

Schlussbericht

Umwelttechnik, Förderbereich 1
Umwelt- und gesundheitsfreundliche Verfahren und Produkte

Verbundprojekt:
Verringerung des Ausstoßes von Treibhausgasen in Leichtmetallgießereien durch den Einsatz keramischer Schwimmkörper auf Magnesiumschmelzen

Federführer: Institut für Werkstoffkunde,
Leibniz Universität Hannover

Projektpartner: Forschungsinstitut für Anorganische
Werkstoffe -Glas/Keramik- GmbH (FGK)

Projektlaufzeit: 01.01.2006 – 31.01.2007

Projektgesamtkosten: 217.797,00 €

Fördersumme: 100.000,00 €



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Projektziel.....	3
2.1	Projektbeteiligte	3
3	Umweltrelevanz des Projektes	5
4	Stand der Technik.....	6
4.1	Magnesiumschmelzeschutz	6
4.2	Aktuelle umweltrelevante Entwicklungen hinsichtlich der Verwendung von SF ₆ beim Magnesiumdruckguss	9
5	Untersuchungsmethodik und -ergebnisse.....	14
5.1	Vorauswahl der keramischen Werkstoffe	14
5.2	Chemische und physikalische Beständigkeit von Keramiken gegen Magnesiumschmelze	15
5.2.1	Tauchversuche.....	15
5.2.2	DSC/TG – Analyse	21
5.3	Herstellung keramischer Körper	23
5.3.1	Eingesetzte Anlagen und Maschinen am FGK.....	24
5.3.2	Eingesetzte keramische Werkstoffe und Materialien.....	27
5.3.3	Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für Vollkugeln	29
5.3.4	Herstellung von keramischen Vollkugeln.....	33
5.3.5	Herstellung von porösen Vollkugeln	35
5.3.6	Verfahren zur Herstellung von schwimmenden Hohlkugeln aus MgO.....	36
5.3.6.1	Herstellung von Hohlkugeln durch Pelletieren.....	38
5.3.6.2	Herstellung von Hohlkugeln durch Eintauchen.....	39
5.3.7	Untersuchung von unterschiedlichem Trägermaterial	40
5.3.8	Herstellung von Hohlkugeln aus Al ₂ O ₃ und ATI.....	45
5.3.9	Fazit der Herstellungsverfahren von Hohlkugeln.....	45
5.4	Experimentelle Untersuchung der Schwimmkörper.....	46
5.4.1	Experimentelle Charakterisierung der Hohlkugeln	47
5.4.2	Verbrauchsanalyse verschiedener Schutzmedien.....	50
6	Fazit und alternative Schwimmkörpergeometrien	55
7	Veröffentlichungen	57
8	Projektförderung.....	57
9	Literaturverzeichnis.....	58

1 Einleitung

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. Diesbezüglich stellt Magnesium, das leichteste metallische Konstruktionsmaterial mit einer Dichte von ca. $1,7 \text{ g/cm}^3$, einen Werkstoff mit einem großen Einsatzpotential dar (weltweite Verarbeitung von ca. 400.000 t/Jahr). Da ein wesentliches Einsatzkriterium zur Verwendung von Werkstoffgruppen und Werkstoffsystemen in der Industrie die Ökobilanz des betreffenden Materials ist, fokussiert sich das Interesse ebenfalls stark auf die metallurgische Herstellung und Legierungsentwicklung, sowie die gießtechnische Verarbeitung, da Magnesium derzeit zu 95% im Druckgussverfahren eingesetzt wird. In der Bundesrepublik findet die gießtechnische Verarbeitung zu wesentlichen Teilen in Klein- und Mittelständischen Unternehmen (KMU) statt, welche aufgrund des Preisdrucks erwartungsgemäß keine entscheidenden Möglichkeiten zur Etablierung von neuen Herstellungs- bzw. Verarbeitungsstrategien haben. Gesetzliche Verbote zur Verwendung von Produktionshilfsmitteln treffen diese Betriebe besonders hart.

Durch die gesetzlichen Einschränkung (Kyoto-Protokoll) bei der Verwendung von treibhausfördernden Substanzen wie SF_6 (Schwefelhexafluorid) ab dem 01. 01. 2008 steht dieses seit über 30 Jahren etablierte Schutzgas zur Verarbeitung von Magnesiumschmelzen nicht mehr zur Verfügung. Die einzige zurzeit industriell erprobte und einsetzbare Schutzgasalternative ist Schwefeldioxid (SO_2). Schwefeldioxid ist ein toxisches Gas und aufgrund der hiermit verbundenen zusätzlichen Belastungen und der Gefährdung der Mitarbeiter ebenfalls als unattraktiv einzuschätzen. Auch sind bei der Verwendung dieses Schutzgases gesetzliche Änderungen in naher Zukunft nicht ausgeschlossen, welche auf eine Absenkung der MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentration von SO_2 derzeit 5 mg/m^3) für SO_2 zielen. Der Ersatz von SF_6 durch SO_2 kann daher nicht als langfristige Alternative zur Verwendung in den KMU angesehen werden.

2 Projektziel

Gegenwärtig werden als Konstruktionswerkstoff hauptsächlich Magnesiumgusslegierungen, welche vorrangig im Druckgussverfahren verarbeitet werden, eingesetzt. Magnesiumgussprodukte sind im Automobil- und Flugzeugbau, in der Raumfahrttechnik, aber ebenso bei der Konstruktion leichter Gebrauchsgegenstände, wie zum Beispiel bei Bauteilen von Fotokameras o.ä., von Bedeutung. Der Vorteil von Magnesiumlegierungen gegenüber Aluminium- oder Stahlwerkstoffen liegt hauptsächlich in der höheren gewichtsspezifischen Festigkeit. Durch den Einsatz von Magnesiumbauteilen in bewegten Komponenten ist es möglich das Gewicht eines Bauteils herabzusetzen und so den Einsatz von Energie zu reduzieren. Diese positive Umweltbilanz des Werkstoffs Magnesium wird allerdings durch die Betrachtung der Gesamtbilanz aufgrund des Einsatzes umweltschädlicher Substanzen bei der Herstellung und Verarbeitung getrübt.

Vor allem der Einsatz von fluorierten Treibhausgasen zur Magnesiumschmelzeabdeckung ist als problematisch anzusehen. Das von der DBU geförderte Verbundprojekt „Verringerung des Ausstoßes von Treibhausgasen in Leichtmetallgießereien durch den Einsatz keramischer Schwimmkörper auf Magnesiumschmelzen“ befasst sich mit der Fragestellung eines ökonomischen und ökologischen Magnesiumschmelzeschutzes. Projektbeteiligte Einrichtungen sind das Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover (IW) und das Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe mit Sitz in Höhr-Grenzhausen (FGK).

