in CO₂ hingegen führt zur Herabsetzung der Zündtemperatur bis auf 650 °C /BOU57/.

Stickstoff

Verbrennt Magnesium bei ungenügendem Luftzutritt, so entsteht neben Magnesiumoxid MgO auch Magnesiumnitrid Mg₃N₂. Diese Reaktion wird durch erhöhte Temperaturen begünstigt:



Gl. 2.2.5

Das Metall überzieht sich sowohl im festen als auch im geschmolzenen Zustand mit einer gelblichen Magnesiumnitrid-Schicht, die den Abbrand von Metall zum Teil verhindert. Die Schmelze wird mit nichtmetallischen Einschlüssen stark verunreinigt. Die dicke, poröse Schicht lässt bereits ab 640 °C eine weitere Oxidation von Magnesium zu /HAN71/.

Obwohl Stickstoff hauptsächlich als Trägergas für SF₆ bzw. SO₂ verwendet wird, wurde auch über eine kommerzielle Anwendung von Stickstoff als Schutzgas berichtet /KRO68/.

Weitere gasförmige Inhibitoren

Seit den 30er Jahren ist bekannt, dass Dämpfe von verschiedenen fluorhaltigen Verbindungen auf Magnesiumschmelzen schützend wirken, selbst dann, wenn sie in verhältnismäßig geringen Mengen der umgebenden Luft zugemischt werden /DOW33/. Das Patent von Reimers /DCC34/ enthält die Auflistung von 27 fluorhaltigen Verbindungen, die als Inhibitoren gegen die Oxidation von Magnesiumschmelzen verwendet werden können.

Delavault /DEL34, BUL47/ experimentierte mit verschiedenen Inhibitoren wie F₂, Cl₂, NH₄HF₂, BF₃, SiF₄, NH₄BF₄, (NH₄)₂SiF₆ und SO₂. Es wurde u. a. gezeigt, dass eine Konzentration von 0,5 m% BF₃ oder SiF₄ in der Luft einen zuverlässigen Brandschutz bis zu 700 °C ermöglicht. Sogar eine geringe Zugabe von 0,001 m% BF₃ war ausreichend um eine Zündung der Magnesiumschmelze bei 850 °C um einige Minuten zu verzögern. Durch das Beimischen von 0,04 m% BF₃ zu einem Trägergas konnte ein Magnesiumbrand verhindert werden.

Fruehling und Hanawalt /FRU70, HAN71/ haben die hemmende Wirkung von BF_3 bestätigt. Zusätzlich wurden zwei andere Inhibitoren CF_4 (Freon 14) /BON87a/ und CClF_2ClF (Freon 114) entdeckt und untersucht. Die beiden Verbindungen schützen die Magnesiumschmelze. Allerdings bildete sich bei Verwendung von BF_3 oder SF_6 eine dünnere, metallisch glänzende Schutzschicht, so dass die Autoren den letzteren favorisierten. Die Verwendung von BF_3 hat ebenfalls keinen praktischen Einsatz gefunden, da das Gas relativ teuer, ätzend und toxisch ist (MAK 1ppm). Außerdem reagiert BF_3 mit Luftfeuchtigkeit zu Fluorwasserstoff, der sich korrosionsfördernd auf Maschinen und Anlagen auswirkt.

Verschiedene organische und anorganische Substanzen wurden ebenfalls zur Verhinderung bzw. Verringerung der Magnesiumoxidation vorgeschlagen. So wurde z.B. eine Atmosphäre aus verdampften Kohlenwasserstoffölen /ÖAM33/ und eine solche aus Glycerindampf /CFG22/ empfohlen.

Eine Schutzdecke aus festen organischen Stoffen, wie Asphalt, Casein, pulverisiertem Horn oder Zucker wird in /ÖAM36/ erwähnt. Die Schutzwirkung beruht auf der Entstehung einer festen Kruste, die den Kontakt zwischen Sauerstoff und Metall unterbindet.

Stoffe wie Oxalate, Harnstoff, Hydrogencarbonate und H_3BO_3 , welche sich zum Schutz der Magnesiumschmelze gegen Oxidation eignen, wurden bereits in den 20er Jahren patentrechtlich geschützt /AMC28/.

2.3 Schmelzbadabdeckungen für Magnesium

Der unedle Charakter des Magnesiums und das niedrige Standardelektrodenpotential führen zu der hohen Affinität von Magnesiumschmelzen zu Sauerstoff und Stickstoff /HOL85, RID99/. Wie bereits erwähnt, beträgt das Pilling-Bedworth-Verhältnis für Magnesium 0,81, so dass keine dichte Oxidschicht gebildet wird und das Metall ständig weiter angegriffen wird.

Um das Risiko eines Magnesiumbrandes einerseits und der Verunreinigung der Schmelze durch entstehende Oxidationsprodukte andererseits möglichst gering zu halten, ist die Handhabung der Schmelze unter einem geeigneten Abschluss gegen Umgebungsatmosphäre unerlässlich /HAN71, BAC02/.

Grundsätzlich stehen für die Abdeckung von Magnesiumschmelzen folgende Verfahren zur Verfügung /LIN00, HOL02/:

1. Abdeckung mit schmelzflüssigen Salzen bzw. Salzgemischen /EML66/,
2. Schmelzehandhabung unter Inertgasatmosphäre /EML66, FRU69/,

3. Schmelzhandhabung unter Reaktivgasatmosphäre in Verbindung mit der Bildung dünner passivierender Filme /HOU71, SCH71/.

Eine unterstützende Maßnahme zur Verhinderung von Magnesiumbränden im Druckgussbetrieb ist die Zugabe geringer Anteile deckschichtbildender Elemente /MUH76, WIK78/. Hierzu sind Beryllium und Kalzium zu nennen (siehe Kapitel 2.2.3.1).

2.3.1 Abdeckung mit schmelzflüssigen Salzen

Die Abdecksalze bilden auf Grund ihres deutlich unter dem des Magnesiums liegendem Schmelzpunktes auf der Badoberfläche eine geschlossene Schicht und damit einen guten Schutz gegen die Einflüsse der Atmosphäre. Die Schutzwirkung von Abdecksalzen reicht bis ca. 800 °C /BEC39/.

In Deutschland werden üblicherweise die Salze auf Karnallitbasis eingesetzt, entsprechend einem niedrigschmelzenden, eutektischen Gemisch aus $MgCl_2$, KCl und NaCl, das bereits bei Temperaturen unter 400 °C aufschmilzt /EML66/.

Auf Grund der Oberflächenspannungen des flüssigen Magnesiums schwimmt das Chlorid auf der Metalloberfläche auf. Die im Vergleich zu Magnesium höhere Dichte des geschmolzenen Salzes bewirkt ein langsames Absinken des Salzes in der Schmelze. Nachteilig ist auch, dass die schützende Schicht nach jedem Nachfüllvorgang durch weitere Salzzugaben erneuert werden muss.

Die vergleichsweise schwierige Handhabung, die starke Verunreinigung der Metallschmelze mit korrosionsfördernden Chloriden /MER93/ und die Bildung von Salzsäuregas in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit führten dazu, dass dieses Verfahren nur für Einzelabgüsse und kleine Stückzahlen im Sandguss eingesetzt wird, obwohl es bis zum Ende 60er Jahre weit verbreitet war /LIN99/.

2.3.2 Schmelzhandhabung unter Inertgasatmosphäre

Die Verwendung von Argon führt zu keinerlei chemischen Reaktionen mit dem schmelzflüssigen Metall, so dass die Reaktionen zwischen Sauerstoff und/oder Stickstoff und flüssigem Magnesium unterbunden sind. Die inerte Gasatmosphäre ermöglicht einerseits eine reine Schmelzqualität /BOH97, KAH98/, verhindert andererseits Hochtemperaturkorrosionsprozesse des Tiegel- und Armaturenmaterials /HOL02/. Da keine Schutzschicht gebildet wird, gestattet eine inerte Atmosphäre das ungehemmte Abdampfen des Magnesiums von der Badoberfläche /HAN71/, was in Verbindung mit nicht druckdichten Ofensystemen zu einem hohen Gasverbrauch sowie zur Explosionsgefahr des Magnesiumdampfes bei Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre führen kann. Auf Grund der Verpuffungen empfiehlt Avedesian /ASM99/ diese Schutztechnik nur bei Schwerkraft-Gießverfahren anzuwenden.

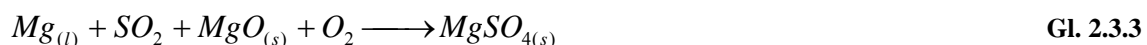
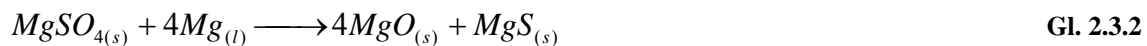
Die gleichen Risiken bringt die Verwendung von Helium /JAK94/ und Xenon /MUH78/ als Schutzgas mit sich.

2.3.3 Schmelzehandhabung unter Reaktivgasatmosphäre

Schwefeldioxid

Die Schutzwirkung von gasförmigem SO_2 und auch elementarem Schwefel für Magnesiumschmelzen ist bereits seit den 30er Jahren bekannt /BRO36, ESC39/. Das Schwefeldioxid bildet auf der Magnesiumschmelze eine Schutzschicht aus schwefel- und sauerstoffhaltigen Verbindungen, die bis ca. 740 °C stabil bleibt. Gleichzeitig wird das Abdampfen des gasförmigen Magnesiums unterbunden.

Der Schutzeffekt beruht auf der Bildung einer dichten Schutzschicht aus MgO, MgSO_4 und MgS. Die Deckschicht wurde als MgO mit Spuren von MgSO_4 identifiziert. Es wurden keine Spuren von MgS gefunden. Es ist allerdings möglich, dass MgS in der Zeit zwischen der Probeentnahme und der Probeanalyse zu MgSO_4 oxidiert ist. Entsprechend den jeweiligen Bedingungen können die folgenden Reaktionen ablaufen /GJE98/:



Indirekt wird dieser Mechanismus durch die Tatsache bestätigt, dass die unter Ausschluss vom Sauerstoff gebildete Deckschicht keine Schutzwirkung hat /SAR78/.



Bei der Reaktion unter Ausschluss vom Sauerstoff (Gl. 2.3.4) entstehen keine Magnesium-Schwefelverbindungen, so dass die Oberflächenschicht keinen dauerhaften Oxidationsschutz bietet. Das Vorhandensein von elementarem Schwefel auf der Metalloberfläche unter diesen Bedingungen wird von anderen Autoren bestätigt /SUB00/.

Zur Aufrechterhaltung der Schutzwirkung sind etwa 0,5-2 Vol% SO_2 in trockener Luft, N_2 oder CO_2 erforderlich /ASM99/. Bei einem Gasgemisch aus CO_2 und SO_2 läuft die Reaktion

weniger heftig ab als beim Luft/SO₂- Gemisch, was auf die geringere Oxidationsgeschwindigkeit von CO₂ zurückzuführen ist /RIC99/.

Über 740°C beginnt der exotherme Zerfall von Magnesiumsulfat (MgSO₄) in MgO, SO₂, SO₃ und O₂ /SNE40/, so dass der Schmelzeschutz nicht mehr gegeben ist.

Heftige Metallverpuffungen explosiver Gemische aus niedergeschlagenem Magnesiumstaub und dem MgSO₄-Anteil der Deckschicht /KRO68/, die häufig beim Entfernen von Schlacken auftraten, waren ausschlaggebend, Schwefeldioxid bereits in den 60er Jahren im gesamten Gießereibereich des Volkswagenwerkes abzusetzen /SCH71/. Allerdings könnten neueren Veröffentlichungen zufolge SO₂ bei der Handhabung konventioneller Magnesiumschmelzen zur Substitution von SF₆ beitragen /GJE98, RIC99/. Weitere Modifizierungen des Verfahrens dienen diesem Zweck /NOR99/. Jedoch stellen die Bildung von gasförmigem SO₃, welches in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zu Schwefelsäure reagiert und sich korrosionsfördernd auf Maschinen und Anlagen auswirkt, das toxikologische Potential (MAK: 5 mg/m³ in Luft; Stand: 1999) und eine erhebliche Geruchsbelastung für das Personal eine intensivere Verwendung von SO₂ in Frage.

Schwefelhexafluorid

Die gebräuchlichste Schmelzbadabdeckung ist zur Zeit Schwefelhexafluorid. SF₆ wurde 1934 als Schutzgas für Magnesiumschmelzen vorgeschlagen /DCC34/, fand aber damals keine industrielle Anwendung. Erst durch die Arbeiten von Frueling und Hanawalt /FRU69, HAN71/ Ende 60er Jahre konnte sich SF₆ als besonders betriebssicheres Schutzgas im Giessereibetrieb etablieren /KRE75, BUS80/. So wurden z.B. mit SF₆ arbeitende Direktschmelzanlagen im Volkswagenwerk Hannover zur Herstellung von Zylinderkurbelgehäusen bereits für den VW-Käfer eingesetzt (Bild 2.3.1).

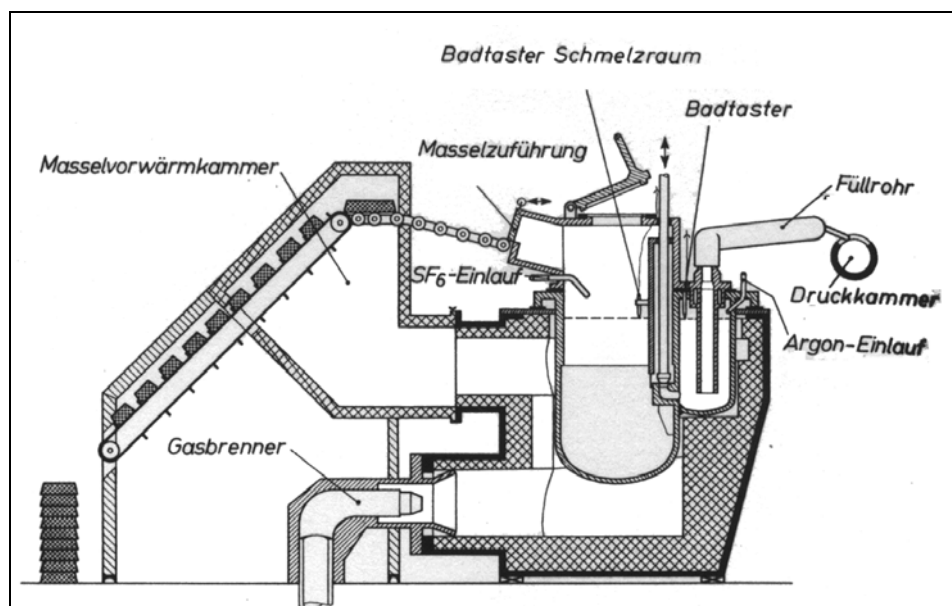
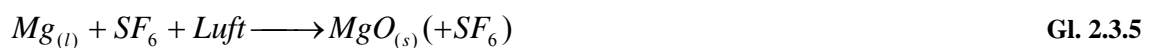


Bild 2.3.1: Magnesium-Direktschmelzanlage /SCH71/.

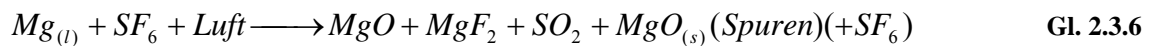
Etwa 0,2 Vol.% bis 3 Vol.% SF₆ werden den Trägergasen CO₂, N₂ oder trockener Luft zugesetzt /SWZ96/, damit sich auf der Schmelzbadoberfläche ein dichter, metallisch glänzender Film bildet. Gleichzeitig wird die Abdampfung von gasförmigem Magnesium an die Umgebung weitgehend unterbunden /HAN78/. Unter Laborbedingungen wurde nachgewiesen, dass bereits 0,002 Vol.% SF₆ zur Bildung einer Schutzschicht ausreichen /RIC98/.

Die möglichen Reaktionen sind abhängig von der SF₆ - Konzentration /DÖR00/:

SF₆ < 0,5 Vol.%



SF₆ > 0,5 Vol.%



weitere mögliche Reaktionen:



In Übereinstimmung dazu stehen die in der Arbeit von /CAS98/ gewonnenen Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus zwischen SF₆ und Mg. Der Autor identifiziert die Schutzschicht als einen MgF₂-Film oder MgF₂-Einlagerungen in der MgO-Schicht. Der mehrfach auch in der Arbeit von Fruehling /FRU70/ vorgeschlagene Ansatz, SF₆ verhalte sich in geringen Konzentrationen (bis ca. 0,4 Vol%) inert, der metallisch glänzende Schutzfilm bestehe hauptsächlich aus MgO und der unterbundene Legierungsabbrand sei auf eine geringe Durchlässigkeit des spezifisch dichten Gases SF₆ gegenüber Sauerstoff aus der Umgebung zurückzuführen /HAN75, HEF93/, muss zumindest angezweifelt werden /LIN00/.

Während der F-Gehalt in der Schutzschicht und somit die Schutzwirkung der Schicht sich durch die Konzentration von SF₆ beeinflussen lässt, hat die Reaktionszeit keine Auswirkung auf die Filmzusammensetzung, da der Kontakt zwischen Magnesiumschmelzen und SF₆ durch den Film unterbrochen wird. Diese Aussage steht jedoch im Widerspruch zu Pettersen /PET02/, nach dessen Untersuchungen die zeitliche Zunahme der Schichtdicke auf die weitere Formation einer MgF₂-Schicht zurückzuführen ist.

Ein Problem bei der Verwendung von SF₆ ist der Korrosionsangriff auf Stahlarmaturen bei Temperaturen oberhalb 680 °C und unter Beteiligung von Luftfeuchtigkeit. Am Tiegel bilden

sich die Beläge mit hohen FeF_2 - und FeO -Anteilen, die abplatzen und so in die Schmelze gelangen können. Dies führt zu heftigen, exothermen Reaktionen /GJE96, DÖR00/:



Neben dem Korrosionsangriff auf Stahlarmaturen stellt die klimaschädigende Wirkung bei der Verwendung SF_6 -haltiger Schutzgasgemische ein Problem dar. Mit einem GWP- Faktor von 23.900 hat Schwefelhexafluorid das höchste Treibhauspotential aller bekannten Gase /ELL97/. Da ein Teil des für den Magnesiumguss eingesetzten SF_6 im Prozess zersetzt wird /CAR97/, ist die genaue Quantifizierung nicht möglich. Außerdem hängt das Maß der Zersetzung vom jeweiligen Verfahren ab /BAR03/. Gemäß den internationalen Anforderungen an die Berichterstattung wird der Verbrauch an SF_6 mit den Emissionen in der Nichteisen-Metallindustrie gleichgesetzt /SWZ99/. Er betrug 2002 16.000 Tonnen (Bild 2.3.2).

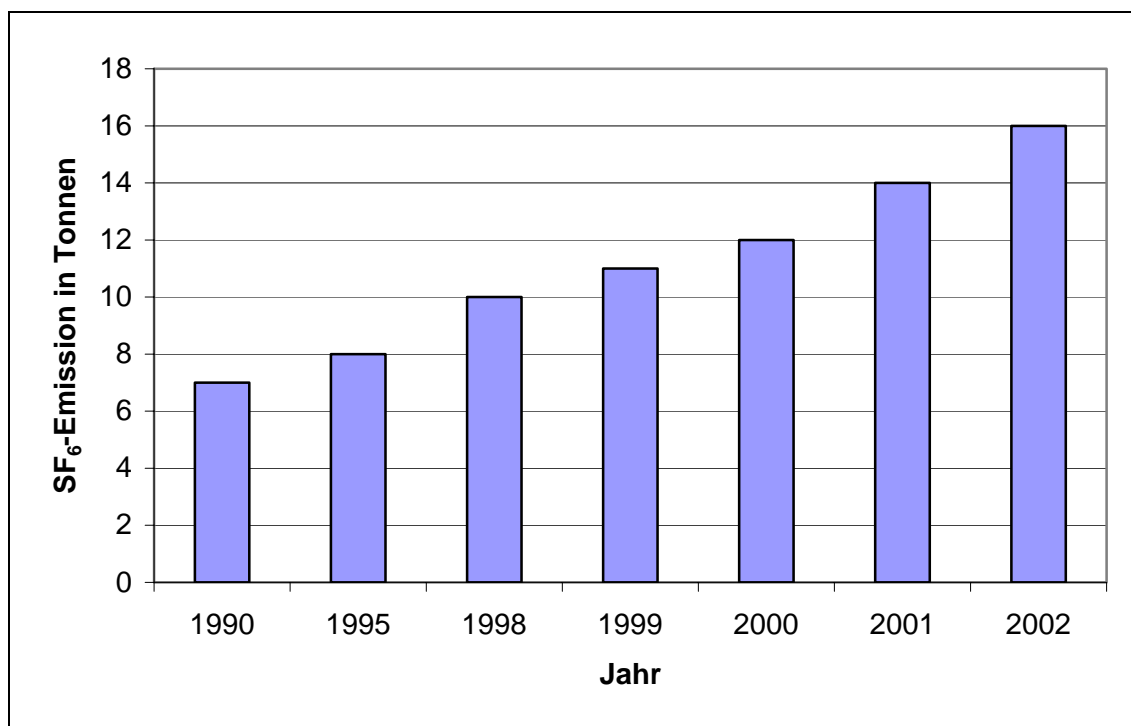


Bild 2.3.2: Entwicklung der SF_6 -Emissionen aus dem Magnesiumguss in Deutschland /BRE04/.

Durch die Verabschiedung des Kyoto-Protokolls hat sich die Europäische Union verpflichtet, den Ausstoß der Treibhausgase um 8% zu reduzieren /SWZ99/. Infolgedessen ist die Verwendung von Schwefelhexafluorid für den Magnesiumguss ab dem 1.01.2007 untersagt, es sei denn, die dabei verwendete Menge liegt unter 500 kg jährlich /EUR04/.

2.3.4 Neuartige Schutzsysteme

Auf Grund der dargestellten Problematik ist in den letzten Jahren ein Anstieg der Aktivitäten im Bereich der Oxidationsschutzsysteme für Magnesiumschmelzen zu verzeichnen /BAC03a/. Zahlreiche Forschungsprogramme zur Evaluierung von Alternativen wurden aufgelegt /TRA01, WAL01, PET02, HIL02/. Treibende Kraft war die Automobilindustrie als größter Abnehmer der Magnesiumprodukte. Hintergrund hierfür sind ökobilanzielle Untersuchungen (LCAs), die zeigen, dass der bei Fahrzeugen durch den Einsatz leichter Bauteile aus Mg-Legierungen an Stelle von Stahl erzielte Beitrag zur CO₂-Emissionsreduzierung (verringertes Treibstoffverbrauch) durch den Einsatz von SF₆ im Herstellungs- und Verarbeitungsprozess von Magnesiumlegierungen mehr als aufgezehrt wird /UBA04/. Die Verbesserung der Ökobilanz von Fahrzeugen durch SF₆-Substitution ist demnach ein entscheidender Faktor für den Einsatz leichter Magnesiumteile /RIC02/.

Ein Schwerpunkt laufender Entwicklungen in der Magnesiumverarbeitung fokussiert sich auf die Ausarbeitung technischer Lösungsansätze zur Verhinderung der Schmelzeoxidation.

So wurde eine neuartige Ofentechnik für die Realisierung eines SF₆-freien Gießprozesses entwickelt /MAD99/. Wesentliche konstruktive Merkmale des entwickelten Mehrkammer-Ofensystems sind die stufenweise Temperaturführung der Schmelze und die vollständige druckdichte Abschirmung der höher temperierten Ofenkammern von der Umgebungsatmosphäre (Bild 2.3.3).

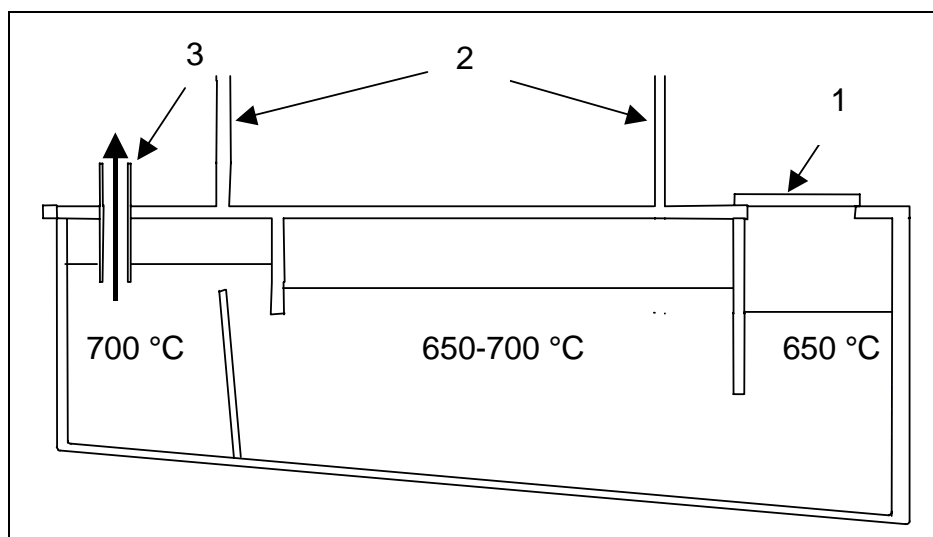


Bild 2.3.3: Dreikammer-Magnesiumschmelzofen /MAD99, AUD99/.
Erklärung: 1. Nachchargieröffnung; 2. Be- und Entlüftungsventile;
3. Steigrohr.

In der ersten Ofenkammer wird das Gießmetall auf maximal 650°C temperiert und mit reinem CO₂ begast. In den nachgeschalteten Ofenkammern (Zwischenkammer und Entnahmekammer) wird das Metall auf Abgustemperatur (bis zu 700°C) erwärmt und mittels der Vacural-Saugdosierung in die Gießkammer gefördert.

Versuche mit reinem CO₂ ergaben einen guten Schutz der Magnesiumschmelze. Eine dünne Schutzschicht verhinderte einen Brand bei Temperaturen bis zu 750 °C, solange der Ofen nicht geöffnet wurde. Allerdings kommt es bei einer Verletzung der Schicht zum punktuellen Brennen, insbesondere wenn feuchte Luft eindringen kann.

Das französische Unternehmen Brochot verzichtet ebenfalls auf F- und/oder S-haltige Gase und patentierte eine konstruktive Neuentwicklung in der Magnesiumgießtechnik /BRO99/. Es handelt sich um ein für die Magnesiumprimärindustrie entwickeltes Schutzsystem, welches sich ausschließlich für den Blockguss eignet. Das Kernstück dieser Methode ist das automatisch kontrollierte Gießrad (Bild 2.3.4a), welches zur Steigerung der Produktionsraten einerseits und zur Minimierung der Krätzebildung andererseits eingesetzt wird /GRU01/. Das flüssige Metall wird durch das Gießrohr des Rades (Bild 2.3.4b, Pos.3) in die Masselform (Bild 2.3.4b, Pos.2) einpresst.

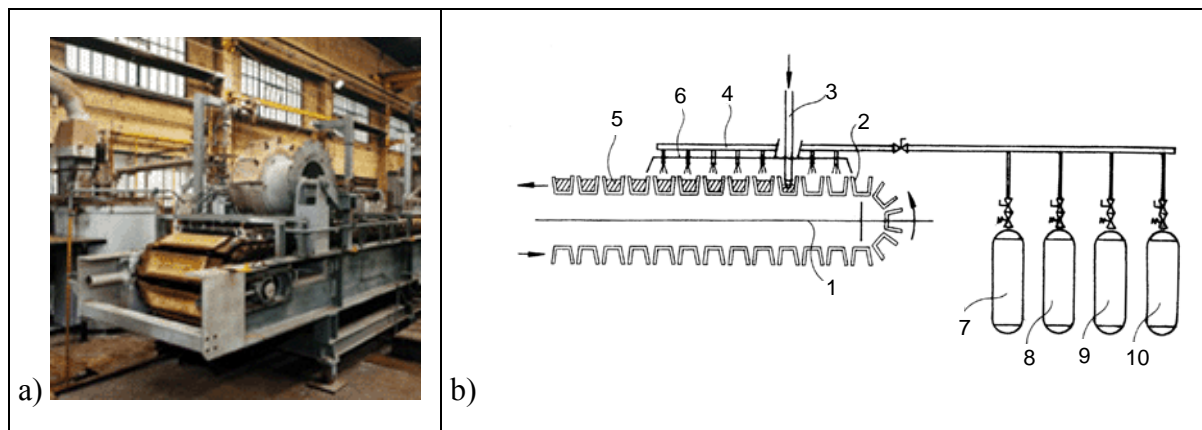


Bild 2.3.4: Inertgassystem von Brochot S.C.S.

Erklärung: 1. Gießlinie; 2. Masselform; 3. Gießrohr, 4. Gasleitung; 5. Massel, 6. Abdeckung; 7. – 10. Gasbehälter.

Das Schutzgas besteht aus vier Komponenten, die aus entsprechenden Behältern (Bild 2.3.4b, Pos.7-10) entnommen, vermischt und über die Gasleitung (Bild 2.3.4b, pos.4) zur Gießlinie (Bild 2.3.4b, Pos.1) geleitet werden. Die von den Erfindern empfohlene Zusammensetzung des Gasgemisches ist Tabelle 2.3.1 zu entnehmen.

	CO ₂	Ar	trockene Luft	Xe
Gasanteil, %	50-90	0-40	5-15	0-10
Anwendungsbeispiel, %	70	20	9	1

Tabelle 2.3.1: Zusammensetzung des verwendeten Gasgemisches.

Den Berichten zufolge /HIL02/ kann dieses System Magnesiumschmelzen bei diversen Gießoperationen, wie z. B. beim Gießen in Masselformen, schützen, versagt jedoch bei der Anwendung des Gasgemisches für den Schmelzofen.

In Kenntnis der Schutzmechanismen, die bei Anwendung von SF_6 als Schutzgas ablaufen, fokussierte sich die Suche nach Alternativen vor allem auf fluorierte Substanzen.

Es wurde Bortrifluorid (BF_3), dessen schützende Wirkung seit den 30er Jahren bekannt ist /DCC34/, erneut vorgeschlagen. Das neue „MagShield“-System basiert auf einer modernen Methode BF_3 in-situ zu erzeugen /REV00, HAT01/.

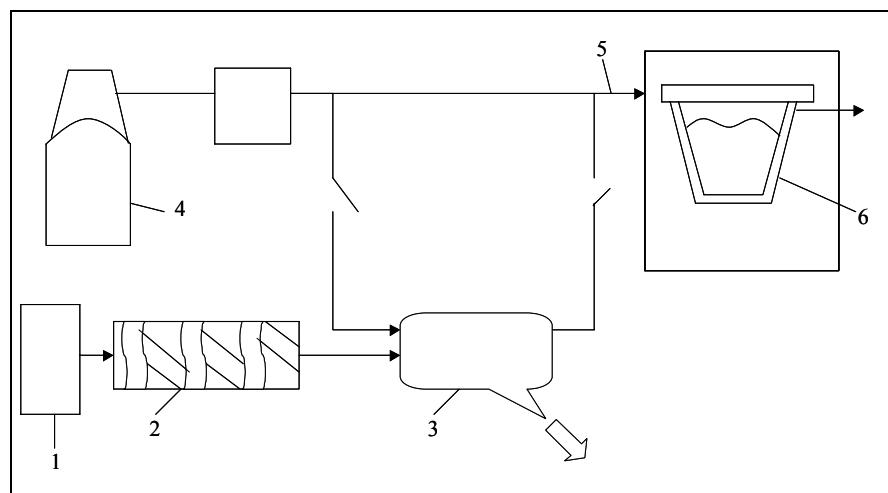


Bild 2.3.5: Schema von „MagShield“-System /REV00/.

Erklärung: 1. Vorratsbehälter für Tetrafluoroborate; 2. Dosierschnecke;
3. Zersetzungskammer; 4. Behälter mit Trägergas;
5. Gasleitung; 6. Tiegel des Schmelzofen.

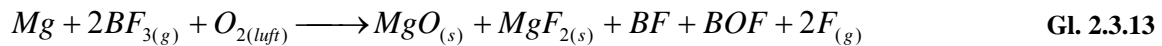
KBF_4 wird aus einem Vorratsbehälter (Bild 2.3.5, Pos.1) mittels einer Dosierschnecke (Bild 2.3.5, Pos.2) in eine Zersetzungskammer (Bild 2.3.5, Pos.3) befördert und thermisch zersetzt (Zersetzungstemperatur von unter 700°C hat sich als günstig erwiesen).



Das gasförmige BF_3 , welches kleinere Mengen von BOF und BF_2 enthalten kann, wird mit einem Trägergas vermischt und über eine Gasleitung (Bild 2.3.5, Pos.5) einem Schmelzofen zugefügt (Bild 2.3.5, Pos.6).

Folgende Reaktionen laufen an der Oberfläche der Magnesiumschmelze ab:





Der Schutzeffekt basiert auf der Bildung eines dünnen Films, der aus MgF_2 und MgO besteht. Für einen ausreichenden Schutz der Magnesiumschmelze sind ca. 0,5 Vol% BF_3 in trockener Luft notwendig.

Da das Gas relativ teuer, ätzend und sehr toxisch ist (MAK 1 ppm), kann diese Lösung, die keinen praktischen Einsatz gefunden hat, keine umweltfreundliche Alternative darstellen.

Neben SO_2F_2 /HOB02/ wurden weitere gasförmige F-haltige Verbindungen wie NF_3 , NOF , SO_2ClF und SOF_4 als Inhibitoren für den Magnesiumguss empfohlen /APC02/. Diese Gase sind einem Trägergas (CO_2 , N_2 , Ar oder Luft) in Konzentrationen von 0,5 bis 2,9 % beizumischen, um einen ausreichenden Schmelzeschutz zu gewährleisten. Der Reaktionsmechanismus beruht, wie bei allen F-haltigen Verbindungen, auf der Entstehung einer MgO - MgF_2 Schicht. Angesichts des hohen toxischen Potentials der empfohlenen Substanzen wird ersichtlich, warum diese Verbindungen keine industrielle Anwendung gefunden haben.

Eine weitere Entwicklung stellen die teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe (HFC), welche als Kälteschutzmittel bekannt sind, dar. So wurde HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethan) als Schutzgas für Magnesiumschmelzen patentrechtlich geschützt /PTY00/ und als eine Alternative zu SF_6 präsentiert /RIC01/. Das Gas ist nicht toxisch und im Vergleich zu SF_6 günstig, allerdings hat es einen GWP-Faktor von 1300. An verschiedenen Standorten wurden großtechnische Versuche mit diesem inzwischen kommerziell erhältlichen Gas durchgeführt /CAS03, LYO03/. Als nachteilig anzusehen ist die thermische Zersetzung von HFC-134a, wobei giftiger Fluorwasserstoff entsteht und zusätzlich die Stahlarmaturen der Ofenanlagen angegriffen werden.

Im Jahre 2002 präsentierte eine Forschergruppe von 3M Performance Materials Division Laboratory ein neues Produkt „Novec™ 612“ /MIL02a, MIL02b/. Es handelt sich um ein fluoriertes Keton (Pentafluoroethylheptafluoroisopropylketon), einen Neustoff im Sinne des Chemikaliengesetzes /CHG02/, der bisher in geringerem Umfang verwendet und produziert wird. Die im Trägergas benötigte Konzentration von dieser organischen Substanz, welche bei Raumtemperatur flüssig ist und bei geringem Temperaturanstieg in die Gasphase übergeht, beträgt etwa 0,01 % und ist damit um ein Vielfaches geringer als die erforderliche Konzentration an SF_6 .

Obwohl fluorierte Ketone wie CO_2 einen GWP-Faktor von 1 (wie CO_2) haben, treten bei der thermischen Zersetzung im Temperaturbereich über 575 °C unerwünschte Nebenprodukte mit hohen GWP-Faktoren (CF_4 , C_2F_6 und C_3F_8 mit GWP- Werten von 6500, 9200 bzw. 7000) und toxischem Potential (HF , COF_2) auf. Die Bildung unerwünschter Produkte, so die Autoren /MIL02b/, kann durch Zusatz geringerer Menge an Sauerstoff und eine optimierte

Schutzgasdosierung reduziert werden. Allerdings ist das Produkt zur Zeit nicht kommerziell erhältlich, großtechnische Anwendungen sind ebenfalls nicht bekannt.

2.4 Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid ist das Anhydrid der nicht in freier Form existierenden Kohlensäure (H_2CO_3). CO_2 ist unter Normalbedingungen (25 °C und 1 bar) ein farbloses, nicht brennbares Gas mit leicht säuerlichem Geschmack. Es ist um ein Faktor 1,5 schwerer als Luft (1,97 g/cm³ im Normalzustand) /UIG04/ und sinkt demzufolge zu Boden.

Die wesentliche Eigenart des thermischen Verhaltens von Kohlenstoffdioxid ist durch die Lage des Tripelpunktes bedingt, d.h. des Wertepaares von Druck und Temperatur, bei dem sich die gasförmige, flüssige und feste Phase im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Der Druck im Tripelpunkt ist bei Kohlenstoffdioxid erheblich höher als der normale Atmosphärendruck und beträgt 5,18 bar; die zugehörige Temperatur $-56,6$ °C. Nur im Tripelpunkt können alle drei Phasen nebeneinander bestehen.

Flüssiges CO_2 ist ebenfalls farblos und existiert nur im Bereich zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt (Bild 2.4.1). Unter Umgebungsdruck von 1 bar liegt CO_2 nur im festen und gasförmigen Zustand vor, der flüssige Zustand ist nicht stabil.

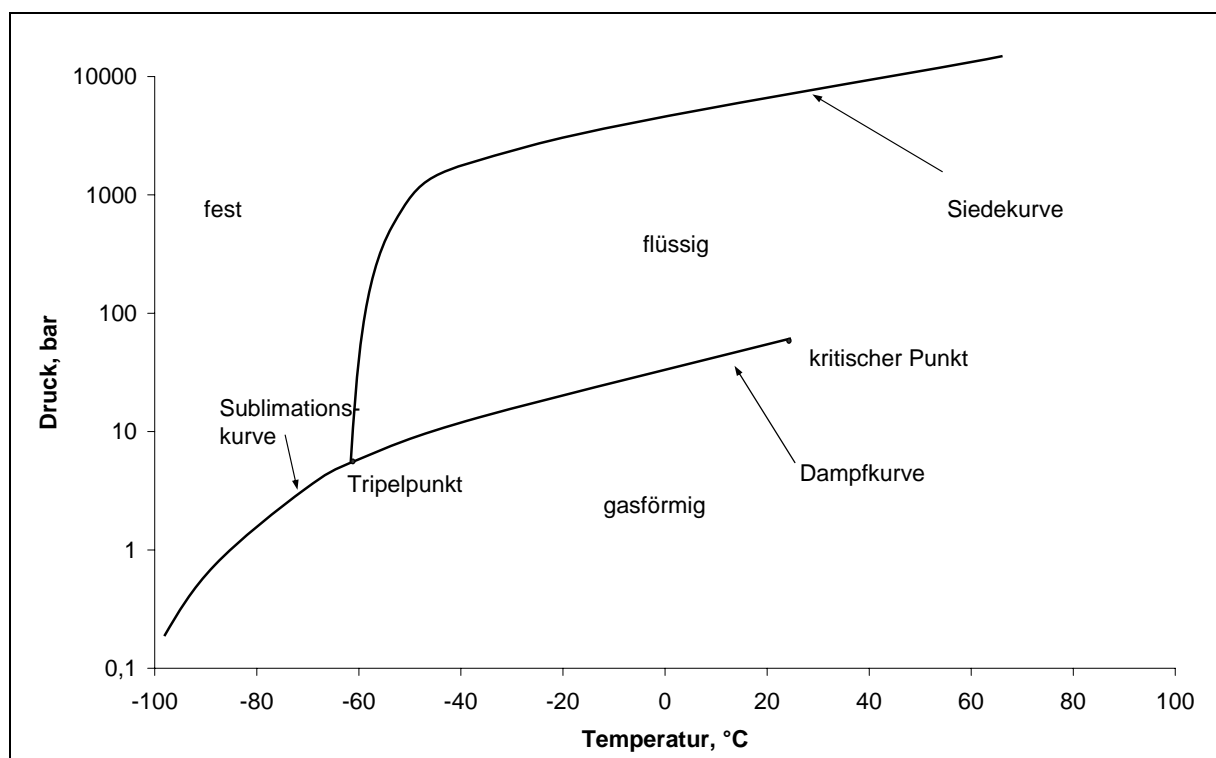


Bild 2.4.1: Zustandsdiagramm von Kohlenstoffdioxid /KUP53/.

Festes Kohlenstoffdioxid hat bei 1 bar in der gesättigten Atmosphäre eine Temperatur von $-78,5\text{ °C}$ und sublimiert bei Wärmezufuhr. Dem Umstand, dass nach der Sublimation keine Schmelzprodukte verbleiben, verdankt das Kühlmittel seinem Trivialnamen „Trockeneis“. Wenn festes CO_2 aus dem Entspannungsprozess entsteht, liegt es als Schnee mit weißem Aussehen vor. Beim Ausgefrieren an kalten Oberflächen ist festes CO_2 farblos und durchsichtig. Die typischen Stoffwerte von CO_2 sind in Tabelle 2.4.1 gegeben.

Allgemein	
Molare Masse	$M_{\text{CO}_2} = 44,011\text{ kg/kmol}$
Spezielle Gaskonstante	$R_{\text{CO}_2} = 188,9\text{ J/kgK}$
Molares Normvolumen	$V_N = 22,263\text{ m}^3/\text{kmol}$
Gasdichte im Normzustand	$\rho_N = 1,977\text{ kg/m}^3$
Tripelpunkt	
Druck	$p_{\text{Tr}} = 5,18\text{ bar}$
Temperatur	$T_{\text{Tr}} = -56,6\text{ °C}$
Gasdichte	$\rho_{\text{g,Tr}} = 2,74\text{ kg/m}^3$
Flüssigkeitsdichte	$\rho_{\text{l,Tr}} = 1177,9\text{ kg/m}^3$
Feststoffdichte	$\rho_{\text{s,Tr}} = 1512,4\text{ kg/m}^3$
Kritischer Punkt	
Druck	$p_{\text{kr}} = 73,83\text{ bar}$
Temperatur	31 °C
Dichte	$\rho_{\text{kr}} = 466\text{ kg/m}^3$
Bei Normaldruck	
Sublimationstemperatur	$T_{\text{sub}} = -78,5\text{ °C}$
Sublimationsenthalpie	$\Delta h_{\text{sub}} = 573\text{ kJ/kg}$
Gas $-50\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$	
mittl. isobare Wärmekapazität	$c_p = 0,79\text{ kJ/kg K}$
mittl. spez. Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 13\text{ W/m K}$

Tabelle 2.4.1: Stoffwerte für Kohlenstoffdioxid.

Die Sublimationswärme des festen Kohlenstoffdioxids beträgt bei 1 bar, also bei $T_{\text{sub.}} = -78,5$ °C, etwa 577 kJ; rechnet man die Erwärmung des entstandenen Gases bis auf 0 °C hinzu, so erhält man eine gesamte Kühlleistung von 640 kJ. Sublimiert Schnee in einer Atmosphäre, die nicht nur aus CO_2 -Gas besteht, sondern eine Mischung aus Gasen wie Stickstoff, Sauerstoff und anderen enthält, so findet die Sublimation auf Grund des geringeren CO_2 -Partialdruckes bei einer Temperatur unterhalb von $T_{\text{sub.}} = -78,5$ °C statt.

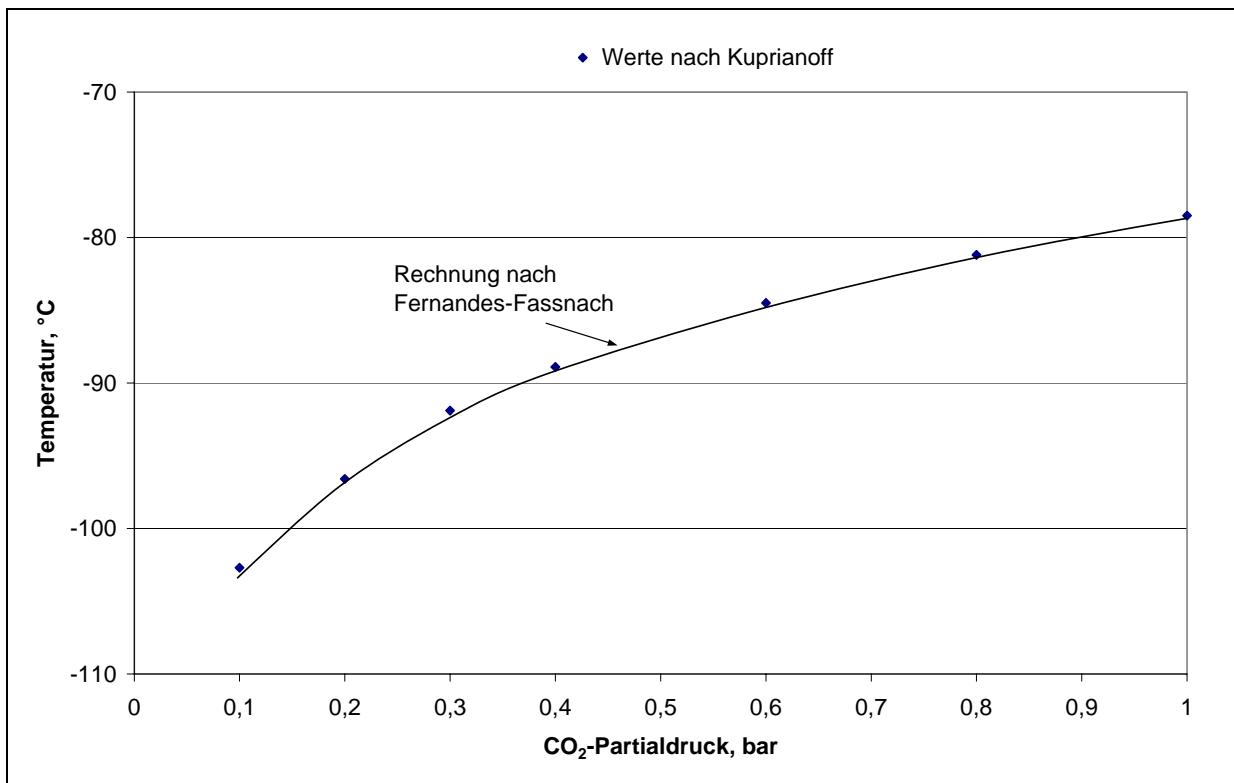


Bild 2.4.2: Sublimationstemperatur von CO_2 bei unterschiedlichem CO_2 -Partialdruck /BER99/.

Bild 2.4.2 stellt die Sublimationstemperaturkurve von CO_2 nach Fernandes-Fassnacht im Vergleich zu Messwerten der Sublimationstemperatur von Kuprianoff bei unterschiedlichen CO_2 -Anteilen und einem Gesamtdruck von 1 bar dar. Eine Abnahme des CO_2 -Gasgehaltes z. B. auf 80 Vol.% führt zur Senkung der Sublimationstemperatur auf $-81,2$ °C, was wiederum in einer Erhöhung der Sublimationswärme resultiert /KUP53/.

Unabhängig von der Gewinnungsart wird CO_2 den Verfahrensschritten Reinigung, Verdichtung, Trocknung und Verflüssigung unterworfen. Die Lagerung und der Transport erfolgen üblicherweise als komprimiertes Flüssiggas am Phasengleichgewichtspunkt flüssig-gasförmig. In Steigrohrflaschen oder Hochdruckbehältern befindet sich CO_2 bei Umgebungstemperatur, so dass z. B. bei $T = 20$ °C ein Druck von 57,29 bar resultiert. In thermisch isolierten Niederdrucktanks lagert Kohlensäure bei Temperaturen von ca. -25 °C bis -16 °C und einem Druck von ca. 16-22 bar.

Die Produktion festen Kohlendioxids erfolgt meist durch Expansion der flüssigen Phase aus dem Lagerdruckbehälter entsprechend dem Joule Thompson - Effekt. Wie bereits erwähnt, liegt ein Teil des Kohlendioxides nach der Drosselung als Gas vor. Durch Kühlung des entnommenen flüssigen CO₂-Stromes kann das Gleichgewicht zwischen festem und gasförmigem Anteil zugunsten des Anteils von festem Kohlenstoffdioxid verschoben werden.