Das Projekt soll Alternativen aufzeigen, die die Wettbewerbsfähigkeit der Magnesiumverarbeitenden KMU trotz bevorstehender gesetzlicher Umweltauflagen in Deutschland und Europa gegenüber den Ländern zu erhalten, die sich an der Erfüllung der Forderungen des Kyoto-Protokolls beteiligen. Des Weiteren soll es die Möglichkeit bieten, die Grundlage für ein neues Arbeitsfeld der Keramikindustrie zu erschließen.

2.1 Projektbeteiligte

Institut für Werkstoffkunde (IW), Leibniz Universität Hannover

Der Bereich „Magnesiumtechnologie“ des IW beschäftigt sich seit Jahren mit der Herstellung und der Verarbeitung von Magnesiumlegierungen. Insbesondere die Magnesiumgießtechnologie und die damit zusammenhängenden Schmelzeschutzsysteme sind in letzter Zeit häufig Inhalt von Forschungsprojekten gewesen. Zudem stehen eine Vielzahl von Anlagen zur gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium, sowie eine hochmoderne Analysentechnik zur Verfügung. Innerhalb des im Jahr 2004 ausgelaufenen BMBF- geförderten Projektes „Umwelt- und werkstoffgerechte Magnesiumschmelzebehandlung“ wurden bereits umfangreiche Kenntnisse bezüglich innovativer umweltfreundlicher Schmelzeschutzsysteme erlangt.

Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe -Glas/Keramik- GmbH (FGK)

Das FGK - Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe -Glas/Keramik- GmbH, Höhr-Grenzhausen arbeitet seit über 15 Jahren im Bereich der chemisch-physikalischen

Prüfung keramischer Rohstoffe, Halbzeuge und Endprodukte, der Anwendung und Entwicklung innovativer keramischer Formgebungsverfahren, sowie des Sinterns und Charakterisierung spezieller technischer, keramischer Werkstoffe. Des Weiteren bestehen umfangreiche Kenntnisse bei der Untersuchung und Beurteilung der chemischen Korrosionsbeständigkeit diverser Keramiken, hierunter auch Feuerfest-Keramik, sowie der Oberflächeneigenschaften von Keramik in Kontakt mit Schmelzen.

Es bestehen weitreichende Erfahrungen in der Herstellung keramischer Kugeln, bei denen durch die Auswahl der keramischen Rohstoffe der eingesetzten Hilfsstoffe, sowie durch die gewählte Verfahrenstechnik, der Aufbau, die Größe und die Porosität gezielt eingestellt werden können.

Diese Erfahrungen sowie die dazu erforderliche personelle und apparative Ausstattung bilden die Grundlage für eine erfolgreiche Umsetzung der gemeinsam mit dem Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover angestrebten Entwicklungsziele.

3 Umweltrelevanz des Projektes

Durch aktuelle Diskussionen bezüglich Klima- und Umweltschutz und infolge der Verknappung von fossilen Ressourcen gewinnt der Konstruktionswerkstoff Magnesium als ökonomisch und ökologisch effektiver Werkstoff vor allem in der Automobilindustrie immer mehr an Bedeutung. Durch die Verwendung von Leichtbaukomponenten in Fahrzeugen lässt sich durch Gewichtseinsparungen der Kraftstoffverbrauch deutlich absenken. Allerdings sind die Anwendungsmöglichkeiten dieses Werkstoffes in der Technik noch nicht voll entfaltet. Einer der Gründe ist die hohe chemische Reaktionsfähigkeit insbesondere mit Sauerstoff. Sie erfordert ganz besondere Schutzmaßnahmen gegen Selbstentzündung und Abbrand beim Schmelzen und Gießen [1].

Die derzeit häufigste Verarbeitungsmethode für Magnesiumlegierungen ist der Druckguss auf Warm- und Kaltkammerdruckgussmaschinen. Aufgrund der hervorragenden Gieß Eigenschaften von Magnesiumgusslegierungen können Bauteile mit großer Gestaltungsvielfalt, zum Beispiel großflächige, dünnwandige Bauteile, hergestellt werden. Des Weiteren sind hohe Maßgenauigkeit, kurze Gießzyklen und lange Formstandzeiten typische Vorteile des Magnesiumdruckgusses [2].

In letzter Zeit gewinnen außerdem auch andere Verarbeitungsverfahren, wie Walzen, Schmieden oder Strangpressen, durch die Entwicklung und Verbesserung von Magnesiumknetlegierungen, an Bedeutung. Grundlage aller Magnesiumhalbzeuge für die Weiterverarbeitung ist allerdings die gießtechnische Herstellung.

Bei der Herstellung und Weiterverarbeitung durch Gießverfahren ergeben sich für Magnesium gegenüber anderen Konstruktionsmetallen große Nachteile. Die starke Abbrandneigung der Schmelze bei Kontakt mit der Umgebungsluft stellt durch die starke Affinität zum Sauerstoff eine Quelle für Verunreinigungen dar. Ein Grund für die hohe Brandneigung ist eine instabile Deckschicht auf der Schmelzbadoberfläche. Zur Ausbildung dieser schützenden Schicht ist das Volumen des entstehenden Oxids bezogen auf das Volumen des Metalls entscheidend. Während dieses Verhältnis für Aluminium bei 1,28 liegt, was eine vergleichsweise unproblematische Handhabung der Schmelze gestattet, liegt es für Magnesium bei ca. 0,8 (Pilling-Bedworth-Verhältnis; $V_{\text{ox}}/V_{\text{Me}}$) [3, 10]. Dadurch entstehen Zugspannungen in dem auf der Schmelzbadoberfläche schwimmendem Oxid. Bei der Oxidation des Magnesiums wird immer wieder Metall freigelegt, weil die poröse MgO-Schicht fortwährend durch die Einwirkungen der Zugspannungen aufbricht. Zusätzlich erschwert die hohe Abdampfneigung die Bildung einer schützenden Deckschicht. Aufgrund der daraus resultierenden schwierigen Handhabung der Magnesiumschmelze, müssen alle gießtechnischen Prozesse unter Ausschluss der sauerstoffhaltigen Atmosphäre vorgenommen werden, was die Verarbeitungs- und Herstellungskosten deutlich steigert [3].

Durch die Verwendung von umweltschädlichen Stoffen zum Schmelzeschutz wird außerdem der gewichtsspezifische Nutzen des Konstruktionswerkstoffes Magnesium bezüglich der Gesamtökobilanz stark gemindert.