2.5 Gießtechnische Verarbeitung von Magnesium

2.5.1 Ofentechnik

Moderne Magnesiumöfen werden nach unterschiedlichen Aspekten ausgelegt und entwickelt, wobei meist das Konzept zur Rückhaltung von Verunreinigungen durch die Entkopplung von Aufschmelz- und Dosiereinheit eingehalten wird /LIN99/. Automatische Masselvorwärm- und Chargiereinrichtungen in Verbindung mit ständiger Badspiegelkontrolle sichern einen hohen Ofenfüllstand, und damit einen gleichmäßigen Wärmeübergang auf das Metall bei möglichst geringeren Temperaturgradienten. Die Schmelzehandhabung unter Reaktivgasgemischen wird dadurch erleichtert /DÖR00/. Die Dosiergenauigkeit aller automatischen Magnesium-Dosiereinrichtungen ist vom Ofenfüllstand abhängig, so dass eine Füllstandsregelung in modernen Ofensystemen unerlässlich ist. Die Beheizung erfolgt fast ausschließlich durch elektrische Widerstandsheizungen, die sich gegenüber der früher üblichen Brennstoffbeheizungen durchgesetzt haben. Neben einer präziseren Temperaturführung und einem geringeren Tiegelverschleiß zeichnen sich die mit elektrischer Widerstandsheizung betriebenen Öfen durch eine signifikant verringerte Wasserstoffaufnahme der Magnesiumschmelze und damit einen geringeren Gehalt an Gasblaseneinschlüssen im Gussteil aus. Das flüssige Metall wird über eine bis an den Austritt beheizte Gießrinne zu der jeweiligen Erstarrungs- bzw. Druckgusseinheit gefördert, um einen Wärmeverlust der Schmelze zu vermeiden.

2.5.2 Gießen von Magnesiumlegierungen

Der Markt für Magnesium-Strukturkomponenten wird durch das Druckgießverfahren dominiert. Die Gründe dafür liegen einerseits in den bei gleichem Gießdruck erzielbaren höheren Strömungsgeschwindigkeiten (Bernoullische Gleichung) beim Füllen der Form (Bild 2.5.1). Andererseits ist das Druckgussverfahren für die Verarbeitung von Magnesiumlegierungen auf Grund deren geringer spezifischen Schmelzwärme der am besten

geeignete und am häufigsten genutzte Gießprozess. Die Potentiale dieses Verfahrens bezüglich Dünnwandigkeit der Gussteile, Formabbildungsvermögen komplexer Strukturen, Oberflächenqualität und Produktivität sind mit anderen Gießprozessen nicht zu erreichen /SCH00/.

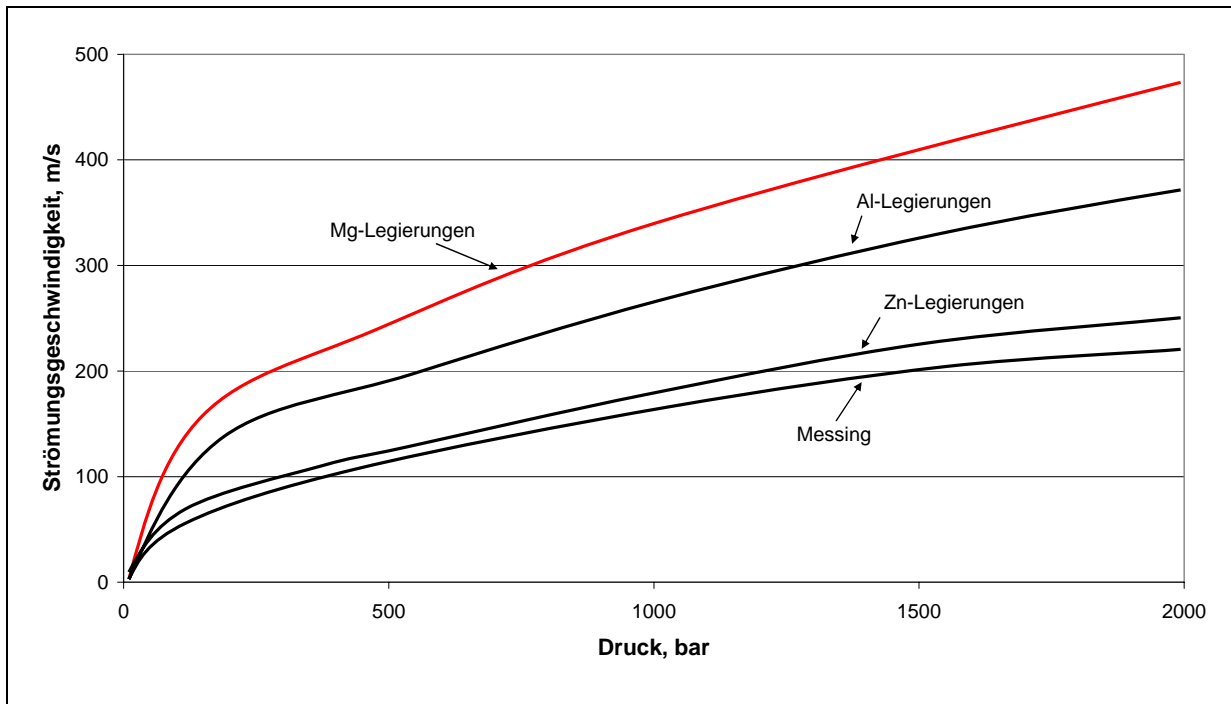


Bild 2.5.1: Strömungsgeschwindigkeit flüssiger Metalle in Abhängigkeit vom Gießdruck.

Auf diesen Vorzügen begründen sich auch die bei entsprechenden Stückzahlen enormen wirtschaftlichen Vorteile gegenüber anderen Gießprozessen, wobei der geringe Rohmaterialverbrauch und die bessere Materialausnutzung die Primärenergieaufwendungen für Produktentstehung und Produktnutzung minimieren. Gerade dieser Faktor wird für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen in den kommenden Jahren weiter an Bedeutung gewinnen. Allerdings können Magnesium-Druckgussbauteile nur dann eine technologische und wirtschaftliche Alternative zu Aluminiumkomponenten bieten, wenn ihre guten mechanischen Eigenschaften in vollem Umfang ausgeschöpft werden. Deshalb ist eine Verfahrensauswahl hinsichtlich der Prozesstechnik unter Berücksichtigung der Bauteilherstellung und der physikalischen Beanspruchungen zu treffen. Der heutige Stand der Verfahrenstechnik ist durch die Konkurrenz zwischen Warmkammer- und Kaltkammerdruckguss gekennzeichnet /LIN99/.

2.5.3 Warmkammerdruckguss

Beim Warmkammerverfahren befindet sich das Gießaggregat (= Gießkammer und Gießkolben) innerhalb der Schmelze, die zu gießende Metallmenge wird direkt aus der Schmelze angesaugt, so dass nur die Schmelzbadoberfläche gegen die Atmosphäre zu schützen ist. Für kleine und mittlere Gussteile (Gewichte bis ca. 2 kg) besitzt dieses Verfahren deutliche Produktivitätsvorteile im Vergleich zu Kaltkammergießmaschinen vergleichbarer Schließkraft.

Das in den Warmhalteofen eingesetzte Gießaggregat ist allerdings auf Grund der räumlichen Verhältnisse in seiner Größe beschränkt, zudem ist der Wirkungsgrad wegen der Strömungsverluste nicht optimal.

2.5.4 Kaltkammerdruckguss

Die Ausnutzung der Potentiale des Magnesiumdruckgusses in der obengenannten Form erfordert daher auch den Einsatz der sogenannten Kaltkammermaschinen, die gegenüber den Warmkammermaschinen keinerlei konstruktive Beschränkungen hinsichtlich der Größe und der Leistungsfähigkeit des Gießaggregates kennen. Die räumliche Trennung zwischen dem Warmhalteofen und der Gießmaschine vereinfacht darüber hinaus die Schmelzemanipulation, etwa einen gezielten Auflegierungsprozess oder eine mechanische Homogenisierung mittels Rührer. Das flüssige Metall wird über eine Gießrinne oder mittels Schmelzpumpe bzw. Druckdosierung in der für einen Abguss erforderlichen Menge in die Gießkammer eingefüllt. Mit dem Kaltkammerdruckguss lassen sich Einpressdrücke bis zu 200 MPa realisieren, was insbesondere bei der Herstellung von druckdichten Bauteilen deutliche Vorteile bietet.

3 Ausgangssituation, Zielsetzung und Lösungsansatz

Die wachsenden Bestrebungen zum Einsatz leistungsfähiger Leichtbaukomponenten machen Magnesiumlegierungen zu einem besonders attraktiven Konstruktionsmaterial. Der Einsatz von Magnesiumguss im Bereich des Automobilbaus ist durch ein erhebliches Potential zur weiteren Gewichtsreduzierung der Fahrzeuge gekennzeichnet. Die im Stand der Wissenschaft und Technik dargelegte hohe Reaktivität von Magnesiumschmelzen stellt bei der Verwendung von Magnesium als Konstruktionsmaterial ein grundsätzliches Problem dar /GEF01/. Um das Risiko eines Magnesiumbrandes einerseits und der Verunreinigung der Schmelze durch entstehende Oxidationsprodukte andererseits möglichst gering zu halten, ist die Handhabung der Schmelze unter einem geeigneten Abschluss gegen Umgebungsatmosphäre unerlässlich /HIL02, BAI04/.

Durch die gesetzliche Einschränkung der Verwendung von Schwefelhexafluorid (SF_6) steht ab dem 1.01.2007 dieses seit über 30 Jahren etablierte Schutzgas zur Verarbeitung von Magnesiumschmelzen nicht mehr zur Verfügung /EUR04/. Die einzige zur Zeit industriell einsetzbare Alternative ist Schwefeldioxid (SO_2) /REN04, FRA04/. Schwefeldioxid ist toxisch und auf Grund der hiermit verbundenen zusätzlichen Belastungen und der Gefährdung der Arbeitnehmer als unattraktiv einzuschätzen. Bei Verwendung dieses Schutzgases sind ebenfalls gesetzliche Änderungen vorgesehen, welche auf eine Absenkung der MAK-Werte für SO_2 zielen. Der Ersatz von SF_6 durch SO_2 kann daher nicht als langfristige Alternative zur Verwendung für den Magnesiumguss angesehen werden.

Auf Grund der dargestellten Problematik ist in den letzten Jahren ein Anstieg der Aktivitäten im Bereich Oxidationsschutzsysteme für Magnesium zu verzeichnen /BAC03b, KAR03a/. Die neueren Entwicklungen auf dem Gebiet des Schutzes von Magnesiumschmelzen wie das „MagShield“-System /REV00/, HFC-134a /RIC02, CAS03/ oder fluoridierte Ketone /MIL02a, MIL02b/ stellen auf Grund erheblicher GWP-Faktoren oder/und toxischer Belastung keine langfristigen Alternativen dar und können höchstens als Zwischenlösung betrachtet werden.

Vor dem Hintergrund dieser ökologischen und ökonomischen Belastung ist das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung und Umsetzung eines geeigneten Schmelzeschutzkonzeptes für die Handhabung von Magnesiumschmelzen, welches eine nachhaltige, umwelt- und werkstoffgerechte Lösung zur Reduktion des CO_2 -Ausstoßes bietet.

Der zunehmende Verzicht auf salzhaltige Abdeckmittel, welche auf die Tiegelwerkstoffe eine korrosive Wirkung ausüben und die Schmelze stark verunreinigen, unterstreicht die kostenreduzierende und die umwelttechnische Ausrichtung dieser Arbeit.

So werden die dabei auftretenden chlor- bzw. fluorhaltigen Zerfallsprodukte vermieden. Hierdurch ergeben sich höhere Tiegel- und Formstandzeiten, was die Wettbewerbsfähigkeit von Mg-Gießereibetrieben deutlich steigert.

Angestrebt wird, basierend auf der Recherche bereits angewandter Begasungssysteme, die grundlegende Untersuchung und Entwicklung eines SF₆-freien Schmelzeschutzverfahrens. In diesem Zusammenhang gilt es den Anteil umweltbeeinträchtigender Reaktivgase auf ein Minimum zu reduzieren und so bei gewährleistetem Schmelzeschutz eine Umweltentlastung zu erreichen. Dadurch soll den gesetzlichen Regelungen vorgegriffen und eine zukünftige ressourcenschonende Nutzung des Werkstoffes Magnesium sichergestellt werden.

Der verfolgte Lösungsansatz sieht die Realisierung eines umweltfreundlichen und kontaminationsarmen Schmelzeschutzsystems für Magnesiumschmelzen vor.

Der erste Schwerpunkt umfasst die Untersuchungen konventioneller Schutzmechanismen auf Inert- und Reaktivgasbasis. Der Begriff *konventionelle Schutzmechanismen* umfasst die Gase, die zwar in der Vergangenheit bereits in Ansätzen als Schutzgase bekannt waren, jedoch keinen breiteren industriellen Einsatz fanden. Die Untersuchung konventioneller Schutzmechanismen beinhaltet die Begasung mit CO₂, Argon und Stickstoff.

Ziel dieses Untersuchungsabschnittes ist die optimale Nutzung der Schutzpotentiale der oben genannten Schutzmechanismen.

Um das Reaktionspotential in einem Ofen einzuschränken, ist als konstruktive Maßnahme die Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche vorgesehen. Hierdurch kann die mögliche Reaktionsfläche herabgesetzt werden, so dass der Einsatz von Schutzmedien verringert werden kann. Ebenso ist eine Verringerung des Abdampfverhaltens der Magnesiumschmelze bei inerter Ofenatmosphäre mit der minimierten Badoberfläche verbunden.

Über die Untersuchungen von konventionellen Schutzgasen und deren Gemischen hinaus liegt ein Schwerpunkt auf der Entwicklung neuer Schmelzeschutzkonzepte. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wird ein neues Verfahren entwickelt, das die Nachteile der Begasung mit konventionellen Schutzgasen überwindet. So soll durch die Einbringung von festem Kohlenstoffdioxid die Oberflächentemperatur der Magnesiumschmelze abgesenkt werden, um die starke Abdampfneigung von Magnesium zu unterdrücken. Gleichzeitig

erfolgt durch die Sublimation des CO₂-Schnees eine Gasexpansion, wodurch jeglicher Sauerstoff von der Badoberfläche verdrängt wird. Das neu entwickelte CO₂-Schnee-Verfahren wird im Labormaßstab untersucht und qualifiziert.

Im nächsten Schritt wird die Handhabungstechnologie entwickelt, um die bereits im Labor gewonnenen Erkenntnisse in den praxisrelevanten Maßstab übertragen zu können. Die technische Umsetzung des Verfahrens wird an industriellen Magnesiumschmelzöfen realisiert. In der Versuchsgießerei der Audi AG wird das CO₂-Schnee-Schmelzeschutzkonzept speziell auf Eignung im Kaltkammerdruckguss untersucht, während bei der Laukötter Gusstechnik GmbH das Verfahren an einer Warmkammerdruckgussmaschine implementiert wird. Die weitere Optimierung dient dem effizienten Einsatz des Kühlmediums, was nicht nur den Verbrauch positiv beeinflusst, sondern auch eine Energieersparnis durch Vermeidung unnötiger Abkühlung der Gasatmosphäre bedeutet (Bild 3.1)

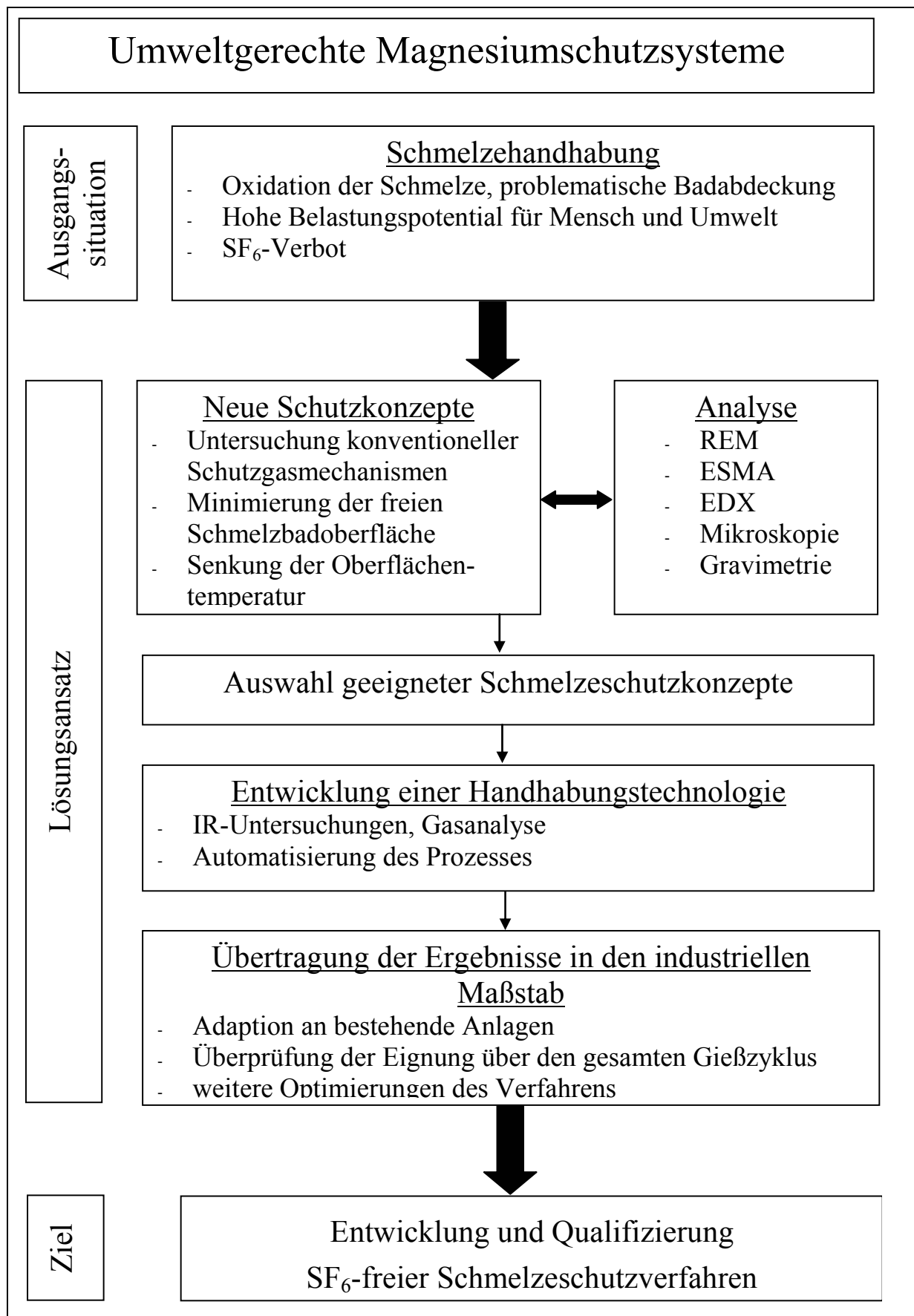


Bild 3.1: Gesamtkonzept zur Entwicklung des umweltgerechten Schutzverfahrens.

4 Versuchsmethodik

4.1 Analysemethoden

4.1.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Metallographische Untersuchungen erfolgen auf Grund eines detaillierten auflichtmikroskopischen Schliffbefundes. Die Proben werden in einer Einbettmasse „Servifix Resin“ von Fa. Struers eingebettet. Durch Schleifen mit SiC-Papier verschiedener Körnung (P800, P1200, P2500) unter wasserfreiem Ethanol und anschließendes Polieren mit Diamantsuspension wird die mittlere Rauheit von 1 μm erreicht. Als Ätzmedium dient eine Lösung aus 2 Vol.% HNO_3 in Wasser.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (REM), Energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX), Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

Die Rasterelektronenmikroskopie mit ihren hohen Vergrößerungsfaktoren (20000:1) und großen Tiefenschärfen dient im Rahmen vorliegender Arbeit vorrangig zum qualitativen Nachweis der Unterschiede in der Zusammensetzung einzelner Randbereiche der untersuchten Proben.

EDX ist ein klassisches Verfahren, das zur Analyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern oder zur Charakterisierung von dünnen Schichten eingesetzt wird. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität auch zu quantifizieren. Hierzu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer Energie analysiert und die jeweilige Intensität der Spektrallinien gemessen. EDX wird mit einem REM kombiniert. Durch die Rasterung eines fein fokussierten Primärelektronenstrahls kann die Elementverteilung auf der Probenoberfläche mit hoher Ortsauflösung abgebildet werden. Das EDX-System am REM (LEO 1455VP) von der Firma EDAX wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der Schutzschichtzusammensetzung eingesetzt.

Die Mikrosonde der Firma Jeol vom Typ JXA-8900R (ESMA) liefert qualitative und quantitative chemische Analysen von Mikrobereichen in Festkörpern. Gemessen wird sowohl an Schliffen als auch an glatten Gussoberflächen. Das Prinzip beruht auf der wellenlängendispersiven Analyse (WDS) der von der Probe auf Grund der Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung. Auf diese Weise sind

Elemente ab der Ordnungszahl 4 (Beryllium) detektierbar. Die relative Nachweisgrenze beträgt bei Elementen 0,01-0,05 m%, was einer absoluten Nachweisgrenze von 10^{-14} bis 10^{-15} g entspricht.

4.2 Eingesetzte Werkstoffe, Materialien und Geräte

Werkstoffe

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden sowohl reines Magnesium (Tabelle 4.2.1) als auch die Standard-Legierung AZ91HP (Tabelle 4.2.2) mit den nachfolgend aufgeführten Zusammensetzungen in Gew.% gemäß Herstelleranalyse verwendet.

Lieferant: Norsk Hydro Magnesiumgesellschaft

Mg	Si	Mn	Fe	Ca	Ni	Sonst.
99,8	0,1	0,1	0,05	0,02	0,002	0,05

Tabelle 4.2.1: Zusammensetzung des Rein-Magnesiums in Gew.% (Herstellerbezeichnung: Mg99,8).

Lieferant: Norsk Hydro Magnesiumgesellschaft

Al	Mn	Zn	Si	Cu	Ni	Fe	Be	Mg
9,26	0,31	0,76	0,03	0,007	0,001	0,002	10ppm*	Rest

Tabelle 4.2.2: Zusammensetzung der Legierung AZ91HP.

* - ppm= 10^{-4} Gew.-%

Kontinuierliche Gaskonzentrationsanalyse

Zur Messung der Gaskonzentration werden folgende Geräte eingesetzt:

- CO₂-Messgerät, BINOS 100-2M, Fa. Rosemount GmbH & Co., Hanau, Deutschland;
- CO-Messgerät, BINOS 1, Leybold-Heraeus GMBH, Hanau, Deutschland;
- O₂-Messgerät, 570 Oxygen Analyser, Servomex Group Limited, Crowborough, England.

Gasproben der Ofenatmosphäre werden für die kontinuierliche Messung des Gasgehaltes mit Hilfe einer Analysenpumpe während des laufenden Prozesses entnommen. Da die Abdampfungsprodukte (MgO-Partikeln) von der Analysepumpe mitangesaugt werden, was zur Funktionsstörung der Geräte führen kann, wird ein Filter zwischengeschaltet.

Thermografische Untersuchungen

Unter dem Begriff Thermografie wird die räumliche Erfassung der von einem Objekt abgegebenen Infrarotstrahlung mit einer Kamera verstanden. Die Infrarotstrahlung ist eine Funktion:

- der Oberflächentemperatur,
- des Emissionsgrades vom Objekt,
- der Reflexion und Absorption von Strahlung in der Atmosphäre.

Sind Emissionsgrad, Umgebungstemperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Distanz von Messobjekt zu Kamera bekannt, kann die Oberflächentemperatur aus der gemessenen Infrarotstrahlung des Objektes berechnet werden.

Die Thermografie bietet die Vorteile der berührungslosen Temperaturmessung von Flächen auch bei starken thermischen Vorgängen mit einer hohen örtlichen und zeitlichen Auflösung der Messergebnisse.

Die verwendete ThermaCAM SC3000 der Firma FLIR ist eine ferninfrarote Thermographiekamera, welche Temperaturmessungen von -20 °C bis 2000 °C erlaubt. Die Kamera verfügt über eine integrierte Kalibriereinrichtung und Korrekturalgorithmen. Die Messdaten werden automatisch korrigiert, indem Einflüsse der Messatmosphäre und die Eigenschaften der Messobjekte berücksichtigt werden.

Da die Kamera über eine Framegrabberkarte an den Messrechner angeschlossen werden kann, können die aufgenommenen Videosequenzen auf einen Messrechner gespeichert und anschließend mit der Software ThermaCAM Researcher ausgewertet werden.

4.3 Anlagen

4.3.1 Schmelzanlagen für Laboruntersuchungen

Für die Durchführung der Untersuchungen konventioneller Schutzgase wurde eine Laboranlage aus einem Ofen und einem Heizregler verwendet (Bild 4.3.1). Der Tiegel aus Baustahl hat einen Durchmesser von 90 mm, was einer Schmelzbadoberfläche von ca. 64 cm^2 entspricht. Für die Versuche wurden typischerweise 500 bis 600 g AZ91 eingesetzt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe von Thermoelementen (Ni-CrNi, Typ K) ca. 30 mm unter der Schmelzbadoberfläche. Zur visuellen Beobachtung der Schmelze wurde eine Glasscheibe mit einem Wischer eingebaut (Bild 4.3.1, Pos. 6).

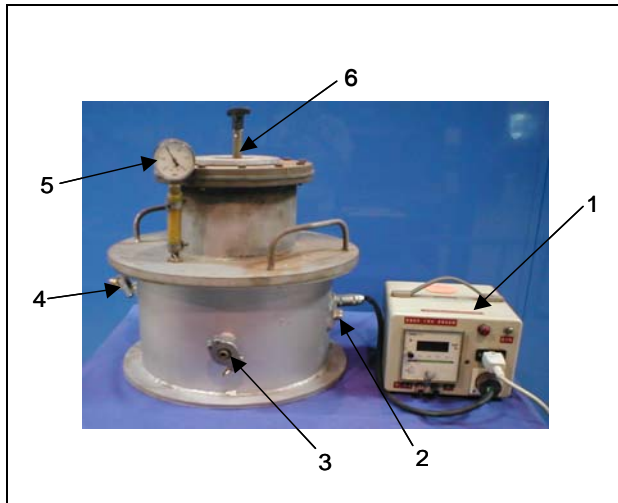


Bild 4.3.1: Laborofen mit einem Heizregler.
Erklärung: 1. Heizregler; 2. Thermoelemente;
3. Gaseingang; 4. Gasausgang; 5. Druckmesser;
6. Glasscheibe mit einem Wischer.

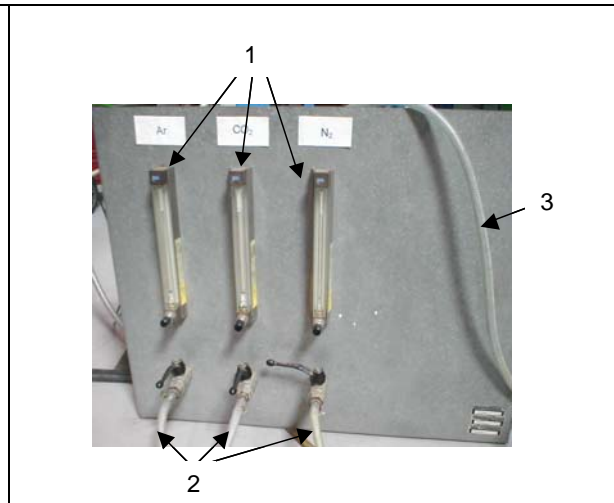


Bild 4.3.2: Gasmischanlage.
Erklärung: 1. Schwebekörperdurchflussmesser;
2. Gaseingänge; 3. Gasmischausgang.

Mit Hilfe einer Gasmischanlage (Bild 4.3.2) wurden die Begasungsvolumenströme variiert und Gasgemische definierter Zusammensetzung erstellt. An dem Laborofen wurden die Untersuchungen zur Klärung des Oxidationsverhaltens von Magnesiumschmelzen durchgeführt.

Das gießtechnische Verhalten wurde an einem offenen Tiegel ($\text{\O}120\text{ mm}$) mit einem Fassungsvermögen von ca. 5 kg untersucht. Die Verwendung dieses Tiegels ermöglichte die Durchführung der im Gießbetrieb üblichen Operationen (Nachchargieren, Abkrätzen, Abgießen). Dieser Tiegel wurde ebenfalls bei den Untersuchungen zur Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche (Kapitel 5.2) und zur Abdeckung der Magnesiumschmelze mit gekühlten Schutzmedien (Kapitel 5.3) verwendet.

Um die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse im praxisnahen Betrieb zu untersuchen, wurde ein Schmelz- und Warmhalteofensystem konstruiert, mit dem sowohl eine konventionelle Begasung der Magnesiumschmelze mit Reaktiv- und Inertgasen, als auch die kontrollierte Einbringung von festem CO_2 möglich ist. Die Anlage ist adaptiv aufgebaut, so dass mit geringerem Aufwand verschiedene Schmelzeschutzkonzepte bei einem großen Parameterspektrum realisiert werden können. Diese Ofenanlage wurde überwiegend für die Untersuchungen der Wirkung von CO_2 -Schnee verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Bild 4.3.3 dargestellt.

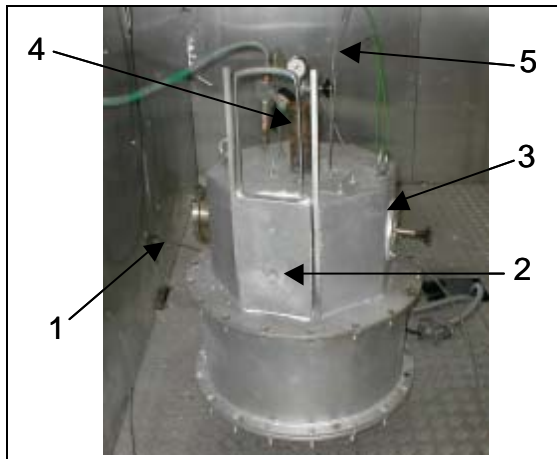


Bild 4.3.3: Versuchsaufbau.

Erklärung: 1. Gasprobenentnahme; 2. Schiebetür; 3. Glasscheibe, 4. Schneerohr, 5. Thermoelemente.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Thermoelementen im Bereich des Ofenraums, sowie an mehreren Stellen unter der Schmelzbadoberfläche. Gasproben der Ofenatmosphäre werden für eine kontinuierliche Messung des O₂-, CO₂- und CO-Gehaltes mit Hilfe einer Analysenpumpe während des laufenden Prozesses entnommen und mit den im Kapitel 4.3.1 beschriebenen Gasanalysegeräten ausgewertet. Die große Oberfläche des Schmelzriegels (ca. 1620 cm²) kann gut mit den Bedingungen in der industriellen Praxis verglichen werden.

Scheiben aus Borosilikat ermöglichen eine Ausleuchtung des Ofenraums von außen und somit die visuelle Beobachtung der Schmelzbadoberfläche. Zur Probenentnahme und zum Nachchargieren ist eine Schiebetür angebracht. Für die bessere Übertragung der im Labormaßstab erzielten Ergebnisse auf einen industriellen Betrieb wurde auf eine druckdichte Bauweise verzichtet.

4.3.2 Industrielle Schmelzanlagen

Im Laufe weiterer Untersuchungen wurde das entwickelte und im Labormaßstab untersuchte CO₂-Schnee-Verfahren im industriellen Gießbetrieb getestet. Dabei wurden bei den industriellen Versuchen (Versuchsgießerei der Audi AG und Laukötter GmbH) unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt. In der Versuchsgießerei der Audi AG wurde das CO₂-Schnee-Schmelzeschutzkonzept speziell auf Eignung im Kaltkammerdruckguss untersucht (MDO500), während bei der Laukötter Gusstechnik GmbH das Verfahren an einer Warmkammerdruckgussmaschine (DAM-F) implementiert wurde.

MDO500

Der MDO 500 Ofen hat eine Schmelzkapazität von 500 kg/h bei einer Schmelztemperatur von 680 °C und wird normalerweise mit einem SF₆-haltigen Gasgemisch betrieben. Die Begasung mit einem SO₂/N₂-Gemisch ist ebenfalls möglich. Das Fassungsvermögen des Ofentiegels beträgt ca. 1000 kg Magnesium. Ferner ist der Ofen mit einer Vorwärm- und Beschickungsanlage (Rauch MVE) ausgestattet (Bild 4.3.4).

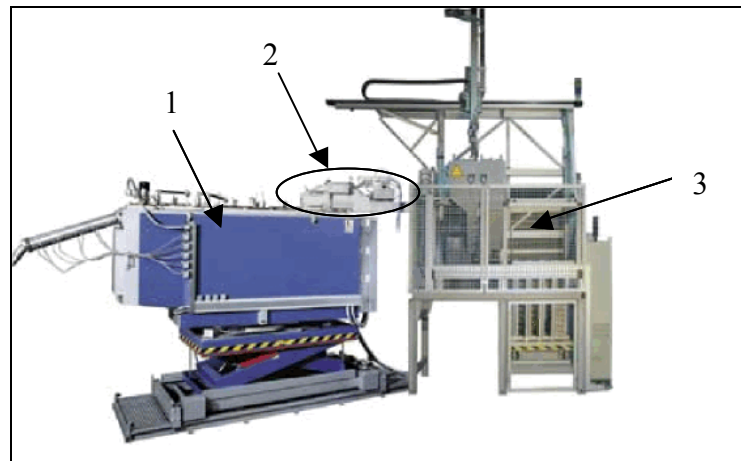


Bild 4.3.4: Rauch Magnesium-Dosierofen MDO500 (1) mit Vorwärm-(3) und Beschickungsanlage MVE (2).

Der Vorwärmofen erlaubt die Erwärmung der Masseln auf Kerntemperaturen bis zu 300 °C bei einer Kapazität von 500 kg/h und ermöglicht ein metallurgisch vorteilhaftes schnelleres Aufschmelzen. Durch die automatische Beschickung des Schmelzaggregates in Abhängigkeit von der Schmelzenentnahme wird eine gleichmäßige Schmelztemperatur und ein konstantes Schmelzniveau erreicht. Der Gießprozess erfolgt über eine Gießrinne, die an eine Druckgussmaschine angeschlossen wird. Das Dosiergewicht kann zwischen 1 und 8 kg variiert werden.

DAM-F

Durch konstruktive Veränderungen wurde der konventionelle Schmelzofen der Firma Frech GmbH an den typischen Gießereitaktbetrieb angepasst. So wurde z. B. anstatt eines Drehdeckels eine pneumatisch gesteuerte Schiebetür senkrecht zur Schmelzbadoberfläche angebracht, welche beim Öffnen nur minimale Luftbewegung in den Ofenraum hinein verursacht und somit zur Reduzierung des Schutzgasverbrauchs beiträgt.

Das Fassungsvermögen des Ofentiegels beträgt ca. 250 kg Magnesium. Das Nachchargieren erfolgt manuell, wobei neben konventionellen Masseln Produktionsreste umgeschmolzen werden. Eine Frech-Druckgussmaschine ist an den Schmelzofen angeschlossen. Es können Teile mit einem Schussgewicht bis zu 2 kg gegossen werden.

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 *Untersuchung konventioneller Schutzgassysteme*

Der erste Schritt des Untersuchungsprogramms lag in der Ermittlung der Wirkungsweise konventioneller Schutzgase. Dies beinhaltete die Qualifizierung und Quantifizierung der zu untersuchenden Schutzmechanismen. Die Oxidationsneigung, sowie das gießtechnische Verhalten von Magnesiumschmelzen bei unterschiedlichen Begasungsarten, waren die Schwerpunkte der durchgeführten Untersuchungen. Der Temperatureinfluss auf den Schmelzprozess wurde ebenfalls berücksichtigt. Grundlegende Erkenntnisse hinsichtlich der auftretenden Reaktionen und Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe der im Kapitel 4.1 beschriebenen Messmethoden gewonnen.

Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen fanden in einem Laborofen statt, welcher von einem mobilen Heizregler gesteuert wurde (s. Kapitel 4.3.1). Das kleine Tiegelvolumen ermöglichte einen schnellen Aufschmelz- bzw. Erstarrungsvorgang.

Die Proben der Schmelzbadoberfläche wurden entnommen und entsprechend untersucht. Der gefüllte Tiegel wurde vor und nach dem Versuch gewogen, um eine Gewichtsänderung zu protokollieren, wobei das Gewicht der entnommenen Proben bei der Berechnung berücksichtigt wurde. Die eingebaute Glasscheibe gestattete eine visuelle Beobachtung der Schmelzbadoberfläche. Da die Scheibe beim Aufschmelzen des Metalls innerhalb kurzer Zeit mit Magnesiumoxidstaub beschlägt, wurde ein temperaturbeständiger Scheibenwischer zum Reinigen der Glasscheibe installiert.

Oxidationsverhalten

Die deckschichtbildende Wirkung unterschiedlicher Gase bzw. Gasgemische wurde untersucht, wobei die Verringerung der Abdampfneigung des Magnesiums und die Vermeidung von Oxidationsreaktionen in den Vordergrund gestellt wurden. Die chemische Wirkungsweise von Schutzgasen und deren Kombinationen wurde anhand der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von Temperatur, Versuchsdauer und Konzentration beurteilt.

Bei der Bildung einer Schutzschicht ist mit einer Gewichtszunahme zu rechnen. Bildet sich kein Schutzfilm, so findet ungehindertes Abdampfen des Magnesiums statt und es ist eine Gewichtsabnahme zu verzeichnen. Bei porösen bzw. nicht stabilen Schichten erfolgt zuerst eine Gewichtszunahme, da die Schicht zuerst aufgebaut wird, anschließend entweicht aber

Magnesium aus den entstandenen Poren und Rissen, was zu nachweisbaren Masseverlusten führt.

Gießtechnisches Verhalten

Das gießtechnische Verhalten wurde im offenen Tiegel (Ø120 mm) untersucht (s. Kapitel 4.3.1). Einerseits spiegelt die Verwendung eines offenen Tiegels die Bedingungen eines realen Gießprozesses wider, andererseits ermöglicht sie eine visuelle Beobachtung der Schmelzbadoberfläche sowie die Durchführung der üblichen Gießoperationen (Nachchargieren, Abkrätzen, Abgießen).

Temperaturabhängigkeit

Wie im Kapitel 2 dargelegt, hängt das Oxidationsverhalten der Magnesiumschmelze von der Temperatur ab. Das Schmelzverhalten von AZ91 wurde im Temperaturbereich von 600 bis 720°C untersucht, wobei die Temperaturmessungen mit Hilfe von Thermoelementen (Ni-CrNi, Typ K) ca. 30 mm unter der Schmelzbadoberfläche erfolgten.

Probenanalyse

Die Proben der Schmelzbadoberfläche wurden analysiert. Die bei der Reaktion mit CO₂ entstandene Oberflächenschicht sowie der Querschliff durch die Probe wurden untersucht. Die Elementverteilung auf der Probenoberfläche wurde mit Hilfe der EDX-Methode (s. Kapitel 4.1.2) bestimmt. Da die ESMA-Analyse (Kapitel 4.1.2) eine polierte Probenoberfläche voraussetzt, konnte diese Methode nur an den Querschliffen der untersuchten Proben angewandt werden. Diese Untersuchungen gelten in erster Linie der Bestimmung der Zusammensetzung der Grenzschicht. Die Schliffbilder der Querschnittsproben (Kapitel 4.1.1) ermöglichen die Aussagen über die Dicke und die Qualität der Schicht.

Die Untersuchung konventioneller Schutzmechanismen beinhaltet die Begasung mit CO₂, Argon und Stickstoff und deren Kombinationen.

5.1.1 Begasung mit reinem CO₂

CO₂ wird als alternatives Schutzgas zur Deckschichtbildung eingesetzt. Es wird ein ähnlicher Effekt wie bei SF₆ und SO₂ angestrebt, wobei die Gase durch Reaktion mit der Magnesiumschmelze eine stabile Schicht auf der Schmelzbadoberfläche bilden. Diese Deckschicht verhindert zum einen die Oxidation der Schmelze und zum anderen das Abdampfen des Magnesiums / MAD99, KAR03b/.

Oxidationsverhalten

Bild 5.1.1 stellt die Gewichtsänderung der AZ91-Probe bei der Begasung mit reinem CO₂ dar.

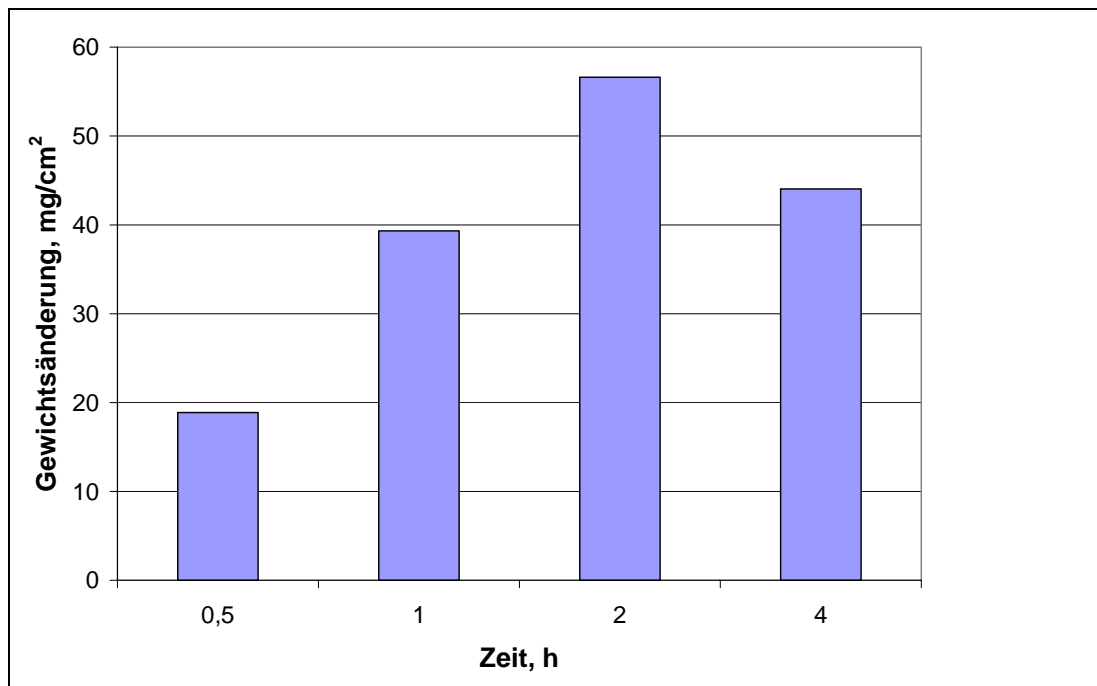


Bild 5.1.1: Gewichtsänderung von AZ91 bei 700 °C unter CO₂.

Die Gewichtszunahme der Probe ist durch die Entstehung einer Schutzschicht an der Oberfläche zu erklären. Das Abdampfen des flüssigen Magnesiums wurde sehr stark eingeschränkt. Allerdings kam es im Laufe des Versuches zur Porenbildung an der Oberfläche, so dass das freiwerdende Metall sowohl abdampfen als auch oxidiert werden konnte.

Gießtechnisches Verhalten

Beim Erhitzen von Magnesium in CO₂-Atmosphäre findet eine Reaktion statt. Die Schmelzbadoberfläche überzog sich bereits nach 5 min. mit einer metallisch glänzenden Schutzhaut (Bild 5.1.2a). Ferner schränkte die Schutzschicht das Abdampfen des flüssigen Magnesiums sowie die weitere Oxidation des Metalls sehr stark ein. Die Schutzschicht zeigte sich bei 640 °C nach einer Stunde immer noch stabil (Bild 5.1.2b). Bei einem Lufteinbruch (Öffnen des Tiegeldeckels) kam es an der Oberfläche zu Krätzebildung und zu punktförmigem Brennen. Durch Schließen des Deckels wurde die Sauerstoffzufuhr unterbrochen, der Restsauerstoff binnen Sekunden verbraucht und der Brand gestoppt.

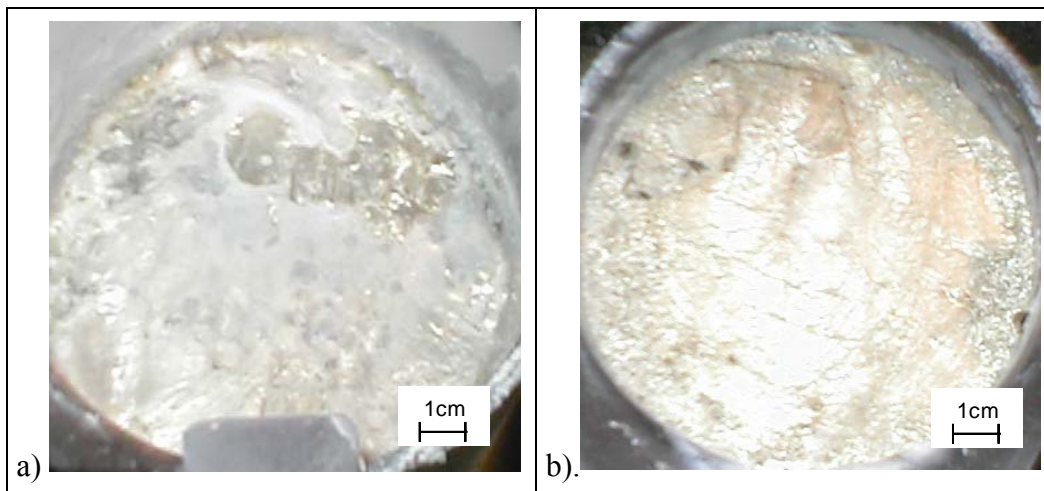


Bild 5.1.2: Schmelzbadoberfläche bei ca. 640 °C a) nach 5 min.; b) nach 60 min.

Nach 2 Stunden bildete sich auf der Schmelzbadoberfläche, besonders im Randbereich des Tiegels, zunehmend Krätze. Trotz der Verunreinigung der Schmelze durch Reaktionsnebenprodukte (Krätze und Ruß) behielt diese weiterhin einen metallischen Glanz.

Nach Abschaltung der Gaszufuhr zeigte sich die Schutzwirkung des Gases. Die entstandene Schutzschicht bildet eine Oxidationsbarriere, welche eine sofortige Oxidation mit anschließendem Brennen verhindert. Es kommt nach einiger Zeit (ca. 1 min.) zu kleinen lokalen Bränden und Bildung von Krätze (Bild 5.1.3a). Wenn keine Schutzmaßnahmen ergriffen werden, würde ein unkontrollierter Brand entstehen. Bei erneuter Gaseinleitung wird die Oxidation zum Stillstand gebracht. Auf der Schmelzoberfläche sind die Produkte dieser Reaktion zu erkennen (Bild 5.1.3b).

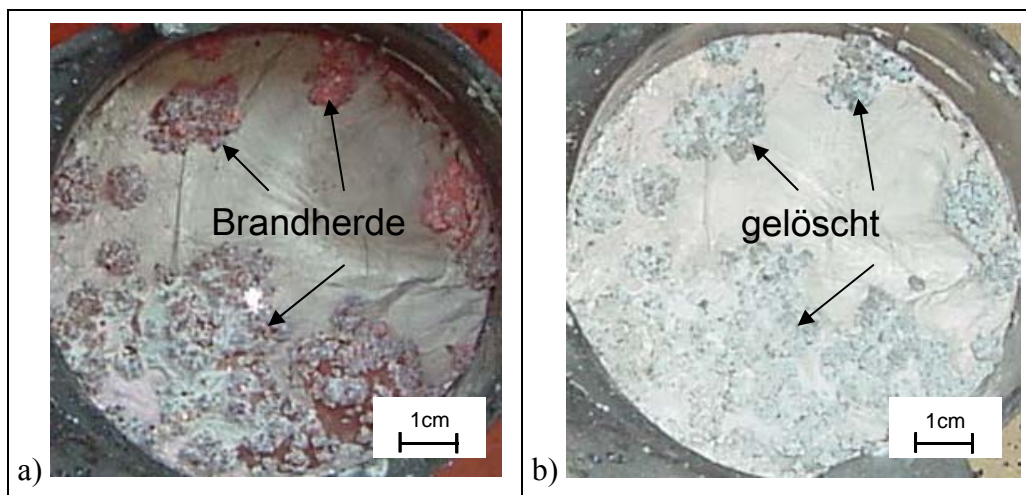


Bild 5.1.3: Schmelzbadoberfläche: a) 3 min. nach Abschalten der Gaszufuhr; b) nach erneuter Gaseinleitung.

Bei der Verletzung der Schutzschicht (z. B. beim Nachchargiervorgang) kam es ebenfalls zu Oxidationsreaktionen an der Schmelzbadoberfläche, die unter Einleitung des Gases gestoppt werden konnten.

Temperaturabhängigkeit

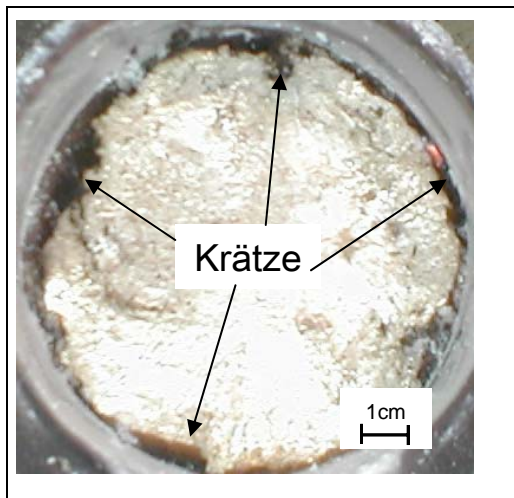


Bild 5.1.4: Schmelzbadoberfläche nach 30 min. bei ca. 700 °C.

Bereits bei 600 °C bildete sich auf der Schmelzbadoberfläche eine metallisch glänzende Schutzschicht, welche das Abdampfen des flüssigen Metalls unterdrückt. Bei Steigerung der Schmelztemperatur blieb der Schmelzeschutz erhalten. Erst bei Temperaturen über ca. 640 °C wurde eine verstärkte Krätzebildung beobachtet (Bild 5.1.4). Mit weiterer Temperaturerhöhung überzog sich im Laufe des Versuches praktisch die gesamte Schmelzbadoberfläche mit Krätze. Ein Brand wurde bis 720 °C nicht beobachtet.

Probenanalyse

Es wurden Proben der Schmelzbadoberfläche entnommen, wobei darauf geachtet wurde, dass die Schutzschicht auf der Probe nicht zerstört wird. Der metallisch glänzende Schutzfilm war plastisch verformbar und haftete stark an der Magnesiumprobe (Bild 5.1.5).

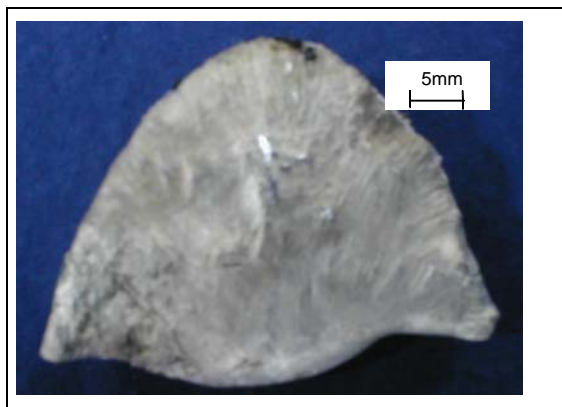


Bild 5.1.5: nach 30 min. entnommene Probe.

Die Probenoberfläche wurde mit Hilfe der EDX-Analyse untersucht. Die räumliche Elementverteilung auf der Oberfläche der Schutzschicht wurde mit der EDX-mapping-Methode gemessen (Bild 5.1.6). Bei diesem Verfahren wird jedem Bildpunkt eine gemessene Konzentration zugeordnet (je heller desto höher). Die Oberflächenschicht besteht hauptsächlich aus Mg und Al (Hauptlegierungselemente) sowie aus C und O. Auch die Begleitelemente einer AZ91-Legierung (Zn, Ca, Si, Fe, Mn) sind zu finden (Herstellanalyse, Tabelle 4.2.2).

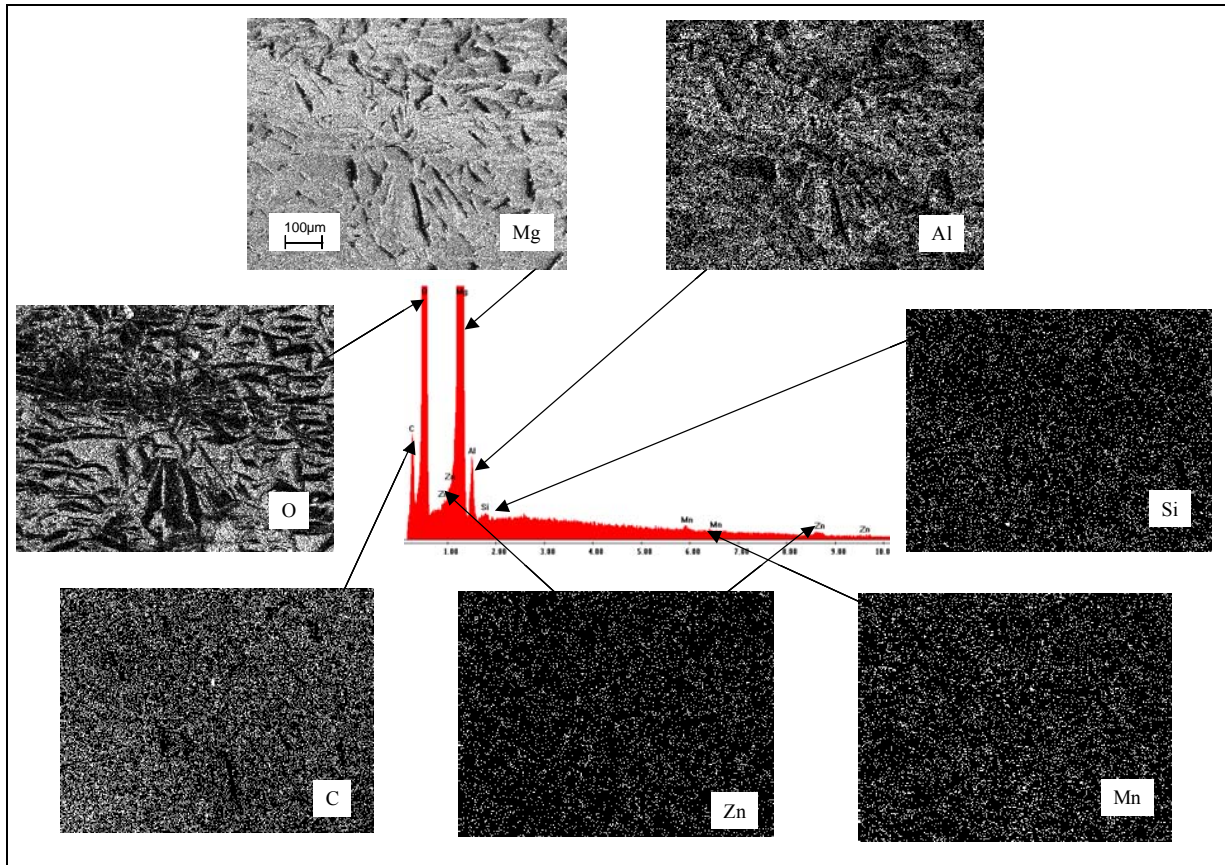


Bild 5.1.6: EDX-Analyse mit der Elementverteilung auf der Probenoberfläche.

Die Oberflächenschicht ist hauptsächlich aus MgO aufgebaut. Da eine AZ91-Legierung etwa 9 % Aluminium enthält, sind Al_2O_3 Anhäufungen auf der Oberfläche zu finden. Die visuelle Beobachtung von Rußpartikeln (elementarer Kohlenstoff) auf der Schmelzbadoberfläche wurde durch den analytischen Befund bestätigt.

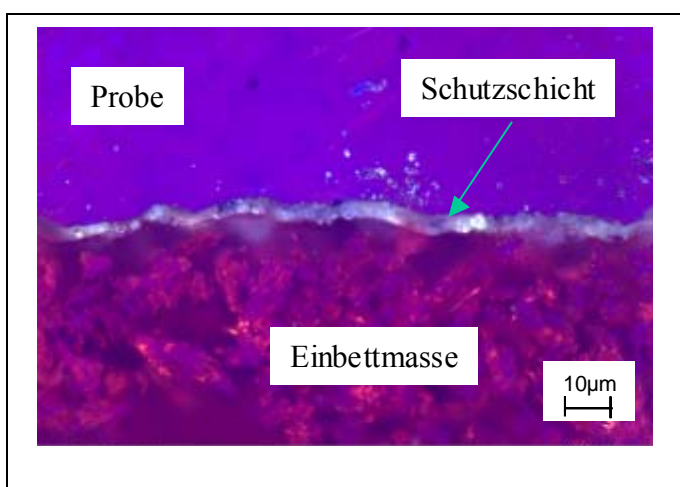


Bild 5.1.7: Schliffbild des Probequerschnittes.

Betrachtet man den Querschnitt der Probe, so ist eine Phasentrennung deutlich zu erkennen. Die Probe weist eine dichte Schicht auf. Die Schichtdicke liegt zwischen 3 bis 6 μm. Die Bildung dieses Schutzfilmes, welcher bei der Begasung mit CO_2 die weitere Oxidation erheblich erschwert, wurde ebenfalls von Fruehling /FRU78/ nachgewiesen.

Die Ergebnisse der ESMA-Analyse (Bild 5.1.8) bestätigen die gleiche Zusammensetzung der Schicht, die bereits durch die EDX-Analyse ermittelt wurde. Eine Schutzschicht aus MgO mit Kohlenstoff-Spuren lässt sich ableiten.

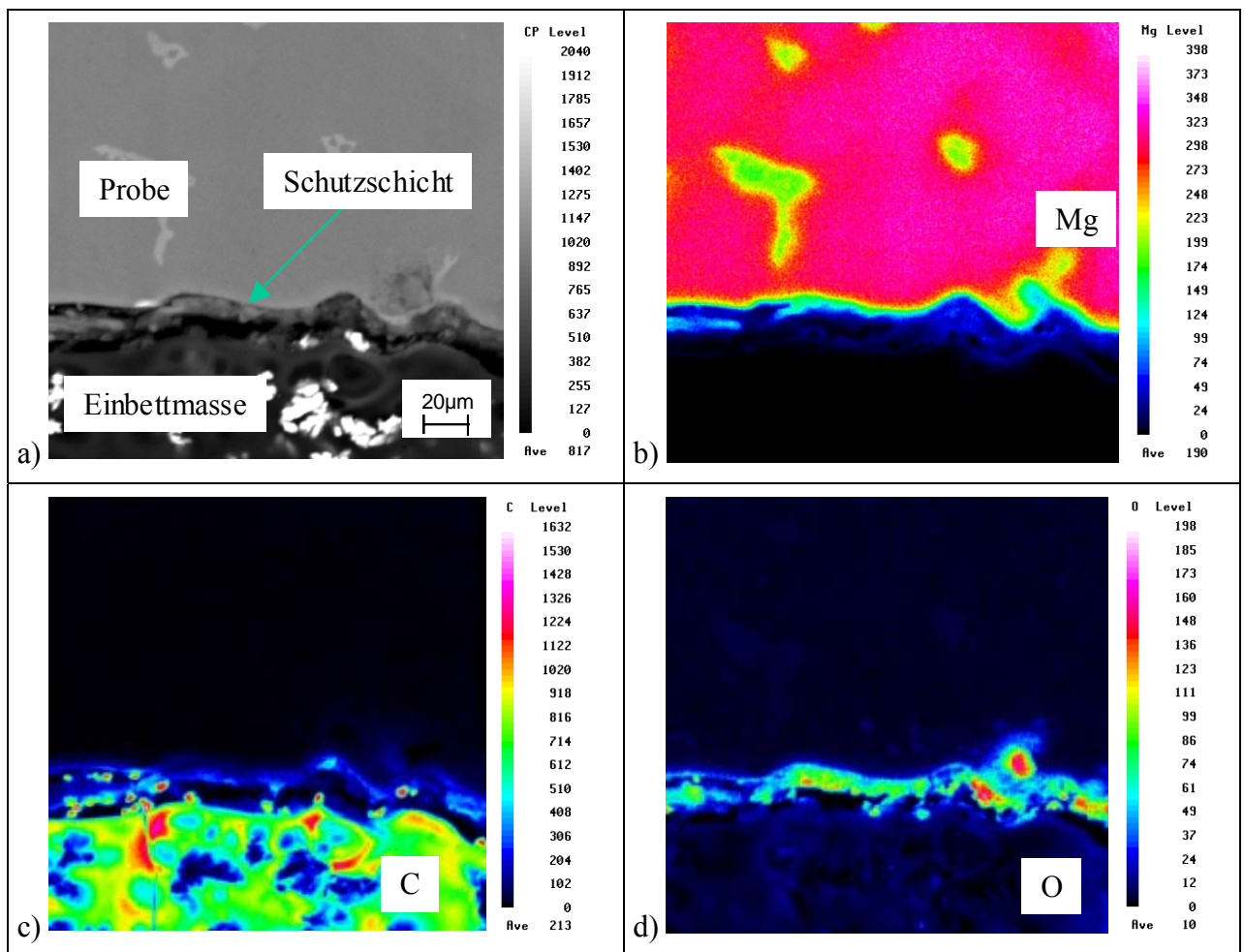
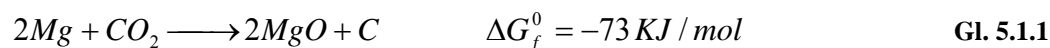


Bild 5.1.8: Ergebnisse der ESMA-Analyse.

Diskussion der Ergebnisse

Die folgenden Werte für die freie Standard-Bildungsenthalpie (ΔG_f^0) der Reaktionen zwischen Magnesium und CO_2 bei $660\text{ }^\circ\text{C}$ sind gegeben /FRU69/:



Die beiden Reaktionen weisen nahezu die gleichen Werte für die Freie Standard-Bildungsenthalpie auf, so dass die beiden Reaktionen nahezu gleich wahrscheinlich sind. Detaillierte Untersuchungen zur Klärung der bei einer Reaktion zwischen CO_2 und Mg ablaufenden Vorgänge sind in der Arbeit von Scharov /SAR78/ zu finden. Nach Meinung der Autoren laufen die Reaktionen parallel ab und werden durch eine höhere Temperatur

begünstigt. Die bei der Probenanalyse nachgewiesenen Mengen an Kohlenstoff sprechen ebenfalls für diese These.

Bei der Reaktion zwischen CO_2 und flüssigem Magnesium bildet sich ein Schutzfilm, welcher aus mehreren Phasen aufgebaut ist /SAR87a/:

- Die erste dünne Schicht haftet direkt am Metall (ca. 1 μm);
- Die zweite Schicht besteht aus MgO und C, wobei der Anteil an C von 0 auf 100 % fast linear ansteigt (ca. 10 μm);
- Die letzte Schicht besteht ausschließlich aus Kohlenstoff (ca. 10 μm).

Die erste Schicht besteht aus MgO, dem Zersetzungsprodukt des bei niedrigeren Temperaturen gebildeten $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Im weiteren Verlauf der Reaktion bilden sich MgO und C in Form von kleinsten Partikeln (Durchmesser der MgO-Partikel 0,35 μm ; von C – 0,04 μm). Die feinen Partikel steigen auf Grund der Gaskonvektion auf und fallen bei anschließender Abkühlung auf die Metalloberfläche. Da die MgO-Partikel einen größeren Durchmesser und ein größeres spezifisches Gewicht als die C-Partikel haben, sinken die letzteren langsamer (laut Berechnungen ca. um den Faktor 18). Dies wird durch die deutliche Zunahme des MgO-Gehaltes im unteren Teil der Deckschicht bestätigt. Die letzte Schicht besteht ausschließlich aus Kohlenstoff, der sich als letztes abscheidet.

Die schützende Wirkung der Deckschicht beruht auf einem kombinierten Effekt – die poröse MgO-Schicht wird durch deutlich kleinere C-Partikel geschlossen. Zur Dichtigkeit der Deckschicht tragen wahrscheinlich die unterschiedlichen Ladungen der Partikel (MgO „+“, C „-“) bei /SAR78/.

Die Gewichtsabnahme der Magnesiumschmelze (Bild 5.1.1) ist durch Rissbildung und das darauf folgende Abdampfen zu begründen. Die Rissbildung kann auf die größere Dichte der aus MgO und C bestehenden Schutzschicht und die unterschiedliche thermische Dehnung von MgO und C zurückgeführt werden (s. Tabelle 5.1.1).

	Mg	MgO	C
Temperatur, °C	20-650	0-1000	750
$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	29,5	13,5	28,4

Tabelle 5.1.1: Wärmeausdehnungskoeffizienten /SAR78/.

5.1.2 Begasung mit reinem Stickstoff

N_2 wird als Trägergas bei der Begasung mit SO_2 bzw. SF_6 verwendet und reagiert mit der Magnesiumschmelze erst dann, wenn kein anderes Reaktivgas vorhanden ist.

Bei der Begasung mit reinem Stickstoff überzieht sich das Metall im geschmolzenen und festen Zustand mit einer Schicht von gelblichem Mg_3N_2 , welche das Abdampfen des Magnesiums bei Temperaturen unter 650 °C verringert.

Oxidationsverhalten

Die Gewichtsänderung der AZ91-Probe bei der Begasung mit reinem N_2 ist in Bild 5.1.9 dargestellt.

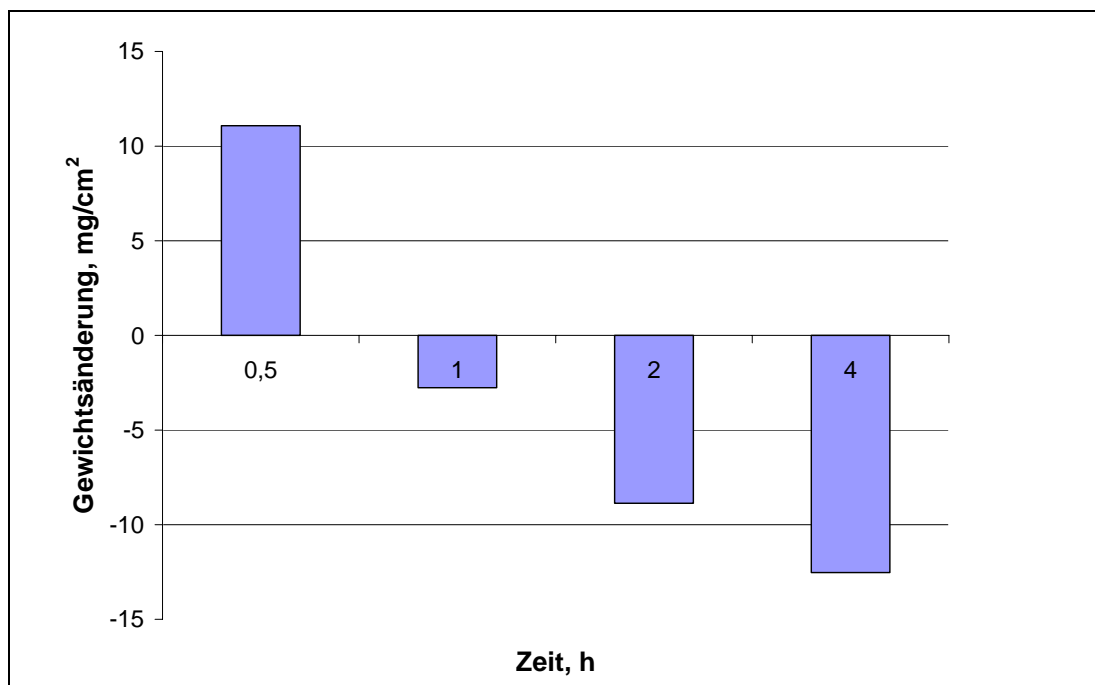


Bild 5.1.9: Gewichtsänderung des Magnesiums bei 700 °C unter N_2 .

Beim Beginn der N_2 -Begasung bildet sich eine Schicht auf der Oberfläche der AZ91-Schmelze. Es ist eine Gewichtszunahme zu verzeichnen, die in der ersten Phase stattfindet (Bild 5.1.9). Allerdings lässt der entstandene Schutzfilm ein Abdampfen zu, so dass bei der weiteren Begasung eine Gewichtsabnahme festzustellen ist.

Gießtechnisches Verhalten

Wie bereits erwähnt, bildete sich nach wenigen Minuten auf der Schmelzbadoberfläche eine dicke, poröse Schicht. Diese Oxidationsschicht hat eine dunkelgraue, gelbliche, nicht metallische Farbe. Während der Begasung wächst der Film auf der Oberfläche, es bildet sich zunehmend Krätze (Bild 5.1.10).

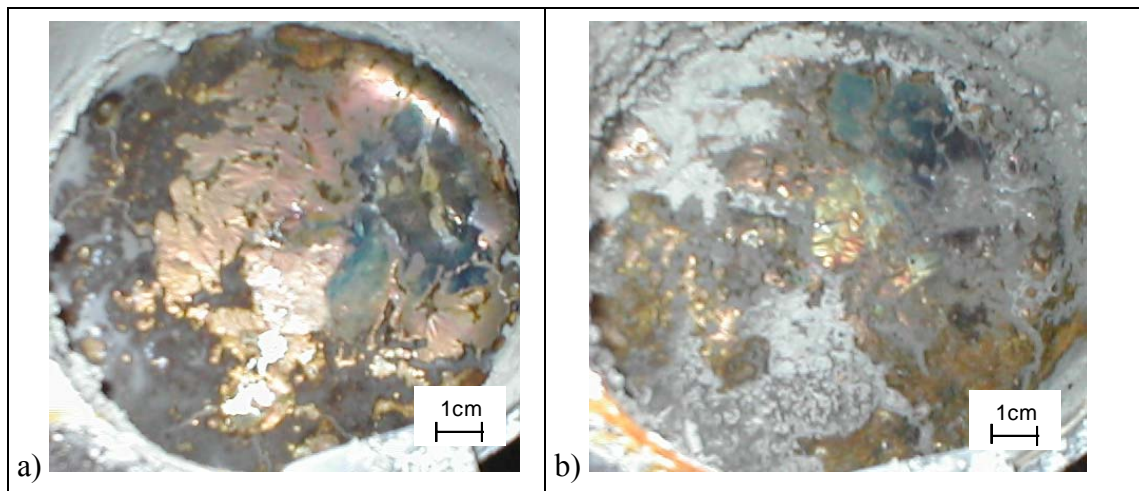


Bild 5.1.10: Schmelzbadoberfläche bei ca. 640 °C a) nach 5 min.; b) nach 60 min.

Kommt es zu einem Lufteinbruch, so beginnt die Schmelze zu brennen. Durch Schließen des Deckels wird die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und das Brennen durch erneute Einleitung des Gases gestoppt. Allerdings dauert der Löschvorgang länger als der bei der CO₂-Begasung (s. Kapitel 5.1.1).

Beim Abschalten der Gaszufuhr wird der Sauerstoff nicht mehr von der Schmelzbadoberfläche verdrängt. Die Schutzwirkung der gebildeten Oxidationsschicht ist gering, so dass es nach sehr kurzer Zeit zu einer massiven Krätzebildung mit anschließendem Brennen kommt (Bild 5.1.11). Der fortschreitende Magnesiumbrand ist durch erneute Gaseinleitung nur sehr schwer unter Kontrolle zu bringen. Die Umgebungsatmosphäre wird durch Stickstoff von der Schmelzbadoberfläche substituiert. Da die Dichte des Stickstoffes (1,25 g/l) kleiner als die der Luft (1,29 g/l) ist, dauert dieser Vorgang länger als z. B. bei der Begasung mit Argon (1,79 g/l). Bei einer industriellen Anlage, wo in der Regel die Schmelzbadoberfläche und somit die Angriffsfläche für die Oxidation deutlich größer ist, könnte der Brand mit reinem N₂ wahrscheinlich nicht mehr gelöscht werden.

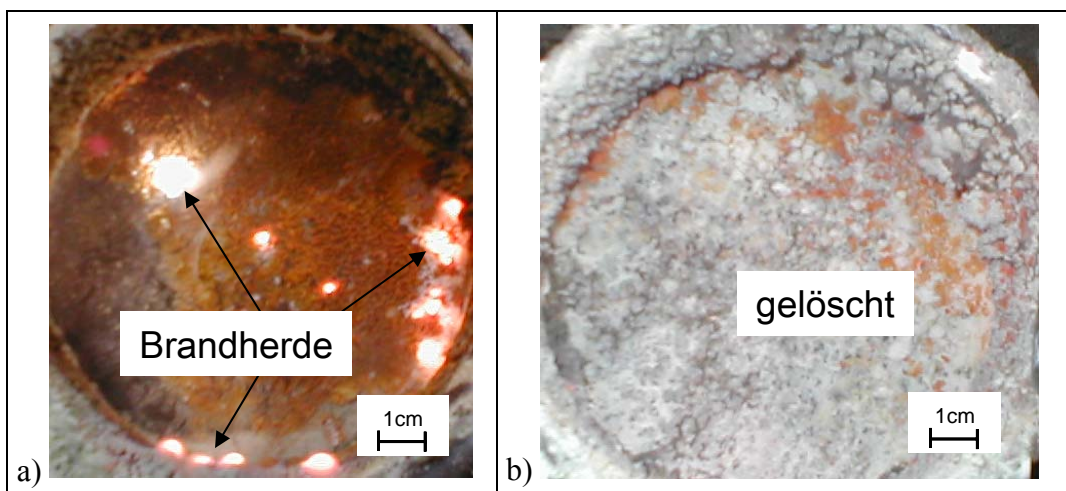


Bild 5.1.11: Schmelzbadoberfläche: a) 3 min. nach Abschalten der Gaszufuhr; b) nach erneuter Gaseinleitung.

Temperaturabhängigkeit

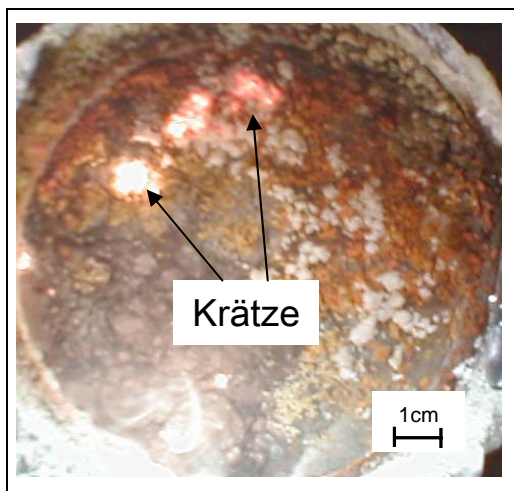


Bild 5.1.12: Schmelzbadoberfläche nach 30 min. bei ca. 680 °C.

Das Schmelzverhalten von AZ91 wurde im Temperaturbereich von 600 bis 720 °C untersucht. Eine Einschränkung der Abdampfung wurde im Temperaturbereich bis ca. 640 °C festgestellt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Scharov /SAR78/, wonach eine starke Verringerung der Abdampfgeschwindigkeit bei der Reaktion zwischen flüssigem Magnesium und N_2 bis zu einer Temperatur von 650 °C zu beobachten ist. Bei höheren Temperaturen ist die Schutzwirkung des Gases nur als mäßig einzustufen. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Abdampfrate und die Krätzebildung stark zu (Bild 5.1.12), bis das komplette Versagen der Schutzwirkung bei 700 °C eintritt.

Probenanalyse

Für die Charakterisierung der Oberflächenschicht wurden Proben der Schmelzbadoberfläche entnommen. Der Schutzfilm ist vergleichsweise dick und ungleichmäßig aufgebaut (s. Anhang, Bild 7.1). Die unterschiedlichen Färbungen der Probenoberfläche deuten auf verschiedene Bereiche im Aufbau des Oberflächenfilms hin. Die gelbe Farbe der Oberflächenschicht im Bereich 3 lässt auf Mg_3N_2 schließen, während die metallisch blanken Bereiche einen Hinweis auf eine überwiegend aus MgO aufgebaute Schutzschicht geben. Diese Bereiche werden bei der Probenauswertung getrennt behandelt.

Die Zusammensetzung der Schicht wird mit Hilfe einer EDX-Analyse untersucht. Wie bereits vermutet, besteht der „metallische“ Bereich hauptsächlich aus Mg, Al und O (s. Anhang, Bild 7.2). Die weiteren Legierungselemente, die in geringeren Anteilen in einer AZ91-Legierung vorhanden sind (s. Tabelle 4.2.2), wurden ebenfalls nachgewiesen.

Nur in dem gelblichen Bereich konnte Stickstoff neben den Hauptbestandteilen (Mg, Al und O) als ein Begleitelement detektiert werden (s. Anhang, Bild 7.4).

Der Querschnitt der Probe ist in Bild 5.1.13 dargestellt. Die Deckschicht auf der Oberfläche erscheint porös und nicht geschlossen. Über eine dicke poröse Schicht bei der Begasung von Magnesiumschmelzen mit Stickstoff berichtete Turkin /TUR78/. Dieser Schutzfilm wurde als Magnesiumnitridschicht bezeichnet, obwohl die genauen Angaben zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung fehlten.

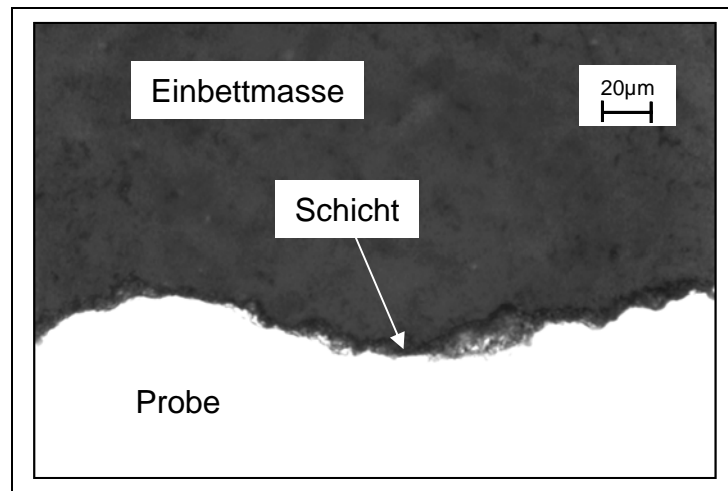


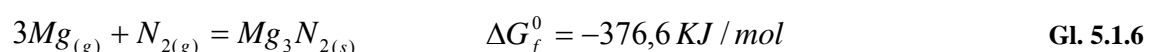
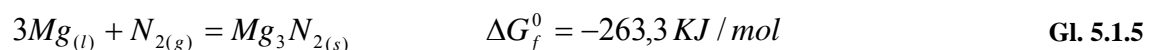
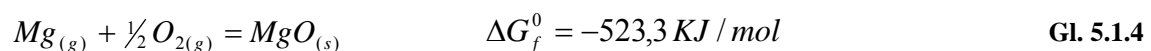
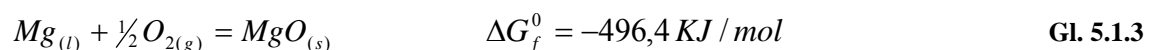
Bild 5.1.13: Schliffbild des Probequerschnittes.

Die Dicke der untersuchten Deckschicht liegt zwischen 5 und 15 µm. An einigen Stellen fehlt diese Schutzhaut. Das Fehlen der Deckschicht als Folge der Beschädigung bei der Probenpräparation ist unwahrscheinlich, da es bei der präparierten Probe die Oberflächenschicht an vielen Stellen fehlt.

Laut den Ergebnissen der ESMA-Analyse (s. Anhang, Bild 7.5) ist kein Stickstoff in der Schutzschicht vorhanden. Es ist durchaus denkbar, dass Magnesiumnitrid nicht in die Schicht eingebaut ist, sondern als eine Anlagerungsverbindung auf der Probenoberfläche liegt.

Diskussion der Ergebnisse

Berücksichtigt man die Werte für die freie Standard-Bildungsenthalpie (ΔG_f^0) von MgO und Mg_3N_2 bei 700°C (Gl.5.1.3-5.1.6), so stellt man fest, dass die Bildung von MgO gegenüber Magnesiumnitrid thermodynamisch günstiger ist /CAS98/.



Obwohl die Begasung mit 100% Stickstoff erfolgt, kann dieser nur in Spuren an der Oberfläche nachgewiesen werden. Die bereits oben besprochenen Werte für die freie Standard-Bildungsenthalpie von MgO und Mg_3N_2 zeigen eine deutliche Begünstigung der

Bildung von Magnesiumoxid gegenüber Magnesiumnitrid aus thermodynamischer Sicht, schließen allerdings die Bildung des letzteren nicht aus.

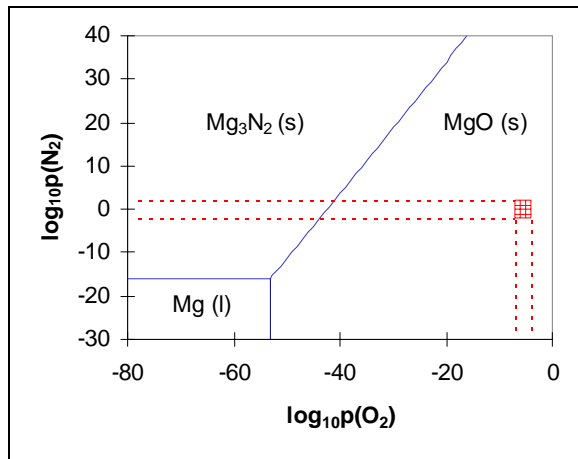


Bild 5.1.14: Partialdrücke im System Mg-O₂-N₂ bei 700°C.

Bild 5.1.14 stellt die berechneten Partialdrücke im System Mg-O₂-N₂ bei 700°C /CAS98/ dar. Die gestrichelten Linien markieren die typischen Werte für die Reaktion zwischen den verwendeten Gasen. Die Schnittfläche dieser Linien zeigt den bevorzugten Bereich für die Bildung der Reaktionsprodukte. Man stellt fest, dass unter normalen Bedingungen sogar bei einem Übermaß an Stickstoff überwiegend MgO entstehen wird. Die Existenz der hauptsächlich aus MgO bestehenden Schutzschicht kann damit erklärt werden.

5.1.3 Begasung mit reinem Ar

Argon wird als inertes Schutzgas eingesetzt, um jegliche Reaktionen der Schmelze mit der Ofenatmosphäre zu unterbinden. Die Substitution der Ofengase durch das inerte Argon ermöglicht auch die gießtechnische Handhabung reaktiverer Legierungen wie z.B. Magnesium-Lithium-Systeme. Obwohl durch den Einsatz von Argon Reaktionen und damit verbundene verunreinigende Reaktionsprodukte mit der Magnesiumschmelze vermieden werden, ist es als nachteilig anzusehen, dass keine Deckschicht gebildet wird. Dadurch findet im Ofenraum ein ungehindertes Abdampfen des Magnesiums statt. Bei einer entsprechenden Anreicherung der Ofenatmosphäre mit Abdampfprodukten und Kondensaten an kälteren Stellen wie dem Tiegeldeckel kann es durch Sauerstoffkontakt (z.B. beim Öffnen des Ofens) zu einer gefährlichen Verpuffung dieser nicht oxidierten Partikel kommen (s. Kapitel 2).

Oxidationsverhalten

Bild 5.1.15 stellt die Gewichtsänderung der AZ91-Probe bei der Begasung mit reinem Argon dar.

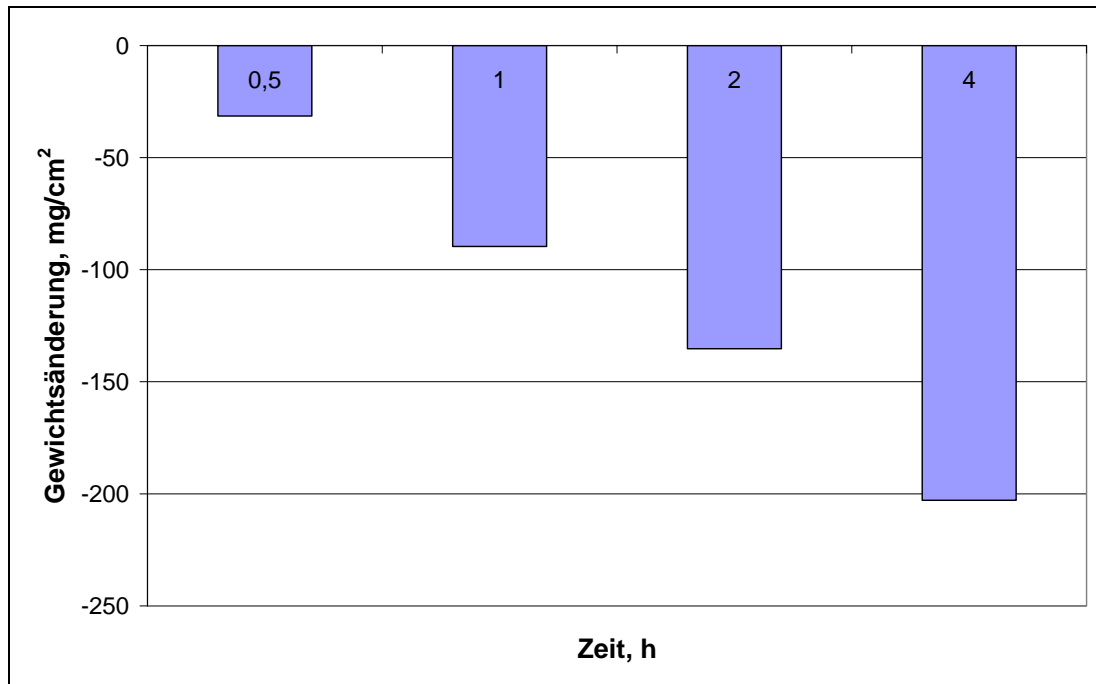


Bild 5.1.15: Gewichtsänderung von AZ91 bei 700 °C unter Ar.

Bereits bei Temperaturen oberhalb 400 °C findet ein ungebremstes Abdampfen von Magnesium in die Ofenatmosphäre statt. Die Abdampfraten entsprechen einem linearen Gewichtsverlust.

Gießtechnisches Verhalten

Magnesium behält seine typische metallische Farbe sowohl in fester als auch in flüssiger Form bei (Bild 5.1.16). Die Oberfläche blieb nach einer Stunde stabil, die Krätzebildung war als mäßig einzustufen.

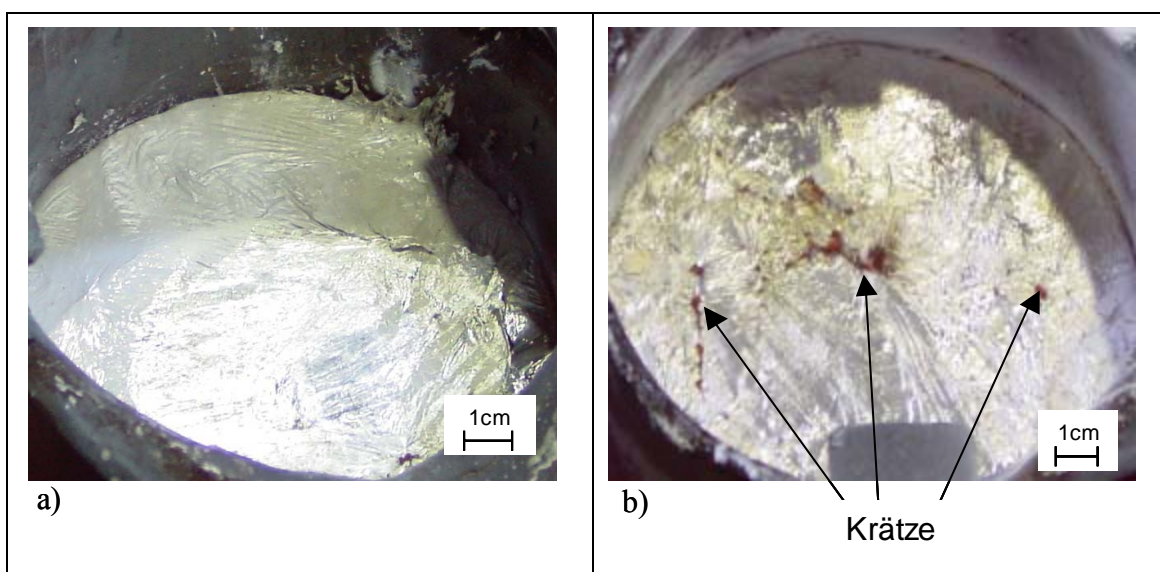


Bild 5.1.16: Schmelzbadoberfläche bei ca. 650 °C a) nach 5 min.; b) nach 60 min.

Bei einem Lufteinbruch kam es zur Reaktion zwischen dem Sauerstoff der Luft und flüssigem Metall. Da keine Schutzschicht vorhanden war, kam es sofort zum punktförmigen Brennen auf der Schmelzbadoberfläche. Durch wiederholte Einleitung von Argon wurde Sauerstoff von der Schmelzbadoberfläche verdrängt. Die Verdrängung der Luft durch Argon gestaltete sich leichter als mit N_2 (s. Kapitel 5.1.2). Ursache ist die geringere Dichte des Stickstoffes (1,25 g/l) gegenüber Argon (1,79 g/l).

Wird die Gaszufuhr abgestellt, kommt es unverzüglich zur Oxidation, da der Schutz der Schmelze nicht auf der Bildung einer Oberflächenschicht, sondern auf der Substitution der sauerstoffhaltigen Atmosphäre durch inertes Argon beruht.

Temperaturabhängigkeit



Bild 5.1.17: Schmelzbadoberfläche nach 30 min. bei ca. 700 °C.

Die Eignung der Abdeckung mit Argon wurde im Temperaturbereich von 600 bis 720 °C untersucht. Argon bleibt in diesem Temperaturbereich stabil, so dass der Schutz der Schmelze dementsprechend gegeben war. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit zunehmender Schmelztemperatur die Reaktionsfreudigkeit von Magnesiumschmelzen steigt. Daraus resultiert die vermehrte Krätzebildung bei höheren Temperaturen. Außerdem wurde der Volumenstrom des Gases erhöht (von ca. 2 l/min. bis auf 3-4 l/min.), um bei Temperaturen über 680 °C einen ausreichenden Schmelzeschutz zu gewährleisten.

Probenanalyse

Zur Charakterisierung der Schutzschicht bei der Ar-Begasung wurden Proben der Schmelzbadoberfläche (s. Anhang, Bild 7.6) entnommen. Da inertes Argon keinerlei Reaktionen mit der Magnesiumschmelze eingeht, war mit keiner Schutzschicht zu rechnen. Allerdings ist eine Art Schutzhaut auf der Probenoberfläche zu finden, welche eine metallische Farbe aufweist. Diese Schicht ist nicht gleichmäßig und durchgehend aufgebaut.

Die Probenoberfläche wurde mit Hilfe der EDX-Analyse untersucht (s. Anhang, Bild 7.7). In der Oberflächenschicht sind die Legierungselemente von AZ91 zu finden (mit Ausnahme von Fe und Si, welche laut Herstellungsanalyse 4.3.2 in Spuren in der AZ91-Legierung vorhanden sind). Auffällig sind die Anwesenheit von Sauerstoff und ein relativ hoher Zn-Gehalt.

Das Schlibfbild des Probequerschnittes zeigt einen Film auf der Probenoberfläche (Bild 5.1.18). Diese Deckschicht ist sehr

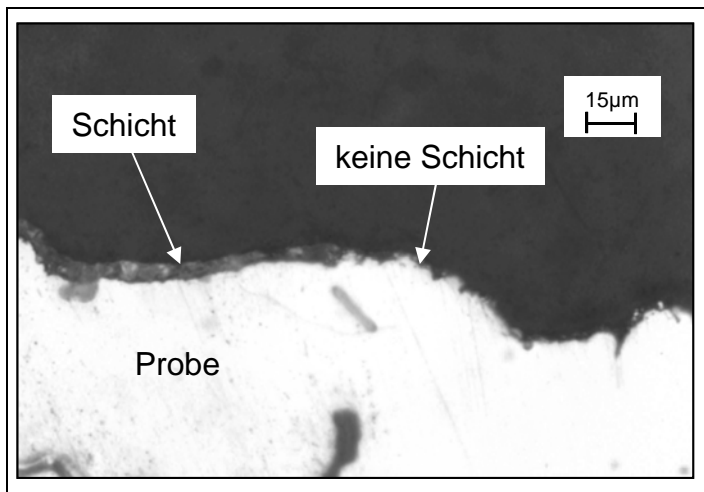


Bild 5.1.18: Schlibfbild des Probequerschnittes.

dünn (1-3 µm) und nicht durchgehend. Betrachtet man das REM-Bild der Probe, so sieht man nur den ansatzweise gebildeten Film (s. Anhang, Bild 7.8a). Eine derartige Deckschicht verhindert die Abdampfung nur im geringeren Ausmaß. Der Nachweis nahezu linearer Abdampfraten bei der Begasung mit Argon bekräftigt diese Behauptung. Die ESMA-Analyse (s. Anhang, Bild 7.8) deutet auf eine MgO-Schicht auf der Probenoberfläche hin.

Diskussion der Ergebnisse

Laut Bondarev /BON78/ ist es praktisch unmöglich eine sauerstofffreie Argonatmosphäre zu erzeugen. Dies gelingt auch nicht im Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre, obwohl die Kinetik der Oxidation auf Grund beschränkter Diffusion des Sauerstoffes äußerst erschwert ist /JAK94/. Diese Behauptung wird durch die Ergebnisse der Probenanalyse bestätigt: die Schlibfbilder (Bild 5.1.18) zeigen eine poröse, nicht geschlossene Deckschicht auf der Probenoberfläche. Die Ergebnisse der ESMA-Analyse (s. Anhang, Bild 7.8) weisen ebenfalls auf eine poröse, nicht durchgehende Schicht hin, die aus den Elementen Mg und O aufgebaut ist (also MgO). Eine derartige Deckschicht lässt ein ungehindertes Abdampfen der Schmelze zu. Dieses Verhalten von Magnesiumschmelzen wurde während der Versuche nachgewiesen (Bild 5.1.15).

5.1.4 Begasung mit Ar-CO₂ bzw. N₂-CO₂-Gasgemischen

Die Auswahl der Gasgemische, die in diesem Abschnitt untersucht wurden, basiert auf folgenden Überlegungen: Die eingesetzten Gasgemische bestehen aus einem Reaktivgas (CO₂) und einem Inertgas (N₂, Ar). Erwartungsgemäß reagiert das Reaktivgas mit dem flüssigen Magnesium unter Ausbildung einer Oberflächenschicht, die weitere Oxidation und Abdampfung verhindert. In diesem Zusammenhang sind die eventuelle Verunreinigung der Magnesiumschmelze mit Reaktionsnebenprodukten (z. B. mit elementarem Kohlenstoff) sowie die Stabilität der Schutzschicht auf Grund der unterschiedlichen thermischen Dehnung einzelner Schichtkomponenten (s. Kapitel 5.1.1) von besonderer Bedeutung. Durch das

Beimischen eines Inertgases wird die Reaktivität des Aktivgases herabgesetzt, um die o. g. Nachteile zu vermeiden bzw. zu minimieren.

Ar-CO₂-Gasgemische

Oxidationsverhalten

Die Gasgemische mit unterschiedlichen CO₂-Anteilen werden als Abdeckgas für Magnesiumschmelzen verwendet. Bild 5.1.19 gibt eine Übersicht über die zeitliche Gewichtsänderung der AZ91-Schmelze bei der Begasung mit Ar-CO₂-Gasgemischen.