4 Stand der Technik

4.1 Magnesiumschmelzeschutz

Grundsätzlich stehen in der gießtechnischen Verarbeitung für die Abdeckung von Magnesiumschmelzen folgende Verfahren zur Verfügung, die sowohl einzeln als auch in Kombinationen eingesetzt werden können [3]:

1. Abdeckung mit schmelzflüssigen Abdecksalzen
2. Dotierung der Schmelze mit deckschichtbildenden, passivierenden Elementen
3. Schmelzehandhabung unter Reaktivgasatmosphäre, Bildung dünner Schutzfilme
4. Schmelzehandhabung unter Inertgasatmosphäre

Die Abdeckung der Magnesiumschmelze mit Salzen beruht auf dem Luftabschluss des Magnesiums durch das bereits bei 400°C schmelzende Salz. Durch die Oberflächenspannung schwimmt das Chlorid oder Fluorid als dichte Deckschicht auf der Schmelzbadoberfläche und trennt das flüssige Magnesium von der Umgebungsluft ab. Zudem reinigt es die Schmelze unter Bindung von Oxid- und Nitridpartikeln, die auf den Tiegelboden sinken. Üblicherweise werden Salze auf Carnallitbasis verwendet. Um den Schmelzpunkt des Salzes niedrig zu halten werden eutektische Mischungen aus $MgCl_2$, KCl und NaCl eingesetzt. Die Zugabe hochschmelzender Flusspatanteile (CaF_2) bis ca. 20% ermöglicht ein Abstimmen des Salzgemisches hinsichtlich Abdeckwirkung und Schmelzereinigung. Die Schutzwirkung dieser Abdecksalze reicht bis oberhalb 800°C.

Nachteile dieser Schutzsysteme entstehen allerdings unter anderen beim Nachchargieren mit festem Material. Die durch das Salz entstehende Deckschicht auf der Schmelzbadoberfläche wird durch die Zuführung von Materialblöcken durchbrochen, was die Gefahr von Verunreinigungen durch Oxide, Chloride oder Fluoride erhöht. Außerdem entsteht durch den Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit Salzsäuregas, was eine leistungsstarke Absaugvorrichtung erforderlich macht. Das abdampfende Salz führt zudem im Schmelzofen und an den verarbeitenden Anlagen zu erhöhter Korrosion und zu Salzablagerungen. Das Abdecken von Magnesiumschmelzen mit Abdecksalzen erfolgt aus diesen Gründen nur bei der Produktion von kleinen Stückzahlen oder Einzelabgüssen im Sandgussverfahren. Für moderne automatisierte Druckgussanlagen mit großen Stückzahlen ist diese Art des Schmelzeschutzes nicht geeignet, war aber aufgrund fehlender Alternativen bis Ende der sechziger Jahre in der Industrie weit verbreitet [2, 3].

Eine weitere wirksame Methode, die unterstützend zur Verhinderung des Schmelzekontaktes mit der Umgebungsatmosphäre eingesetzt werden kann, ist das Bilden einer Deckschicht durch dotieren der Schmelze mit deckschichtbildenden, passivierenden Elementen. Diese Deckschicht kann den Einsatz an benötigtem Schutzgas zur Schmelzbadabdeckung signifikant reduzieren, aber nicht vollständig ersetzen. Durch die Zugabe von Beryllium, Calcium und Zink wird die Bildung einer

Deckschicht, welche die Abbrandneigung herabsetzt, gefördert. Beryllium ist aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit im flüssigen Magnesium, der hohen thermodynamischen Stabilität des Oxides und der geringen Abdampfneigung ein geeignetes Element. Die sich auf der Schmelzbadoberfläche bildende Deckschicht reichert sich mit Berylliumoxid an und besitzt ein Volumenverhältnis von Deckschicht zu Schmelze von 1,68, welches die Stabilität und die Schutzwirkung gewährleistet. Nachteilig wirkt sich Beryllium allerdings bei der Erstarrung aus. Aus der Schmelze entstehende intermetallische Mg-Be-Primärphasen wirken als Keimbildner und tragen somit zur Grobkornbildung im Gefüge bei. Dieser Effekt tritt besonders stark bei langsamer Erstarrung auf [3].

Calcium als Dotierungselement wirkt in ähnlicher Weise auf die Deckschichtbildung wie Beryllium, verschlechtert allerdings die Verarbeitungseigenschaften der Gusslegierung durch einen Anstieg der Warmriss- und Klebneigung [2, 3].

Als weiteres Element wird Zink zur Förderung der Deckschichtbildung eingesetzt. Allerdings neigen auch zinkhaltige Magnesiumlegierungen bei der Verarbeitung zur Warmrissbildung [3].

Durch den Einsatz von Abdecksalzen oder Elementen zum Dotieren der Schmelze können allerdings durch Verunreinigungen oder intermetallische Phasen Qualitätsverluste entstehen, was für die Großserienfertigung in modernen Druckgießereien nicht geduldet werden kann [9].

Um die Reinheit und damit die Qualität der Gusserzeugnisse zu gewährleisten werden Schutzgase zur Abdeckung von Magnesiumschmelzen eingesetzt. In der Regel sind diese Schutzgase Reaktivgase, welche eine dünne Schutzschicht auf der Schmelzbadoberfläche bilden. In Sonderfällen kommen allerdings auch Inertgase (z.B. Argon) zu Einsatz. Derzeit etablierte und industriell eingesetzte Gase sind SO_2 und SF_6 .

SO_2 wird hauptsächlich in Österreich und Dänemark bei der gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium verwendet [5].

Bereits seit den Dreißiger Jahren ist die passivierende Wirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem SO_2 für Magnesiumschmelzen bekannt. Die Begasung einer Magnesiumschmelze mit SO_2 oder die Beaufschlagung der Schmelze mit flüssigem Schwefel und der folgenden Reaktion zu SO_2 , führt zur Bildung eines Schutzfilmes auf der Schmelzbadoberfläche [2, 9]. Der entstehende Schutzfilm besteht aus MgS und MgSO_4 . Durch den Film auf der Oberfläche wird neben dem oberflächlichen Abbrand auch die Abdampfung unterbunden. Die Schutzschicht ist bis zu einer Temperatur von 740°C stabil. Oberhalb dieser Temperatur beginnt der exotherme Zerfall von MgSO_4 in MgO , SO_2 , SO_3 und O_2 [7].

Zur Erhaltung einer Schutzschicht auf der Schmelzbadoberfläche ist eine Ofenatmosphäre mit ca. 1 Vol-% SO_2 in trockener Luft erforderlich. Die Kosten dieses Schmelzeschutzes sind im Vergleich mit anderen Abdeckgasen als gering einzustufen. Allerdings beinhaltet die Verwendung von SO_2 einige Nachteile. Die Bildung von gasförmigem SO_3 , das in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zu Schwefelsäure reagiert, wirkt sich korrosionsfördernd an Maschinen und Anlagen aus. Aus diesem Grund ist eine

kostenintensive Ausrüstung aller Armaturen und Rohrleitungen aus schwefelsäurebeständigem Edelstahl notwendig. Nachteile für die Umwelt ergeben sich aus dem toxikologischen Potential. Um die Einhaltung der zulässigen TRGS- bzw. MAK-Werte zu erreichen, und die Geruchsbelastung des Gießereipersonals niedrig zu halten, sind leistungsfähige Absauganlagen unerlässlich [3].

Ende der sechziger Jahre wurde erstmals das Schutzgas SF₆ als Substitut für SO₂ industriell verwendet [8].