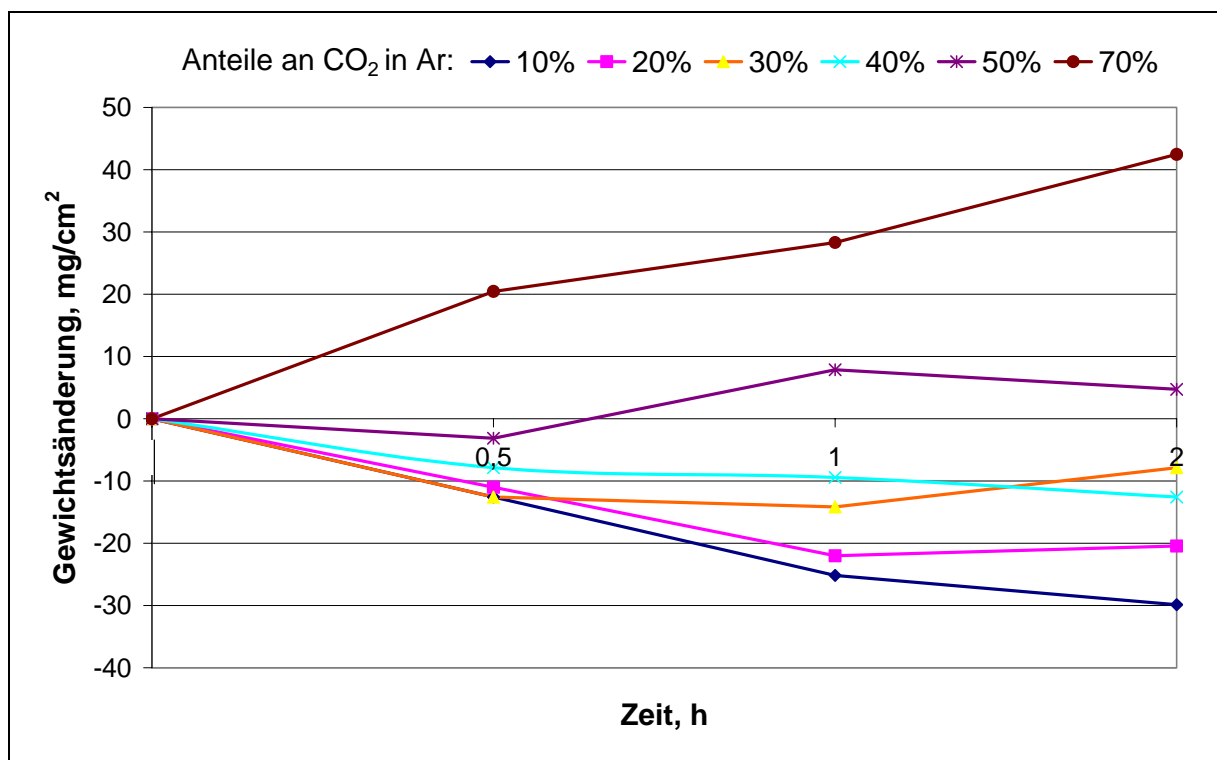


Bild 5.1.19: Gewichtsänderung von AZ91 bei 700 °C unter Ar/CO₂-Gemischen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass schon bei einem CO₂-Gehalt von 10 % die Abdampfung des flüssigen Magnesiums stark eingeschränkt wird. Bei einem CO₂-Anteil über 20 % findet keine nennenswerte Gewichtsabnahme der AZ91-Legierung statt. Das Gasgemisch mit einem CO₂-Gehalt zwischen 40 und 50 % ist als optimal zu bezeichnen.

Die Gewichtsänderungen der AZ91-Schmelze bei der Begasung mit den N₂-CO₂-Gasgemischen sind in Bild 5.1.20 dargestellt.

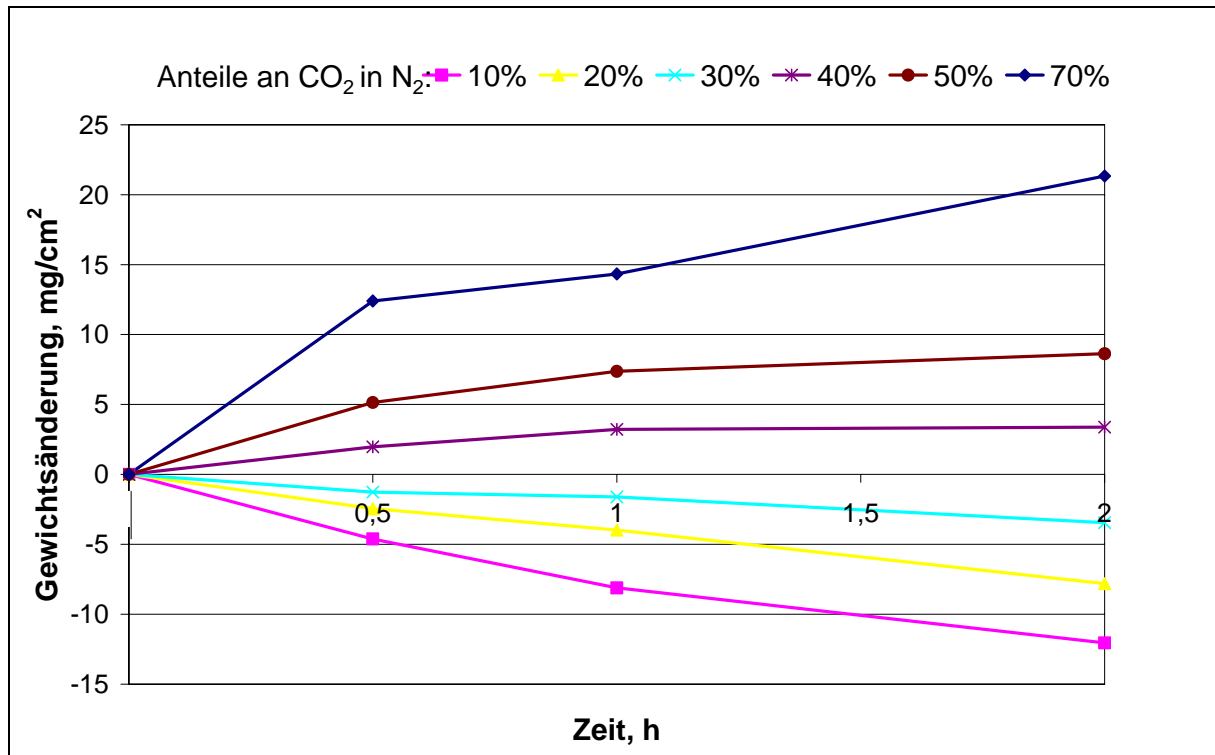


Bild 5.1.20: Gewichtsänderung von AZ91 bei 700 °C unter N₂/CO₂-Gemischen.

Schon bei einem CO₂-Gehalt von 10 % ist eine starke Verringerung des Abdampfens gegenüber der Begasung mit reinem Stickstoff zu verzeichnen. Über 20 % CO₂ im Gasmisch unterbinden einen weiteren Gewichtsverlust während der Versuche. Die optimale Zusammensetzung des Schutzgases wird bei 40 % CO₂ erreicht.

Gießtechnisches Verhalten

Bereits bei einem CO₂-Gehalt von 10 % in Argon reagiert das Gasmisch mit der Magnesiumschmelze, es bildet sich eine dünne, metallisch glänzende Schutzschicht auf der Schmelzbadoberfläche. Der Schutzfilm bleibt nach einer Stunde stabil, wobei bei kleineren CO₂-Gehalten (bis zu 20 %) eine verstärkte Krätzbildung zu beobachten ist.

Beim simulierten Lufteinbruch wird praktisch die gleiche Beobachtung wie bei der Begasung mit reinem CO₂ gemacht: Es kommt zum punktförmigen Brennen, welches durch Schließen des Deckels (Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr) gestoppt werden kann.

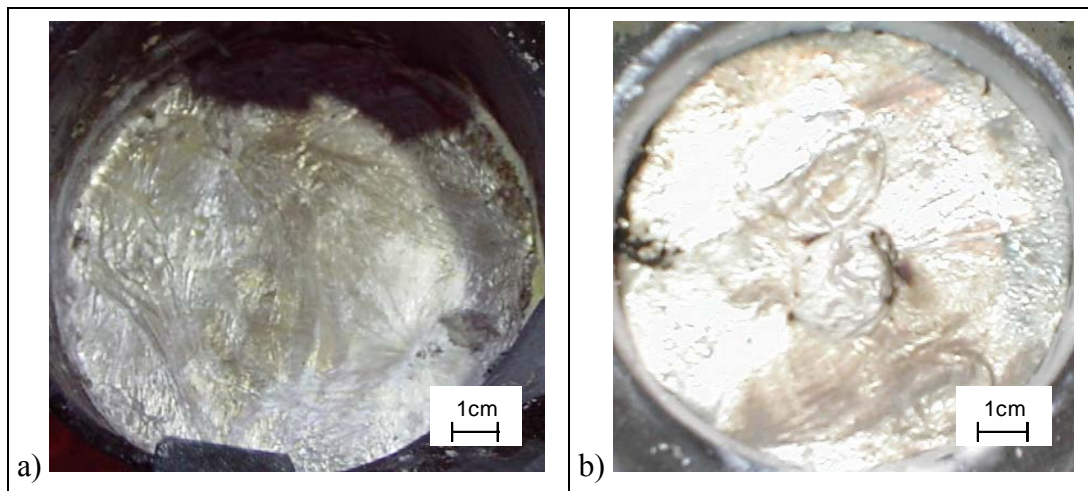


Bild 5.1.21: Schmelzbadoberfläche bei ca. 640 °C (Begasung: Ar/CO₂ 50:50)
a) nach 5 min. b) nach 60 min.

Die Steigerung des CO₂-Gehaltes im Gasgemisch auf 40-50 % führt zur stabileren Schutzhaut und somit zum besseren und länger anhaltenden Schmelzeschutz (Bild 5.1.21).

Die entstandene Schutzschicht wirkt der Oxidation entgegen, so dass es nach Abstellen der Gaszufuhr erst nach einigen Minuten (1-3 min.) zum Brennen kommt. Bei erneuter Begasung wird der Brand gestoppt.

Wird Stickstoff als Trägergas verwendet, so bekommt der metallisch glänzende Schutzfilm zusätzlich die dunkelgelbe Färbung. Die vorhandene Schutzschicht verhindert die unverzügliche Oxidation der Magnesiumschmelze. Die beste Wirkung zeigten die N₂/CO₂-Gemische mit 40 bis 50 % CO₂.

Beim Eindringen der Luft wird genau so wie bei der Begasung mit CO₂/Ar-Gemischen stellenweise Krätzebildung beobachtet, welche durch Schließen des Deckels gestoppt wird.

Temperaturabhängigkeit

Die Ergebnisse dieses Untersuchungsabschnittes sind mit denen von der Begasung mit reinem CO₂ (s. Kapitel 6.1.1) vergleichbar. Im Temperaturbereich von 600 bis ca. 640 °C ist die Ausbildung einer dünnen metallischen Schutzschicht zu verzeichnen. Die Krätzebildung bleibt praktisch aus (Ausnahme: der Randbereich des Tiegels bei einem CO₂-Gehalt von 10 %). Der weitere Anstieg der Schmelztemperatur wirkt sich negativ auf die Schmelzequalität aus – verstärkte Krätzebildung wird beobachtet. Die Untersuchungen bestätigen weiterhin die optimale Zusammensetzung des Schutzgases (40-50 % CO₂ in Ar).

Bei der Begasung mit CO₂ /N₂-Gasgemischen verhindert die ausgebildete Schutzschicht die Krätzebildung sehr effektiv bei Schmelztemperaturen bis zu ca. 640 °C. Ein weiterer Temperaturanstieg führt einerseits zur verstärkten Krätzebildung, andererseits zur

Verunreinigung der Schmelze mit Reaktionsprodukten des Stickstoffes. Ein Brand wird bis zu 720 °C nicht beobachtet.

Probenanalyse

Die Proben der Schmelzbadoberfläche werden bei verschiedenen Gaskonzentrationen entnommen und mit Hilfe der im Kapitel 5.1.2 beschriebenen Analysemethoden ausgewertet. Bei allen untersuchten Proben wird eine Schutzschicht aus MgO nachgewiesen. Praktisch alle Proben weisen unterschiedliche Kohlenstoffgehalte auf, wobei eine deutliche Steigerung des Kohlenstoffgehaltes bei 70 % CO₂ mit beiden Trägergasen festzustellen ist. Die besten Ergebnisse werden bei der Begasung mit einem 50 %igen CO₂/Ar-Gasgemisch erzielt - eine ausgeprägte, geschlossene Schutzschicht wird nachgewiesen.

Die bei der Begasung mit CO₂/N₂-Gasgemischen entnommenen Proben weisen ebenfalls eine Schutzschicht aus MgO auf. Bei einigen dieser Proben werden kleinste Mengen an Stickstoff detektiert, wobei kein Zusammenhang zwischen nachgewiesenem Stickstoff und dem N₂-Anteil im Gasgemisch erkennbar ist - während bei der Begasung mit einem Übermaß an Stickstoff (80 % N₂, 20 % CO₂) kein Stickstoff nachgewiesen wird, wird dieser bei der Begasung mit einem deutlich geringeren Stickstoffanteil (30 % N₂, 70 % CO₂) festgestellt. Als optimal kann ein 40 %iges CO₂/N₂-Gasgemisch bezeichnet werden.

5.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Bewertung der untersuchten Gase bzw. Gasgemische ist in Tabelle 5.1.2 zu finden.

Untersuchte Gase			Schutzwirkung	Deckschicht	Einfluss der Temperatur	Gesamt
CO ₂	Ar	N ₂				
100	0	0	++	+	+	+
70	30	0	++	+	+	+
50	50	0	+++	++	++	++
40	60	0	+++	++	++	++
30	70	0	++	++	+	+
20	80	0	++	++	+	+
10	90	0	+	+	+	-
0	100	0	++	---	++	-

70	0	30	++	+	+	+
50	0	50	++	++	+	+
40	0	60	++	++	+	+
30	0	70	++	++	-	+
20	0	80	+	+	-	-
10	0	90	+	-	--	-
0	0	100	-	--	---	--

+++ sehr gut; ++ gut; + befriedigend; - ausreichend; -- schlecht, --- sehr schlecht
Tabelle 5.1.2: Übersichtstabelle der untersuchten Gase.

Argon verhindert zwar die Oxidation von Magnesiumschmelzen, geht aber keine Reaktion mit diesen ein, so dass keine Schutzschicht auf der Schmelzbadoberfläche gebildet wird. Daraus resultieren das ungehinderte Abdampfen des flüssigen Magnesiums und keine nachhaltige Schutzwirkung beim Lufteinbruch, bzw. beim Abstellen der Schutzgaszufuhr. Es wird vermehrte Krätzebildung bei steigender Temperatur beobachtet. Die Ergebnisse der Probenanalyse liefern einen Beweis für eine ansatzweise gebildete MgO-Schicht auf der Schmelzbadoberfläche. Diese Schicht wirkt sich kaum auf die Gewichtsänderung der Schmelze aus.

Die Verwendung von Stickstoff führt zur Einschränkung der Abdampfneigung von Magnesiumschmelzen, bietet allerdings keinen sicheren Oxidationsschutz. Die Schutzwirkung lässt mit steigender Temperatur nach, bis bei Temperaturen über 700 °C das komplette Versagen des Schutzgases festzustellen ist. Die Auswertung der Proben hat keinen eindeutigen Beweis für das Vorhandensein von Mg_3N_2 in der gebildeten Schutzschicht erbracht, obwohl dieses bei vergleichbaren Bedingungen nachgewiesen wurde /MUH92a/. Die Abwesenheit von Magnesiumnitrid bei der Begasung mit Stickstoff wird von /CAS99/ protokolliert und mit thermodynamischen Berechnungen begründet. Die entstandene Schicht ist nicht geschlossen, porös und besteht hauptsächlich aus MgO.

Deutlich bessere Ergebnisse lassen sich mit dem Reaktivgas CO_2 erzielen. Die während der Reaktion erzeugte Schutzhaut schränkt das Abdampfen ein und bietet einen ausreichenden Oxidationsschutz bis zu ca. 640 °C. Ein weiterer Temperaturanstieg ist mit einer Krätzebildung verbunden. Die zunehmende Abscheidung von Kohlenstoff auf der Schmelzbadoberfläche, welche durch die Probenanalyse bestätigt wird, ist die Folge. Kohlenstoff in Magnesium führt wiederum zu Lokalelementbildung und beeinflusst das Korrosionsverhalten von Gussprodukten negativ /MUH92b/.

Durch Beimischen eines Reaktivgases (CO_2) zum Inertgas (N_2 , Ar) wird dessen Reaktivität herabgesetzt. Bereits 10 % CO_2 in einem Trägergas führen zur massiven Einschränkung des Abdampfens von Magnesiumschmelzen. Die besten Ergebnisse lassen sich mit ca. 40-50 % in Argon erzielen. Eine durch die Probenanalyse nachgewiesene dünne Schutzschicht erklärt die minimale Gewichtszunahme der Proben bei der Begasung mit diesen Gasgemischen. Kurze Ausheilungszeiten bei Verletzung des Schutzfilms, sowie der weiterhin intakte Schmelzeschutz bei Sauerstoffeinbruch unterstreichen die prinzipielle Eignung dieser Gasgemische für Magnesiumschmelzen. Bei Temperaturen über 640 °C tritt eine zunehmende Krätzebildung auf.

Allerdings liegen die üblichen Schmelz- und Gießtemperaturen für Magnesiumlegierungen zwischen 680 und 720 °C und somit deutlich oberhalb des Temperaturbereiches (bis ca. 640 °C), wo der Schmelzeschutz bei der Begasung mit CO_2 einwandfrei funktioniert. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen lassen sich folgende Anforderungen für die weitere Entwicklung eines geeigneten Prozesses formulieren:

- Der Schmelzprozess ist so zu führen, dass die Schmelzbadoberflächentemperatur abgesenkt wird. Dies ist z. B. durch Einbringung gekühlter Medien möglich. Die angestrebte Oberflächentemperatur soll zwischen 550 und 600 °C liegen. In diesem Temperaturbereich sind die meisten Magnesiumlegierungen immer noch flüssig, ihre Oxidationsneigung wird aber drastisch herabgesetzt.
- Der Kühleffekt soll so ausgelegt sein, dass die inneren Bereiche des Schmelzbades nicht beeinträchtigt werden, also immer noch die gewünschte Gießtemperatur aufweisen.
- Da durch den Sauerstoff der Luft das flüssige Metall oxidiert wird, ist dieser aus dem Ofenraum zu verdrängen. Ein Restgehalt des Sauerstoffes um 2-3 % ist dabei akzeptabel /STR00/. Dies ist durch Aggregatzustandsänderung der flüssig bzw. fest eingebrachten Medien in die Gasphase möglich. Das freigesetzte Gas soll entweder inert sein oder mit der Schmelze unter Ausbildung einer Schutzschicht reagieren.

5.2 Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche

Ein weiterer Entwicklungsschwerpunkt liegt in der Minimierung der freien Oberfläche durch geeignete Maßnahmen. Die Reaktionsfläche wird reduziert, was zur Einschränkung der Oxidationsneigung von Magnesiumschmelzen führt. Hierdurch kann der Einsatz von Schutzmedien verringert. Ebenso ist eine Verringerung des Abdampfverhaltens mit der Minimierung der Schmelzeoberfläche verbunden.

5.2.1 Einsatz von Stahlhohlkugeln

Durch das Einbringen von auf dem Schmelzbad schwimmenden Hohlkörpern wird die mit der Ofenatmosphäre in Kontakt stehende Oberfläche reduziert. Solche Körper können z.B. Hohlkugeln aus Stahl sein, welche eine geringere Dichte als Magnesiumschmelze haben.

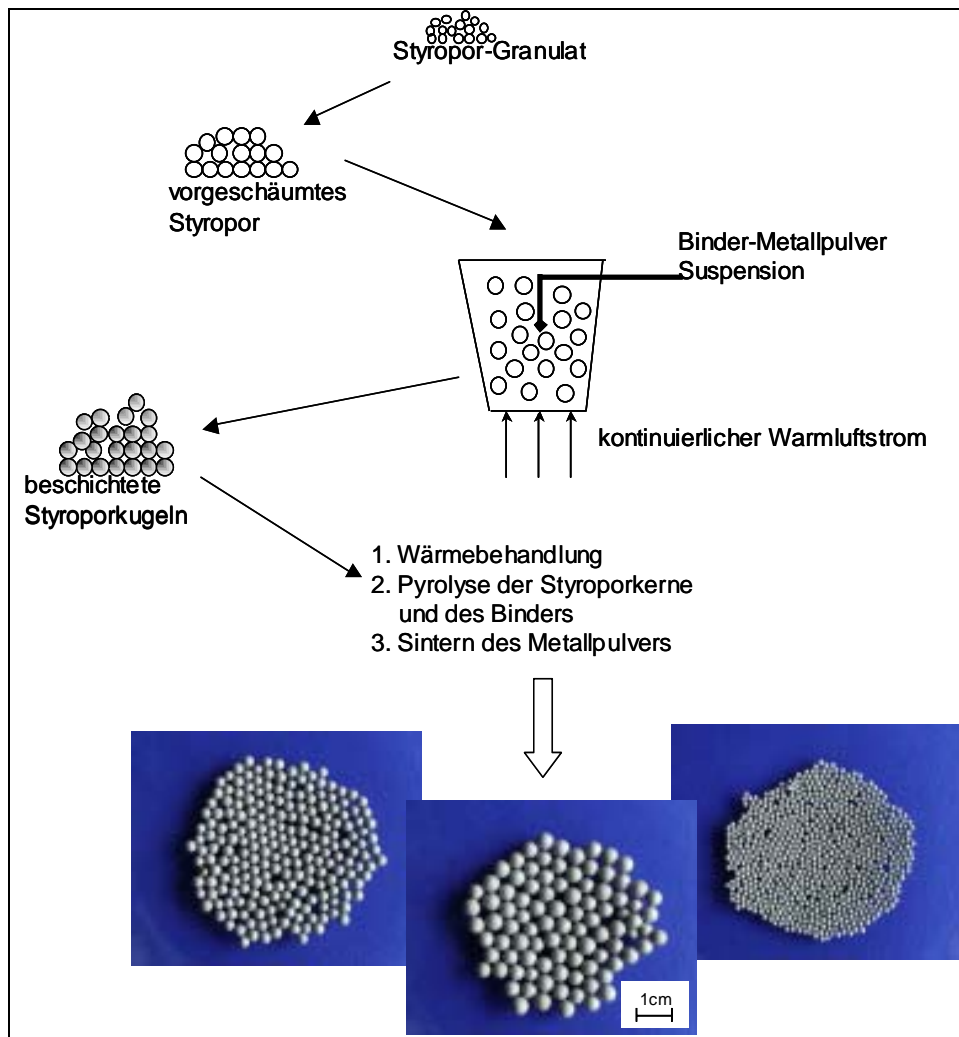


Bild 5.2.1: Verfahren zur Herstellung von metallischen Hohlkugeln /FHG99/.

Die metallischen Hohlkugeln werden durch Versprühen einer wässrigen Metallpulver-Binder-Suspension auf ein Trägermaterial im Wirbelbettbeschichtungsverfahren hergestellt (Bild 5.2.1). Als geeignetes Trägermaterial wird z. B. EPS (expandierbares Polystyrol) verwendet. Durch eine Wärmebehandlung werden anschließend Binder und Trägermaterial entfernt und das Metallpulver kann zu einer dichten Kugelschale gesintert werden.

Das EPS-Granulat ist kommerziell verfügbar und es können durch den Vorschäumprozess spezifische Durchmesser des Trägermaterials und somit Durchmesser der Kugeln eingestellt werden. Das Herstellungsverfahren erlaubt eine sehr große Werkstoffvielfalt.

Chargen der Stahlhohlkugeln aus S235JR mit folgenden Parametern wurden untersucht (Tabelle 5.2.1).

Probe	$\rho_{\text{Schütt, g/cm}^3}$	$\rho_{\text{einz., g/cm}^3}$	$D_{\text{mit., mm}}$
1	0,39	0,61	3,9
2	0,40	0,62	2,7
3	0,56	0,88	1,3

Tabelle 5.2.1: Eingesetzte Chargen von Stahlhohlkugeln.

Grundsätzlich wurden drei Untersuchungsrichtungen verfolgt:

1. Abdeckung von Magnesiumschmelzen mit Stahlhohlkugeln;
2. Kombination der Stahlhohlkugelabdeckung mit einem Inertgas;
3. Reduzierung des Reaktivgasverbrauchs durch Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche.

Abdeckung von Magnesiumschmelzen mit den Stahlhohlkugeln

In diesem Untersuchungsabschnitt wird das Potential der Stahlhohlkugeln als Abdeckung für Magnesiumschmelzen dargestellt. Die Untersuchungen wurden an einem nahezu offenen Tiegel mit einem Durchmesser von ca. 12 cm durchgeführt (Kapitel 4.3.1). Als Schmelze wird sowohl AZ91 als auch reines Magnesium verwendet.

Bringt man die Stahlhohlkugeln auf die Schmelzbadoberfläche, so schwimmen diese auf Grund der geringeren Dichte (Tabelle 5.2.1) auf der Magnesiumschmelze. Die Kugeln bilden einerseits eine Trennschicht zwischen dem Sauerstoff der Luft und flüssigem Metall, welche die sofortige Oxidation der Schmelze verhindert. Andererseits wird durch die Reduzierung der freien Schmelzbadoberfläche das Abdampfen der Magnesiumschmelze praktisch unterbunden.

Die Stabilität der Schicht bzw. Zeit bis zur Bildung der Krätze wurde bei zwei Temperaturen (650 °C und 700°C) untersucht. Die Schutzschicht galt nicht mehr als stabil, wenn eine massive Krätzebildung eintrat (visuelle Beurteilung). Die Zeit bis zum Versagen der Schutzwirkung der Kugelschicht wurde jeweils protokolliert. Bei der ersten Versuchsreihe wurde der Tiegeldeckel entfernt, so dass Sauerstoff ungehindert in den Ofenraum einströmen konnte, bei der zweiten Versuchsreihe blieb der Deckel verschlossen.

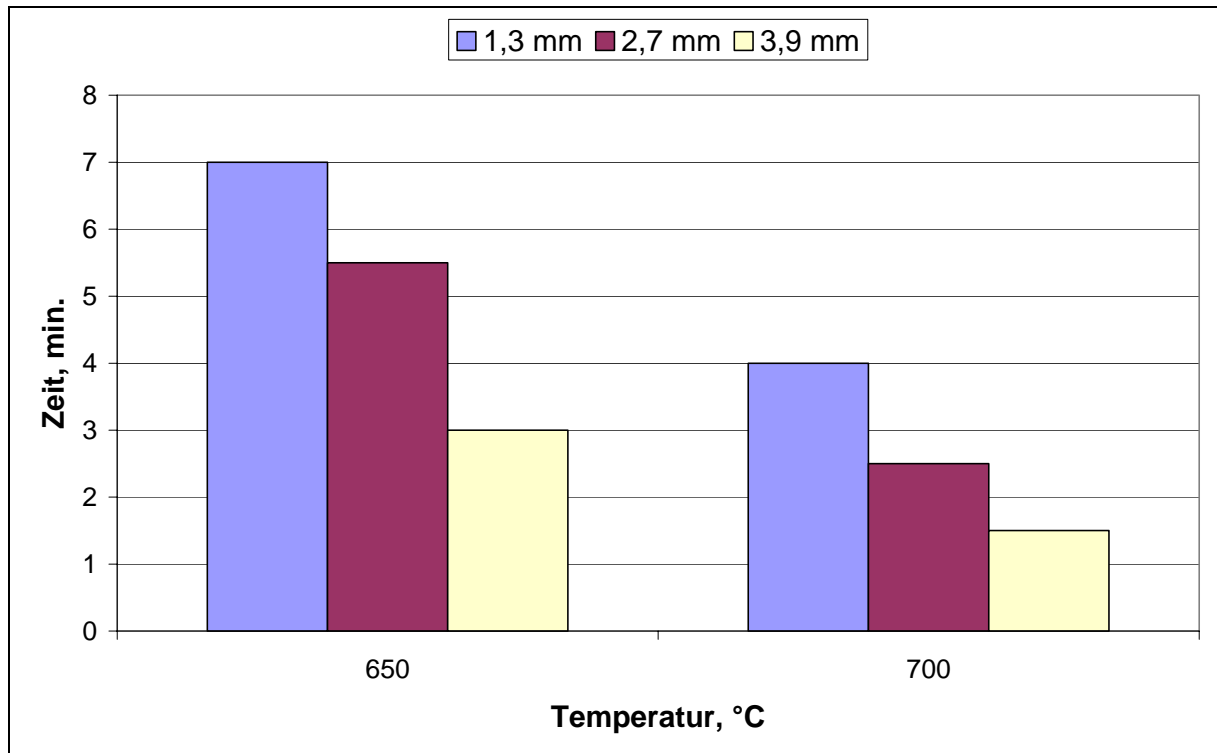


Bild 5.2.2: Schutzwirkung unterschiedlicher Stahlhohlkugeln (ohne Tiegeldeckel).

Die Stahlhohlkugeln schwammen auf der Schmelzbadoberfläche, so dass kein flüssiges Metall zu sehen war. Diese Schicht blieb eine Zeit lang stabil (Bild 5.2.2), anschließend bildete sich ausgehend vom Randbereich Krätze (Bild 5.2.3). Dabei ordneten sich die kleineren Stahlhohlkugeln in eine dichtere Trennschicht und verhinderten somit den Oxidationsprozess effektiver als die größeren, bei denen die Hohlräume zwischen einzelnen Kugeln (Freiraum für Luft) größer sind.

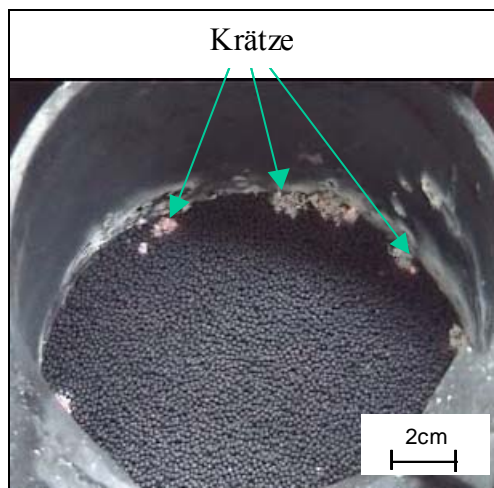


Bild 5.2.3: Oberfläche nach ca. 4 min. bei 700 °C.

Mit steigender Temperatur erhöhte sich die Reaktivität der Magnesiumschmelze. Die Schutzwirkung der Oxidationsbarriere ließ nach, so dass sich die Zeit bis zur Krätzebildung verkürzt.

Mit dem verschlossenen Deckel dauerte die Krätzebildung länger, da praktisch noch eine Oxidationsbarriere den Kontakt zwischen der Magnesiumschmelze und Luftsauerstoff verhinderte. Allerdings bietet diese Abdeckvariante keinen dauerhaften Schutz. Sowohl die

Steigerung der Schmelztemperatur, als auch die Zunahme des Kugeldurchmessers beeinflussen die Schutzwirkung der Stahlhohlkugeln negativ.

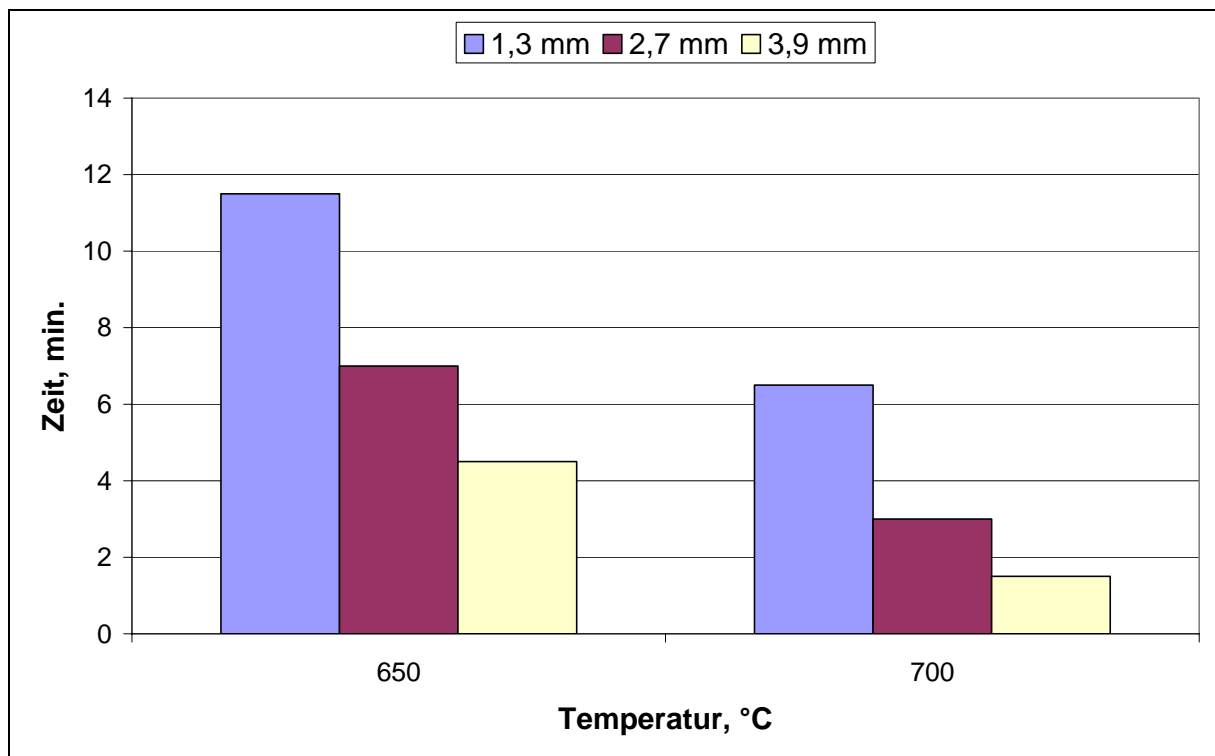


Bild 5.2.4: Schutzwirkung unterschiedlicher Stahlhohlkugeln (mit verschlossenem Tiegeldeckel).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abdeckung mit den Stahlhohlkugeln zwar den Oxidationsangriff verlangsamt, kann jedoch alleine keinen zuverlässigen Schmelzeschutz gewährleisten.

Kombination von Stahlhohlkugeln mit einem Inertgas

Der Schwerpunkt dieses Untersuchungsabschnittes lag in einer Kombination der Effekte: die Tatsache, dass die Stahlhohlkugeln das Abdampfen der Magnesiumschmelze unterbinden, wurde mit der Schutzwirkung eines Inertgases verbunden. Bei den nachfolgenden Versuchen wurden Magnesiumschmelzen jeweils mit drei zur Verfügung stehenden Stahlhohlkugelchargen abgedeckt und unter Argonatmosphäre aufgeschmolzen. Die dabei verwendete Laborofenanlage ist im Kapitel 5.1 beschrieben.

Bild 5.2.5 stellt die Gewichtsänderung der AZ91-Probe bei der Begasung mit Argon dar. Als Referenzwerte werden die im Kapitel 5.1.3 ermittelten Ergebnisse für die Begasung mit reinem Argon verwendet.

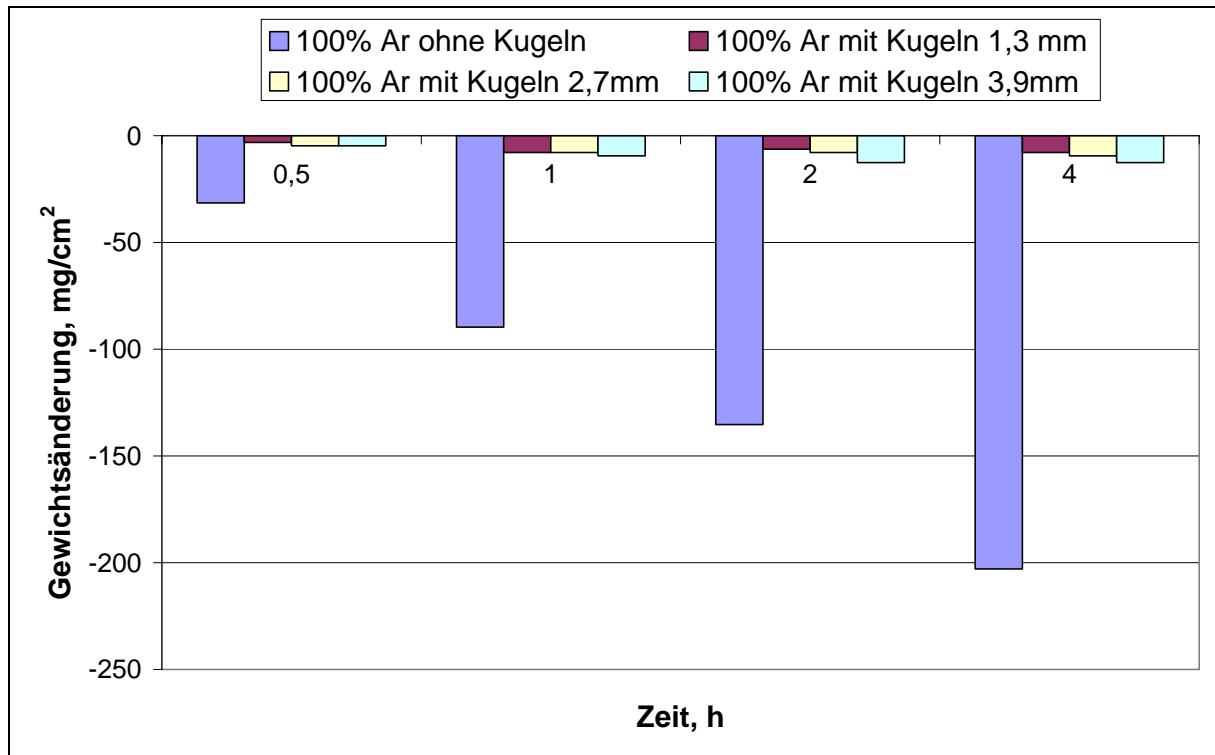


Bild 5.2.5: Gewichtsänderung von AZ91 bei 700 °C unter Ar und mit Stahlhohlkugeln.

Wie in Bild 5.2.5 dargestellt, werden die Metallverluste durch Einbringen der Stahlhohlkugeln auf die Schmelzbadoberfläche drastisch reduziert. Es lässt sich feststellen, dass die kleinsten Hohlkugeln (\varnothing 1,3 mm) den effektivsten Schutz gegen Abdampfen der Magnesiumschmelze bieten. Je kleiner die Hohlkugeln sind, desto dichter ist die Kugelschicht, die auf der Schmelzbadoberfläche aufgebaut ist. Die größeren Hohlräume in der Kugelschicht, wie z. B. bei 3,9 mm Kugeln, führen zu größeren Metallverlusten, wobei eine Reduzierung des Abdampfens im Vergleich zur Begasung mit reinem Argon bis zu 97 % erzielbar ist (Bild 5.2.5).

In weiteren Experimenten wurde die Eignung der Stahlhohlkugeln in Kombination mit Ar für gießtechnische Operationen geprüft. Der Aufschmelzvorgang erfolgte unter einem Schutzgasgemisch (0,5 Vol.% SF₆ in N₂). Vor den Versuchen wurde die Schutzschicht aus MgF₂ und MgO abgezogen und die Magnesiumschmelze mit den Stahlhohlkugeln abgedeckt. Der Gasvolumenstrom wurde variiert bis sich ein Volumenstrom von ca. 2 l/min. als ausreichend erwies. Die Schmelztemperatur lag zwischen 640 und 700 °C.

Durch die Abdeckung der Schmelzbadoberfläche mit Stahlhohlkugeln wurde das Abdampfen des flüssigen Metalls unterbunden. Beim Einleiten des Argons wurde der Sauerstoff der Luft verdrängt, so dass keine Oxidation der Schmelze stattfand. Die Oberfläche war stabil (Bild 5.2.6), die Bildung der Krätze blieb praktisch aus.

Das Nachchargieren gestaltete sich problemlos: das Metallstück schob die Hohlkugeln zur Seite, diese Kugeln sanken nicht in die Schmelze ab sondern bildeten anschließend erneut eine geschlossene Schicht.

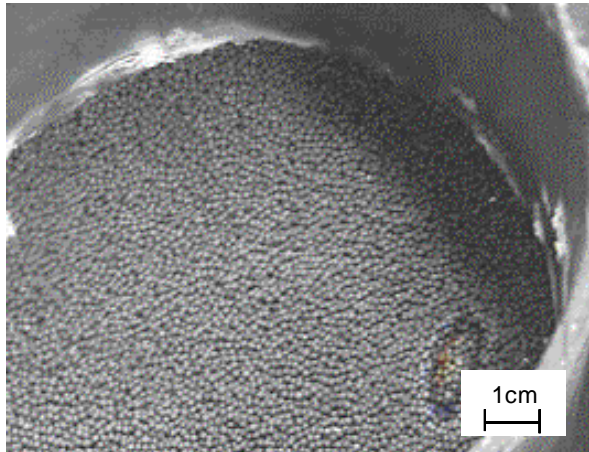


Bild 5.2.6: Badoberfläche bei der Begasung mit Argon nach 60 min. bei ca. 680 °C.

Das Abkrätzen der Schmelze war nicht notwendig, da eine Oxidation und die mit ihr verbundene Krätzebildung ausblieb.

Beim Gießen ist zuerst die Kugelschicht zu entfernen, da die Hohlkugeln auf der Schmelzbadoberfläche schwimmen und in den Abguss gelangen können. Bei industriellen Anlagen bleibt die Kugelschicht einfach oben schwimmen, weil das flüssige Metall aus den inneren Bereichen entnommen wird. Nach dem Abguss wurden keine Einschlüsse der Stahlhohlkugeln im Gussstück festgestellt.

Die Kugeln wurden auch über längere Zeit nicht von Magnesiumschmelzen angegriffen. Die Qualität des Metalls wurde durch den Einsatz der Stahlhohlkugeln nicht beeinträchtigt.

Somit wird durch den Einsatz von Stahlhohlkugeln eine sichere Handhabung der Schmelze unter Inertgasatmosphäre ermöglicht, da die entscheidenden Nachteile dieser Begasung (siehe Kapitel 5.1.3) überwunden werden können. Eine Kombination von Argon und Hohlkugeln bietet einen zufriedenstellenden Schutz der Magnesiumschmelze.

Reduzierung des Reaktivgasverbrauchs

Wird die im Kontakt mit Sauerstoff stehende Oberfläche reduziert, so kann weniger Schutzgas eingesetzt werden, um einen ausreichenden Schmelzeschutz zu gewährleisten.

Als Referenzgas für die Untersuchungen wurde ein reaktives Schutzgasgemisch aus 0,5 Vol.% SF₆ in N₂ verwendet. Am Anfang der Versuchsreihe wurde der für die Begasung minimal notwendige Volumenstrom ermittelt. Dazu wurde ausgehend von 2 l/min. der Volumenstrom kontinuierlich reduziert, wobei sich ein Volumenstrom von ca. 1,1 l/min. als ausreichend erwies.

Ohne die gebildete Schutzschicht zu zerstören, wurden Hohlkugeln auf die Oberfläche des Schmelzbades gestreut. Der anfängliche Volumenstrom von 1,1 l/min. wurde stufenweise reduziert. Die Begasung mit dem jeweilig vorgegebenen Volumenstrom dauerte 20 min., anschließend wurde die Schutzwirkung des jeweiligen Gases beurteilt.

Die Reduzierung des Volumenstromes bis auf 0,8 und 0,58 l/min. zeigte keine direkte Auswirkung auf den Schmelzeschutz (Tabelle 5.2.2). Die Oberfläche blieb nach 20 min. stabil, eine Krätzebildung wurde nicht beobachtet. Das Versagen des Schutzmechanismus wurde erst bei einem Volumenstrom von 0,26 l/min. festgestellt. Es ist dadurch zu erklären, dass der Volumenstrom nicht ausreichte, um den Sauerstoff der Luft aus dem Ofenraum zu verdrängen.

In einer anderen Versuchsreihe wurde mit Hilfe der Gasmischanlage die Konzentration des Reaktivgases im Trägergas reduziert. Die Begasung mit 0,3 und 0,2 Vol.% SF₆ reichte für den Schmelzeschutz aus. Bei der SF₆-Konzentration von 0,1 Vol.% wurde an einigen Stellen eine punktförmige Krätzebildung beobachtet, wobei die Stabilität der Deckschicht (Kugelschicht) nicht gefährdet war. Bei der weiteren Abnahme der SF₆-Konzentration auf 0,05 Vol.% bildete sich die Krätze an mehreren Stellen, Brandanzeichen konnten nicht festgestellt werden.

SF ₆ -Konzentration, Vol.%	Volumenstrom, l/min.	Schutzwirkung*
0,5	1,1	+++
0,5	0,8	++
0,5	0,58	++
0,5	0,26	-
0,3	1,1	++
0,2	1,1	++
0,1	1,1	+
0,05	1,1	-

* : +++ = sehr gut; ++ = gut; + = ausreichend; - = nicht ausreichend.

Tabelle 5.2.2: Übersichtstabelle der untersuchten Gasgemische.

Zusammenfassung

Zuerst wurde die Eignung der Stahlhohlkugeln zur Bildung einer dichten Trennschicht zwischen der Magnesiumschmelze und Luftsauerstoff untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen zwar die Tauglichkeit der Stahlhohlkugeln für die Bildung einer Oxidationsbarriere, zeigen jedoch keine dauerhafte Wirkung als eine eigenständige schmelzeschützende Maßnahme.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Stahlhohlkugeln in Kombination mit einem Inertgas getestet. Durch die Verwendung der Kugeln wurde das Abdampfen der Magnesiumschmelze sehr stark eingeschränkt. Die Experimente bestätigten eine Reduzierung der Abdampfverluste bis zur 97 % (Bild 5.2.5). Die Begasung mit Ar führt zur Verdrängung des Luftsauerstoffes aus dem Ofenraum und somit zur Vermeidung der Magnesiumoxidation.

Die Nachteile der Begasung mit einem Inertgas wie eine starke Abdampfneigung des flüssigen Metalls und die daraus resultierende Explosionsgefahr lassen sich durch den Einsatz der Stahlhohlkugeln überwinden. Die Kombination der o. g. Verfahren bietet eine Möglichkeit sicherer Handhabung von Magnesiumschmelzen.

Da der Verbrauch der Schutzgase eine Funktion der Schmelzbadoberfläche ist /KAZ98/, lässt sich durch die Minimierung der Schmelzbadoberfläche eine Reduzierung des Schutzgasverbrauchs erzielen. Die Reduzierung des SF₆-Verbrauchs und somit die Verringerung des CO₂-Ausstosses um bis zu 80 % wurde während der durchgeführten Untersuchungen nachgewiesen.

Die Nachteile der Stahlhohlkugeln, in erster Linie ihre teure Herstellung, sowie die große Wärmeleitfähigkeit und bislang fehlende Recyclingmöglichkeiten sind negativ zu bewerten.

5.2.2 Einsatz keramischer Schwimmkörper

Der Einsatz von keramischen Werkstoffen bietet gegenüber den Stahlhohlkugeln folgende Vorteile:

- bessere Handhabung;
- Wiederverwendbarkeit;
- gleichmäßige vertikale Temperaturverteilung in der Schmelze;
- Energieersparnis infolge geringerer Wärmeleitfähigkeit.

Die Schwimmkörper müssen so ausgelegt werden, dass sie nach dem archimedischen Prinzip auf der Schmelzoberfläche schwimmen und jederzeit abgenommen und gereinigt werden können. Diese Schwimmkörper können leicht in handelsübliche Öfen adaptiert werden.

Bei der Auswahl keramischer Werkstoffe sind folgende Eigenschaften zu beachten:

- geringere Wärmeleitfähigkeit;
- ausreichende Biegefestigkeit;
- gute Temperaturwechselfestigkeit;
- geringere Dichte.

Untersuchung keramischer Werkstoffe im Kontaktbereich von Magnesiumschmelzen

Ausgehend von den bereits durchgeführten Untersuchungen /SCH00/ wurden weitere Werkstoffe für den Kontaktbereich von Magnesiumschmelzen erprobt. Die Tauchversuche wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

Legierung	AZ91
Temperatur	700 °C
Zeit	6 Stunden, anschließend eine Lagerung für 72 Stunden
Schutzgas	0,5 Vol. % SF ₆ in N ₂
Badagitation	keine

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 5.2.3 zusammengefasst.

Keramik	Gefüge	Dichte, g/cm ³	Wärmeleitf., W/mK	Temperaturwechsel- festigkeit, R/K	Beständigkeit*
AlN	dicht	2,95	180	126	++
Si ₃ N ₄	dicht	3,2	35	625	++
ZrO ₂ MgO dot.	porös	2,2	2,5	62	-
Y ₂ O ₃	porös	5,6	12	45	-
Y ₂ O ₃ Nitridgeb.	porös	5,01	12	45	-
Y ₂ O ₃ N1740 **	dicht	5,23	12	45	+
ZrO ₂ Y ₂ O ₃ dot.	dicht	5,76	2,5	62	+
CaF ₂	dicht	6,1	4,2	25	++
BN (hdp)	dicht	3,18	7,4	79	+++

* +++ = sehr gut; ++ = gut; + = ausreichend; - = unbeständig.

** mit geringer Restporosität

Tabelle 5.2.3: Übersichtstabelle der untersuchten Keramiken.

Die besten Ergebnisse zeigte eine gesinterte feinkörnige Bornitridkeramik.

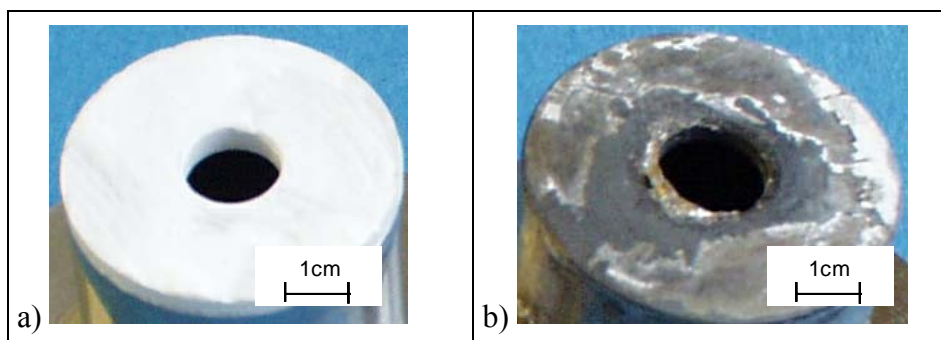


Bild 5.2.7: Probekörper aus Bornitrid a) vor und b) nach dem Tauchversuch.

Nach dem Tauchversuch konnte, anders als bei porösen Keramiken, kein Angriff festgestellt werden. Infolge der Infiltration von porösen Keramiken mit der Magnesiumschmelze wurde nach einer Lagerungszeit von 72 Stunden die Zerstörung einiger Proben beobachtet. Dies ist mit dem Eindringen von Magnesium in die Hohlräume der offenporigen Struktur der Sinterkeramiken und einer anschließenden Umsetzung von Mg bzw. MgO zu Mg(OH)_2 zu erklären. Die Reaktion ist mit einer signifikanten Volumenzunahme verbunden. Verringert sich das Volumen bei der Bildung von MgO aus Mg um den Faktor 0,8, so nimmt es bei der Bildung von Mg(OH)_2 um den Faktor 1,54 zu /HOL02/. Nach einer Lagerung von 72 Stunden blieb der Zustand der BN-Probe unverändert.

Nach der Entnahme aus der Schmelze sind an der Probenoberfläche haftende Magnesiumrückstände leicht entfernbar, ohne dass die Oberfläche der Probe beschädigt wird. Haften bleiben nur MgO – Rückstände, die sich sowohl auf mechanischem als auch auf chemischem Wege entfernen lassen.

Die Bornitridkeramik erwies sich gegenüber dem Angriff durch Magnesiumschmelzen als stabil. Hervorzuheben ist das sehr günstige Benetzungsverhalten. Weiterhin zeigen sowohl die Wärmeleitfähigkeit, als auch die Temperaturwechselfestigkeit gute Werte. Ein sinnvoller Einsatz der BN-Keramik im Bereich des Handlings von Magnesiumschmelzen ist möglich.

Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche mittels keramischer Schwimmkörper

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der Materialauswahl wird passend zum Laborofen ein Schwimmkörper aus Bornitrid angefertigt. Bei der Auslegung des Schwimmkörpers werden zwei Aspekte beachtet:

- Der Bauteil soll nach dem archimedischen Prinzip auf der Schmelzeoberfläche schwimmen;
- Der ausreichend große Abstand zwischen der Tiegelwand und dem Schwimmkörper soll für die Verdrängung der Magnesiumschmelze durch das Eintauchen des Körpers zur Verfügung stehen bzw. die Ränder von dem Schwimmkörper sollen eine ausreichende Höhe aufweisen, um das Überlaufen mit der verdrängten Schmelze zu verhindern.

Die Untersuchungen wurden an einem offenen Tiegel (\varnothing 120mm) mit folgenden Parametern durchgeführt:

Legierungsmaterial	AZ91
Schmelztemperatur	670 °C bis 700 °C
Schutzgas	0,5 Vol. % SF_6 in N_2

Die Ergebnisse dieses Untersuchungsabschnittes sind in Tabelle 6.2.4 dargestellt.

SF ₆ -Konzentration, Vol. %	Volumenstrom, l/min.	Oberfläche*	Schutzwirkung**
0,5	0,8	r	+++
0,5	0,8	n	+
0,5	0,58	r	++
0,5	0,4	r	+
0,5	0,4	n	-
0,5	0,26	r	-
0,3	1,1	r	++
0,2	1,1	r	++
0,2	1,1	n	-
0,1	1,1	r	+

* : r = reduzierte Oberfläche; n = nicht reduzierte Oberfläche

** : +++ = sehr gut; ++ = gut; + = ausreichend; - = nicht ausreichend.

Tabelle 5.2.4: Übersichtstabelle der untersuchten Gasgemische.

Durch den Einsatz eines BN-Schwimmkörpers lassen sich ca. 70 % der Schmelzbadoberfläche abdecken, so dass man in etwa die gleiche Reduzierung des Gasverbrauchs erwarten kann. Beginnend bei einem Gasvolumenstrom von 1,1 l/min (ausreichende Begasung, s. Kapitel 5.2.1) wurde der Gasvolumenstrom schrittweise reduziert.

Während die abgedeckte Schmelzbadoberfläche sich bei 0,8 und 0,58 l/min. ausreichend stabil zeigte, wurde bei einem Volumenstrom von 0,4 l/min. vereinzelte Krätzebildung beobachtet (Bild 5.2.8a).

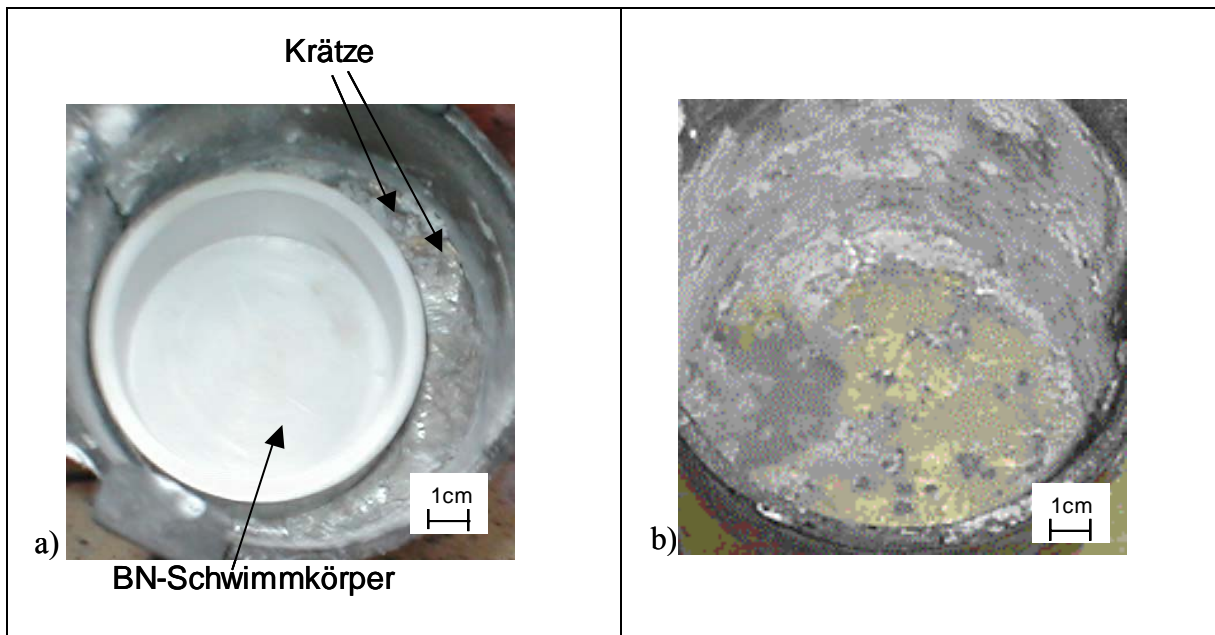


Bild 5.2.8: AZ91-Schmelze bei der Begasung mit 0,5% SF₆ in N₂, 0,4 l/min. a) mit dem BN-Körper abgedeckte Oberfläche nach 20 min. b) freie Oberfläche nach 5 min.

In einem weiteren Experiment wurde die Wirkungsweise der Oberflächenabdeckung und die daraus folgende Reduzierung des Gasverbrauchs verdeutlicht. Wird die Reaktionsfläche nicht mit einem Schwimmkörper abgedeckt, so folgt bei gleichem Volumenstrom (0,4 l/min.) bereits nach wenigen Minuten (3-5 min.) massive Krätzbildung (Bild 5.2.8b), die zum Brand führt. Diese Beobachtung wurde ebenfalls bei der weiteren Verringerung des Gasvolumenstromes auf 0,26 l/min. gemacht.

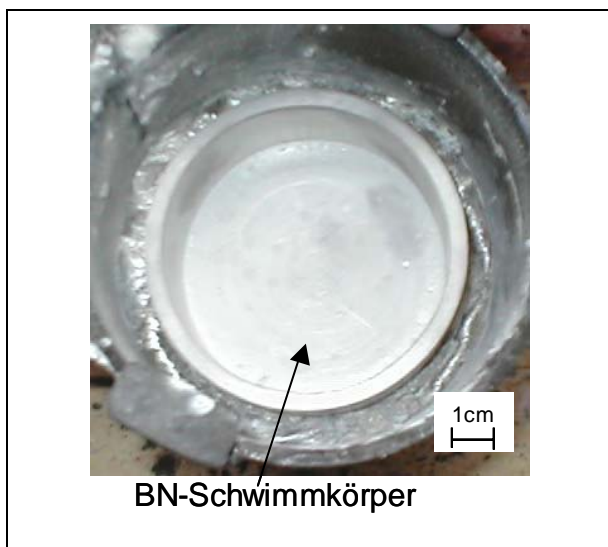


Bild 5.2.9: AZ91-Schmelze nach 20 min. bei Begasung mit 0,2% SF₆ in N₂, 1,1 l/min.

Parallel dazu wurde bei einem Gasvolumenstrom von 1,1 l/min. der SF₆-Gehalt von 0,5 auf 0,2 Vol.% reduziert. Das Resultat war ein deutlich besserer Schmelzeschutz (Bild 5.2.9), wobei die gleichen Begasungsbedingungen bei der nicht abgedeckten Schmelzbadoberfläche zum Versagen der Schutzwirkung führten. Ein weiteres Herabsetzen der Gaskonzentration bei einer verringerten Schmelzbadoberfläche schlug nach ca. 20 min. fehl.

Zum Nachchargieren wurde der Schwimmkörper von der Schmelzbadoberfläche abgehoben. Da die darunterliegende Schmelze keine Schutzschicht aufwies, reagierte das flüssige Magnesium sofort mit dem Sauerstoff der Luft. Der kurze Nachchargiervorgang führte zwar

zur Krätzebildung jedoch nicht zum Brand. Die anschließende Abdeckung der Oberfläche und erneute Begasung verhinderte das Fortschreiten der Krätzebildung.



Bild 5.2.10: BN-Schwimmkörper nach 1 Stunde in der Schmelze.

Bornitrid ist mit Magnesiumschmelzen nicht benetzbar, so dass beim Herausnehmen des Keramikkörpers das flüssige Magnesium fast vollständig abtropft und nur Oxidationsprodukte am Schwimmkörper anhaften (Bild 5.2.10). Diese lassen sich sowohl auf mechanischem, als auch chemischem Wege sehr leicht entfernen. Die Qualität der Schmelze wurde durch die Abdeckungsart nicht beeinflusst, da Bornitrid mit dem flüssigen Metall nicht reagiert.

Zusammenfassung

Angesichts der im Kapitel 5.2.1 dargestellten Nachteile, welche aus der Verwendung von Stahlhohlkugeln zur Abdeckung von Magnesiumschmelzen resultieren, wird im weiteren Verlauf der Untersuchungen eine Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche mittels eines Schwimmkörpers aus Bornitrid angestrebt. Die keramischen Werkstoffe sind bei der Materialauswahl vorzuziehen, da diese gegenüber metallischen Werkstoffen zahlreiche Vorteile bieten (s. Kapitel 5.2.2). Die Tauchversuche bestätigen sowohl die Stabilität der BN-Keramik als auch das günstige Benetzungsverhalten gegenüber Magnesiumschmelzen.

5.3 Untersuchung der Schutzwirkung von gekühlten Medien

Unter Berücksichtigung der gestellten Anforderungen an die verwendeten Schutzmedien (Kapitel 5.1.3) sowie umwelt- und wirtschaftsrelevante Aspekte stehen die in Tabelle 5.3.1 zusammengefassten Substanzen zur Auswahl.

Substanz	Siedepunkt, °C	Latente Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme, kJ/kg	Dichte, kg/m ³ *
N ₂	-195,8	199,1	1,2506
Ar	-185,9	162,3	1,7837
CO ₂	-78,5	640,1	1,9769

* - bei 0 °C und 1 bar

Tabelle 5.3.1: Eigenschaften gekühlter Gase /KUP53/.

Der Einsatz von flüssigem Argon zielt nicht auf die Bildung einer Isolationsschicht zwischen der Schmelzbadoberfläche und der Ofenatmosphäre, wie z. B. bei der Verwendung von Reaktivgasen, sondern auf das Ausspülen des Sauerstoffs aus dem Ofenraum. 1l flüssiges Argon verdampft zu 840l Argongas (bei 20 °C und 1 bar). Hierdurch wird selbst bei einem offenen Tiegel jeglicher Sauerstoff von der Oberfläche verdrängt /ROS82/. Gleichzeitig wird die Temperatur der Schmelzbadoberfläche herabgesetzt, was zur Verringerung der Abdampfneigung führt.

Die zum Schutz der Schmelze benötigte Menge von flüssigem Argon soll einerseits die Verdampfungsrate kompensieren, so dass es sich eine permanente Argongasatmosphäre ergibt. Andererseits darf die Schmelzbadoberfläche durch die Zugabe von flüssigem Argon nicht einfrieren, da während des Schmelzprozesses die üblichen Gießoperationen (Nachchargieren, Abkrätzen usw.) durchgeführt werden. Die inneren Bereiche des Schmelzbades sollen weiterhin die für die Schmelzentnahme notwendige Temperatur (in der Regel zwischen 680 und 720 °C) aufweisen.

Die Untersuchungen wurden an einem offenen Tiegel (Ø 120 mm) durchgeführt. Als Schmelzmaterial wurde AZ91 verwendet (3 kg entsprechen einer Tiefe von ca. 25 cm im Tiegel). Der Aufschmelzvorgang erfolgte unter einer Schutzgasatmosphäre aus 0,5 % SF₆ in N₂. Bei 680 °C wurde die Schutzschicht abgezogen und die Schmelze mit flüssigem Argon abgedeckt. Da die ersten Voruntersuchungen lediglich der Klärung der prinzipiellen Eignung dienten, wurde flüssiges Argon aus einem Isoliergefäß hinzugegeben. Bei Kontakt mit flüssigem Argon raute die Schmelzbadoberfläche sehr stark auf. Das heiße Argon verflüchtigte sich und die kältere Luft aus der Umgebung strömte zur Schmelzbadoberfläche. Die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und flüssigem Magnesium führte zur Krätzebildung, die sich auch durch eine kontinuierliche Einbringung des flüssigen Argons nicht vermeiden ließ (Bild 5.3.1a).

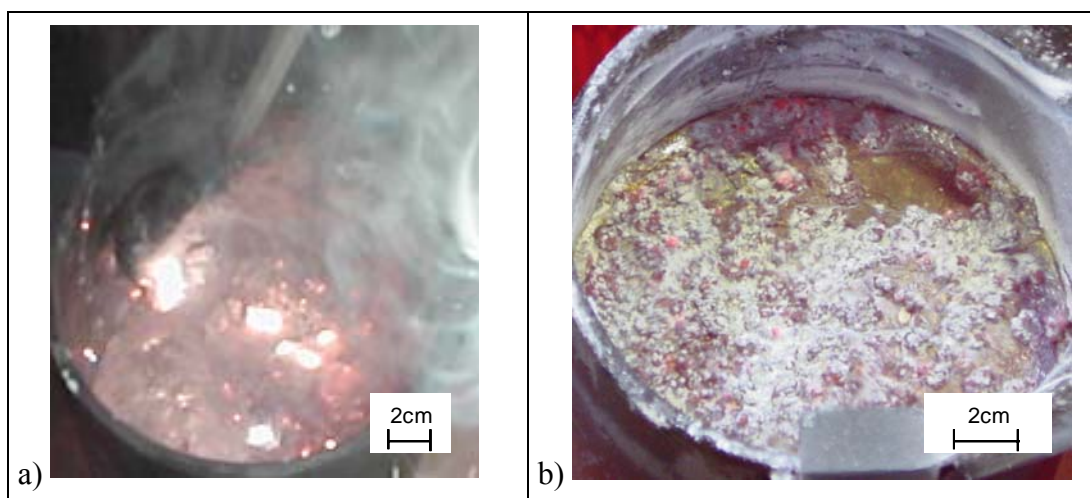


Bild 5.3.1: Schmelzbadoberfläche a) während und b) nach der Abdeckung mit flüssigem Ar.

Die Experimente mit flüssigem Stickstoff ähneln auf Grund der vergleichbaren Eigenschaften (s. Tabelle 5.3.1) denen mit flüssigem Argon, bringen aber zusätzlich eine Verunreinigung der Schmelze durch die mögliche anschließende Reaktion des Magnesiums mit freiwerdendem N_2 -Gas. Ein weiterer Faktor, welcher gegen Stickstoff im Vergleich mit Argon spricht, ist die geringere Dichte von Stickstoff ($1,25 \text{ g/cm}^3$ gegenüber $1,29 \text{ g/cm}^3$ bei Luft).

Da in der Literatur keinerlei Angaben zur Reaktion zwischen Magnesiumschmelzen und festem CO_2 bei höheren Temperaturen vorliegen, wurde die prinzipielle Eignung von festem CO_2 in Vorversuchen mittels unter Sauerstoffausschluss abgepackter CO_2 -Pellets (Bild 5.3.2) untersucht. Da Magnesiumschmelzen heftig mit H_2O reagieren, wurde darauf geachtet, dass die CO_2 -Pellets trocken bleiben.



Bild 5.3.2: CO_2 -Pellets.

Beim Kontakt zwischen dem festen CO_2 und der Schmelze trat keine heftige Reaktion auf. Es dauerte 2-3 min. bis die Pellets sublimieren, wobei es zur Abkühlung der Schmelzbadoberfläche kam. Die sauerstoffhaltige Ofenatmosphäre wurde durch eine CO_2 -Atmosphäre ersetzt. Dies führte zur anschließenden Reaktion zwischen der Magnesiumschmelze und Kohlendioxid, wobei eine Schutzschicht auf der Schmelzbadoberfläche gebildet

wurde. Diese Schicht wirkt besonders bei niedrigeren Temperaturen schützend /BAC03b/.

Die Ergebnisse dieses Untersuchungsabschnittes zeigen, dass die Verwendung von festem CO_2 als Abdeckung für Magnesiumschmelzen ein erhebliches Potential aufweist. Im Gegensatz zu flüssigen Gasen (Ar , N_2) findet bei der Abdeckung mit CO_2 -Pellets keine heftige Reaktion statt. Die Bildung des Schutzfilms auf der Schmelzbadoberfläche beim Einsatz von CO_2 wirkt sich ebenfalls positiv auf das Oxidationsverhalten von Magnesiumschmelzen aus. Die Tatsache, dass festes Kohlendioxid erst bei der Expansion aus der flüssigen Phase entsteht, ermöglicht eine praxisrelevante Lösung. In Anbetracht dieser Erkenntnisse wird mit der Entwicklung des CO_2 -Schnee-Verfahrens begonnen.

5.4 CO₂-Schnee-Verfahren

Die Untersuchungen konventioneller Schutzgasmechanismen, welche in Kapitel 5.1 beschrieben sind, haben die Eignung von CO₂ als Abdeckgas für Magnesiumschmelzen belegt. Der Funktionsmechanismus beruht auf der Reduktion des CO₂ durch das flüssige Magnesium an der Schmelzbadoberfläche verbunden mit der Bildung einer dünnen MgO-Schicht an der Badoberfläche, welche das Abdampfen von Magnesium aus dem Schmelzbad teilweise behindert. Mit zunehmender Temperatur der Magnesiumschmelze verschiebt sich das Boudouard-Gleichgewicht, was zu unerwünschten Effekten wie Bildung von hochgiftigem Kohlenmonoxid und elementarem Kohlenstoff führt. Der Kohlenstoff kann in die Schmelze einsinken und das Korrosionsverhalten der gießtechnischen Endprodukte stark negativ beeinflussen /MUH92b/.

Zur Vermeidung dieser Nachteile wird im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen festes CO₂ zum Schutz der Magnesiumschmelzen eingesetzt.

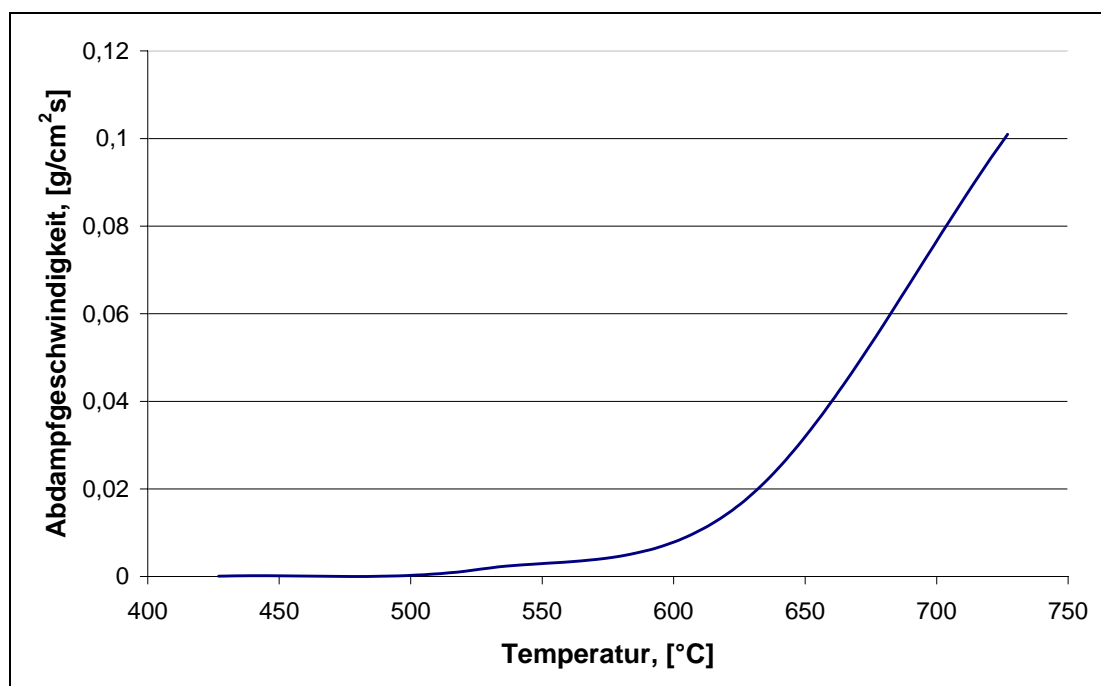


Bild 5.4.1: Abdampfgeschwindigkeit des Magnesiums /KAZ98/.

Bei der Expansion des flüssigen CO₂ auf Atmosphärendruck wird das Gas abgekühlt. Bei Unterschreiten des Tripelpunktes (-56,6°C und 5,18 bar) ändert sich der Aggregatzustand, und es entsteht festes und gleichzeitig gasförmiges CO₂. Dieses feste CO₂ scheidet sich auf dem Schmelzbad ab und senkt die Oberflächentemperatur der Schmelze (bei einer Temperatur von -78 °C hat CO₂-Schnee eine Kühlleistung von 640 kJ/kg), was zu einer verringerten Abdampfeigung der Magnesiumschmelze führt (Bild 5.4.1). Somit verschiebt sich der

Bereich der Oberflächentemperatur von den im Gießbetrieb etablierten 680 – 720 °C zu Werten zwischen ca. 550 und 600 °C. Andererseits erfolgt durch Sublimation von CO₂-Schnee eine Gasexpansion (1 g entspricht ca. 0,54 l). Hierdurch wird jeglicher Sauerstoff von der Badoberfläche verdrängt /SPR04, KAR04a/.

5.4.1 Auslegung der CO₂- Schneeanlage

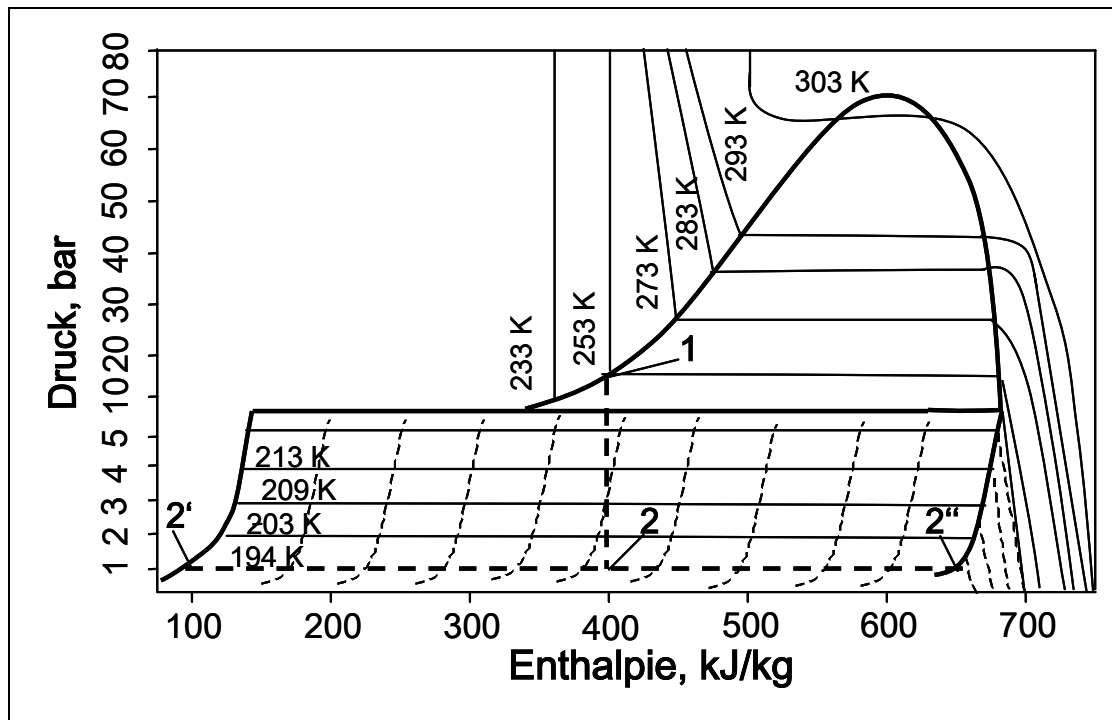
Nach dem erfolgreichen Abschluss der Vorversuche (Kapitel 5.3) wurde eine CO₂-Schneeanlage konstruiert, die aus flüssigem CO₂ festen CO₂-Schnee (= agglomerierte Partikel aus festem CO₂) erzeugt, um eine praxisgerechte Beschickungsmöglichkeit der Schmelzbadoberfläche mit festem CO₂ zu erzielen.

Bei der Auslegung des Systems zur CO₂-Schneeerzeugung sind zunächst drei Teilschritte zu beachten:

- die Zuleitung zur Düse,
- die Expansionsdüse selbst sowie
- das Schneerohr.

Mehrphasenzustand in Zuleitung und Düse

Das Kohlendioxid, welches sich im Liquidtank und in den Rohrleitungen befindet, ist beispielweise mit $T = -19,6$ °C bei 20 bar deutlich kälter als die Umgebungstemperatur. Trotz einer Isolierung des Tanks und der Zuleitung findet eine Erwärmung auf Grund eines Wärmestromes von der Umgebung in das kalte Fluid statt. Ist der herrschende Druck über der Flüssigkeit geringer als der Flüssigkeitsdampfdruck, so verdampft die flüssige Phase. Dies geschieht bei Wärmezufuhr sowie bei Drucksenkung, was als Entspannungsverdampfung bezeichnet wird. Ist die Wärmezufuhr bzw. Drucksenkung gering, so siedet die Flüssigkeit nur an der Oberfläche. Bei schneller Drucksenkung resultiert ein Verdampfen unter Blasenbildung nicht nur an der Oberfläche und den Wandungen, sondern auch im Inneren der Flüssigkeit, man spricht hier vom „Flashen“. Die Phasenverteilung von Gas und Flüssigkeit ist bei der Entspannungsverdampfung gleichmäßiger als beim Verdampfen durch Wärmezufuhr.

Bild 5.4.2: Druck-Enthalpie-Diagramm von CO₂ /KUP53/.

Infolge der Druckabnahme und des Wärmestromes im Fluid kommt es während der Kühlmittelzufuhr innerhalb der CO₂-Zuleitung und der Düse zu mehrphasigen Strömungszuständen. Wie bereits erwähnt, liegt der Anwendungsbereich zwischen dem Lagerdruck im Liquidtank (16-22 bar) und dem Umgebungsdruck von 1 bar (Bild 5.4.2), wobei in erster Näherung ein Entspannungsvorgang bei konstanter Enthalpie angenommen wird. Im Tank stehen CO₂-Flüssigkeit und CO₂-Dampf näherungsweise im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Lagerzustand des flüssigen Kohlendioxides entspricht dabei einem Zustand auf der Siedelinie. Flüssiges Kohlenstoffdioxid strömt aus dem Tank in der Rohrleitung zur Expansionsdüse, wo es dann auf den Umgebungsdruck von 1 bar entspannt wird. Dabei entsteht festes CO₂, welches eine Sublimationstemperatur von -78,5 °C aufweist. Beim Entspannungsvorgang findet ein mehrfacher Phasenwechsel des Kühlmittels statt, da der Tripelpunkt ($P_{tr.} = 5,18 \text{ bar}$, $T_{tr.} = -56,6 \text{ °C}$) innerhalb des Arbeitsdruckbereichs liegt. Bei der Entspannung vom Tankdruck auf $P_{tr.} = 5,18 \text{ bar}$ verdampft ein Teil der flüssigen Kohlenstoffdioxid. Bei Erreichen des Tripelpunktdruckes tritt ein plötzlicher Phasenwechsel der Flüssigkeit zum Feststoff auf. Gleichzeitig nimmt bei diesem Phasenwechsel der Dampfanteil schlagartig zu. Bei der Drucksenkung von $P_{tr.} = 5,18 \text{ bar}$ bis auf Umgebungsdruck sublimiert ein geringerer Teil des CO₂-Feststoffs zu CO₂-Gas. Unter $P_{tr.} = 5,18 \text{ bar}$ befindet sich das Kühlmittel im Sublimationsgebiet, in dem keine CO₂-Flüssigkeit mehr existiert, sondern nur noch Feststoff mit etwa gleichem Anteil Gas vorliegt.

Strömungsform in der CO₂-Leitung

Betrachtet man ein horizontales Rohr mit vollständiger Verdampfung der Flüssigkeit, so lassen sich unter Voraussetzung einer geringeren Massenstromdichte und mäßiger Wärmezufuhr unterschiedliche Strömungsarten ableiten. Die im Verdampferrohr eintretende Flüssigkeit ist unterkühlt (z. B. zwischen -16 und -25 °C bei flüssigem CO_2) und überhitzt sich im wandnahen Bereich. Bei hinreichender Überhitzung bilden sich Blasen, die bei einer bestimmten Größe abreißen und in den Flüssigkeitskern gelangen. Da der Flüssigkeitskern anfangs unterkühlt bleibt, kondensieren die Blasen wieder. Bei Siedetemperatur in der gesamten Flüssigkeit entstehen Blasenketten aus kleinen Blasen, die mit ansteigender Zahl agglomerieren und größere Dampfgebiete bilden. Eine Schichtenströmung entsteht infolge der Schwerkraft mit Dampf im oberen und Flüssigkeit im unteren Bereich. Die Phasentrennung führt zu unterschiedlichem Wärmeübergangsverhalten im Dampf gegenüber der Flüssigkeit und zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten, wodurch bei erhöhter Geschwindigkeit eine Wellenströmung entsteht, die im weiteren Verlauf in eine Schwallströmung übergeht. Bei der Schwallströmung und anschließenden Ringströmung ist die Flüssigkeitsbenetzung der Rohrwand so effektiv, dass ein gleichmäßiger Wärmeübergang am gesamten Rohrumfang erreicht wird. Mit Eintreten der Nebelströmung trocknet die Rohrwand teilweise aus, womit sich der Wärmeübergang reduziert.

Die Strömungen in vertikal angeordneten Rohrleitungen mit aufwärtsgerichteter Strömung unterscheiden sich von denen im horizontalen Rohr. Ist der Dampf in Form kleiner Blasen in der kontinuierlichen Flüssigphase fein verteilt, so spricht man von Blasenströmung. Anfangs findet selbst bei dichter Packung wenig Berührungen zwischen den Blasen statt, da die meisten Blasen gleichgroß sind und demzufolge den gleichen Auftriebskräften unterworfen sind. Nimmt der Dampfgehalt zu, so können die Blasen zu größeren Kolben agglomerieren, welche vorne abgerundet und hinten flach sind. In ihrem Nachlauf ziehen sie meist mehrere kleine Kugelblasen hinter sich her. Die Kolbenblasen verlängern sich, bis die Flüssigkeitsbrücken zerbrechen und eine chaotische Strömung entsteht. Die bereits erwähnte Ringströmung entsteht mit weiterer Dampfzunahme, wobei die im Kern strömende Dampfphase kleinere Tropfen und größere Flüssigkeitsbereiche aus der ringförmigen Flüssigkeitsschicht herausreißt, was wiederum zur Ring/Strähnen- Strömung führt. Bei der dann auftretenden Nebelströmung ist die gesamte Flüssigkeit in Form von Tropfen fein im Dampf verteilt /BER99/.

Die auftretende Strömungsform lässt sich mit Hilfe sogenannter Strömungsformenkarten bestimmen, deren Anwendung im VDI-Wärmeatlas /VDI94/ für beide Strömungsarten ausführlich beschrieben ist.

Dampfmenge in der CO_2 -Leitung

Mit der Druckabnahme und dem Wärmestrom in der Rohrleitung nimmt die Dampfmenge während der Strömung vom CO_2 -Vorratstank bis zum Ende der Düse ständig zu. Die

Berechnungen für den Dampfvolumenanteil bzw. Dampfmassenanteil in Abhängigkeit von dem CO₂-Massenstrom für verschiedene Rohrleitungslängen sind in der Arbeit von Berghoff /BER99/ zu finden. Die bei dem Entspannungsvorgang entstehende Dampfmenge berechnen sich aus

$$x = \frac{h_r - h'}{h'' - h'} \quad \text{Gl. 5.4.1}$$

und

$$x_v = \frac{x \cdot v''}{x \cdot (v'' - v') - v'} \quad \text{Gl. 5.4.2}$$

- wobei x Dampfmassenanteil;
 x_v Dampfvolumenanteil;
 v' spezifisches Volumen im Siedezustand;
 v'' spezifisches Volumen im Tautzustand;
 h_r spezifische Enthalpie im Tank;
 h' spezifische Enthalpie im Siedezustand;
 h'' spezifische Enthalpie im Tautzustand sind.

Die dazugehörigen Enthalpiewerte können dem Druck/Enthalpie-Diagramm (Bild 5.4.2) entnommen werden. Mit der Drucksenkung nimmt der Dampfmassenanteil leicht progressiv zu. Der Dampfvolumenanteil steigt zu Beginn der Entspannung stark an, mit weiterer Drosselung verläuft der Dampfvolumenanteil degressiv. Der Dampfvolumenanteil ist infolge der geringeren Dichte des Dampfes gegenüber der Flüssigkeit wesentlich höher als der Dampfmassenanteil. So beträgt beispielweise der Dampfmassenanteil $x=0,04$ bei einer Druckabnahme in der Zuleitung von 18 auf 15 bar, während der Dampfvolumenanteil mit $x_v=0,53$ mehr als das 10-fache des Dampfmassenanteils beträgt, was ein ungefähr gleiches Dampf- und Flüssigkeitsvolumen in der Rohrleitung bedeutet. Die plötzliche Druckabnahme am Tripelpunkt bei der Phasenumwandlung resultiert in einem unbeständigen Dampfentwicklungsverlauf. Liegt vor der Phasenumwandlung der Dampfmassenanteil von 0,2 bzw. der Dampfvolumenanteil von 0,95 vor, so betragen diese nach der

Phasenumwandlung jeweils 0,4 bzw. 0,99. Beim Entspannungsvorgang auf Umgebungsdruck liegen ungefähr gleiche Massenanteile von Gas und Feststoff vor ($x=0,52$), was wiederum einen Dampfvolumenteil von 0,998 bedeutet /BER99/.

Strömung in der Düse

Für den praxisorientierten Gießbetrieb der CO₂-Schnee-Anlage soll eine diskontinuierliche Abdeckung von Magnesiumschmelzen realisiert werden. Besonders bei dieser Betriebsart ist mit erhöhter Dampfbildung zu rechnen. Bereits in der Zuleitung entstehen unterschiedliche Phasen und Phasengemische (CO₂-Gas, CO₂-Flüssigkeit und Gas/Flüssigkeit-Gemisch). Diese Fraktionen weisen verschiedene Stoffeigenschaften und somit ein unterschiedliches Strömungsverhalten auf. Zur Bestimmung des Ausströmverhaltens in der Düse ist die Kenntnis der Zustandsgrößen vor und hinter der Düse sowie das Stoffverhalten während der Entspannung erforderlich.

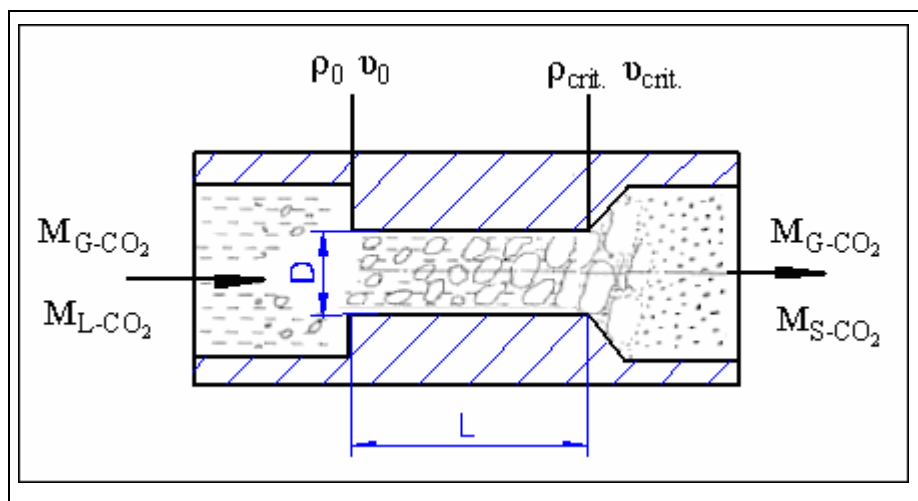


Bild 5.4.3: Schematische Darstellung der Expansionsdüse /BER93/.

Die Düse der CO₂-Schneeanlage ist so ausgelegt, dass die Expansion von CO₂ unterhalb des Tripelpunktes bei 5,18 bar (hier bei 1 bar) am Düsenaustritt erfolgt. Der Strahl tritt achsenparallel gerichtet aus der Düse und vermischt sich mit der Umgebungsatmosphäre. Findet diese Expansion innerhalb der Düse statt, beginnt die Schneebildung ebenfalls innerhalb der Düse, was eine Durchsatzverminderung bis hin zur völligen Verstopfung der Düse zur Folge hat.

Strömt ein Fluid mit Schallgeschwindigkeit, so nennt man dies den kritischen Strömungszustand mit den dabei auftretenden kritischen Größen. Nur ein Teil des Fluids darf in der Düse der Länge L expandieren bei einem Druckabfall bis auf den kritischen Strömungsdruck $P_{krit.}$. Dieser Druck $P_{krit.}$ soll sich noch über dem Tripelpunkt von 5,18 bar

befinden. Die völlige Entspannung bis auf Atmosphärendruck hat dann hinter dem Düsenauslass zu erfolgen. Am Ende der Düse herrscht Schallgeschwindigkeit $w_{sch.}$, die die maximale Strömungsgeschwindigkeit darstellt. Die restliche Entspannung findet in Folge explosionsartig hinter der Düse statt. Soll die Expansion in einer Düse unterhalb des kritischen Strömungsdruckes $P_{krit.}$ geführt, und die Strömungsgeschwindigkeit über die Schallgeschwindigkeit hinaus gesteigert werden, so ist der Strömungsquerschnitt entsprechend zu erweitern (Bild 5.4.3). Derartig erweiterte Düsen werden nach ihrem Erfinder als Laval-Düsen bezeichnet. Im ersten konvergierenden Düsenabschnitt senkt sich der Druck auf den kritischen Strömungsdruck am engsten Querschnitt ab. Bekanntlich kann ein Fluid im engsten Querschnitt einer Strömungsapparatur nicht schneller strömen als mit seiner Schallgeschwindigkeit. Bei richtig ausgelegter Düse reduziert sich der Druck am Ende der Düse bis auf Umgebungsdruck. Die Strömungsgeschwindigkeit kann dort ein Vielfaches der Schallgeschwindigkeit betragen, was sich positiv auf die Schneeausbeute auswirkt.

Schneerohr

Tritt CO_2 aus einer Expansionsdüse aus, so entsteht ein feiner kristalliner CO_2 -Schnee. Die Austrittsgeschwindigkeit ist auf Grund des Gasanfalls sehr groß. Der entsprechend hohe Impuls eines solchen Gas/Feststoffstrahls auf eine Magnesiumschmelze ist unerwünscht und zu vermeiden. Dazu soll der CO_2 - Zweiphasenstrahl gegen eine geeignete Prallfläche gerichtet werden, so dass der Strahl abgebremst wird und Verwirbelungszonen entstehen, in denen der Schnee agglomerieren kann. Sinnigerweise wird diese Prallfläche in ein "Schneerohr" (Bild 5.4.4) integriert, so dass die nun größeren CO_2 -Schneepartikel durch das entstehende CO_2 -Gas ausgetragen werden.

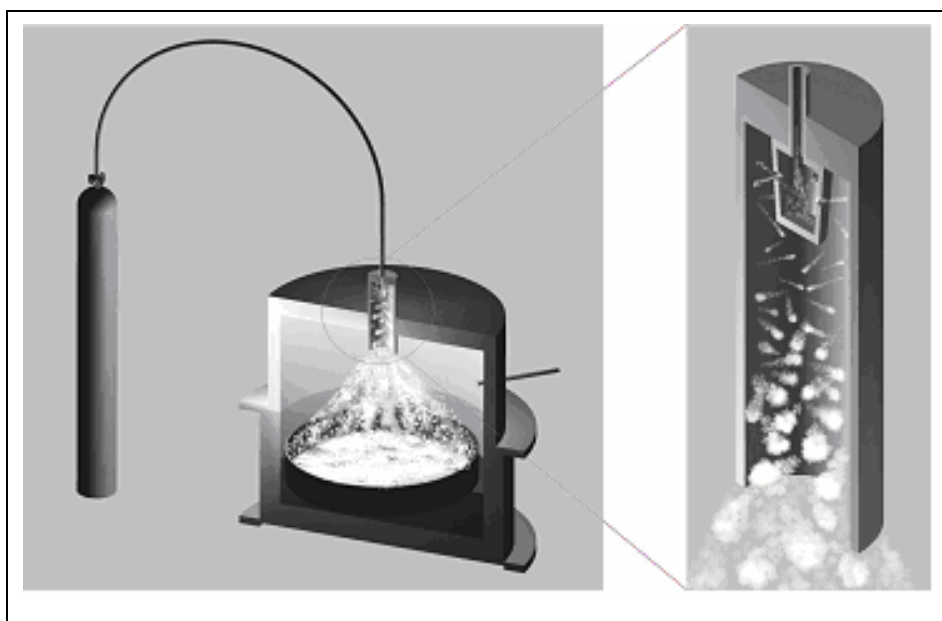


Bild 5.4.4: Versuchsanlage mit dem Schneerohr.

Die Geometrie des Schneerohres ist für den Prozess der Schneebildung von großer Bedeutung, da dadurch die Ausbeute und die Schneeverteilung beeinflusst werden. Besonders wichtig sind in diesem Zusammenhang der Abstand zwischen der Düse und der Rohrwand sowie die Länge des Rohres. Für die Berechnung der für die Schneebildung optimalen Parameter sollen der Entspannungsverlauf am Düsenende und die Nachexpansion hinter der Düse bekannt sein. Um Kenntnis über den Druckverlauf in der Nachexpansion zu erhalten, müsste der Druck im CO_2 -Strahl direkt hinter der Düse gemessen werden. Eine Druckmessung direkt im CO_2 -Strahl lässt sich jedoch nur unter hohem technischen Aufwand realisieren, da Druckaufnehmer gegenüber dem Messvolumen zu groß sind und den Strömungsverlauf stören. Die Alternative, den Messsensor mit Kapillarröhrchen vom Messort zu entkoppeln, eignet sich infolge von Verstopfungen mit Schnee ebenfalls nicht. Die optimale Geometrie soll daher anhand praktischer Untersuchungen ermittelt werden. Der Versuchsaufbau ist in Bild 5.4.5 dargestellt.

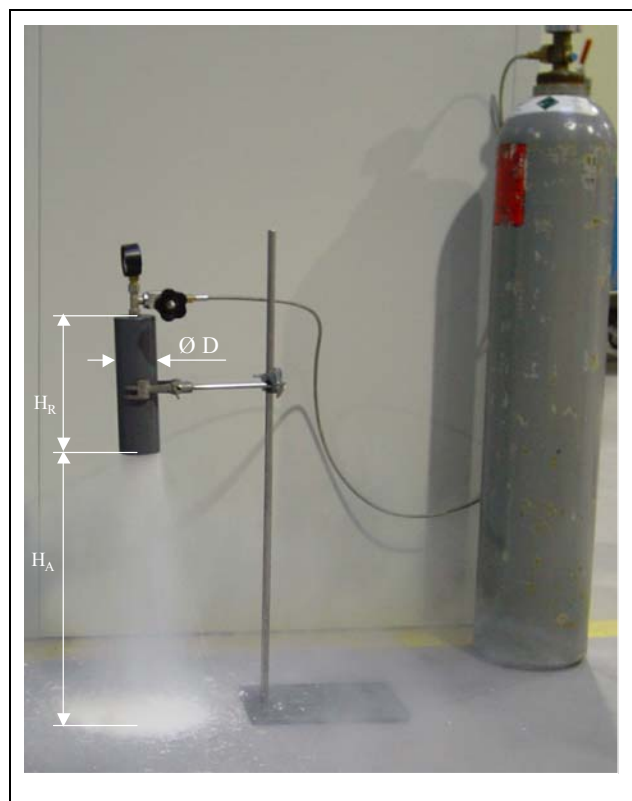


Bild 5.4.5: Versuchsaufbau zur Ermittlung optimaler Rohrabmessungen.

Tabelle 5.4.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Versuchsparameter. Die experimentellen Untersuchungen sollen helfen, die für die Expansionsdüse optimalen Abmessungen des Schneerohres zu ermitteln.

Rohrdurchmesser, mm	Abstand zwischen Düse und Wand, mm	Länge des Rohres (H_R), mm
28	11	120-220
56	25	150-250
70	32	170-250

Tabelle 5.4.1: Übersichtstabelle der untersuchten Schneerrohre.

Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) durchgeführt. Da während der Schneebildung das Rohr stark abgekühlt und u. U. vereist, wurde bei der Durchführung einzelner Versuche gewartet, bis das Rohr sich auf die Umgebungstemperatur aufwärmt. Im ersten Schritt wird der Abstand zwischen dem Schneerohr und der Oberfläche (H_A) ermittelt. Dieser Abstand (ca. 35 cm) wird während weiterer Untersuchungen beibehalten.

Ist der Abstand zwischen der Düse und der Rohrwand zu groß (32 mm), so gelangt mehr warme Umgebungsluft in den Strahl hinein und die fein kristallinen Partikel sublimieren zunehmend anstatt sich zu größeren Flocken zu agglomerieren. CO_2 tritt überwiegend als Gas aus dem Schneerohr aus. Die mäßige Abkühlung des Schneerohres im Vergleich zu kleineren Durchmessern bestätigt diese Annahme. Durch die Variierung der Rohrlänge wird keine bessere Ausbeute erzielt.

Der kleinere Rohrdurchmesser (\varnothing 28mm) führt zu deutlich besseren Ergebnissen in Bezug auf die Schneebildung. Das Schneerohr kühlt nach wenigen Sekunden stark ab und flockiger CO_2 -Schnee wird produziert. Der geformte Gas/Feststoffstrahl besitzt einen größeren Ausgangsimpuls, so dass die Schneepartikel von der Oberfläche (in dem Versuch vom Boden) abprallen. Es bildet sich der Kernbereich mit großer Schneekonzentration, der einen Durchmesser von ca. 12 cm aufweist. Wird das Rohr ausgehend von der Anfangslänge (22 cm) verkürzt, so ergibt sich ein Optimum zwischen 18 und 16 cm. Eine weitere Längereduzierung führt nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Die besten Resultate lassen sich mit dem Rohrdurchmesser von 56 mm erzielen, wobei der Abstand zwischen dem Düsenauslass und der Wand 25 mm beträgt. Die optimale Schneeausbeute wird zwischen 18 und 21 cm beobachtet, woraus eine Verteilung von CO_2 -Schnee auf einen Querschnitt von \varnothing 40-46 cm resultiert. Eine weitere Verkürzung des Schneerohres führt zur Verhinderung des Agglomerierungsprozesses, bis bei einer Länge von ca. 12-13 cm hauptsächlich gekühltes CO_2 -Gas produziert wird.