Heute wird das fluorierte Treibhausgas SF₆ hauptsächlich in Deutschland, Frankreich und Italien für die gießtechnische Verarbeitung von Magnesium als Schutzgas eingesetzt [5].

Vor allem wegen der nicht-toxischen Eigenschaften im Vergleich zu SO₂ wird SF₆ in der industriellen Anwendung oftmals der Vorrang gewährt. Im Jahr 2002 nutzten es 13 von rund 20 deutschen Magnesiumgießereien. Einige, vor allem kleinere Gießereien, setzten aus Kostengründen weiterhin SO₂ als Schutzgas ein [12].

Als Reaktivgasgemische werden in der Praxis CO₂-trockene Luft Gemische mit 0,2 –3 Vol% SF₆ zur Schmelzeabdeckung verwendet. SF₆ hat eine höhere Dichte als die Ofenatmosphäre und reichert sich deshalb direkt oberhalb der Schmelzbadoberfläche an [11]. Bei Kontakt mit der Magnesiumschmelze reagieren das Reaktivschutzgas und das flüssige Magnesium zu MgF₂ und es bildet sich eine nanometerdünne, dichte Schutzschicht auf der Badoberfläche aus [3, 13]. Diese verhindert eine Reaktion der Magnesiumschmelze mit der sauerstoffhaltigen Ofenatmosphäre und das Abdampfen von gasförmigem Magnesium.

Ein erhebliches Gefahrenpotential stellt allerdings die Verwendung von SF₆-haltigen Gasgemischen bei einer Schmelzetemperatur oberhalb von 680°C dar. Durch Reaktionen mit der Luftfeuchtigkeit aus der Umgebungsluft stellt sich eine Ofenatmosphäre ein, die stark verzundernde Korrosion hervorruft. Zunderabplatzungen von Ofendeckel und Tiegel in die Magnesiumschmelze können mitunter zu explosionsartig verlaufenden exothermen Reaktionen führen. Weitaus größerer Nachteil von SF₆ ist allerdings die umweltschädliche Wirkung. Aufgrund des geringen Zersetzungsgrades von SF₆ bei der Schmelzeabdeckung von Magnesium muss der Verbrauch und die Emission gleichgesetzt werden [12]. Die Auswirkung dieses fluorierten Treibhausgases auf den Treibhauseffekt sind 24000-mal höher als von CO₂ [4].

Optimale Lösungen zur Schmelzbadabdeckung in der gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium stellen weder SO₂, aufgrund der toxischen Eigenschaften, noch SF₆, aufgrund des großen Treibhauspotentials, dar. Ein umweltverträgliches Substitut zur direkten Anwendung ist bisher noch nicht entwickelt worden.

Weniger bedeutend beim Schmelzeschutz durch Schutzgasatmosphären sind derzeit gasförmiges reines CO₂ und inerte Gase wie Argon.

Trockenes CO₂ bildet zwar eine Deckschicht auf der Schmelzbadoberfläche aus, konnte aber bisher nur unter Laborbedingungen erfolgreich umgesetzt werden [3].

Die Verwendung des Inertgases Argon führt zu keinerlei Reaktionen mit der Magnesiumschmelze, und es bildet sich somit auch keine Deckschicht aus. Da Argon eine höhere Dichte als die Umgebungsluft besitzt, wird der reaktive Sauerstoff auf der Schmelzbadoberfläche verdrängt. Das Schutzsystem verhindert zwar den Abbrand der Oberfläche, gestattet allerdings die ungehemmte Abdampfung des Magnesiums in die Ofenatmosphäre. Deshalb erfordert der Schmelzeschutz mit Inertgas hohe Anforderungen an das verwendete Ofenkonzeptes hinsichtlich der Dichtigkeit und des Totvolumens. Ein nicht ausreichend gedichteter Ofen mit einem großen Totvolumen führt zum erhöhten Argon Verbrauch. Außerdem besteht Explosionsgefahr durch den Kontakt des Magnesiumdampfes mit der Umgebungsatmosphäre [11].

Ein Vorteil gegenüber anderen Schutzverfahren ist unter Anderem die hohe Reinheit der Schmelze, da keine Reaktion auf der Schmelzbadoberfläche stattfindet. Des Weiteren ist Argon nicht toxisch und auch bei Temperaturen über 700°C chemisch inert [11].

4.2 Aktuelle umweltrelevante Entwicklungen hinsichtlich der Verwendung von SF₆ beim Magnesiumdruckguss

Nach Genehmigung des Protokolls von Kyoto im Dezember 1997 [15] zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen durch den Europäischen Rat, ergeben sich zur gemeinsamen Erfüllung Verpflichtungen, die am 14. Oktober 2004 in einer politischen Einigung der Ratsmitglieder in einem gemeinsamen Standpunkt dargelegt worden sind. Auf dieser Grundlage wurde die Richtlinie in einer Verordnung (Nr.842/2006) konkretisiert und am 17.05.2006 vom Europäischen Parlament und dem Europäischen Rat in Kraft gesetzt [14].

Kernpunkt dieser Verordnung ist die Verminderung oder Vermeidung von fluorierten Treibhausgasen in nahezu allen Wirtschafts- und Industriebereichen. Tabelle 4-1 zeigt die betroffenen fluorierten Treibhausgase mit dazugehörigem Treibhauspotential (GWP). Betroffen sind unter Anderem die magnesiumverarbeitenden Gießereien. Artikel §8 der Verordnung besagt, dass die Verwendung von Schwefelhexafluorid (SF₆) in Verbindung mit dem Magnesiumdruckguss ab dem 1. Januar 2008 untersagt ist. Einer Ausnahmeregelung unterliegen nur Betreiber, die eine jährlich verwendete Menge an Schwefelhexafluorid von 850 kg nicht überschreiten [14].

<u>Fluoriertes Treibhausgas</u>	<u>Chemische Formel</u>	<u>Treibhauspotenzial</u>
Schwefelhexafluorid	SF ₆	22200
<u>Teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW):</u>		
HFKW-23	CHF ₃	12000
HFKW-32	CH ₂ F ₂	550
HFKW-41	CH ₃ F	97
HFKW-43-10mee	C ₅ H ₂ F ₁₀	1500
HFKW-125	C ₂ HF ₅	3400
HFKW-134	C ₂ H ₂ F ₄	1100
HFKW-134a	CH ₂ FCF ₃	1300
HFKW-152a	C ₂ H ₄ F ₂	120
HFKW-143	C ₂ H ₃ F ₃	330
HFKW-143a	C ₂ H ₃ F ₃	4300
HFKW-227ea	C ₃ HF ₇	3500
HFKW-236cb	CH ₂ FCF ₂ CF ₃	1300
HFKW-236ea	CHF ₂ CHF ₂ CF ₃	1200
HFKW-236fa	C ₃ H ₂ F ₆	9400
HFKW-245ca	C ₃ H ₃ F ₅	640
HFKW-245fa	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	950
HFKW-365mfc	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	890
<u>Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW):</u>		
Perfluormethan	CF ₄	5700
Perfluorethan	C ₂ F ₆	11900
Perfluorpropan	C ₃ F ₈	8600
Perfluorbutan	C ₄ F ₁₀	8600
Perfluorpentan	C ₅ F ₁₂	8900
Perfluorhexan	C ₆ F ₁₄	9000
Perfluorcylobutan	c-C ₄ F ₈	10000