Für die Abdeckung von Magnesiumschmelzen mit CO_2 -Schnee werden Rohre aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 56 mm und einer Länge von 195 mm angefertigt und für die praktischen Untersuchungen verwendet.

5.4.2 Untersuchung der Wirkungsweise des CO₂-Schnee-Verfahrens

Die CO₂-Schnee-Anlage ermöglicht eine praxistaugliche Abdeckung von Magnesiumschmelzen. Um die für die Entwicklung des Verfahrens notwendigen Informationen über die Schutzwirkung zu gewinnen, werden experimentelle Untersuchungen zum Abdeckprozess durchgeführt.

Für eine bessere Übertragbarkeit der Ergebnisse in den Gießbetrieb werden an die durchzuführenden Versuche folgende Anforderungen gestellt:

- die zu ermittelten Daten sollen die industriellen Bedingungen widerspiegeln, d. h. die Parameter wie Temperatur, Dichtigkeit des Ofens, Oberfläche des Schmelzbades sind vergleichbar mit denen der Gießereipraxis zu wählen;
- ein breites Informationsspektrum über die Wirkungsweise des Verfahrens, auftretende Reaktionen und deren Produkte, welches zur Klärung des Mechanismus beiträgt, soll ermittelt werden. Dazu sind Gasmessungen, Probenentnahmen und eine anschließende Auswertung der Proben notwendig. Da die Abkühlung der Schmelzbadoberfläche ein wesentlicher Bestandteil des Verfahrens ist, soll die Temperaturverteilung sowohl auf der Schmelzbadoberfläche, als auch direkt in der Schmelze untersucht werden.
- Alle üblichen Gießoperationen (Abkrätzen, Nachchargieren, Warmhalten) sowie der Löschvorgang im Notfall sollen getestet werden.

Die Untersuchungen der Wirkung von CO₂-Schnee fanden an einem Versuchsofen statt, der in Kapitel 4.3.1 näher beschrieben ist. Die große Oberfläche des Schmelztiegels (Ø 460 mm) kann gut mit den Bedingungen in der industriellen Praxis verglichen werden. Für den Einsatz von CO₂-Schnee wurde der Ofen umgerüstet. Entsprechend der gestellten Anforderungen wurde auf eine druckdichte Bauweise verzichtet. Dies ermöglichte zum einen vielfältige Untersuchungsmöglichkeiten (Probenentnahme, Nachchargiervorgang, Simulation eines Notfalls usw.) bei realen Bedingungen, zum anderen gewährleistete es das Entweichen von größeren Gasmengen, welche bei der Sublimation von festem CO₂ entstehen.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen im Bereich des Ofenraums, sowie 15 mm unter der Schmelzbadoberfläche. Gasproben der Ofenatmosphäre wurden für eine kontinuierliche Messung des CO₂-, O₂- sowie CO-Gehaltes mit Hilfe einer Analysenpumpe während des laufenden Prozesses entnommen.

Es wurden sowohl Schmelzen aus Reinmagnesium (99.5), als auch aus der Legierung AZ91 verwendet. Für die Durchführung der Versuche wurden typischerweise ca. 15 kg Schmelzmaterial verwendet; dies entspricht einer Schmelzbadtiefe von ca. 50 mm.

Der Aufschmelzvorgang wurde unter einem Schutzgasgemisch von 0,5% SF₆ in N₂ vorgenommen. Vor den Versuchen mit CO₂-Schnee wurde die Schutzschicht komplett abgezogen. Die Abdeckung erfolgte im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 740 °C. Da das Schneerohr direkten Kontakt mit der heißen Umgebungsatmosphäre des Ofens hat, unterscheiden sich verständlicherweise die bei Raumtemperatur ermittelten Parameter wie die Zeit bis zur Schneebildung bzw. die Schneeausbeute. Diese negativen Auswirkungen wurden bei den Versuchen berücksichtigt, indem man längere Beschneiungszeiten für die notwendige Schneeausbeute verwendete.

Die ersten Untersuchungen dienten dem Nachweis der Wirkung und der Kontrollierbarkeit des CO₂-Verfahrens. Die Versuche bestätigten die Möglichkeit der Schmelzprozessführung durch Einbringen von CO₂-Schnee auf die Schmelzbadoberfläche.

In einem weiteren Experiment wurde eine für die Praxis übliche Solltemperatur von ca. 700 °C für den Schmelzvorgang gewählt. Durch die Abdeckung der Magnesiumschmelze mit CO₂-Schnee soll ein stabiler störungsfreier Schmelzprozess gewährleistet werden.

In Bild 5.4.6 werden charakteristische Änderungen der versuchsrelevanten Parameter dargestellt.

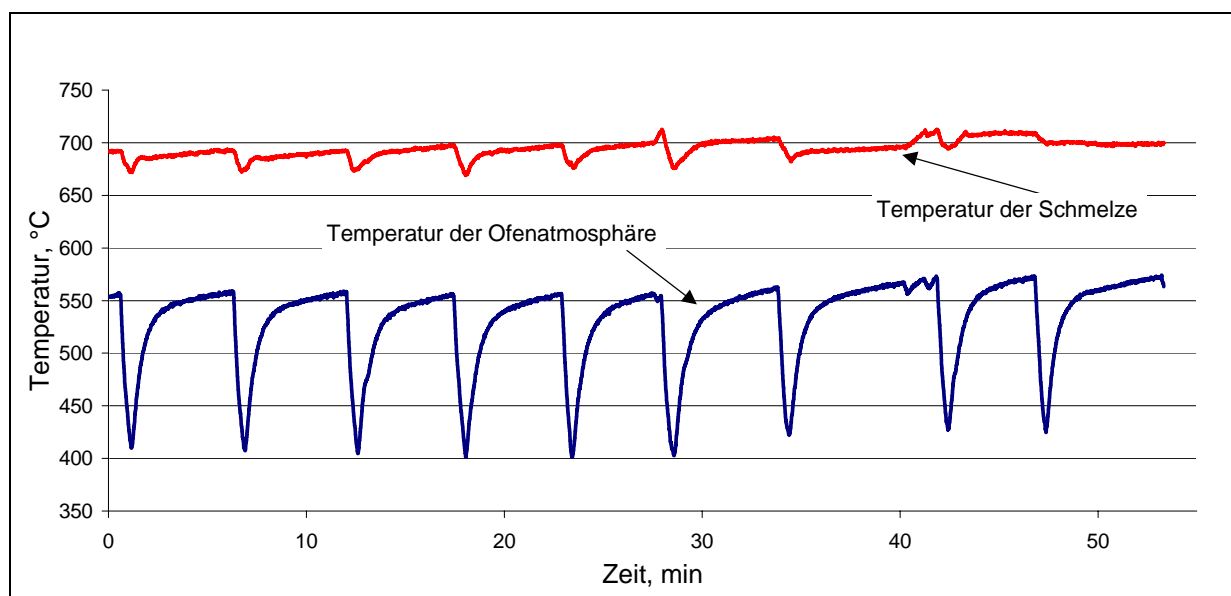


Bild 5.4.6: Temperaturverlauf bei der Abdeckung der Schmelze (AZ 91) mit CO₂-Schnee.

Bei der Beschneiung kommt es 15 mm unterhalb der Schmelzbadoberfläche zu einer Abkühlung der Schmelze, die Temperatur der Ofenatmosphäre sinkt zeitgleich von 550 °C bis

auf ca. 400 °C je nach Dauer der Beschneigung. Nach der Abdeckung steigt die Temperatur der Ofenatmosphäre auf ca. 550 °C innerhalb von ca. 3 min., die Erhöhung der Schmelztemperatur auf den Sollwert erfolgt hingegen sehr schnell (20-30 s.). Die schwächere Abkühlung resultiert aus der Konvektion in der Magnesiumschmelze. Es ist davon auszugehen, dass die Schmelzbadoberfläche während der Abdeckung deutlich stärker abgekühlt wird, da diese einen direkten Kontakt mit dem CO₂-Schnee hat.

Da bei einem handelsüblichen Magnesiumschmelzofen das flüssige Metall für den Gießvorgang aus dem Inneren des Schmelzbades entnommen wird (Kapitel 2.5), sollen diese Bereiche bei der Beschneigung eine stabile Gießtemperatur (zwischen 680 und 720 °C) aufweisen. Der Prozess soll so ausgelegt sein, dass Temperaturschwankungen in den Entnahmezonen vermieden werden.

Das Ziel weiterer Untersuchungen war die Temperaturverteilung in einem Schmelzriegel während der Abdeckung zu bestimmen. Untersuchungen des Temperaturverhaltens der Magnesiumschmelze wurden an einem tiefen Tiegel (Tiefe ca. 35 cm) durchgeführt. Mit Hilfe von Thermoelementen wurde die Temperatur in verschiedenen Tiefen des Schmelzbades gemessen.

Durch die Einwirkung des CO₂-Schnees wird die Oberfläche abgekühlt. Eine sprunghafte Abnahme der Temperatur ist auf der Oberfläche, sowie in 1 cm Tiefe deutlich zu erkennen (Bild 5.4.7). Die inneren Bereiche der Schmelze kühlen sich nur langsam ab; dies entspricht einer Abkühlung nach Lufteinbruch beim Öffnen des Tiegeldeckels. Nach der Sublimation des CO₂-Schnees steigt die Temperatur wieder. Es folgt eine weitere Beschneigung.

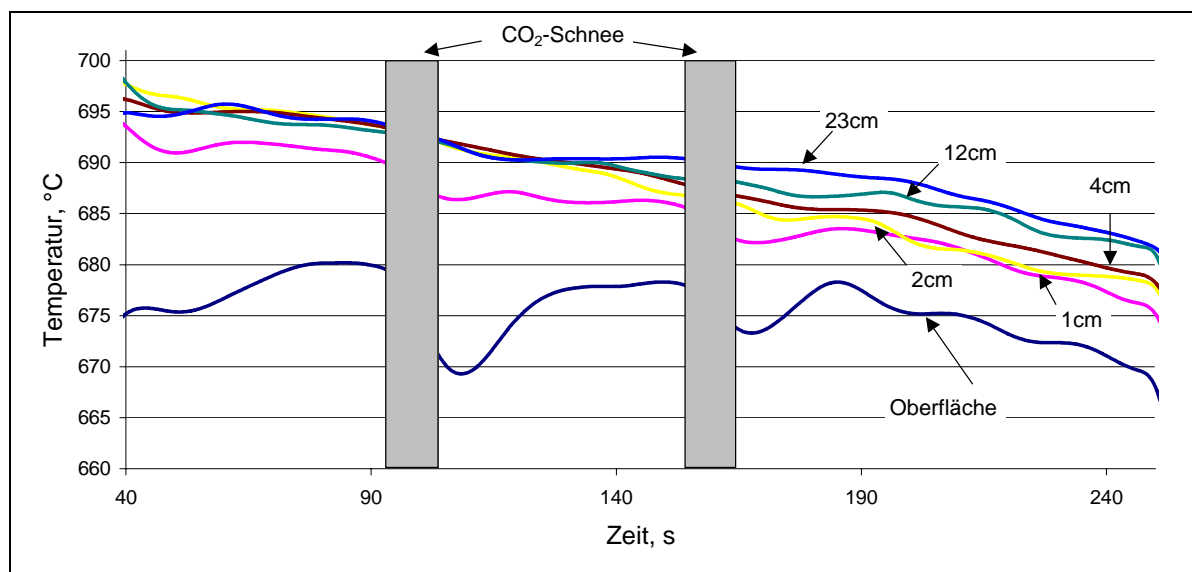


Bild 5.4.7: Temperaturverlauf in der Schmelze bei Beschneigung.

Während der durchgeführten Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass kein massiver Kühleffekt bei Verwendung von CO₂-Schnee auftritt und die inneren Bereiche der Schmelze nicht beeinträchtigt werden.

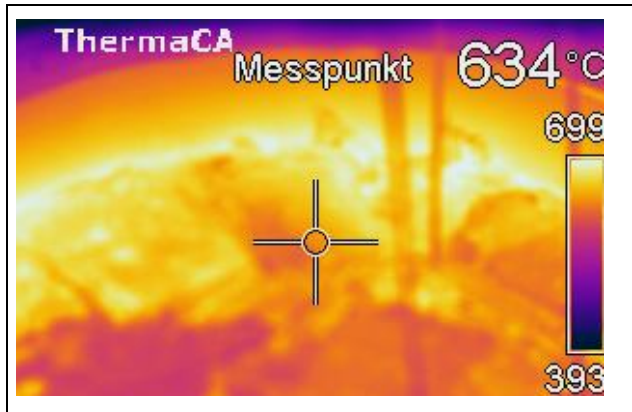


Bild 5.4.8: Thermografische Aufnahme der Schmelzbadoberfläche während der Beschneigung.

Da die Abkühlung der Schmelzbadoberfläche mittels Thermo-elementen nicht hinreichend genau messbar war, wurden stattdessen Thermographie-aufnahmen der Schmelzbadoberfläche angefertigt. Die Aufnahmen mit der Infrarotkamera zeigten die Abkühlung der Oberfläche durch den CO₂-Schnee, partiell bis unter 550 °C (Bild 5.4.8).

Die Erwärmung der Schmelzbadoberfläche auf die Solltemperatur (ca. 700 °C) dauerte deutlich länger als die der inneren Bereiche, was für die Prozessführung vom Vorteil ist.

Die typische Änderung der Gaskonzentrationen im Ofenraum bei der Anwendung der CO₂-Beschneigung wird in Bild 5.4.9 dargestellt.

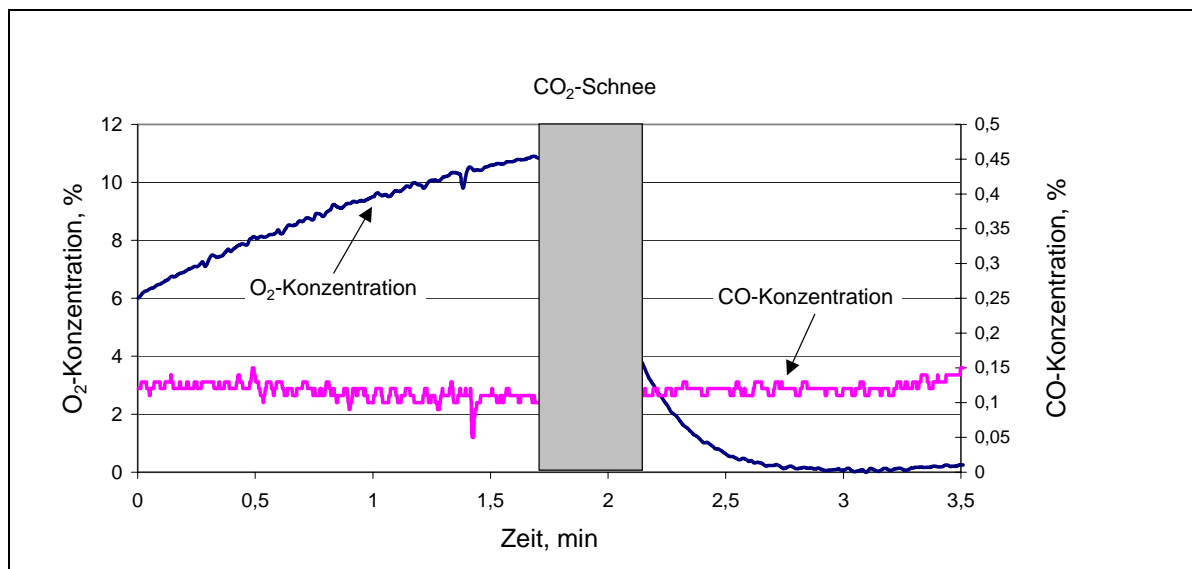


Bild 5.4.9: Gaskonzentrationsverlauf bei der Abdeckung der AZ91-Schmelze mit CO₂-Schnee.

Durch die Sublimation des CO₂-Schnees entsteht CO₂-Gas und der Sauerstoff wird von der Badoberfläche verdrängt. Die Konzentration des Sauerstoffes fällt von ca. 11% bis auf 0%. Nach ca. 1,5 min. steigt die Sauerstoffkonzentration langsam wieder an. Da aus dem Ofen zur

Analyse kontinuierlich Gas entnommen wird, entsteht ein Unterdruck im Ofenraum, der zum Ansaugen der Umgebungsatmosphäre führt. Unter realen Bedingungen findet diese Gasentnahme nicht statt, so dass in Abhängigkeit von der Dichtigkeit des eingesetzten Ofensystems die Sauerstoffkonzentration im Ofenraum deutlich langsamer steigt. Die CO-Konzentration bleibt während des Versuches unverändert, d. h. es findet nur eine minimale Zersetzung von CO_2 statt.

Ein weiterer Untersuchungsabschnitt beinhaltet die Untersuchungen des gießtechnischen Verhaltens. Die Durchführung der Schmelzemanipulationen, wie Nachchargieren und Abkrätzen, ist stets mit einem Öffnen des Schmelzofens und der Zerstörung der Schutzschicht verbunden. Die sauerstoffhaltige Umgebungsatmosphäre strömt in den Ofenraum hinein und reagiert sofort mit dem flüssigen Metall. Daraus resultiert eine erhöhte Brandgefahr für die Magnesiumschmelze. Da durch Verwendung von CO_2 -Schnee die Temperatur der Schmelzbadoberfläche abgesenkt wird, resultiert daraus eine geringere Oxidationsneigung der Schmelze, was sich vorteilhaft auf die Durchführung der Gießoperationen auswirkt. Beim Nachchargieren und Abkrätzen kann als unterstützende Maßnahme die an den Vorgang unmittelbar folgende Beschneigung angewandt werden.

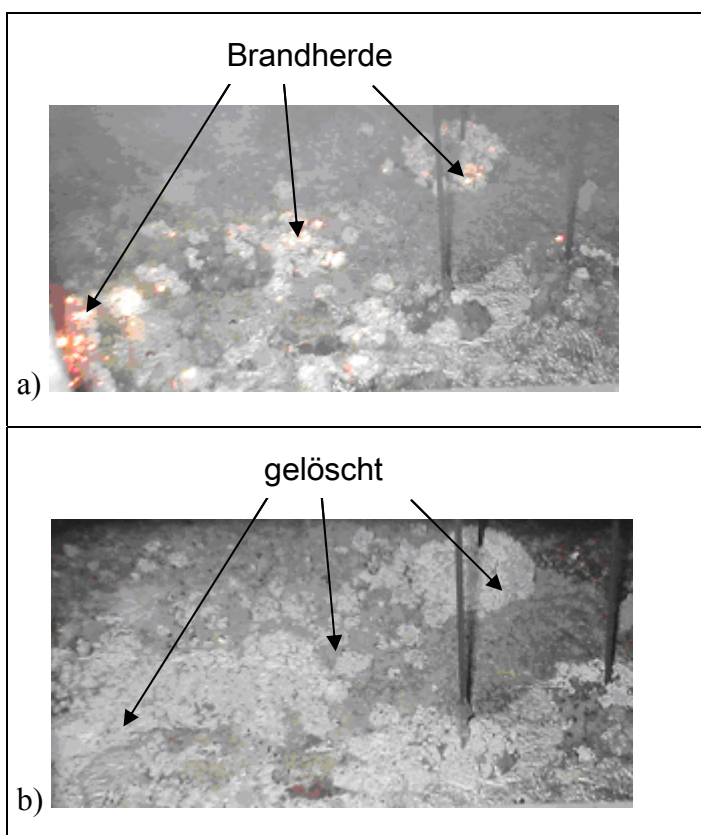


Bild 5.4.10: verkrätzte Schmelzbadoberfläche bei 710 °C
a) vor und b) nach Einsatz von CO_2 -Schnee (ca. 20 s.).

Wenn der Oxidationsprozess startet, entstehen an der Schmelzbadoberfläche Oxide, die sogenannte Krätze. Bereits gebildete Krätze stellt einen „Brandherd“ dar und führt örtlich zu fortlaufenden exothermen Reaktionen. Die Temperatur der Krätze ist dabei deutlich höher (900 -1000 °C) als die der Schmelze. Da unter realen Bedingungen die Krätzebildung nie ganz zu vermeiden ist, soll die Eignung des CO_2 -Schnees als Abdeckmedium auch für eine mit Krätze überzogene Schmelzbadoberfläche gewährleistet werden.

Bild 5.4.10a zeigt die Schmelzbadoberfläche bei ca. 710 °C. An mehreren Stellen bildet sich

Krätze, die Brände sind deutlich zu erkennen. Die genaue Temperatur der Krätze lässt sich mit der IR-Kamera nicht ermitteln, da ein Messbereich bis 800 °C eingestellt ist. Sie liegt aber deutlich über 800 °C (Bild 5.4.11a). Wenn keine Schutzmaßnahmen ergriffen werden, würde ein unkontrollierter Brand entstehen, wobei Temperaturen bis zu 3000 °C auftreten /GME37/. Durch den Einsatz von CO₂-Schnee wurde die Temperatur der Schmelzbadoberfläche gesenkt (Bild 5.4.11b), die Temperatur der Krätze fiel nach der Beschneigung (20 s.) auf ca. 620 °C ab. Der Brand wurde gestoppt und es waren Oxidationsprodukte auf der Schmelzbadoberfläche zu sehen (Bild 5.4.10b).

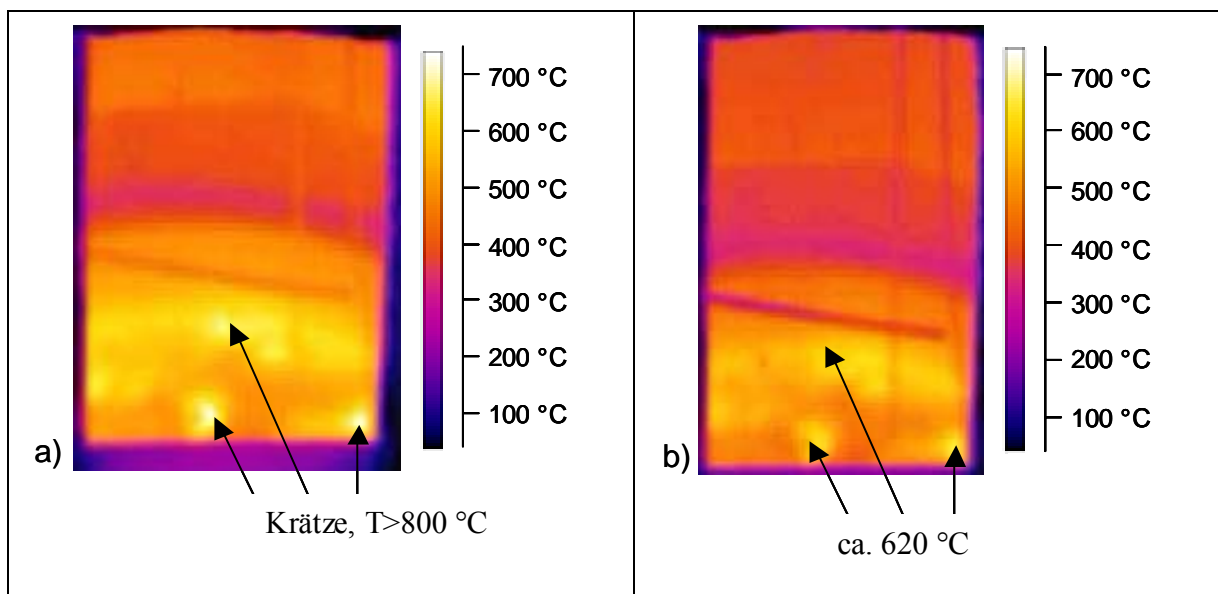


Bild 5.4.11: IR-Aufnahmen der Oberfläche a) vor der Beschneigung; b) nach der Beschneigung (20 s.).

Probenanalyse

Die Proben der Schmelzbadoberfläche wurden während des Schmelzprozesses entnommen und mit Hilfe der im Kapitel 5.1 beschriebenen Analysemethoden ausgewertet (s. Anhang,

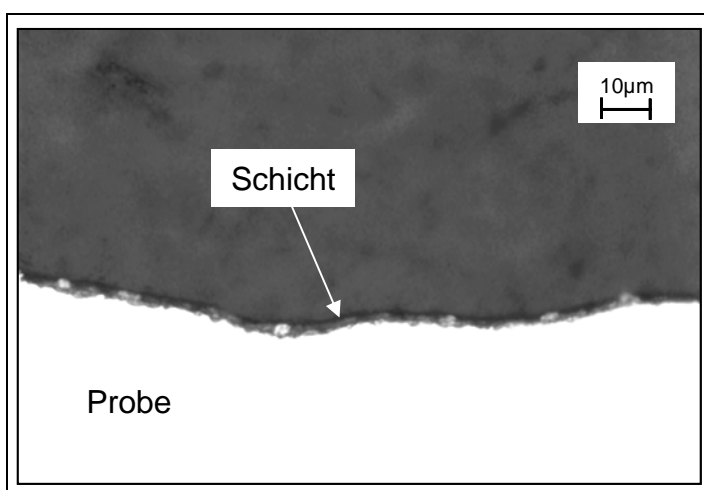


Bild 5.4.12: Schliffbild des Probequerschnittes.

Bild 7.10 und 7.11). Die Ergebnisse der Probenanalyse bei der Abdeckung mit CO₂-Schnee ähneln denen bei der Begasung mit reinem CO₂: die Schutzschicht besteht hauptsächlich aus MgO. Kohlenstoff wurde ebenfalls nachgewiesen, allerdings in deutlich kleineren Mengen. Die Schliffbilder zeigen eine geschlossene, durchgehende Schicht, welche eine Dicke von 2-3 μm aufweist (Bild 5.4.12).

Schutzmechanismus

Bei der Abdeckung von Magnesiumschmelzen mit CO₂-Gas laufen die Reaktionen gemäß Gl. 5.1.1 und 5.1.2 ab /FRU69/. Die Zersetzungsreaktion wird durch die steigende Temperatur begünstigt, was durch Vorhandensein von freiem Kohlenstoff (schwarzer Ruß) auf der Magnesiumoberfläche /EML66/ bestätigt wird.

Allerdings laufen diese Reaktionen, nach Meinung von Fruhling /FRU70/ nur bei niedrigeren Temperaturen in der ersten Phase der Schichtbildung, nämlich bei der Ausbildung von MgO ab. Das weitere Wachstum der Oberflächenschicht wird durch die kationische Diffusion bestimmt. Grundsätzlich ist bei diesem Vorgang mit sehr dünneren „zweidimensionalen“ Schichten zu rechnen /EVA39/. Anschließend wird gasförmiges CO₂ von MgO adsorbiert (Gl.6.4.3).



Verläuft dieser Prozess in O₂ anstatt in CO₂, so folgt nach der Adsorption der Sauerstoffmoleküle an der reinen Metalloberfläche die Dissoziation der O₂-Moleküle und das Einsetzen der kationischen Diffusion. Nach Ausbildung einer Mg-Schicht werden weitere O₂-Moleküle adsorbiert, so dass dieser Vorgang fortgesetzt wird, bis bei Temperaturen über 550 °C der Zusammenbruch der Oxidschicht erfolgt („Break-away-Oxidation“). Bei der Reaktion mit CO₂ bildet das im MgO-Gitter adsorbierte CO₂ eine quasistabile Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2(\text{ads})$, obwohl MgCO₃ bei höheren Temperaturen thermodynamisch instabil ist. Die Adsorption von gasförmigem CO₂ durch Sauerstoffion in MgO ist eine begünstigte Reaktion: die Aktivierungsenergie für die Adsorption ist nahezu null, während diese für die Desorption einen höheren Wert besitzt /TRA55/.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Schutzeffekt bei dem CO₂-Schnee-Verfahren auf die Kombination folgender Mechanismen zurückgeführt werden kann:

- Die Bildung einer quasistabilen $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2(\text{ads})$ -Verbindung, die besonders bei niedrigeren Temperaturen (unter 600 °C) einen Oxidationsschutz für Magnesiumschmelzen bietet;
- Die verringerte Abdampfneigung von Magnesiumschmelzen bei niedrigeren Oberflächentemperaturen trägt einerseits zur Stabilität des Schutzfilms bei, andererseits ermöglicht sie einen sicheren Schmelzprozess bei minimalen Metallverlusten;
- Die Verdrängung der Luft durch sublimierendes Kohlendioxid.

5.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ausgehend von den Voruntersuchungen mit CO₂-Pellets wurde eine praxisorientierte Beschickungsmöglichkeit der Schmelzbadoberfläche mit festem CO₂ entwickelt. Die CO₂-Schnee-Anlage ermöglicht die Erzeugung des für die Schmelzabdeckung notwendigen CO₂-Schnees direkt im Ofenraum. Durch weitere Anpassungen wurde die für einen optimalen Schutz erforderliche Verteilung des Schutzmediums erzielt.

Die praktischen Untersuchungen im Labormaßstab dienten der Überprüfung der Wirkungsweise des Verfahrens. Um eine breite Basis für den Transfer auf größere Ofensysteme zu schaffen, wurden viele Charakteristika des Schutzmechanismus erfasst. Ferner wurde die Eignung dieser Technik für unterschiedliche Gießoperationen (u. a. im Brandfall) im Temperaturbereich von 600 °C bis ca. 740 °C nachgewiesen. Die Abgasanalysen während des Prozesses protokollierten die Verdrängung des Sauerstoffes von der Schmelzbadoberfläche und nur minimale CO-Konzentrationen. Es wurde gezeigt, dass trotz der starken Abkühlung der Schmelzbadoberfläche, die mittels der IR-Kamera dokumentiert wurde, die inneren Bereiche der Magnesiumschmelze die fürs Gießen notwendige Temperatur aufweisen. Die Analyse der entnommenen Proben zeigte nur unbedeutende Mengen an Verunreinigungen und trug zur Klärung des möglichen Schutzmechanismus bei.

5.5 Überführung des CO₂-Schnee-Verfahrens in den industriellen Maßstab

Nach dem erfolgreichen Abschluss der Laborversuche wurde mit der industriellen Umsetzung des Verfahrens begonnen. Ein entscheidender Punkt war die Entwicklung einer Handhabungstechnologie, die einem praxisrelevanten, robusten Gießbetrieb gerecht wird. Im Laufe der Laboruntersuchungen des CO₂-Schnee-Verfahrens wurden einige anlagentechnischen Schwachpunkte aufgeworfen, so dass sich die folgenden Anforderungen an den Prozess formulieren lassen:

- Die Beschneigung erfolgte durch manuelles Öffnen des Ventils. Für die Umsetzung in den industriellen Maßstab soll die Zugabe des CO₂-Schnees automatisch erfolgen. Die Implementierung automatischer Ventile ist erforderlich.
- Die Automatisierung des Prozesses erfordert die Entwicklung einer Steuerung, die bei einem entsprechenden Messwert bzw. vorgegebenen Ereignis ein Signal an die Ventile sendet und die Beschneigung auslöst. Des weiteren wird für einen robusten und einfachen Gießbetrieb eine Prozessregelung angestrebt.
- Aus wirtschaftlichen Gründen soll die Abdeckung nicht kontinuierlich, sondern in bestimmten Zeitabständen erfolgen. Dazu werden die relevanten Prozessparameter (Temperaturanstieg, Änderung der Gaskonzentrationen, Zeit) auf ihre Eignung als Steuerungssignal analysiert. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse werden die Soll-Parameter für die Beschneigung festgelegt.
- Die bestehenden Öfen sind für den Einsatz der CO₂-Schnee-Anlage umzurüsten. Die Schneeverteilung soll an die Geometrie eines jeden Schmelzofens angepasst werden.

5.5.1 Entwicklung einer Handhabungstechnologie

Entwicklung der Ventilsteuerung für die CO₂-Schnee-Anlage

Zur vollautomatischen Steuerung des Prozesses sowie mit Hinblick auf eine langfristig angestrebte Prozessregelung wird ein modulares und flexibles Steuerkonzept entwickelt und umgesetzt.

Das automatische Druckventil wird vor die Düse geschaltet und erlaubt somit die sofortige Begasung bei einem entsprechenden Signal. Bei der Entwicklung wird auf ein handelsübliches 2-Wege-Magnetventil zurückgegriffen, das mit 230 V betrieben und auf einen Betriebsdruck bis zu 40 bar ausgelegt ist. Das mit einem Ventil aufgerüstete Schneerohr stellt eine austauschbare Komponente der CO₂-Schnee-Anlage dar (Bild 5.5.1).

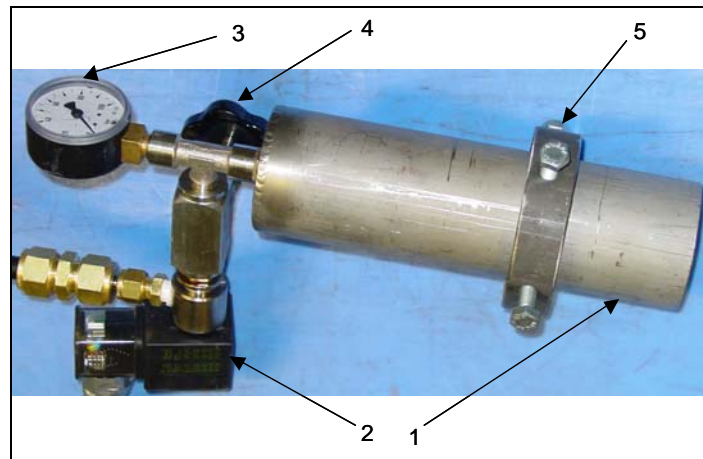


Bild 5.5.1: Schneerohr mit automatischem Druckventil.
Erklärung: 1. Schneerohr; 2. Magnetventil; 3. Manometer;
4. Sperrventil; 5. Halterung.

Die entsprechende Taktsteuerung für die CO₂-Schneeanlage wurde mit dem Softwarepaket DASYLab entwickelt. Dieses Paket erlaubt das Regeln und Steuern von Prozessen. Es ist besonders gut für schnelle Messungen geeignet und bietet die Möglichkeit zur Darstellung der Messwerte in Echtzeit. In Bild 5.5.2 ist die Steuerungsoberfläche dargestellt.

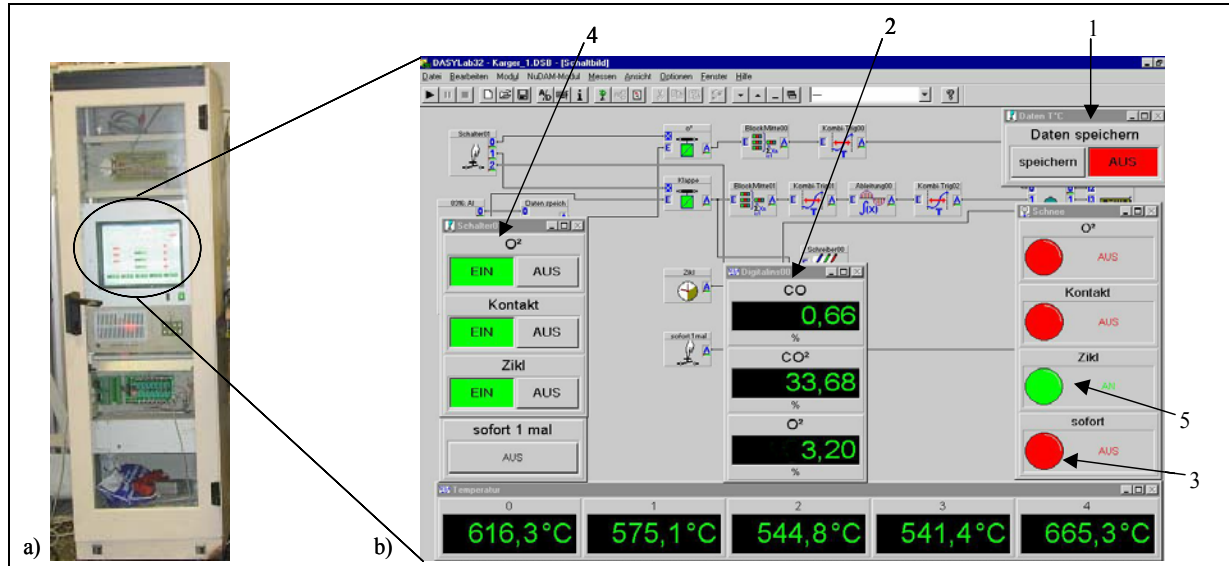


Bild 5.5.2: a) Mess- und Steuerungseinheit; b) Programmoberfläche für die Steuerung der Magnetventile und Erfassung der Prozessparameter.
Erklärung: 1. Schaltfläche zum Speichern der Daten; 2. Anzeige der Gaskonzentrationen;
3. Temperaturanzeige der Thermoelemente; 4. Schaltfläche zum Aktivieren der Ventilsteuerung;
5. Statusanzeige der Ventile.

Diese graphische Benutzeroberfläche ist auf jedem Windows-kompatiblen PC lauffähig und gestattet den automatisierten, einfachen und sicheren Betrieb der CO₂-Schnee-Anlage. Durch

Aktivierung der entsprechenden Buttons werden die für den Prozess erforderlichen Steuerelemente angesprochen.

Durch Anklicken des jeweiligen Buttons wird eine Funktion aktiviert, die beim Eingang eines entsprechenden Steuersignals die Beschneigung auslöst und für eine vorgegebene Zeit erfolgen lässt. Wird z.B. die Schaltfläche „O₂“ betätigt (Bild 5.5.2, Pos. 4), so wird beim Überschreiten einer vorgegebenen Sauerstoffkonzentration ein Beschneigungsvorgang ausgelöst. Aktiviert man die Schaltfläche „Sofort“, erfolgt eine Notbegasung. An der Statusanzeige (Bild 5.5.2, Pos. 5) kann man erkennen, ob die CO₂-Schnee-Anlage sich im Betrieb befindet und welcher Zyklus zur Zeit läuft. Die Dauer der Begasung ist ebenfalls einstellbar.

Die Datenerfassung (O₂-, CO₂- und CO- Konzentrationen, Temperatur) sowie die Steuerung der Druckventile erfolgt über eine Mess- und Steuerungseinheit (Bild 5.5.2a). Die Prozessparameter werden mit Hilfe einer Schnittstelle on-line zur Verfügung gestellt. Weiterhin besteht die Möglichkeit zur Datenspeicherung für die spätere Prozessanalyse.

Ermittlung der Prozessparameter

Es wurde nachgewiesen, dass eine Sauerstoffkonzentration von 2 % eine positive Wirkung auf die Bildung einer stabilen Schutzschicht hat /STR00/. Allerdings darf die Sauerstoffkonzentration einen bestimmten Wert nicht übersteigen, der von der Dichtigkeit eines Ofens, Gießtemperatur, Legierung usw. abhängig ist. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Sauerstoffkonzentration von bis zu 5 % noch zulässig ist.

Beim Nachchargieren wird die Schutzschicht auf der Magnesiumschmelze zerstört, was eine erhöhte Brandgefahr mit sich bringt. Daher ist die Beschneigung gleich nach der Masselzufuhr notwendig.

Beim Warmhalten (kein Nachchargieren) bzw. bei einem Ausfall der Sauerstoffkonzentrationsmessung soll sichergestellt werden, dass ein Schmelzeschutz gegeben ist. Die Beschneigung in regelmäßigen Zeitabständen ist für solche Fälle sinnvoll. Im Laufe der ersten Versuche hat sich ein Zeitlimit von 300 s. bewährt. Für einen Notfall ist die Möglichkeit einer sofortigen Beschneigung gegeben.

Somit erfolgt die Beschneigung in Abhängigkeit von folgenden Parametern:

- Sauerstoffkonzentration im Ofenraum;
- Steuersignal beim Nachchargieren;
- in regelmäßigen Zeitabständen;
- sofortige Notfallbeschneigung.

Optimierung der Schneeeinbringung

Um den Schmelzeschutz gewährleisten zu können, ist die Schneeverteilung an die Tiegelgeometrie anzupassen. Die Optimierung der Schutzmitteleinbringung erfolgt an einem Ofenmodell aus Plexiglas im Maßstab 1:1 (Bild 5.5.3). Dieser Versuchsstand erlaubt die Modellierung und die Visualisierung des Beschneivorganges und somit eine direkte Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse an die bestehende Anlage. Die Änderung des Wasserpegels im Plexiglasmodell erlaubt die Berücksichtigung verschiedener Schmelzbadhöhen über den gesamten Ofenzyklus (Dosieren, Nachchargieren). Lediglich der Einfluss der Temperatur kann nicht berücksichtigt werden, so dass die Schneeverteilung direkt am Schmelzofen überprüft werden muss. Bei der Überführung des CO₂-Schneeverfahrens in den industriellen Maßstab wurde festgestellt, dass die angewandte Visualisierungsmethode sehr gut den realen Vorgang beschreibt.

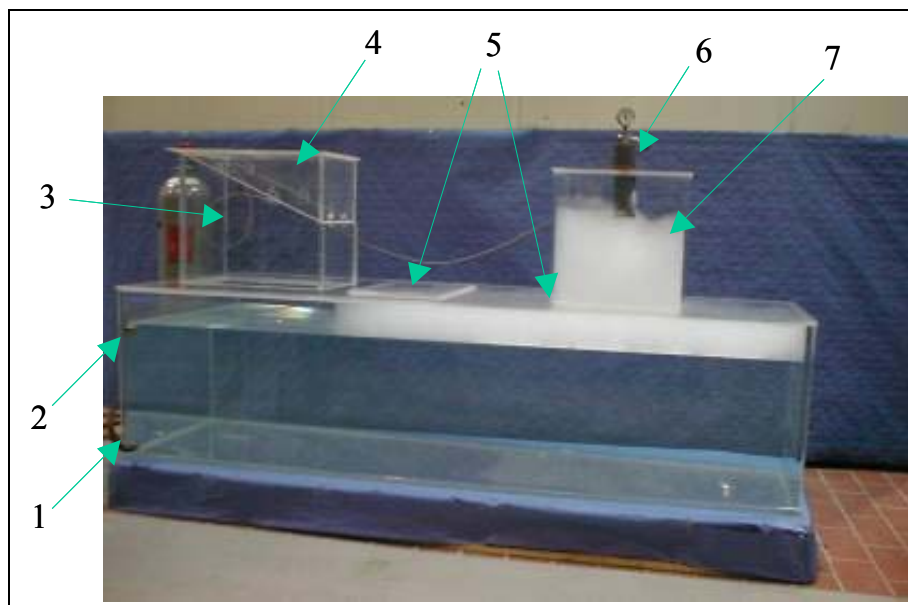


Bild 5.5.3: Plexiglasmodell des Schmelzofens.

Erklärung: 1. Auslass; 2. Einlass; 3. Beschickungsdeckel; 4. Deckelumbau;
5. Reinigungsöffnungen; 6. Schneerohr; 7. nachgebauter Deckel.

Die Nachbildung des Schmelztiegels vom Ofentyp Rauch MDO500 hat zwei Deckelöffnungen zur Reinigung der Schmelzbadoberfläche (Bild 5.5.3, Pos. 5) und eine Öffnung zum automatischen Nachchargieren (Bild 5.5.3, Pos. 3). Da beim Nachsetzen der Masseln die Schutzschicht verletzt wird und die ungeschützte Magnesiumschmelze sofort oxidiert, ist die Beschneieung in diesem kritischen Betriebspunkt unerlässlich. Die ersten Versuche zeigten, dass einerseits die schräge Form des Beschickungsdeckels keine zufriedenstellende Verteilung des CO₂-Schnees auf die Schmelzbadoberfläche zuließ, andererseits wurde die Masselzufuhr durch das im Weg stehende Schneerohr behindert. Der Umbau des vorhandenen Ofendeckels ermöglichte sowohl die notwendige Schneeverteilung, als auch einen störungsfreien Nachchargiervorgang (Bild 5.5.4a).

Im Laufe weiterer Untersuchungen wurde der optimale Abstand zwischen der Schneekanone und der Schmelzbadoberfläche sowie die genaue Beschneigungsposition ermittelt. Dementsprechend wurde der erforderliche Nachbau an einer der Betriebsöffnungen (Bild 5.5.3, Pos. 5) vorgenommen. Die zweite Öffnung wurde weiterhin zur Reinigung des Schmelzbades benötigt.

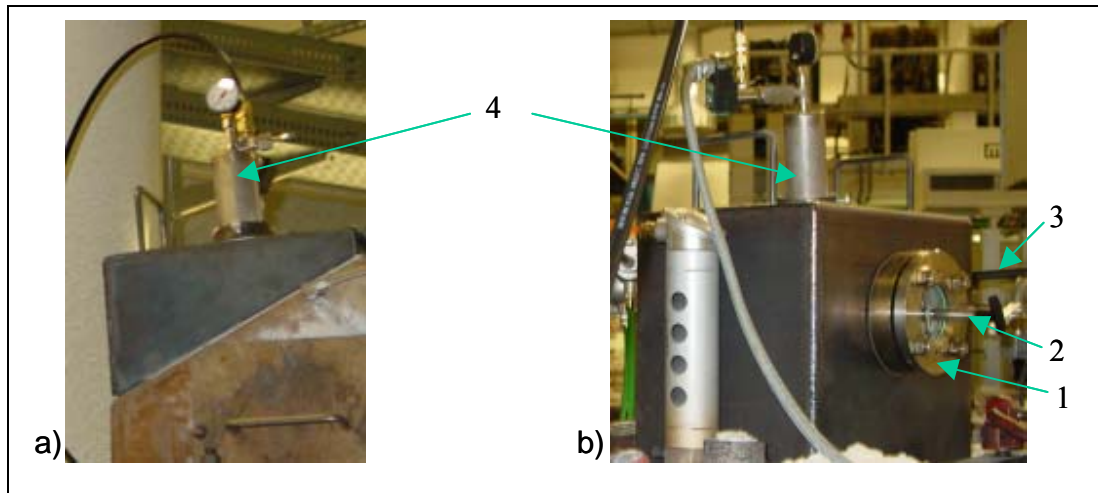


Bild 5.5.4: umgebaute Deckel.

Erklärung: 1. Glasscheibe; 2. Wischer; 3. Hebel für die Glasabdeckung; 4. Schneerohr.

Die am Deckel angebrachten Glasscheiben (Bild 5.5.4b, Pos. 1) ermöglichten die Beobachtung der Schmelzbadoberfläche während des Prozesses. Die bewegliche Glasabdeckung (Bild 5.5.4b, Pos. 3) verhinderten das Beschlagen der Scheiben mit Abdampfprodukten. Der integrierte Wischer (Bild 5.5.4b, Pos. 2) erlaubte die eventuell notwendige Reinigung der Glasscheibe. Beleuchtet wurde durch die zweite Glasscheibe, die an der gegenüberliegenden Seite angebracht war.

5.5.2 Industrielle Anwendung des CO₂-Schnee-Verfahrens

Im nächsten Arbeitsschritt erfolgte die Übertragung der ermittelten Ergebnisse in einen praxisrelevanten Betrieb. Dabei wurden bei den industriellen Versuchen (Versuchsgießerei der Audi AG und Laukötter GmbH) unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt. In der Versuchsgießerei der Audi AG wurde das CO₂-Schnee-Schmelzeschutzkonzept speziell auf seine Eignung im Kaltkammerdruckguss untersucht, während bei der Laukötter Gusstechnik GmbH das Verfahren an einer Warmkammerdruckgussmaschine implementiert wurde.

5.5.2.1 Betriebsuntersuchungen in der Kleinserie

Das CO₂-Schnee-Verfahren wurde an einem Rauch MDO 500 Ofen implementiert, der für die entsprechende Begasung umgerüstet wurde (Kapitel 5.5). Dieser Magnesiumschmelzofen wird normalerweise mit einem SF₆-haltigen Gasmisch betrieben, wobei die Verwendung eines SO₂/N₂-Gasmisches zur Abdeckung der Schmelze ebenfalls möglich ist. Die genaue Beschreibung der Schmelzanlage ist in Kapitel 5.4 zu finden.

Bei den Versuchen wurde die Schmelzkammer der Anlage mit CO₂-Schnee abgedeckt, während die Entnahmekammer mit einem SF₆-haltigen Gasmisch begast wurde (Bild 5.5.5). Die beiden Kammern sind durch eine Wand getrennt. Durch einen im unteren Drittel einer Trennwand befindlichen Durchlass tritt die Schmelze aus der Schmelzkammer in die Entnahmekammer über. Aus der Entnahmekammer gelangt die Magnesiumschmelze über das Gießrohr in die angeschlossene Druckgussmaschine. Die Umstellung des kompletten Schmelzprozesses auf das CO₂-Schnee-Verfahren war nur durch die konstruktive Veränderung des Ofens möglich und konnte aus betrieblichen Gründen (Garantieleistungen des Herstellers) nicht vorgenommen werden.

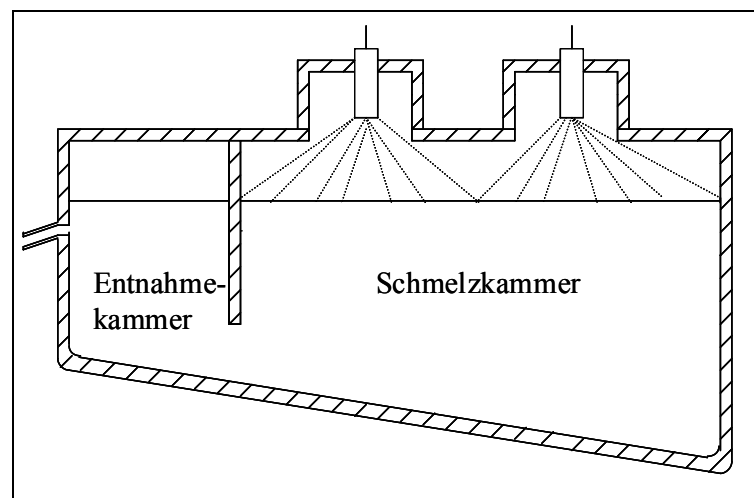


Bild 5.5.5: Schematische Darstellung von MDO500.

Die CO₂-Schnee-Anlage wurde am Schmelzofen installiert und mit den in Kapitel 5.5 ermittelten Steuerparametern in Betrieb genommen. Dementsprechend erfolgte die Abdeckung in Abhängigkeit von folgenden Parametern:

- bei der Steigerung der Sauerstoffkonzentration über 5%;
- beim Nachchargieren;
- in regelmäßigen Zeitabständen von 300 s.

Der Nachchargiervorgang erfolgte bei dieser Ofenanlage automatisch in Abhängigkeit von der Schmelzenentnahme. Da der Gießprozess erst beim Erreichen der Schmelztemperatur von 680 °C startet, wird während der Aufschmelzphase kein flüssiges Metall entnommen. Folglich findet kein Nachchargiervorgang statt, so dass die CO₂-Schnee-Anlage praktisch in Anhängigkeit der Sauerstoffkonzentration und der Zeit betrieben wird. Diese Art der Prozesssteuerung erwies sich als nicht geeignet für einen stabilen, störungsfreien Schmelzprozess.

Der Betrieb der Schneeanlage wurde daher unter realen Bedingungen an die Begebenheiten eines Schmelzofens angepasst, wobei die Reaktionsfreudigkeit der jeweiligen Legierung sowie die Heizleistung bzw. vertikale Temperaturverteilung in der Schmelze zu berücksichtigen war. Thermographische Untersuchungen der Schmelzbadoberfläche sind dabei sehr hilfreich, da sie einen guten Überblick über die Ofentemperaturen während und nach der Beschneigung geben.

Mit Hilfe der Infrarotkamera SC3000 der Firma FLIR Systems (Kapitel 5.3.2) wurde die Änderung der Schmelzbadoberflächentemperatur während und nach der Abdeckung mit CO₂-Schnee untersucht. Die aufgenommenen Videosequenzen wurden an einem Messrechner gespeichert und mit Hilfe der Software ThermoCAM Researcher ausgewertet. Die Temperatur der einzelnen Messpunkte sowie die linearen Temperaturverläufe lassen sich mit diesem Programm als Funktion der Zeit darstellen. Diese Auswertung gab einen Aufschluss über die notwendige Beschneigungsdauer bzw. den Beschneigungstakt.

Die Versuchsmethodik bei der Untersuchung des Abkühlverhaltens ist in Bild 5.5.6 dargestellt.

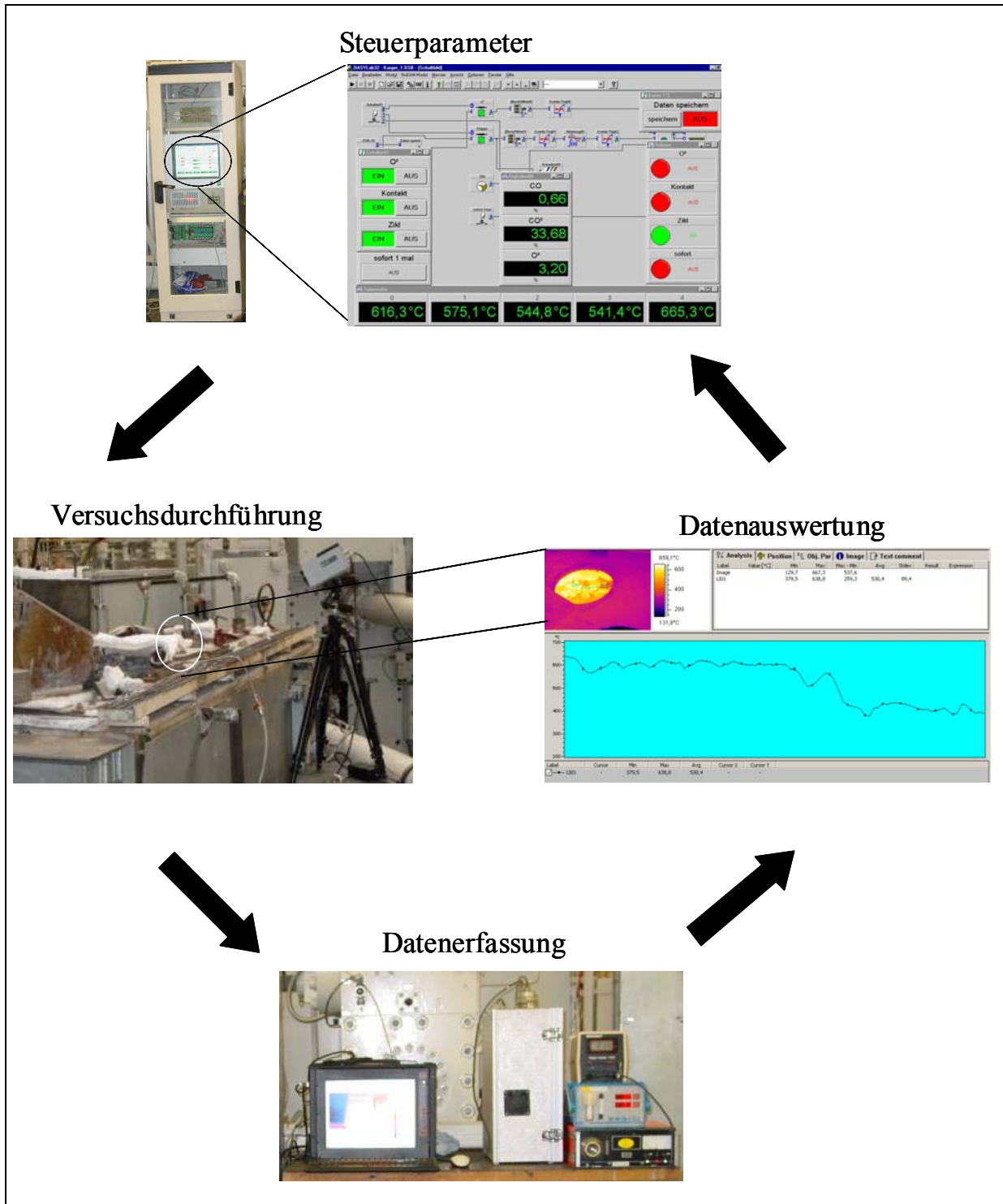


Bild 5.5.6: Schematische Darstellung der thermographischen Untersuchungen.

Vor der Beschneigung wurde die Oberfläche, falls notwendig, abgekrätzt. Die Temperatur der Schmelzbadoberfläche betrug am Anfang des jeweiligen Abdeckvorgangs $680\text{ }^{\circ}\text{C}$; dies entspricht der für den Gießprozess erforderlichen Schmelztemperatur.

Die Dauer der Abdeckung wurde zwischen 10 s. und 3 min. variiert. Die anschließende Auswertung der Videosequenzen ergab die für diesen Schmelzprozess optimalen Parameter: 30 s. Beschneigungsdauer gefolgt von einer 1,5 min. Pause. Dieser Beschneigungstakt bewährte sich im Laufe weiterer Untersuchungen.

Bei den Untersuchungen in der Versuchsgießerei der Audi AG (Bild 5.5.7) wurde als Schmelzmaterial AZ91 verwendet. Für die Bereitstellung des CO₂ wurde ein Vorratstank verwendet, in dem das CO₂ unterkühlt zwischen -25°C und -16°C (Druck dementsprechend zwischen 16-22 bar) vorlag (Bild 5.5.7, Pos. 4). Die Bauteile mit einem Gewicht von ca. 4 kg wurden an der Kaltkammerdruckgussmaschine gegossen. Der Versuchsgießprozess mit CO₂-Beschneigung dauerte ca. 2 Stunden.

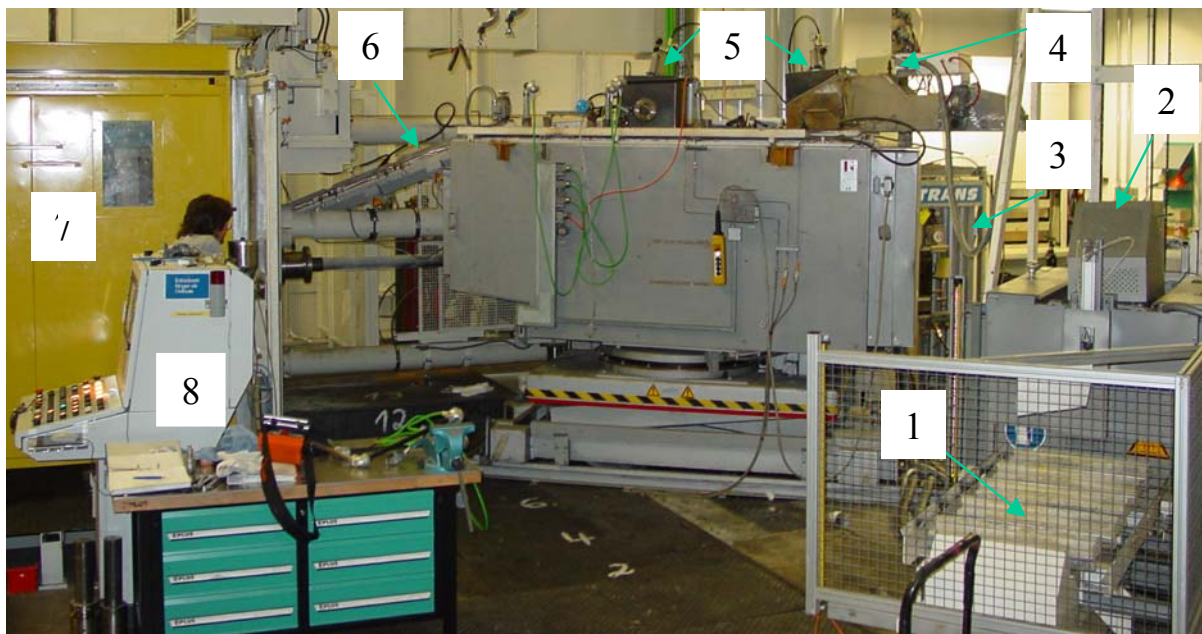


Bild 5.5.7: Versuchsanordnung (Audi AG).

Erklärung: 1. Masseln; 2. Vorwärmofen; 3. CO₂-Liquidtank; 4. Rollenbahn; 5. Beschneigungseinheit; 6. Gießrinne; 7. Druckgussmaschine; 8. Steuerung für Druckguss.

Die AZ91-Masseln (Bild 5.5.7, Pos. 1) wurden in den Vorwärmofen (Bild 5.5.7, Pos. 2) befördert, wo diese auf ca. 300 °C vorgewärmt wurden. Die Nachchargierung erfolgte automatisch, wobei die vorgewärmten Masseln über eine Rollenbahn (Bild 5.5.7, Pos. 4) in den Ofen gelangen. Die Schmelzeabdeckung wurde mit Hilfe der Beschneigungseinheiten (Bild 5.5.7, Pos. 5) realisiert. Das flüssige Metall wurde über die Gießrinne (Bild 5.5.7, Pos. 6) in die Gießform der Druckgussmaschine gefördert (Bild 5.5.7, Pos. 7) und zu Bauteilen vergossen.

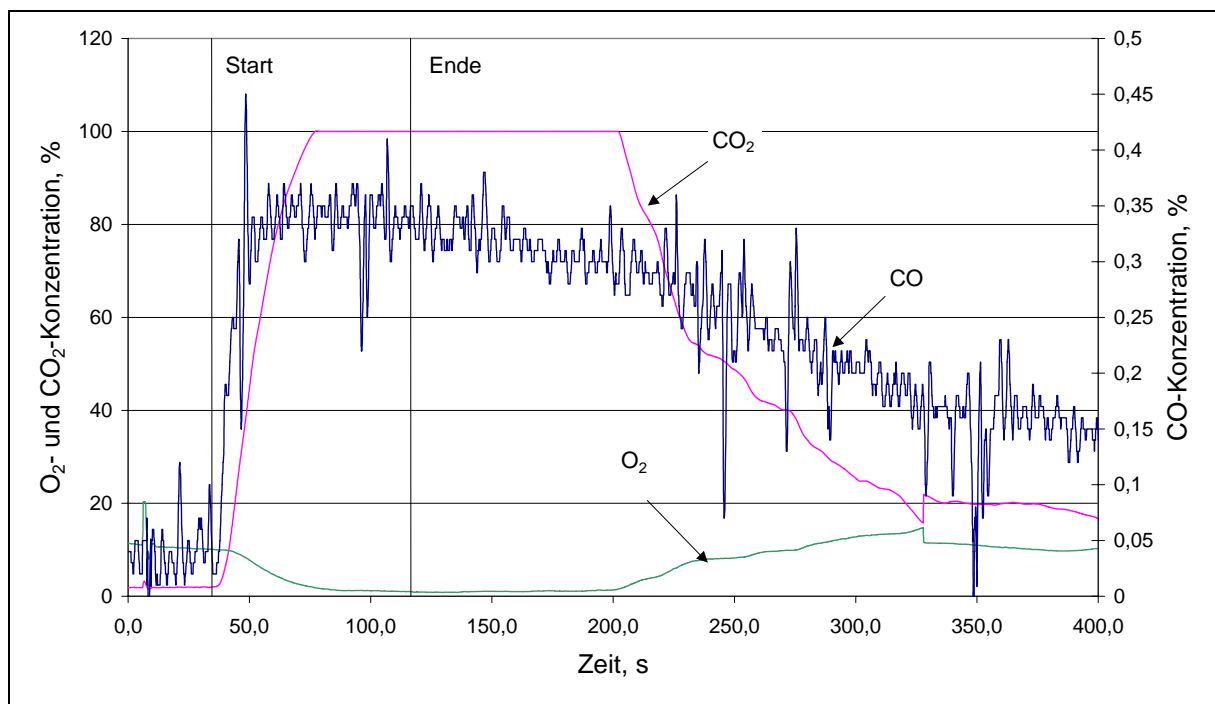


Bild 5.5.8: Typische Änderung der Gaskonzentrationen bei Abdeckung mit CO₂-Schnee.

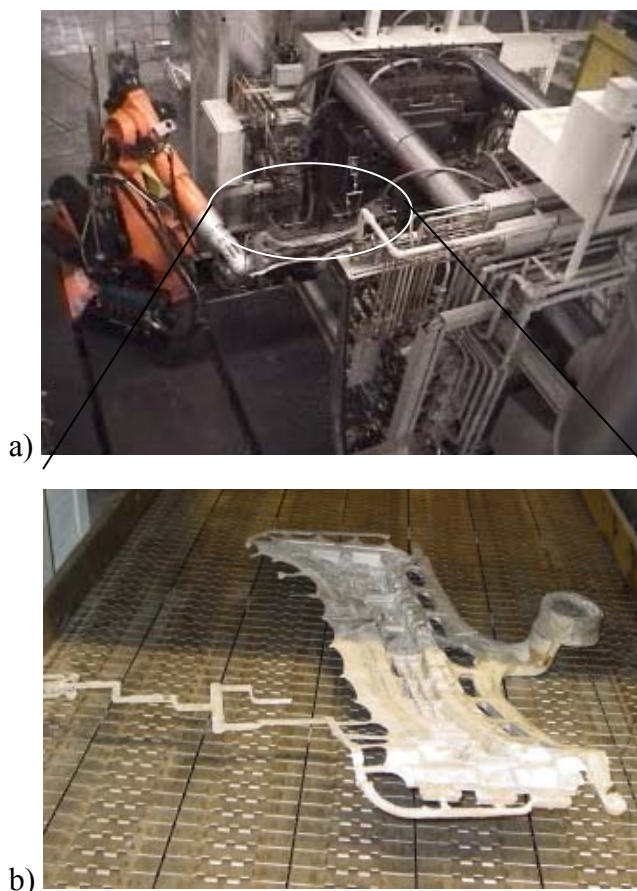


Bild 5.5.9: a) Gussdruckmaschine, b) gegossenes Teil (B-Säule) aus AZ91.

Bei den Versuchen wurde der gesamte Schmelz- und Gießzyklus mit einer CO₂-Schneebelegung durchgeführt. Neben der visuellen Beobachtung wurden Gasproben aus der Ofenatmosphäre kontinuierlich entnommen und ausgewertet. Die Änderungen der Gaskonzentrationen entsprachen den zu erwartenden Verläufen. Durch die Sublimation des CO₂-Schnees entsteht CO₂-Gas und der Sauerstoff wird von der Badoberfläche verdrängt. Während die CO₂-Konzentration bei der Beschneigung auf 100 % steigt, fällt die des Sauerstoffs bis auf 0% ab. Nach einigen Minuten steigt die Sauerstoffkonzentration langsam wieder an und die CO₂-Konzentration sinkt dementsprechend. Die CO-Konzentration bleibt während der gesamten Versuchsdauer vernachlässigbar klein (Bild 5.5.8).

Während der Versuche wurde die

Eignung des CO₂-Verfahrens über den gesamten Gießzyklus nachgewiesen. In keiner Phase (Nachchargieren, Abkrätzen, Warmhalten, Giessen) traten Anzeichen für einen Brand auf der Oberfläche oder eine Entwicklung giftiger Gase auf (Bild 5.5.8). Die gegossenen Teile entsprechen der üblichen Qualität (Bild 5.5.9).

5.5.2.2 Langzeituntersuchungen im Gießbetrieb

Die Leichtmetallgießerei Laukötter stellt Magnesiumbauteile in erster Linie aus kommerziellen Standardlegierungen her. Die Gießerei ist mit ihrer Gießtechnik (Warm- und Kaltammerdruckgießmaschinen), einem dreischichtig laufenden Produktionsbetrieb und einer Produktpalette kleinerer bis mittlerer Druckgießteile, ein idealer Projektpartner, um einen optimalen Transfer gewonnener Erkenntnisse in den robusten Gießbetrieb zu gewährleisten. Bei der Laukötter Gusstechnik GmbH wurde das CO₂-Schnee-Verfahren im typischen Gießereitaktbetrieb qualifiziert, indem es an eine Warmkammergießmaschine adaptiert wurde.

Das Verfahren wurde an einem Warmkammerofen realisiert, welcher normalerweise mit einem Gemisch aus SO₂ /N₂ (3% SO₂) betrieben wird. Das Fassungsvermögen des Ofentiegels beträgt ca. 250 kg Magnesium. Für die Herstellung der Bauteile ist eine Frech-Druckgussmaschine an den Schmelzofen angeschlossen (s. Kapitel 5.4).

Optimierung der CO₂-Schneeverteilung



Bild 5.5.10: Plexiglasmodell des Ofentiegels.

Die angewandte Methode zur Optimierung der Schneeeinbringung mittels eines Plexiglasmodells bewährte sich bei den Untersuchungen in der Versuchsgießerei bei Audi. Ein Modell des umzurüstenden Schmelzofens wurde angefertigt, um den Beschneivungsvorgang optimieren zu können (Bild 5.5.10). Entsprechend der gewonnenen Erkenntnisse wurde die Umrüstung vorgenommen. Da der Temperatureinfluss auf die Schneeverteilung nicht berücksichtigt werden konnte, fand eine weitere Anpassung direkt am Ofen während des Betriebs statt.

Prozessregelung

Die Prozesssteuerung sowie die Datenerfassung bei den Versuchen in der Versuchsgießerei der Audi AG erfolgten mit Hilfe der verhältnismäßig aufwendigen Mess- und Steuerungseinheit. Durch die Ermittlung und eine weitere Anpassung der Steuerparameter war es möglich, den Schmelzprozess über die Vorgabe des Beschneivungstaktes

durchzuführen. Als logische Konsequenz daraus folgte die Entwicklung einer benutzerfreundlichen und einfachen Prozessregelung.



Bild 5.5.11: Regelgerät.

Das entwickelte Regelgerät (Bild 5.5.11) besteht im Wesentlichen aus 2 Zeitrelais, die das Einstellen der Beschneigungsdauer und des Beschneigungstaktes ermöglicht. Die Möglichkeit der Beschneigung direkt nach dem manuellen Nachchargiervorgang sowie der Notbeschneigung ist ebenfalls vorgesehen. Die kompakte Bauweise ermöglicht einen mobilen Einsatz des Gerätes.

Die für die Realisierung der Regelung notwendigen Informationen über die zeitliche Änderung der Oberflächentemperatur wurden mit Hilfe der Thermographiekamera am Schmelzofen ermittelt (Bild 5.5.12). Dabei wurde nach der in Bild 5.4.1 dargestellten Methodik vorgegangen. Die anschließende Auswertung der Messergebnisse lieferte den Beschneigungstakt (20 s. gefolgt von 60 s. Pause). Während der Versuche wurde die Regelung genauer an den Prozess angepasst.

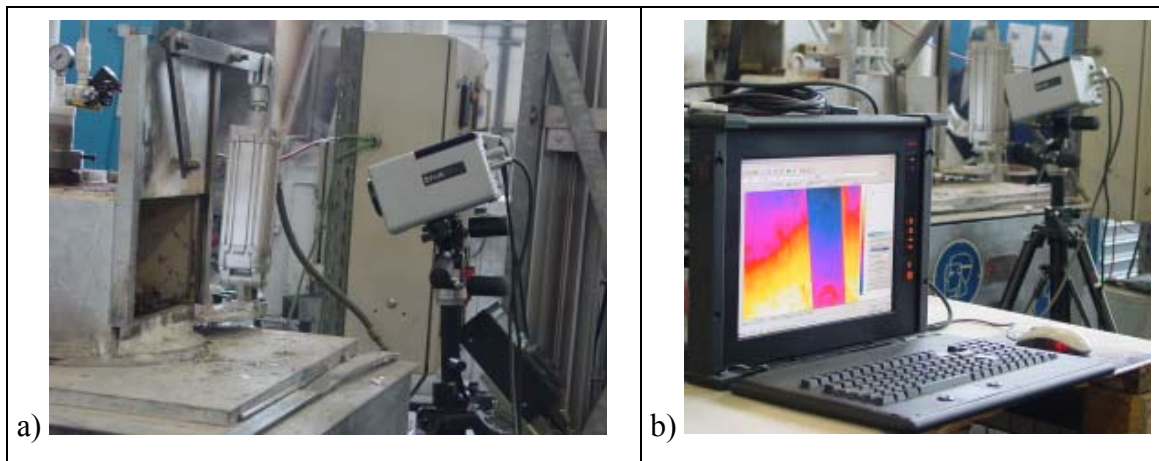


Bild 5.5.12: Thermographische Untersuchungen: a) IR-Kamera FLIR Systems (SC3000); b) Betriebsrechner.

Die CO₂-Schnee-Anlage, die aus einem CO₂-Vorratstank, einer automatischen Beschneigungseinheit und einer Regelung besteht, wurde bei der Laukötter GmbH als eine Komplettseinheit eingesetzt. Ein derartiger Aufbau der Anlage ermöglicht einen einfachen Einsatz dieser Technik an handelsüblichen Magnesiumschmelzöfen.

Die Versuchsanordnung während der Betriebsuntersuchungen bei der Laukötter Gusstechnik GmbH ist in Bild 5.5.13 dargestellt.

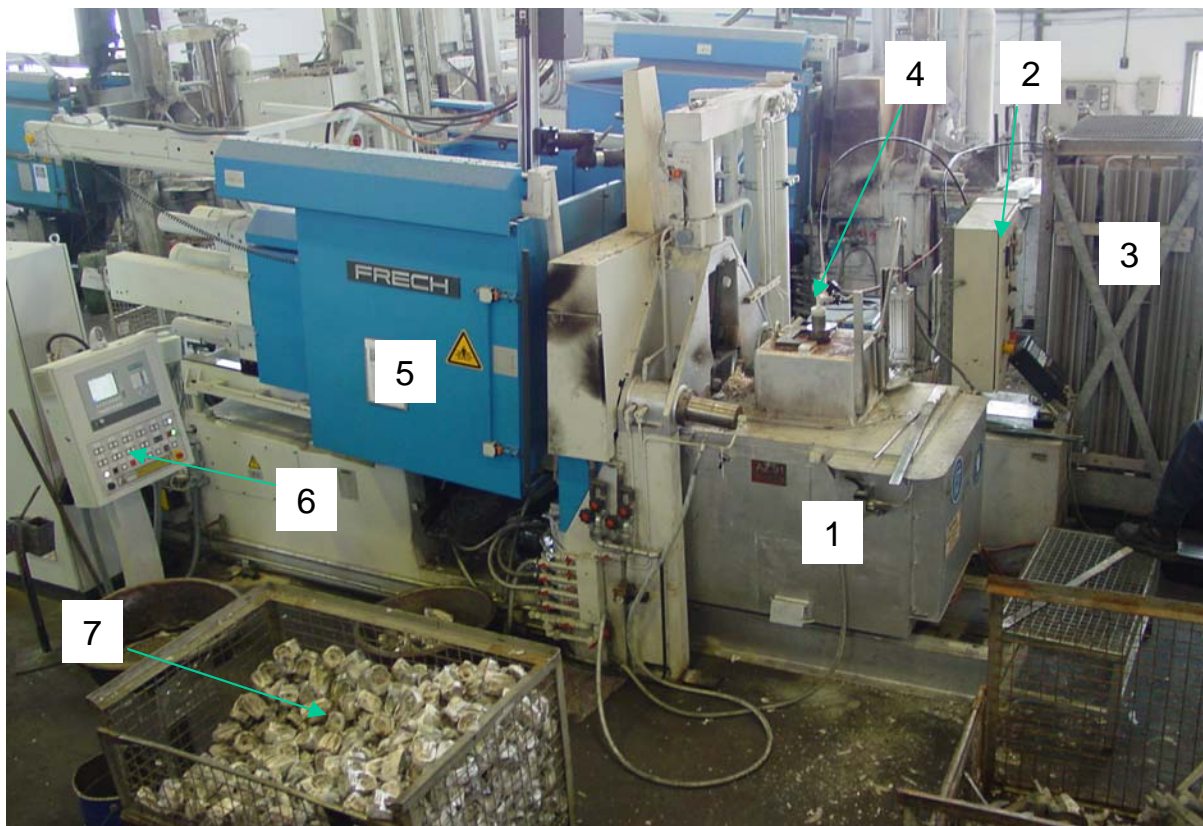


Bild 5.5.13: Versuchsanordnung während der Versuche bei der Laukötter Gusstechnik GmbH.
Erklärung: 1. Schmelzofen; 2. Steuerung der CO₂-Schnee Anlage; 3. Liquidtank; 4. CO₂- Schneerohr; 5. Druckgussmaschine; 6. Steuerung für Druckguss; 7. gegossene Bauteile.

Während der Untersuchungen wurden Teile mit einem Schussgewicht von ca. 200 g (Gehäuse für Schleifmaschine) aus AZ91 im Druckgussverfahren hergestellt. Das Nachchargieren erfolgte manuell, wobei überwiegend Produktionsreste umgeschmolzen wurden.

Die Eignung der CO₂-Schnee-Abdeckung wurde über den gesamten Gießzyklus nachgewiesen. In keiner Phase des Prozesses kam es zu Störungen bzw. zum Brand auf Grund mangelhafter Schmelzeabdeckung. Die CO₂-Schnee-Anlage zeichnet sich durch die Bedienerfreundlichkeit und hohe Zuverlässigkeit aus.

5.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im diesem Untersuchungsabschnitt erfolgte die Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse in den industriellen Gießbetrieb. Die bei Laboruntersuchungen aufgedeckten Schwachpunkte wurden verbessert. Der Prozess wurde automatisiert, zur Steuerung wurde u. a. die Sauerstoffkonzentration im Ofenraum herangezogen. Die weitere Anpassung der

Steuerparameter erfolgte durch den Einsatz der IR-Kamera – die aufgenommenen Videosequenzen wurden ausgewertet, so dass man anhand der Temperaturänderung an der Schmelzbadoberfläche konkrete Angaben über die Beschneidungsdauer bzw. den Beschneidungstakt treffen konnte. Beim späteren Betrieb der CO₂-Schnee-Anlage in der Gießerei der Laukötter GmbH wurde die Steuerung durch eine einfache Prozessregelung ersetzt. Die Anpassung der CO₂-Schnee Verteilung an die Ofengeometrie erfolgte mittels des jeweiligen Plexiglasmodells. Der notwendige Schmelzofenumbau wurde vorgenommen.

Bei den Versuchen in der Versuchsgießerei bei Audi konnte der Schmelzprozess nur teilweise auf das CO₂-Schnee-Verfahren umgestellt werden. Während das Metall in der Schmelzkammer mit festem CO₂ abgedeckt wurde, wurde die Entnahmekammer aus betrieblichen Gründen nur mit SF₆ betrieben. Die Eignung der CO₂-Schnee Technik für die Abdeckung der Magnesiumschmelze in unterschiedlichen Produktionszyklen wurde nachgewiesen. Weder ein Brand noch die Entwicklung giftiger Gase wurden während der gesamten Untersuchungen festgestellt. Die gegossenen Teile entsprechen der üblichen Qualität.

Die komplette Umstellung des Gießprozesses erfolgte in der Gießerei der Laukötter GmbH, wo eine Warmkammerdruckgussmaschine mit der CO₂-Schnee Technik betrieben wurde. Die Untersuchungen dauerten über mehrere Tage, wobei jeweils während einer Schicht (8 Stunden) das Verfahren zum Einsatz kam. Durch die kontinuierliche Reduzierung der CO₂-Schneemenge wurde der minimal notwendige Verbrauch ermittelt (ca. 13 kg flüssiges CO₂ pro Stunde). Betrachtet man den CO₂-Ausstoß im Vergleich zur SF₆-Begasung, so ergibt sich eine Reduzierung um ca. 80 %. Während der gesamten Untersuchungen wurden keine Störfälle festgestellt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Wachsende Umweltbelastungen, strikte gesetzliche Umweltauflagen und -gesetze sowie die zunehmende Verknappung natürlicher Rohstoffe fordern den verstärkten Einsatz von neuen verarbeitungs- und recyclingfreundlichen Werkstoffsystemen mit optimierten technologischen Eigenschaften /KOE94, JUC99/. Diesbezüglich stellt Magnesium als leichtestes metallisches Konstruktionsmaterial einen Werkstoff mit einem großen Einsatzpotential dar. Da ein wesentliches Einsatzkriterium zur Verwendung von Werkstoffgruppen in der Industrie die Ökobilanz des Materials ist, fokussiert sich das Interesse ebenfalls stark auf die metallurgische Herstellung und Verarbeitung zum Halbzeug.

Ein erhebliches Umweltproblem stellt der zur Zeit bei der Produktion von Magnesiumgussstücken weitgehend übliche Einsatz von Schutzgasen dar. Derzeit eingesetzte Gase wie SF₆ und SO₂ bergen jeweils unterschiedliche Belastungspotentiale für Mensch und Umwelt /TRI04, BAI04/. So hat das seit den 70er Jahren in der Gießereitechnik etablierte Schwefelhexafluorid ein sehr hohes Treibhauspotential (GWP von ca. 23900) und steht durch gesetzliche Einschränkungen ab 2007 nicht mehr zur Verfügung. Bei der Verwendung von SO₂ sind ebenfalls gesetzliche Änderungen vorgesehen, welche die Verwendung dieses toxischen Gases durch eine Absenkung der MAK-Werte einschränkt.

Ausgehend von Literaturhinweisen wurden grundlegende Untersuchungen der Schutzmechanismen von umweltfreundlicheren Gasen wie Argon, CO₂ und N₂ durchgeführt. Das Oxidationsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und die gießtechnische Einsatzfähigkeit wurden an der Druckgusslegierung AZ91 untersucht. Durch eine vielfältige Analyse der entnommenen Proben der Schmelzbadoberfläche wurden die entsprechenden Schutzmechanismen qualifiziert. Die prinzipielle Eignung von CO₂ als Abdeckgas wurde während der Laboruntersuchungen nachgewiesen. Allerdings führt die Verwendung von CO₂-Gas bei höheren Temperaturen zu unerwünschten Effekten. Es entstehen zum einen größere Mengen des hochgiftigen Kohlenmonoxids, zum anderen scheidet sich elementarer Kohlenstoff auf der Badoberfläche ab und kann in die Schmelze einsinken. Dabei wird das Korrosionsverhalten der gießtechnisch gefertigten Endprodukte durch Lokalelementbildung stark negativ beeinflusst.

Zur Vermeidung dieser Nachteile wurde im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen festes CO₂ zum Schutz von Magnesiumschmelzen eingesetzt. Der CO₂-Schnee scheidet sich auf dem Schmelzbad ab und senkt die Oberflächentemperatur der Schmelze, was zu einer Verringerung der Abdampfgeschwindigkeit des Magnesiums führt. Gleichzeitig erfolgt durch Sublimation des CO₂-Schnees eine Gasexpansion, wodurch jeglicher Sauerstoff von der Badoberfläche verdrängt wird.

Zugleich wurden Konzepte zur Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche entwickelt. Die mit der Ofenatmosphäre in Kontakt stehende Oberfläche wird durch den Einsatz von Stahlhohlkugeln, die eine geringere Dichte als Magnesiumschmelzen haben und auf der Schmelzbadoberfläche schwimmen, herabgesetzt. Dies führt zur Einschränkung des Reaktionspotentials im Ofen und somit zur Verringerung des Schutzgasverbrauchs.

Das CO₂-Schnee-Verfahren wurde im Labormaßstab untersucht und qualifiziert. Die Handhabungstechnologie, welche für die Übertragung der im Labor gewonnenen Erkenntnisse in den praxisrelevanten Maßstab erforderlich war, wurde entwickelt und an industriellen Magnesiumschmelzöfen realisiert /KAR04b, BIE05/. Die weiteren Optimierungen dienen dem effizienten Einsatz des Kühlmittels sowie der sicheren Prozessführung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Schutzverfahren für Magnesiumschmelzen entwickelt und umgesetzt. Diese neue Methode bietet ein geeignetes Schmelzeschutzkonzept für die Handhabung von Magnesiumschmelzen, das zu einer zufriedenstellenden, umweltgerechten und nicht zuletzt sicheren Magnesiumgießtechnik führt /BAC04, KAR05/. Die Reduzierung des CO₂-Ausstoßes um ca. 80% im Vergleich zu SF₆ wurde durch industrielle Versuche nachgewiesen. Da es sich hier aber um natürliches CO₂ – Gas handelt, welches der Atmosphäre entnommen und nach Gebrauch rückgeführt wird, ist der GWP Faktor lediglich auf den Energieaufwand zur Verflüssigung des Gases zu beziehen.

Nicht nur ökologische sondern auch ökonomische Aspekte sind beim Einsatz neuer Technologien von entscheidender Bedeutung. Die Kosten für das CO₂-Schnee-Verfahren liegen über denen für SF₆ bzw. SO₂. Somit unterliegt der Prozess einem enormen Kostendruck und soll durch weitere Optimierungen dem Markt angepasst werden. Eine Kombination mit einer Schmelzbadabdeckung erscheint aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll. Der Einsatz keramischer Schwimmkörper zur Minimierung der Schmelzbadoberfläche bietet in Kombination mit dem CO₂-Schnee-Verfahren eine enorm nachhaltige, umwelt- und werkstoffgerechte Lösung zur Reduktion des CO₂ – Verbrauchs an. Die Verwendung dieser Materialien zielt auf eine deutliche Reduzierung der reaktiven Schmelzbadoberfläche und somit auf eine Senkung des Schutzgasverbrauchs. Des Weiteren soll durch entsprechende konstruktive Maßnahmen einerseits und durch eine optimierte Prozessführung andererseits die CO₂-Schneeausbeute entscheidend erhöht werden.

Der direkte Übergang von der Entwicklung der CO₂- Schutzgastechnik durch den vollständigen Verzicht auf fluor- bzw. schwefelhaltige Gase auf ein verbrauchsoptimiertes Verfahren mit der Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche durch keramische Schwimmkörper, stellt eine große Innovation der gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium dar. Der damit erzielbare umweltfreundliche Magnesiumguss verbessert entscheidend die Ökobilanz dieses Werkstoffes und fördert damit seine industrielle Akzeptanz.

7 Anhang

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der ESMA- und EDX-Analyse sowie die Gefügaufnahmen dargestellt.

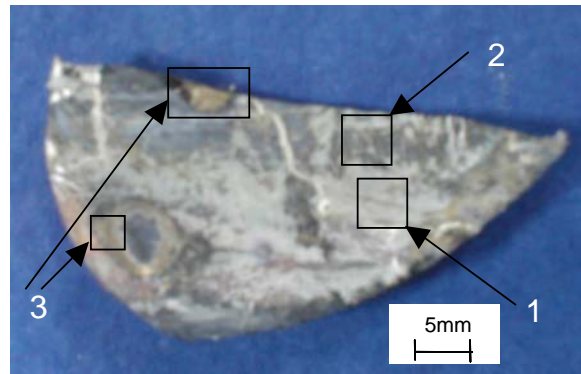


Bild 7.1: Nach 30 min. entnommene AZ91-Probe (N₂-Begasung).

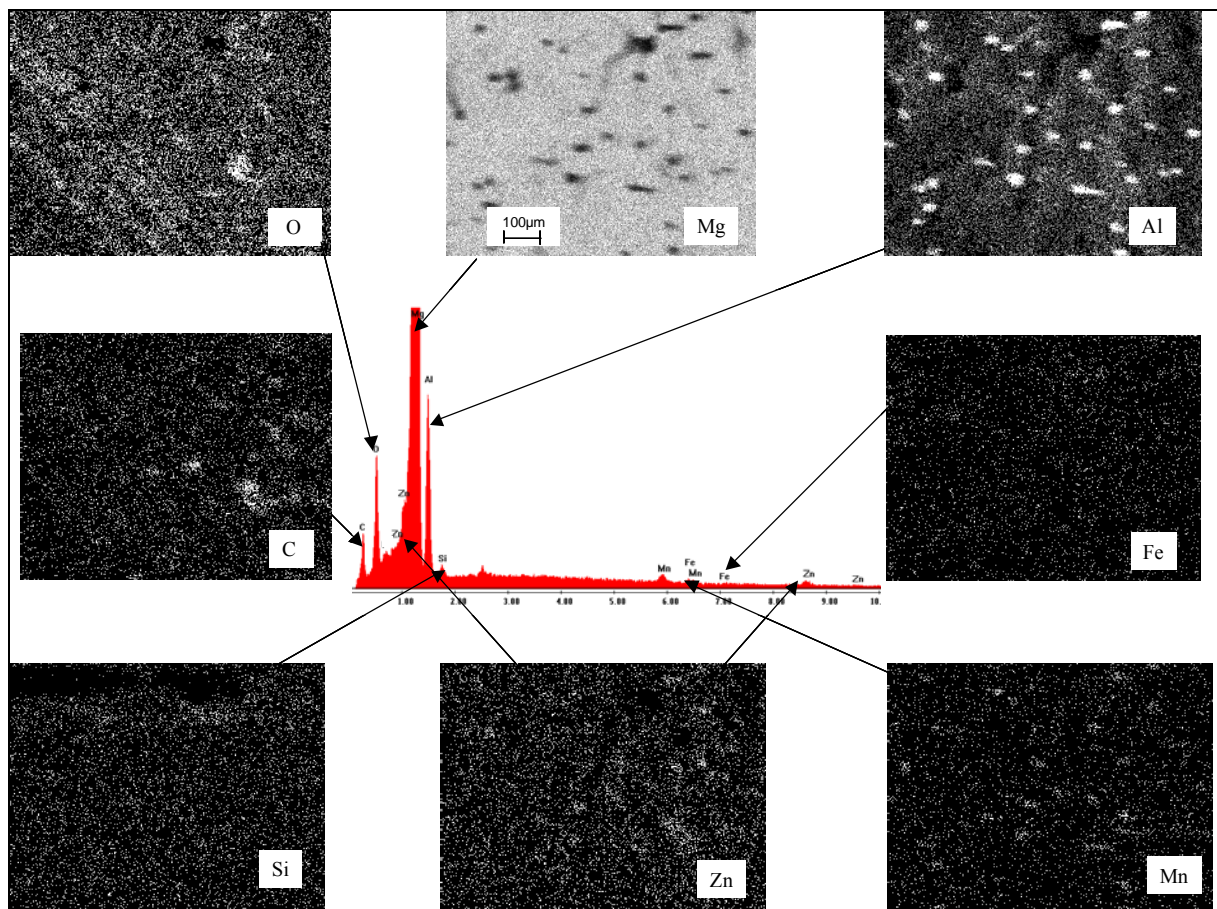


Bild 7.2: EDX-Analyse mit der Elementverteilung auf der Probenoberfläche (Bereich 1).

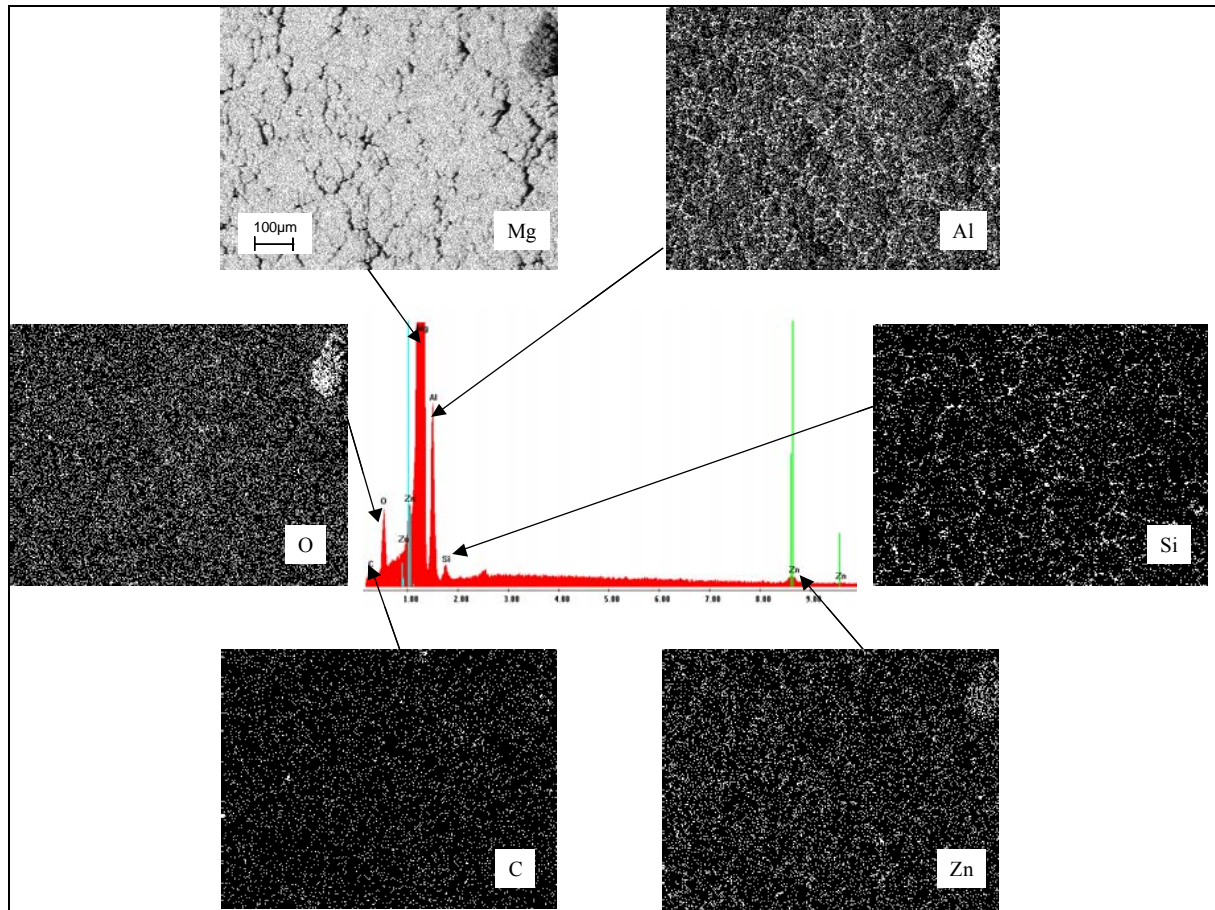


Bild 7.3: EDX-Analyse mit der Elementverteilung auf der Probenoberfläche (Bereich 2).

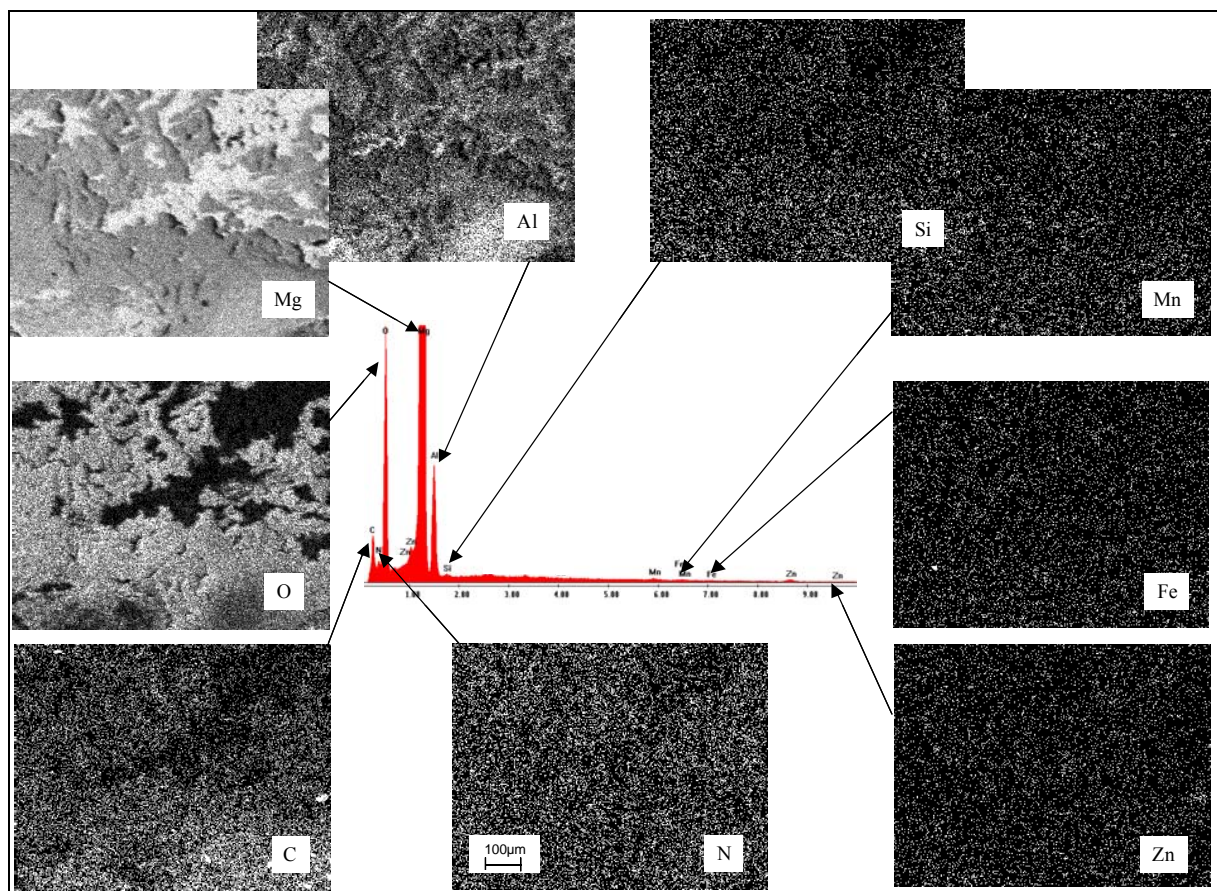


Bild 7.4: EDX-Analyse mit der Elementverteilung auf der Probenoberfläche (Bereich 3).