Tabelle 4-1: Fluorierte Treibhausgase [14]

Aufgrund von mangelnden Ersatzstoffen oder Schmelzeschutzsystemen bei der gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium haben in den letzten Jahren Verarbeiter und Verwender von Magnesium sowie Schutzgasproduzenten Forschungsprogramme zur Evaluierung von Alternativen aufgelegt. Treibende Kraft war vor allem die Automobilindustrie als größter Abnehmer, da durch den umweltbelastenden Herstellungsprozess die Klimabilanz der eingesetzten Magnesiumkomponenten trotz erzielter CO₂-Emissionsreduzierung (verringertes Spritverbrauch) nicht verbessert werden konnte [4].

Zur Reduzierung des Treibhausgases SF₆ in Magnesiumdruckgießereien wurden verschiedene Ansätze gewählt.

Einige Gießereien stellten die Produktion wieder auf SO₂ um. Aufgrund der schon erwähnten Nachteile für Anlagen und Umwelt ist dieser Lösungsansatz allerdings nicht ausreichend [13].

Eine effektivere Reduzierung der SF₆ Emissionen wurde Mitte der neunziger Jahre durch Verbesserungen der Ofentechnologie erzielt.

Die Verminderung der Emissionen gründet u.a. auf folgenden technischen Maßnahmen [13]:

1. Die Dichtheit der Öfen wird erhöht, und die Materialzufuhr erfolgt vollautomatisch und kontinuierlich durch ein Schleusensystem.
2. Die Dosierung für das Schutzgas wird durch elektronische Regelung vollautomatisiert.
3. Bei großen Gießereien verringern sich durch den dreischichtigen Betrieb die Anlauf- und Abklingverluste

Durch die neue Ofentechnologie kann aufgrund der Kostenintensität die Emission von SF₆ allerdings ausschließlich in Großbetrieben oder neu errichteten Druckgießereien realisiert werden. Des Weiteren steigt der absolute jährliche Verbrauch von SF₆ durch die größere Nachfrage an Magnesiumprodukten trotz moderner Ofentechnologie und vermehrter Produktion in Großbetrieben nach einer Prognose von Dr. Winfried Schwarz weiter an [12].

Neuverbrauch/Emissionen von SF ₆ als Schutzgas in Magnesiumgießereien		
	SF ₆ in t/a	Metallproduktion in t (mit SF ₆)
1995	7,75	2.024
1996	8,14	6.006
1997	8,20	7.083
1998	9,21	9.240
1999	8,64	10.489
2000	13,22	13.109
2001	17,27	17.723
2002	16,01	20.000

Tabelle 4-2: Verbrauch von SF₆ in Deutschland [12]

Tabelle 4-2 zeigt, dass sich die Produktion von Magnesiumgussteilen von 1995 bis 2002 verzehnfacht hat, während die SF₆-Emissionen nur um das Doppelte zugenommen haben. Gründe für diese Entwicklung sind neben der verbesserten Ofentechnologie auch ein Umstellen von vor allem älteren Gießereien auf SO₂ [12, 13]. Diese Tendenz hält auch für die Jahre 2003 und 2004 mit einem SF₆-Verbrauch von 19,1 t/a bei ca. 23.000 t/a für 2003 bzw. 24,8 t/a bei ca. 26.000 t/a für 2004 an [19].

Nach einer Prognose von Dr. Winfried Schwarz steigt die Magnesiumproduktion bis 2010 auf ca. 41.000 t/a und bis 2020 auf ca. 71.000 t/a [20].

Sektoren	Ausgangs-	Ohne Maßnahmen		Mit Maßnahmen		EU Gesetzgebung		Mit weiteren	
	Werte	(Weiter wie 1995-1998)		bis 2003		2007		Maßnahmen	
	1995	2010	2020	2010	2020	2010	2020	2010	2020
El. Energieübertragung	43,4	47,5	47,7	29,7	30,0	29,7	30,0	22,5	16,6
Sonst. El. Anwendungen	5,2	17,0	17,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,0	5,0
Magnesiumguss	7,7	40,9	70,8	33,1	53,1	4,0	7,0	0	0
Schallschutzscheiben	107,9	127,0	198,5	95,3	162,0	84,3	149,1	84,3	149,1
Autoreifen	110,0	30	30	2,5	2,5	0	0	0	0
Sportsch./NAEWF/Glasfaser	18,5	10	10	10	10	10	10	10	10
Spureng./Aluminiumreinigung	1,0	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5	0,5	0,5
Sonstiges	9,0	16,6	27,2	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
Insgesamt	303	329	442	228	314	185	253	133	192

Tabelle 4-3: Entwicklung der SF₆-Emissionen (in t) [20]

Das in Tabelle 4-3 dargestellte Szenario „Ohne Maßnahmen“ zeigt, dass die SF₆-Emissionen pro Tonne Magnesiumguss bis 2020 etwa konstant bei 1 kg/t bleibt. Im Szenario „EU-Gesetzgebung 2007“ sinken die SF₆-Emissionen deutlich, da ab dem 01.01.2008 die Anwendung dieses Schutzgases nur noch in Ausnahmefällen zugelassen ist und Ersatzstoffe eingesetzt werden müssen [20].

Die Entwicklungen von Alternativen für SO₂- und SF₆-haltige Schutzgasgemische fokussiert sich insbesondere auf andere fluorierte Stoffe mit einem geringeren Treibhauspotential. In den letzten Jahren wurden als Alternativen das fluorierte Treibhausgas HFKW-134a [10] und ein Perfluorketon (C₆F₁₂O) in verschiedenen Anlagen untersucht [9, 10, 16].

Beide Schutzstoffe werden auch wie SF₆ zusammen mit Trägergasen (trockene Luft oder CO₂) eingesetzt.

HFKW-134a wird bereits seit Jahren kommerziell eingesetzt. Die häufigste Anwendung findet sich als Kältemittel in Klimaanlage. Es handelt sich bei HFKW-134a ebenfalls um ein Gas mit hohem Treibhauspotential und fällt somit auch unter die im Kyoto-Protokoll aufgeführten fluorierten Gase [14]. Trotzdem ist die Verringerung der treibhausfördernden Emissionen mit den Einsatz von HFKW-134a als Substitut für SF₆ in der gießtechnischen Verarbeitung von Magnesium erreichbar. Das Treibhauspotential von HFKW-134a (GWP) beträgt 1300 und ist somit um den Faktor 20 geringer als von SF₆ (GWP 23900). Außerdem ist der Zersetzungsgrad bei gleichzeitig verringerten Einsatzmengen größer. Im Jahr 2003 wurden in Deutschland erste großtechnische Versuche an verschiedenen Standorten gefahren, welche die grundsätzliche Verwendung von HFKW-134a als Schutzgasgemische in der Magnesiumgießtechnik gezeigt haben [4, 12]. Nach dem gesetzlichen Verbot von SF₆ tendieren 75% der betroffenen Betriebe zu einer Verwendung von HFKW-134a als Schutzgasgemisch [20].

Das untersuchte Perfluorketon (C₆F₁₂O) besitzt ein GWP von etwa 1 und fällt nicht unter die im Kyoto-Protokoll aufgeführten Treibhausgase. Bei fluoriertem Keton handelt es sich um eine Substanz, die bei Raumtemperatur flüssig und bei einem geringen Temperaturanstieg in die Gasphase übergeht. Der untersuchte Stoff ist ein bisher nur in geringen Mengen produzierter und verwendeter Neustoff. Untersuchungen des Produktes haben gezeigt, dass mittels des neuen Stoffes eine Schutzwirkung der Schmelzbadoberfläche von Magnesium erzielt werden kann. Weiterführende Analysen hinsichtlich toxischer Zersetzungsprodukte, die durch thermische Einwirkungen entstehen können, haben ergeben, dass durch die Zusetzung geringer Mengen an Sauerstoff und eine optimierte Schutzgasdosierung die Bildung von unerwünschten Zersetzungsprodukten weitgehend vermieden werden kann [16]. Das Einatmen von entstehenden Dämpfen sowie Haut- oder Augenkontakt sollten dennoch vermieden werden [17]. Aufgrund des hohen toxikologischen Potentials der Zersetzungsprodukte ist auch dieser Stoff kein optimales Substitut zur Schmelzeabdeckung.

Eine weitere mögliche Alternative von Schmelzeschutzsystem zur Emissionsverringerung ist das Abdecken der Magnesiumschmelze mittels CO₂-Schnee. Durch den auf die Schmelzbadoberfläche aufgetragenen CO₂-Schnee kann die Abdampfneigung

gegenüber dem verwendeten CO₂-Gas als Schutzgas verringert werden. Durch die Sublimation auf der Oberfläche der Magnesiumschmelze wird diese herabgekühlt, was ein Aufplatzen der Schutzschicht bei Temperaturen oberhalb von 580°C verhindert [18]. Außerdem wird durch die Gasexpansion auf der Schmelzbadoberfläche der Sauerstoff verdrängt, wodurch ein Oberflächenabbrand verhindert wird [4]. Allerdings verhindert der derzeit hohe Verbrauch von CO₂ einen effektiven Einsatz dieses innovativen Schutzsystems. Das Abdecken von Metallschmelzen mit festem Kohlendioxid wird von Linde Gas unter dem Handelsnamen „COOLCOM“ (Cool covering metals) vertrieben [21].

Eine Umstellung auf die genannten Schutzgase ist möglich, erfordert aber in Abhängigkeit vom alten und neuen Schutzgas Änderungen in unterschiedlichem Umfang. Einen echten nicht toxischen und umweltverträglichen „drop-in“ Ersatzstoff gibt es bislang noch nicht [4]. Insbesondere für die in Deutschland Magnesium verarbeitenden KMU ist die Kosteneffizienz eines Ersatzstoffes erforderlich, um wettbewerbsfähig gegenüber Großgießereien zu bleiben.

5 Untersuchungsmethodik und -ergebnisse

Das Ziel des beantragten Forschungsvorhabens ist eine Reduzierung der benötigten Schutzgasmenge zur Schmelzbadabdeckung unter der Verwendung schwimmender Körper auf der Magnesiumschmelze, welche die reaktive freie Oberfläche verkleinern.

Weiterer Untersuchungsaspekt ist zudem die Kombination der Schwimmkörper mit dem ökologisch verträglichen CO₂-Schnee-Verfahren. Hierbei werden in Zusammenarbeit mit dem Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe keramische Schwimmkörper unterschiedlicher Ausprägungen hergestellt und untersucht. Die verbleibende reaktive Schmelzbadoberfläche soll mit konventionellen Schutzgas und festem CO₂ gegenüber der Umgebungsatmosphäre abgedeckt werden. Daraus ergeben sich folgende Forschungsschwerpunkte:

- Untersuchung der chemisch-physikalischen Beständigkeit verschiedener keramischer Materialien in Kontakt mit flüssigem Magnesium
- Herstellung und Analyse von keramischen Kugeln und Hohlkugeln aus verschiedenen keramischen Werkstoffen und unterschiedlicher Porosität und Dichte
- Untersuchung und Analyse der Abdeckeignung verschiedener keramischer Schwimmkörper
- Untersuchung maximal notwendiger Schutzgasvolumenströme bzw. CO₂ Schneemassen.

5.1 Vorauswahl der keramischen Werkstoffe

Aus Vorkenntnissen und Voruntersuchungen bezüglich der Eignung verschiedener Werkstoffgruppen im Kontaktbereich mit Magnesiumschmelze wurde eine Vorauswahl der zu untersuchenden Keramiken getroffen.

Als unbeständig erwies sich eine Vielzahl von porösen keramischen Werkstoffen. Die in die Poren eindringende Schmelze zerstörte die Struktur der Keramik einige Zeit nach der Entnahme aus der Schmelze. In Voruntersuchungen zeigte sich, dass bei porösen Probekörpern aus Yttriumoxidkeramik oder Zirkonoxid die infiltrierten Bereiche nach 3 Tagen vollständig zerfallen.

Stabil gegen Magnesiumschmelze erwiesen sich einige Nitride wie zum Beispiel Bornitrid oder Aluminiumnitrid, aber auch dichte Oxidkeramiken.

Oxidkeramik lässt sich im Vergleich zu den Nitriden effektiv und kostengünstig herstellen und hat eine hohe chemische und thermische Beständigkeit. Nachteilig ist allerdings die eingeschränkte Temperaturwechselfestigkeit.

5.2 Chemische und physikalische Beständigkeit von Keramiken gegen Magnesiumschmelze

Die Produktion aller im Projekt eingesetzten keramischen Körper wurde beim Projektpartner FGK in Höhrgrenzhausen durchgeführt.

Im ersten Abschnitt des Projektes wurden verschiedene Test-Proben für Tauchversuche im Magnesiumschmelzebad hergestellt. Für diese Untersuchungen wurden Tabletten verschiedener Größen (4 cm, 1,3 cm) benötigt. Erzeugt wurden die Tabletten unter Verwendung einer hydraulischen Handpresse mit einem Druck von 100 KN. Materialien waren keramische Werkstoffe, die hauptsächlich auf MgO und Al₂O₃ basieren. Nach den Ergebnissen dieser Versuche wird das für den Einsatzzweck am besten geeignete Material ausgewählt. Vorteil von MgO ist, dass die Bestandteile dieser Keramik keine Kontamination der Schmelze hervorrufen können. Der Vorteil von Al₂O₃ ist, dass es ein kostengünstiges und leicht zu verarbeitendes Material ist.