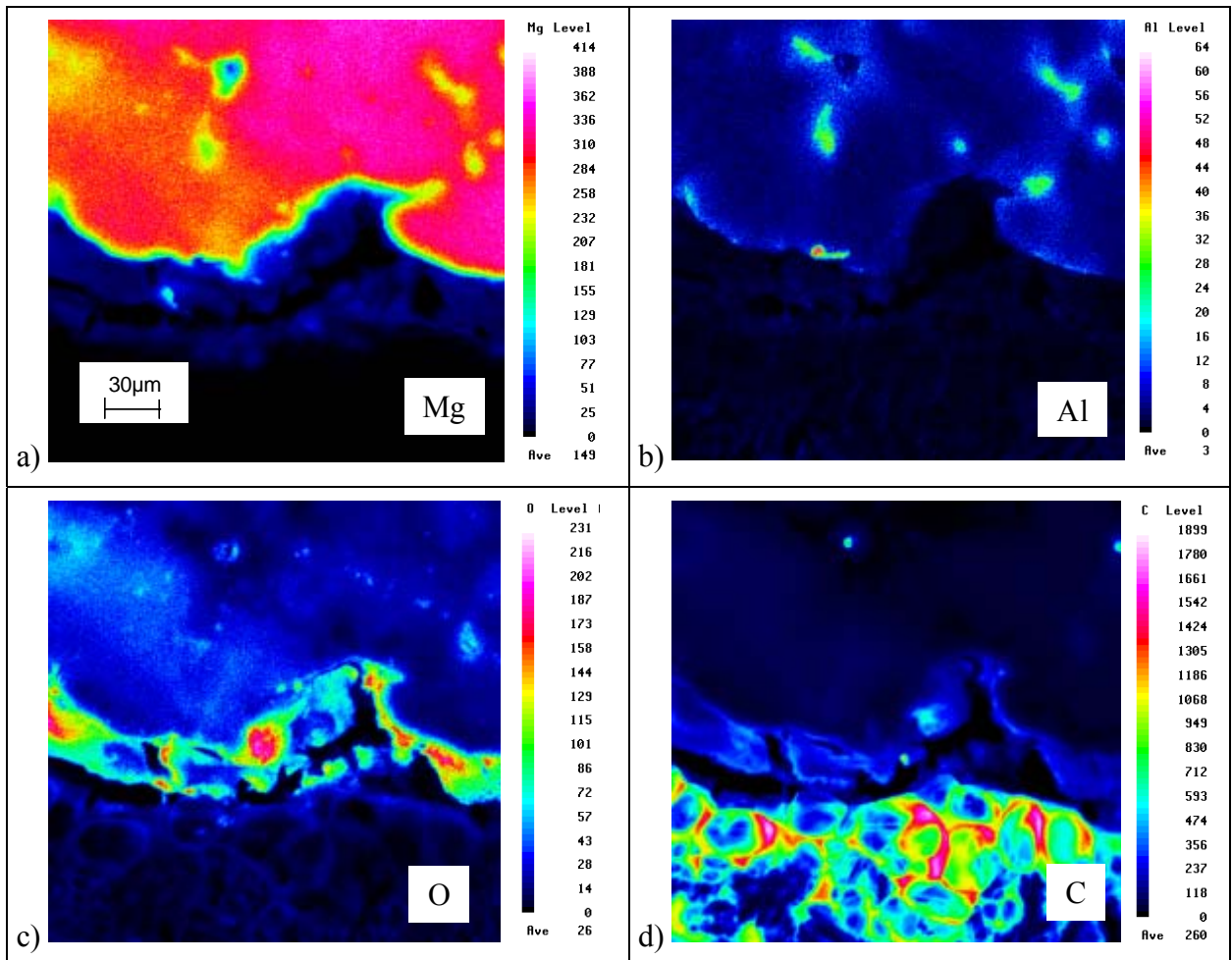


Bild 7.5: Ergebnisse der ESMA-Analyse (N₂-Begasung).



Bild 7.6: Nach 30 min. entnommene AZ91-Probe (Ar-Atmosphäre).

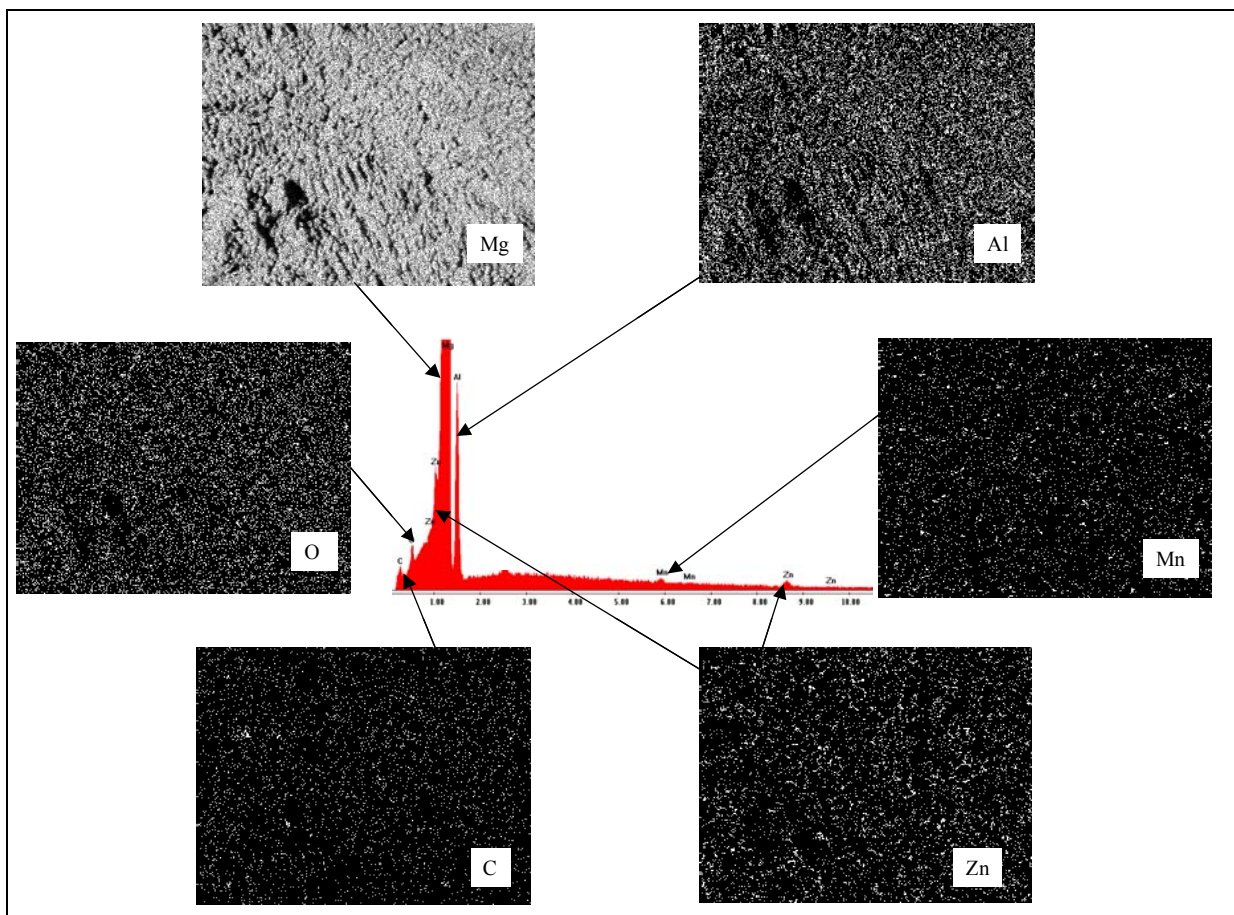


Bild 7.7: EDX-Analyse mit der Elementverteilung auf der Probenoberfläche (Ar-Begasung).

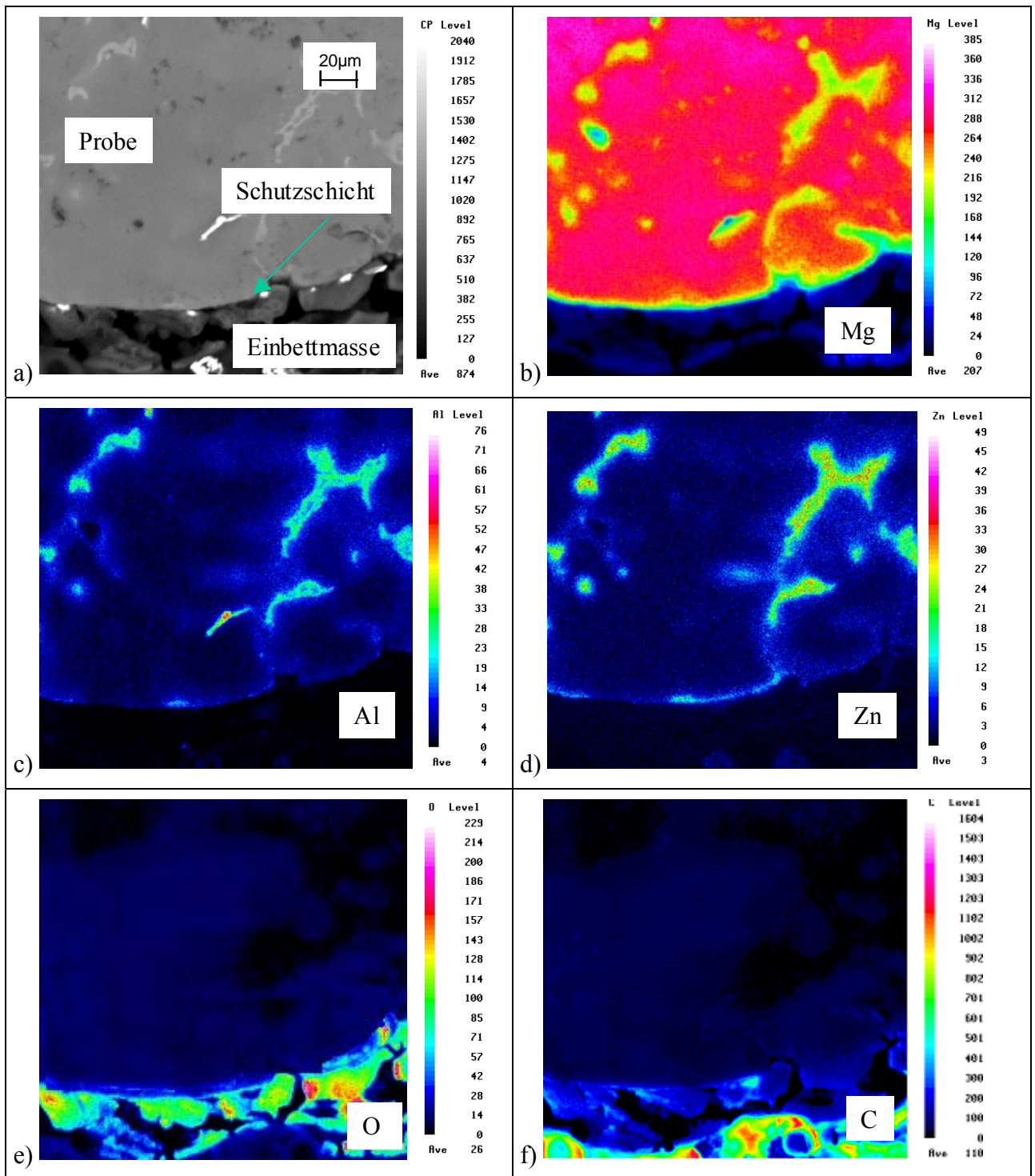


Bild 7.8: Ergebnisse der ESMA-Analyse (Ar-Begasung).



Bild 7.9: Nach 30 min. entnommene AZ91-Probe bei der Abdeckung mit CO₂-Schnee.

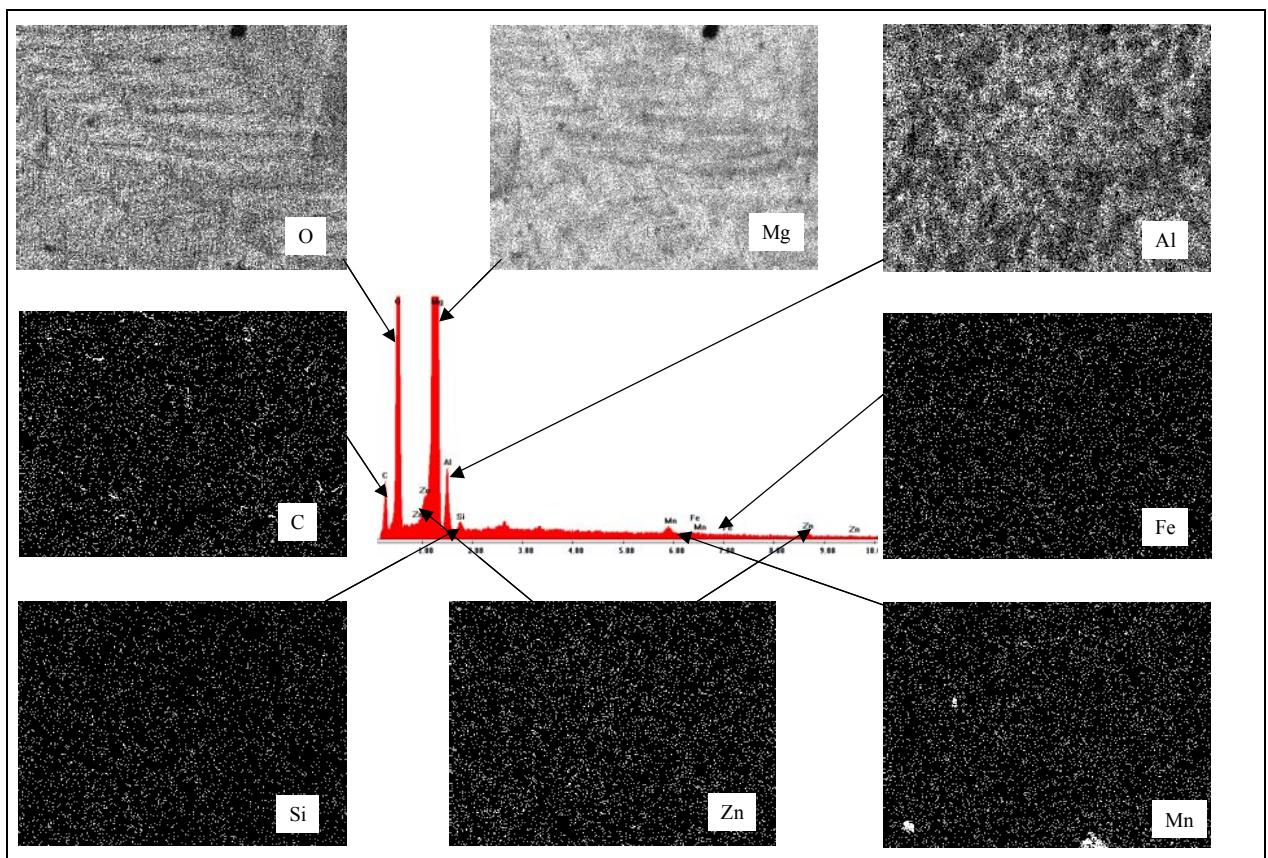


Bild 7.10: EDX-Analyse mit der Elementverteilung auf der Probenoberfläche (CO₂-Schnee Abdeckung).

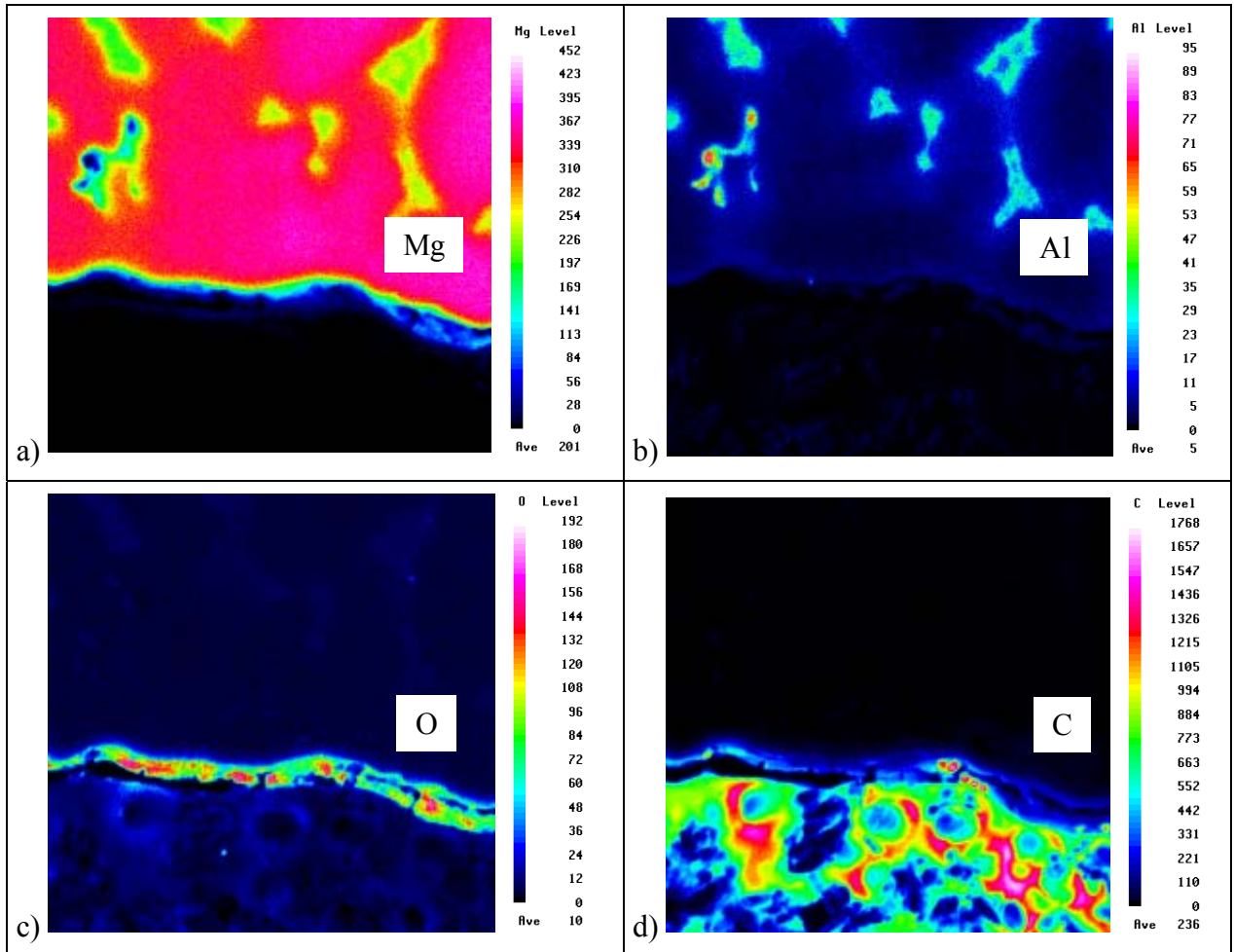


Bild 7.11: Ergebnisse der ESMA-Analyse (Abdeckung mit CO₂-Schnee).

8 Literaturverzeichnis

- /ALB02/ Albright, D.: Emission Reduction Strategies. Konferenzbeitrag International Conference on SF₆ and the Environment., Hydro Magnesium, San Diego, California November 21-22, 2002
- /AMC28/ US Patent Nr. 1656793, American Magnesium Corporation, 1928
- /APC02/ US Patent Nr. 6398844 B1:Hobbs, J. P.; Heffron, J. F.; Woytek A. J.: Blanketing molten nonferrous metals and alloys with gases having reduced global warming potential. Air Products and Chemicals Inc., 2002
- /ARG03/ Argo, D.; Lefebvre, M.: "Melt Protection for the AJ52 Magnesium Strontium Alloy", Magnesium Technologie 2003, TMS, 2003
- /ASM99/ Avedesian, M.; Baker, H.:ASM Speciality Handbook-Magnesium and Magnesium Alloys.Materials Park: ASM International 1999
- /AUD99/ DE Patent No. 19747002 A1 : Verfahren zum Betreiben eines Magnesiumsschmelzofens. Audi AG, 1999
- /AYL59/ Aylmore, D. W.; Gregg, S. I.; Jepson, W. B.: Journal of Electrochemical Society 1959 v.101 No. 12, S. 1010-1013
- /BAC02/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.; Schacht, S.; Schaper, M.; Viets, R.: Environmental aspects by protecting molten magnesium from oxidation. Innovative materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering, Zaporizhia 2002, 2, pp. 53-55
- /BAC03a/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.; Schacht, S.; Schaper, M.: Use of CO₂-snow for protecting molten magnesium from oxidation. Proceeding of the 2th International Conference Materials and Processing, 28-30.06.03
- /BAC03b/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.: Method for inhibiting the oxidation of molten magnesium. IX International Conference New materials and technologies in materials science, 23-26.09.2003, pp. 93-95
- /BAC04/ Bach, Fr.-W.; Hassel, Th; Karger, A.; Pelz, Ch.: Verwendung von CO₂-Schnee als Innovative Methode zur Abdeckung von Magnesiumschmelzen. Werkstoffwoche 2004, 21-23.09.04, München
- /BAI04/ Bailey, R.; Ricketts, N.: AM-cover: A Production Proven SF₆ Replacement for the Magnesium Die Casting Industry. International Magnesium Association 61th Annual World Conference, May 9-12, 2004, S. 200-211

- /BAR03/ Bartos, S.; Marks, J.; Laush, C.: "Measured SF₆ Emissions from Magnesium Die Casting Operations", Magnesium Technologie 2003, TMS, 2003
- /BAR77/ Barin, I.; Knake, O.; Kubaschewski, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer-Verlag 1973/1977
- /BEC39/ Beck, A.: Magnesium und seine Legierungen. Springer-Verlag, Berlin, 1939
- /BER93/ Berghoff, R. E.; Pahl, M. H.; Balduhn, R.: Design of Nozzles for Liquid Carbon Dioxide Dosing. ZFL 44 (1993) Nr. ½, S. 1-4
- /BER99/ Berghoff, R. E.: Kontinuierliche CO₂-Dosierung beim Schockfrostern. Dissertation, Universität Paderborn, Shaker Verlag, Aachen, 1999
- /BIE05/ Biedenkopf, P.; Karger, A.; Laukötter, M.: Protection Liquid Mg by Solid CO₂: New Ways to Avoid SF₆ and SO₂. Magnesium Technologie 2005, 13-17 Februar 2005, San Francisco, TMS 2005
- /BOH97/ Bohling, P.: Beitrag zur Entwicklung dichterreduzierter Magnesium-Werkstoffe. Dissertation, Universität Hannover, 1996, Vorschritt-Berichte VDI 5 (479), Düsseldorf 1997
- /BON78/ Bondarev, B. I. et al.: Plavka magnievih splavov s primeneniem zascitnoj atmosfery. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1978, S. 124-129
- /BON87a/ Bondarev, B. I. et al.: Sverhlegkie magnievo-litievie splavi. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1987, S. 42-43
- /BON87b/ Bondarev, B. I. et al.: Visokoprocnie i zaroprocnie magnievo-ittrievie splavi. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1987, S. 56-57
- /BOU57/ Boussion, M. L. ; Grall, L. ; Caillat, R.: Rev. Metallurg. 54 (1957), S. 185
- /BOU59/ Boussian, N. L.; Darras, R., Lecherg, D.: Behavior of Magnesium and Two of Ist Alloys Heated in Carbon Dioxide. Revue de Metallurgie, 58 (1959), S.61-67
- /BReg04/ Bundesregierung 2004: Berichterstattung der Bundesrepublik Deutschland gemäß Artikel 5, 7 und 8 des Kyoto-Protokolls der UN-Klimarahmenkonvention zu fluorierten Treibhausgasen an das Sekretariat der Klimarahmenkonvention im Jahr 2004, (<http://unfccc.int/programm/mis/ghg/submis2003.html>) 8.01.2004

- /BRO36/ Brooks, M. E. Foundry 64 (1936) Nr. 2, S.91
- /BRO99/ WO Patent 99/43458: Method for Protection a non-ferrous liquid Metal from Oxidation. Brochot S.C.S, 1999
- /BÜC90/ Büchen, W.: Oxidationsschutz bei Aluminium- und Magnesiumformguss durch Schutzgase. Giesserei 77 (1990), Nr. 18, S. 581-585
- /BUC94/ Buchheim, R.: Future use of materials in automotive manufacturing taking account of energy, cost and ecology. ATA Ingegneria Automotoristica 47 (1994) 11/ 12, S. 650-657
- /BUL47/ Bulian, W.: Oxidation of Magnesium and Magnesium Alloys in the Liquid State. Journal Metallkunde, 38 (1947), S. 62-64
- /BUS80/ Busk, R. S.; Jackson, R. B.: Use of SF₆ in the Magnesium Industry. Proceedings of the International Magnesium Associaton 37th. 1980, S. 1-4
- /CAR97/ Carli, S.; Martins, A.; Kluge, S.: SF₆-Emmissions from magnesium die casting. Proceedings of the First Israeli Conference on Magensium Science & Technology, 10.-12 November 1997, Dead Sea, Israel
- /CAS00/ Cashion, S.; Ricketts, N.: The Use of SO₂ as a Cover Gas for Molten Magnesium. Magnesium Technology 2000, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, S. 77-81
- /CAS03/ Cashion, S.; Bailey, R.: "Industrial Application of the AMCover Cover Gas System for Magnesium Melt Protection" Magnesium Technologie 2003, TMS, 2003
- /CAS98/ Cashion, S. P.: The Use of Sulphur Hexafluoride for Protecting Molten Magnesium. Ph. D. thesis, University of Queensland, 1998
- /CFG22/ DP Paten Nr. 384137, Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, 1922
- /CHA98/ Chang, S. A.; Matsushita, M.; Tezuka, H.; Kamio, A.: Ignition Prevention of Magnesium by Simultaneous Addition of Calcium and Zirkonium. International Journal of Cast Metals Research, vol. 10 (1998), S. 345-351
- /CHG02/ Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen – Chemikaliengesetz. Vom 16. September 1980, BGBI I S. 1718, neugefasst durch Bek. vom 20.06.2002
- /CHO03/ Choi, B.-H.; Park, I.-M.; You, B.-S.; Park, W.-W.: Effect of Ca and Be Additions on High Temperature Oxidation Behavior of AZ91 alloys. Materials Science Forum Vols. 419-422 (2003), S. 639-644
- /CIH62/ Cihal, V.; Pypar, V.: Korrosionsprobleme bei Gas- oder Wassergekühlten

- Reaktoren. Werkstoffe und Korrosion 1962, Bd. 13 No. 1, S. 1-11
- /CRA91/ Craig, B. D. : Fundamental aspects of corrosion films in corrosion science. Plenum Press New York 1991
- /CZE03/ Czerwinski, F.: "The Oxidation of Magnesium Alloys in solid and semisolid States", Magnesium Technologie 2003, TMS, 2003
- /CZE04/ Czerwinski, F., "Factors Affecting the Oxidation Nature of Magnesium Alloys", JOM Contents, Volume 56, Nr. 5, May 2004, page 29-31
- /DAV97/ Davis, J. R.: Corrosion at elevated Temperatures. Heat-Resistant Materials, ASM International handbook, 1997
- /DCC34/ US Patent Nr. 1972317:Method for Inhibiting the Oxidation of Readily Oxidizable Metals. The Dow Chemical Company, 1934
- /DEL36/ Delavault, R. : L'Oxidation du Magnesium a l'Etat Liquide. Bl. Soc. Chim., 1936
- /DÖR00/ Dörsam, H.: Magnesium Melting, Casting and Remelting in Foundries. Magnesium Technology 2000, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, S. 99-105
- /DOW33/ EP Patent Nr. 404518, The Dow Chemical Company, 1933
- /EIG96/ Eigenfeld, K.: Magnesium im Automobilbau- gestern, heute, morgen. Gießerei-Rundschau 43 (1996) 1/ 2, S. 15-16
- /ELL97/ Ellerton, K.: Recent Developments and the Outlook for Global Sulfur Hexafluoride. Proceedings of the 54th Meeting of the International Magnesium Association, Magnesium Trends, Toronto, CDN, 8-10 June 1997, Band 54 (1997) Seite 17-19
- /EML66/ Emley, E.F.: Principles of Magnesium Technology. Pergamon Press, London, 1966
- /ESC39/ Esch U.: Über die Reaktion zwischen Magnesium und Schwefeldioxyd. Stuttgart, Technische Hochschule, Dissertation, 1939
- /EUR04/ Europäisches Parlament. Ausschuss für Umweltfragen, Volksgesundheit und Verbraucherpolitik. 29.01.2004, S. 80-81
- /EVA39/ Evans, U. R.: Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Springer-Verlag, Berlin 1939
- /FAS51/ Fassell, W. M. at al.: Ignition Temperatures of Magnesium and Magnesium Alloys. Journal of Metals July 1951, S.522-528

- /FHG99/ Herstellung von Stahlhohlkugeln auf der Basis verschiedener Ausgangswerkstoffe. Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Außenstelle für Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe, Dresden, Jahresbericht 1999
- /FRA04/ Franke, G.; Schlimbach, J.: Use of SO₂ as protection gas for Mg-Recycling. International Magnesium Association 61th Annual World Conference, May 9-12, 2004
- /FRE75/ French, W.: Experiences and Possibilities in Hot Chamber Die Casting of Magnesium. 8th SDCE, Detroit 1975, Paper No. G-T75-113
- /FRU69/ Fruehling, J.W.; Hanawalt, J.D.: Protective Atmosphere for Melting Magnesium Alloys. AFS Transactions 77 (1969), S. 159-164
- /FRU70/ Fruehling, J.W.: Protective Atmosphere for Molten Magnesium. Ph. D. thesis, University of Michigan, 1970
- /GEF01/ Gefahrpotential beim Umgang mit Magnesium. Aluminium 77 (2001) 4, S. 238-244
- /GJE97/ Gjestland, H.; Westengen, H.; Plahte, S.: Use of SF₆ in the Magnesium Industry: An Environmental Challenge. Proceeding of the Third Internation Magnesium Conference, Manchester, 1996, the Institute of Materials, 1997, S. 33-41
- /GJE98a/ Gjestland, H.; Mager, D.: Process to eliminate SF₆ as a Protective Gas in Magnesium Die Casting. IMA 6. Magnesium Abnehmerseminar, Aalen 1998
- /GJE98b/ Gjestland, H.; Westengen H.; Mager, D.: Protection of Molten Magnesium from Oxidation at Diecasters. Norsk Hydro, Reaseach Centre Porsgrunn, 1998
- /GME37/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Verlag Chemie Berlin, 27 (1937-), S. 296
- /GRE59/ Gregg, S. J.; Jepson, W. B.: The High-Temperature Oxidation of Magnesium in dry and in moist Oxygen. Journal of the Institute of metals. 87 (1958-1959), S. 187-203
- /GRU01/ Grunspan, J.-J.: A New High Capacity Magnesium Ingot Casting Machine with a Enviromentally Friendly Protective Gas. International Magnesium Association 58th Annual World Conference, May 20-22, 2001, S. 41-44
- /GUI43/ Guise, A. B.; Mars, C. V. ; Wilson, K. S. : Magnesium Fire Prevention.

- Light Metal Age 1 (3) 1943, S. 10-11/20-22
- /GUL45/ Gulbransen, E. A.: The Oxidation and Evaporation of Magnesium at Temperatures from 400 °C to 500 °C. Transactions of Electrochemical Society 87 (1945), S. 589
- /HAF01/ Haferkamp, H.; Holzkamp, U.; Niemeyer, M.; Lindner, P.: Innovative magnesiumgerechte Gießtechnik. Mat.-wiss. und Werkstofftech. 32, (2001), S. 39-47
- /HAN71/ Hanawalt, J.D.: Protective Atmosphere for Molten Magnesium. The Metallurgical Society of AIME, Paper No. F71-2, 1971
- /HAN75/ Hanawalt, J. D.: SF₆ – Protective Atmosphere for Molten Magnesium. 8th SDCE, Detroit 1975, Paper No. G-T75-111
- /HAN78/ US Patent No. 4.089.678: Method and Product for Protecting Molten Magnesium. Hanawalt, 1978
- /HAT01/ WO Patent 01/06023 A1: Method and System of Protecting Easily Oxidized Metals Melt like Molten Magnesium by “In Situ” Generation of Boron Trifluoride Gas. 2001
- /HEF93/ Heffron, J.F., Saha, D.: Practical Aspects of Using Sulfur Hexafluoride In Fluxless Melting of Magnesium and its Alloys. Transactions of the NADCA 17th International Die Casting Congress and Exposition, Cleveland, 1993, Paper No. T93-114, S. 323-329
- /HIL02/ Hillis, J.: “The International Program to Identify Alternatives to SF₆ for Magnesium Melt Protection”, Konferenzbeitrag International Conference on SF₆ and the Environment: Emission Reduction Strategies, San Diego, California November 21-22, 2002
- /HOB02/ Hobbs, J., P.: „Sulfuryl Fluoride (SO₂F₂): An Alternative to SF₆ for Blanketing in the Mg Industry”, Konferenzbeitrag International Conference on SF₆ and the Environment: Emission Reduction Strategies, San Diego, California November 21-22, 2002
- /HOL02/ Holzkamp, U.: Entwicklung einer magnesiumgerechten Strangusstechnologie. Dissertation, Universität Hannover, 2000, Vorschritt-Berichte VDI 2 (623), Düsseldorf 2002
- /HOL85/ Holleman, A. G.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 91. – 100., verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York 1985, S. 215
- /HOU71/ Housh, S. E.; Petrovich, V.: Magnesium Refining: A Fluxless Alternative. The Dow Chemical Co., Paper No. 920071, 1971

- /JAK94/ Jakimov, V. N.; Kalinin, A. T.: Prigotovlenie magnievih splavov v srede zascitnogo gaza. Litejnoe proizvodstvo 3 (1994), S. 15-16
- /JUC99/ Juchmann, P. : Beitrag zur technologischen Eigenschaftserweiterung von Magnesium-Werkstoffen durch Lithium. Dissertation, Universität Hannover, 1998, Vorschritt-Berichte VDI 5 (534), Düsseldorf 1999
- /KAH98/ Kahn D.; Sahm, P. R; Kluge, S.; Becker, H.; Carli, S.: Innovative Manufacturing Technology for Melting and Casting Magnesium Alloys. Konferenzbeitrag Internationale Magnesium Konferenz „Magnesium Alloys and their Applications“, Wolfsburg, 1998, S. 471-475
- /KAR03a/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.; Schacht, S.; Schaper, M.: Verwendung von CO₂-Schnee zur Abdeckung von Magnesiumschmelzen. Metall 5/2003, S.285-289
- /KAR03b/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.: Environmental friendly protection system for molten magnesium. Proceeding of the 6th International Conference Magnesium Alloys and their applications, Wolfsburg 2003, pp. 1001-1005
- /KAR04a/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.; Schaper, M.; Viets, R.: New protective system for magnesium casting. Casting plant and technology. Vol. 20 Nr. 3, 2004, S.12-19.
- /KAR04b/ Fr.-W. Bach, A. Karger, Ch. Pelz : Protective System for Magnesium Melt. Magnesium – Science, Technology and Applications. Proceedings of International Conference on Magnesium, 20-24.09.04, Beijing, China, p. 85-88
- /KAR05/ Fr.-W. Bach, A. Karger, Ch. Pelz, M. Schaper: Use of CO₂-Snow for Protecting Molten Magnesium from Oxidation. Magnesium Technologie 2005, 13-17 Februar 2005, San Francisco, TMS 2005
- /KAW96/ Kawamoto, F.: Magnesium Supply and Demand in the World. 53rd Annual World Magnesium Conference, 1996, S. 44-51
- /KAZ98/ Kazenas, E. K.; Astahova, G. K.; Penkina, T. N.: K voprosu ob ozenke skorosti isparenija metallov. Metalli Nr. 1, 1998, S. 33-36
- /KIM03/ Kim, M.-H.; Park, W.-W.; You, B.-S.; Yanbin, H.; Kim, W.-C.: Effects of Protective Gases on the Oxidation Behavior of Mg-Ca Base Molten Alloys. Materials Science Forum Vols. 419-422 (2003), S. 575-580
- /KRE75/ Krenn, K.: Schwefelhexafluorid als Schutzgas in der Magnesium-Druckgießerei. Gießerei 58 (1975) 3, S. 60-61

- /KRO68/ Krohn, P.H.: Latest Methods for Melting and Handling of Magnesium for Die Casting. 5th National Die Casting Process, Detroit, 1968, Paper No. 111
- /KUP53/ Kuprianoff, J.: Die feste Kohlensäure (Trockeneis) – Herstellung und Verwendung. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1953
- /LEO46/ Leontis, T.; Rhines, F.: Rates of High-temperature Oxidation of Magnesium and Magnesium Alloys. Transaction AIMA, v. 166 (1946) , S. 205
- /LIN00/ Lindner, P.: Beitrag zur Entwicklung einer werkstoffgerechten Verfahrenstechnik für das Kaltkammer-Druckgießen von Magnesiumlegierungen. Dissertation, Universität Hannover, 2000, Vorschritt-Berichte VDI 5 (582), Düsseldorf 2000
- /LIN82/ DE Patent No. 3109066 C2 : Verfahren zum Schutzen der Badoberfläche einer Magnesiumschmelze. Linde AG , 1982
- /LIN99/ Lindner, P.: Schmelzbadabdeckungen für Magnesium-Stand der Technik und Alternativen. IMA 7. Magnesium Abnehmerseminar, Aalen 1999
- /LYO03/ Lyon, P.; Rogers, P. D.; Cashion, S., P., “Magnesium Melt Protection at Magnesium Elektron Using HFC-134a”, Magnesium Technologie 2003, TMS, 2003
- /MAD99/ Sichere Produktion für Magnesiumver- und bearbeitung. MADICA Abschlusspräsentation, Aalen, 1-2.12.99, S.
- /MCI56/ McIntosh, A. B.; Bagley, K. Q.: Selection of Canning Materials for Reactors Cooled by Sodium Potassium and Carbon Dioxide. Journal of Institute of Metals, 84 (1956), S.251-270
- /MER93/ Mercer, W.E.II, Murray, R.W., Hillis, J.E.: Chloride Contaminant Effect on High Purity Die Cast magnesium Alloy Corrosion Performance. Transaction of the NADCA 17th International Die Casting Congress and Exposition, Cleveland, 1993, Paper No. T93-111, S. 299-304
- /MIL02a/ Milbrath, D. S.; Owens, J. G.: Use of Fluorinated Ketones in Cover Gases for Molten Magnesium. 131st Annual Meeting TMS, February 17-21, 2002 Seattle Washington
- /MIL02b/ Milbrath, D. S.: Development of 3M Novec 612 Magnesium Protection Fluid as a Substitute for SF₆ Over Molten Magnesium”, Konferenzbeitrag International Conference on SF₆ and the Environment: Emission Reduction Strategies, San Diego, California November 21-22, 2002

- /MTB00/ Magnesium-Taschenbuch. Aluminium-Verlag. Düsseldorf, 2000
- /MUH76/ Muhina, I. J. et al.: Bezflusovaja plavka magnievih splavov. Litejnoe proizvodstvo 11 (1976), S. 16
- /MUH78/ Muhina, I. J. et al.: Polucenie fasonnogo litja iz magnievih splavov. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1978, S. 130-133
- /MUH92a/ Muhina, I. J.: Tehnologija proizvodstva fasonnogo litja iz magnievih splavov. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1992, S. 23-33
- /MUH92b/ Muhina, I. J.; Saricev, N. A.: Svojstva magnievih splavov. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1992, S. 143-149
- /MUK92/ Mukai, K.: Wetting and Marangoni Effect in Iron and Steelmaking Processes, ISIJ Interanional, vol.32, no.1, pp. 19-25
- /NOR99/ WO Patent 99/002287: Method of Fluxless Melting of Magnesium. Norsk Hydro ASA, 1999
- /ÖAM33/ Ö Patent Nr. 138009, Österreichisch Amerikanische Magnesit AG, 1933
- /ÖAM36/ EP Patent Nr. 809320, Österreichisch Amerikanische Magnesit AG, 1936
- /ONO98/ Ono, S.: Surface Phenomena and Protective Film Growth on Magnesium and Magnesium Alloys. Metallurgical Science and Technology. Vol. 16 (1998) No. 1-2, S. 91-104
- /PET02/ Pettersen, G.; Ovrelid, E.; Tranell, G.; Fenstad, J.; Gjestland, H.: Characterisation of the Surface Films formed on Molten Magnesium in Different Protective Atmospheres. Materials Science and Engineering, A332, 2002, S. 285-294
- /PIL23/ Pilling, N. B.; Bedworth R. E.: J. Inst. Metals (1923) 29, 529
- /PTY00/ WO Patent 00/064614: Cover Gases. Cast Centre PTY Ltd, 2000
- /REN04/ Renger, K.; Bülker, A.: The protection of molten magnesium by SO₂ gas mixtures. International Magnesium Association 61th Annual World Conference, May 9-12, 2004, S. 63-70
- /REV00/ Revankar, V.; Schultz, A. H.; Brandt, H.: A Replacement for SF₆ : The MagShield System. International Magnesium Association 57th Annual World Conference, May 21-23, 2000, S. 51-55
- /RIC01/ Ricketts, N. J.; Cashion, S. P.: Hydrofluorocarbonans as a Replacement for Sulphur Hexafluoride in Magnesium Processing. Magnesium Technology 2001, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, S. 31-36

- /RIC02/ Ricketts, N.: "Environmental Implications of Using HFC-134a as a Replacement for SF₆ in the Magnesium Industry", Konferenzbeitrag International Conference on SF₆ and the Environment: Emission Reduction Strategies, San Diego, California November 21-22, 2002
- /RIC98a/ Cashion, S.; Ricketts N.; Hayes, P.: Cover Gas Protection for Magnesium-New Perspectives. Konferenzbeitrag Internationale Magnesium Konferenz „Magnesium Alloys and their Applications“, Wolfsburg, 1998, S. 465-470
- /RIC99/ Ricketts, N.; Cashion, S.: Use of SO₂ as a Cover Gas for Molten Magnesium and the Sulfur Dome Effect. IMA 7. Magnesium Abnehmerseminar, Aalen 1999
- /RID99/ Riedel E.: Anorganische Chemie. De Gruyter, Berlin 1999
- /ROS82/ Rossmann, M.: Oxidationsschutz für Magnesiumschmelzen durch kontinuierliche Zugabe von flüssigem Argon. Gießerei 69 (1982) 4, S. 102-103
- /SAR78/ Scharov, M. V. et al.: Gazovie zascitnie sredi dlja plavki magnievih splavov. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1978, S. 152-158
- /SCH00/ Schacht, S.: Magnesiumgerechte Gestaltung und Optimierung einer Modellstranggießanlage. Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover. Diplomarbeit, 2000
- /SCH71/ Schemm, G.: Schwefelhexafluorid als Oxidationsschutz für Magnesiumschmelzen. Gießerei 58 (1971), S. 558-565
- /SDB01/ Schindelbacher, G.; Rockenstaub, H.; Sigmund, A.; Wohlmuth, P.: Effektivität und Schutzwirkung von verschiedenen Gasgemischen bei Mg-Schmelzen. 2001
- /SDB03/ Schindelbacher, G.; Rockenschaub, H.; Sigmund, A.; Wohlmuth, P.: Effektivität und Schutzwirkung von verschiedenen Gasgemischen bei Magnesiumschmelze. Giesserei 90 (2003) Nr. 1, S. 54-57
- /SID58/ Sidelnikov, K. D.; Ivanov, W. E.; Zelenskij, V. F.: Ref. Nr. 2153, Genf, 1958
- /SID89/ Siddhartha, D.: A Study of Alloys Based on the Mg – Li System. Dissertation, University of Illinois at Urbana Champaign, 1989
- /SNE40/ Schneider, A.; Esch, U.: Über die Reaktion zwischen Magnesium und Schwefeldioxid. Zeitschrift für Metallkunde 32 (1940) 6, S. 173-177

- /SPI92/ Spiegelberg, W.; Ali, S.; Dunstone, S.: The Effect of Beryllium Additions on Magnesium and Magnesium Containing Alloys. Magnesium Alloys and their Applications. 1992, S. 259-266
- /SPR04/ Bach, Fr.-W.; Karger, A.; Pelz, Ch.; Schaper, M.; Viets, R.: Umwelt- und werkstoffgerechtes Schutzgaskonzept für Magnesiumguss. Deutscher Gießereitag 2004, 3-4.06.04, München
- /STR00/ Stratton, P. F.; Chang, E. K.: Protective Atmospheres for the Heat Treatment of Magnesium Alloys. Magnesium Technology 2000, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, S. 71-75
- /SUB00/ Schubert, W.; Gjestland, H.: Use of SO₂ as Protection Gas in Magnesium Diecasting. Konferenzbeitrag Internationale Magnesium Konferenz „Magnesium Alloys and their Applications“, München, 2000, S. 761-766
- /SWZ96/ Schwarz, W.; Leisewitz, A.: Aktuelle und künftige Emissionen treibhauswirksamer fluorierter Verbindungen in Deutschland. Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes. Förderkennzeichen 10601074/01. Frankfurt/Main 1996
- /SWZ99/ Schwarz, W.; Leisewitz, A.: Emissionen und Minderungspotential von HFKW, FKW und SF₆ in Deutschland. Forschungsbericht 298 41 256. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Berlin 1999, S. 59, 86.
- /TIM64a/ Timonova: Korozija i zascita magnievih splavov. Verlag “Nauka”, 1964, S. 5-7
- /TIM64b/ Timonova: Korozija i zascita magnievih splavov. Verlag “Nauka”, 1964, S. 14-23
- /TOM65/ Tomashov, N.D.: Theory of Corrosion and protection of Metals. The Macmillan Compony, New York, 1965
- /TRA01/ Tranell, G.; Petterssen, G.; Aarstad, K.: A Systematic Approach for Identifying Replacements to SF₆/SO₂ in the Magnesium Industry - An IMA/SINTEF-NTNU Cooperative Project. International Magnesium Association 58th Annual World Conference, May 20-22, 2001, S. 69-73
- /TRA04/ Tranell, G.; Engh, T.A.: Alternatives to SF₆ for the Magnesium Processor –A Technical, Environment and Economic Assesment. International Magnesium Association 61th Annual World Conference, May 9-12, 2004,

S. 33-45

- /TRA55/ Trapnell, M.W.: Chemisorption. Academic Press, New York, 1955, S. 190
- /TRI04/ Tripp, T.; Fox, J.; Barney, J.: Capture and Recycle for emission reduction of sulfur hexafluoride in magnesium casting. International Magnesium Association 61th Annual World Conference, May 9-12, 2004, S. 46-56
- /TUR78/ Turkin, V. I.: Nekotore voprosi tehniki bezopasnosti pri rabote s magnievimi splavami. Magnievie splavi, Inst. Bajkova, Verlag „Nauka“, 1978, S. 209-212
- /UBA04/ Bericht des Umweltbundesamts: Fluorierte Treibhausgase in Produkten und Verfahren - Technische Maßnahmen zum Klimaschutz. UBA Berlin 20. Februar 2004
- /WAL01/ Walzak, M. J.; Davidson, R. D.; McIntyre, N. S.: Interface Reactions between SF₆ and Molten Magnesium. Magnesium Technology 2001, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, S. 37-41
- /WIK78/ Wikle, K.G.: Improving Aluminum Casting with Beryllium. AFS Transactions 86 1978, S. 513-518
- /YAN97/ Yan Wang, B. Sc.: Beitrag zur Verbesserung korrosiver Eigenschaften von superleichten Magnesium-Lithium-Basislegierungen Dissertation, Universität Hannover, 1997, Vorschritt-Berichte VDI 5 (484), Düsseldorf 1997
- /YOU03/ You, B.-S.; Kim, M.-H.; Park, W.-W.; Chung, I.-S.: Effect of Al and Y Additions on the Oxidation Behavior of Mg-Ca Base Molten Alloys. Materials Science Forum Vols. 419-422 (2003), S. 581-586