Ein weiterer keramischer Werkstoff der in Vorversuchen positive Ergebnisse brachte war Aluminiumtitanat (ATI). Dieser Stoff zeichnet sich nach H.C. Starck (Hersteller) durch eine geringe Benetzbarkeit durch Metallschmelzen und eine sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit aus.

Die Untersuchung der chemischen und physikalischen Beständigkeit der gefertigten Test-Proben gliedert sich in zwei Bereiche und wurde am Institut für Werkstoffkunde in Hannover durchgeführt.

- Tauchversuche keramischer Vollmaterial Probekörper in Magnesiumschmelze.
- DSC/TG – Analyse zur chemischen Beständigkeit

Als Magnesiumlegierung für alle entsprechenden Untersuchungen wird die am häufigsten im Druckguss verwendete Magnesiumgusslegierung AZ91 eingesetzt.

5.2.1 Tauchversuche

Es wurden zwei Arten des Tauchversuchs durchgeführt.

- Eintauchen von „kalten“ Keramiktabletten für 3 Sekunden in Mg-Schmelze
- Zeitstandversuche über 6 Stunden mit ausgewählten keramischen Materialien in Mg-Schmelze

Durch das Eintauchen für 3 Sekunden der nicht vorgewärmten Tabletten in die Magnesiumschmelze wurden die Thermoschockbeständigkeit, das Benetzungsvermögen (durch Abtropfverhalten) und die Kontakthaftung für eine kurze Kontaktzeitspanne untersucht. Für die Verwendung der keramischen Werkstoffe als Schwimmkörper auf Magnesiumschmelze ist neben der chemischen Beständigkeit auch eine schlechte Benetzung, bzw. ein schlechtes Haften des Magnesiums auf der Oberfläche positiv zu bewerten.

Die in Tabelle 5-1 aufgelisteten Materialien wurden bei dieser Untersuchung bis zur Hälfte in die mit einem Inertgas geschützte Magnesiumschmelze getaucht.

Nr.	Material	Verarbeitung	Durchmesser
1	Al ₂ O ₃ 100%	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	35 mm
2	Al ₂ O ₃ (0,25%ige Tyloسلösung + 1% Köstrosol)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	37 mm
3	Al ₂ O ₃ (0,5%ige Tyloسلösung + 0,5% Köstrosol)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	37 mm
4	MgO 100%	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	32 mm
5	MgO + 1% Bentonit	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	32 mm
6	MgO + 2% Bentonit	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	32 mm
7	MgO + Al ₂ O ₃ (50/50 Mol%)	trocken gepresst, 5 Std. bei 1600°C	42 mm
8	MgO + Al ₂ O ₃ (50/50 Mol%)	trocken gepresst, 3 Std. bei 1700°C	42 mm
9	MgO + Al ₂ O ₃ (50/50 Mol%)	trocken gepresst, 1 Std bei 1770°C	38 mm
10	Aluminiumtitanat + 1% Köstrosol	trocken gepresst, 1 Std. bei 1650°C	42 mm
11	Aluminiumtitanat	trocken gepresst, 2 Std. bei 1670°C	41 mm
12	Aluminiumtitanat	trocken gepresst, 3 Std. bei 1700°C	39 mm
13	AR90 (0-0,045)	trocken gepresst, 5 Std. bei 1600°C	38 mm
14	MgO	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	12 mm
15	Al ₂ O ₃	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	12 mm
16	MgO + Al ₂ O ₃ (10/90 Mol%)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	40 mm
17	MgO + Al ₂ O ₃ (20/80 Mol%)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	40 mm
18	MgO + Al ₂ O ₃ (30/70 Mol%)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	39 mm
19	MgO + Al ₂ O ₃ (40/60 Mol%)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	36 mm
20	MgO + Al ₂ O ₃ (45/55 Mol%)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	35 mm
21	MgO + Al ₂ O ₃ (50/50 Mol%)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	34 mm
22	Al ₂ O ₃ Gießschlicker	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1700°C	39 mm
23	Nabaltec No 115-71 (Al ₂ O ₃)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1725°C	39 mm
24	Nabaltec No 715-10 (Al ₂ O ₃)	trocken gepresst, 3,5 Std bei 1725°C	39 mm
25	A Ti - Or-Sax + 5 mol% MgO	trocken gepresst, 2 Std bei 1600°C	39 mm
26	A Ti - Or-Sax	trocken gepresst, 2 Std bei 1600°C	39 mm

Tabelle 5-1: Untersuchte Materialien für die Tauchversuche

Die untersuchten keramischen Werkstoffe wiesen extreme Unterschiede bezüglich der Thermoschockbeständigkeit, Benetzbarkeit und der Kontakthaftung auf. Ein Unterschied im Zusammenhang mit den in der Tabelle angegebenen Verarbeitungsparametern beim Sintern konnte nicht nachgewiesen werden. Auch wurde auch kein Einfluss der Tablettengröße erkannt.

Ein Riss oder sogar ein Zerbrechen der Proben trat vor allem bei den keramischen Mischungen mit Bentonit oder Köstrosol auf. Die trocken gepressten Tabletten aus MgO und Anteilen von Bentonit sowie die Mischung aus Al₂O₃ und Köstrosol erwiesen sich als nicht thermoschockbeständig. Bei der Mischung ATI und Köstrosol traten Risse auf, sodass das Material durch eine nachfolgende geringe mechanische Belastung zerstört wurde (Abbildung 5-1).

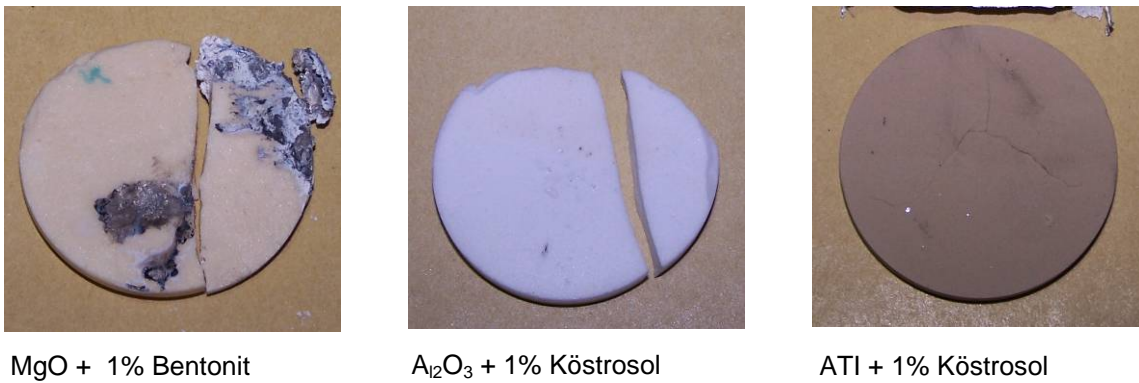


Abbildung 5-1: Ergebnisse der Tauchversuche mit Mischungen (Tablettendurchmesser ca. 40mm)

Die keramischen Tabletten aus reinem MgO, Al₂O₃ und ATI wiesen weder Sprünge noch Risse auf.

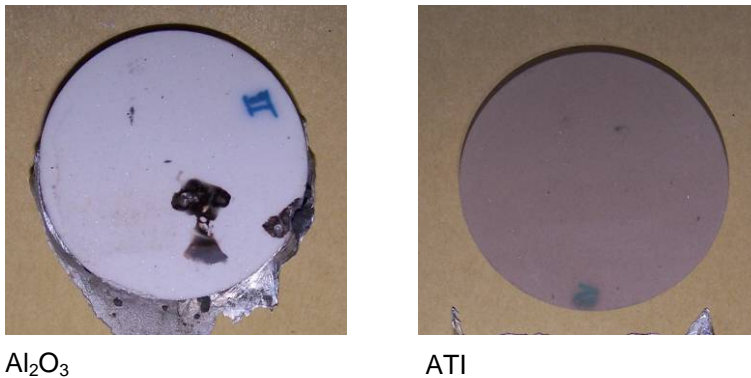


Abbildung 5-2: Ergebnisse der Tauchversuche für Al₂O₃ und ATI

In Bezug auf die Benetzbarkeit und die Kontakthftung wurden ebenfalls eklatante Unterschiede festgestellt. Bei einigen floss das flüssige Magnesium beim Herausnehmen fast vollständig von der Oberfläche der Tabletten ab. Bei anderen hingegen haftete das Magnesium nahezu ohne abfließen auf der Oberfläche. Besonders starke Haftung trat bei den Proben aus MgO oder bei Mischungen mit einem großen Anteil an MgO Zusätzen auf (Abbildung 5-3). Bei den Tabletten aus Al₂O₃ floss das flüssige Magnesium fast vollständig ab. Das noch Anhaftende feste Magnesium konnte leicht ohne Beschädigung der Tablette entfernt werden (Abbildung 5-2).

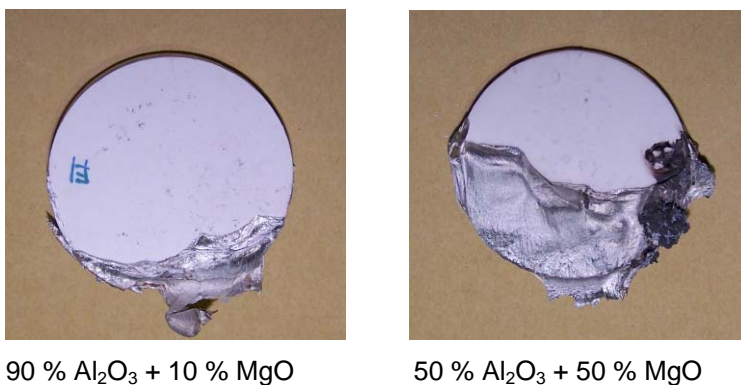


Abbildung 5-3: Ergebnisse der Tauchversuche für Al₂O₃ mit MgO Zusatz

Beim Eintauchen der ATI Tabletten in die Magnesiumschmelze war ein vermehrtes Anhaften der erstarrten Schmelze an der Tablettenoberfläche als beim Al_2O_3 zu erkennen. Die Oberflächen der Tabletten aus ATI wiesen im Gegensatz zu Al_2O_3 oder zu MgO allerdings gar keine Haftung zur erstarrten Magnesiumschmelze auf. Das auf der Tablette verbleibende feste Magnesium konnte einfach ohne Krafteinwirkung abgestreift werden.



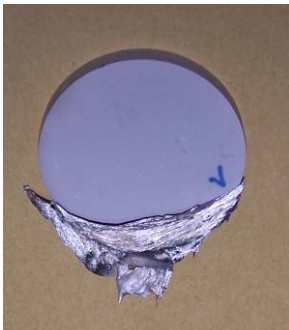
ATI



ATI, abgesteifte Mg-Schicht

Abbildung 5-4: Kontakthaftung von Mg-Schmelze an ATI

In weiteren Untersuchungen wurden ATI Mischungen und Al_2O_3 Varianten verschiedener Hersteller in Tauchversuchen analysiert. Als thermisch stabil und beständig stellten sich die ebenfalls in Tabelle 5-1 aufgeführten keramischen Materialien mit der Bezeichnung ATI-Or-Sax und Nabaltec No 115-71 heraus.



ATI-Or-Sax

 Al_2O_3 -Nabaltec No 115-71

Abbildung 5-5: Kontakthaftung von Mg-Schmelze an verschiedenen ATI-Mischungen

Die optimalen Eigenschaften bezüglich der Thermoschockbeständigkeit, Benetzbarkeit und der Kontakthaftung zeigte das Material ATI-Or-Sax.

Material	Thermoschockbeständigkeit	Benetzung	Kontakthftung
Al ₂ O ₃ + 0,5% Köstrosol	--	n.e.	n.e.
MgO + 1% Bentonit	--	n.e.	n.e.
MgO + 2% Bentonit	--	n.e.	n.e.
Aluminiumtitanat + 1% Köstrosol	--	+	++
Aluminiumtitanat	++	+	++
MgO	+	0	-
Al ₂ O ₃	++	++	+
MgO + Al ₂ O ₃ (10/90 Mol%)	+	+	+
MgO + Al ₂ O ₃ (20/80 Mol%)	+	0	0
MgO + Al ₂ O ₃ (30/70 Mol%)	+	0	0
MgO + Al ₂ O ₃ (40/60 Mol%)	+	0	0
MgO + Al ₂ O ₃ (45/55 Mol%)	+	0	-
MgO + Al ₂ O ₃ (50/50 Mol%)	+	0	-
Al ₂ O ₃ Gießschlicker	--	n.e.	n.e.
Nabaltec No 115-71 (Al ₂ O ₃)	++	+	++
Nabaltec No 715-10 (Al ₂ O ₃)	++	+	++
A Ti - Or-Sax + 5 mol% MgO	++	+	++
A Ti - Or-Sax	++	++	++
++ - sehr gut, 0 – befriedigend, -- ungenügend, n.e. – nicht ermittelbar			

Tabelle 5-2: Bewertung der Tauchversuche

Als für die nachfolgenden Untersuchungen relevante Materialien wurden 3 charakteristische keramische Werkstoffe nach unterschiedlichen Gesichtspunkten ausgewählt.

- Al₂O₃ Aluminiumoxid (geringe Benetzung, kostengünstig)
- MgO Magnesiumoxid (mäßige Benetzung, keine Kontamination der Schmelze möglich)
- ATi-Or-Sax Aluminiumtitanat (geringe Benetzung, keine Kontakthftung)

Durch das Eintauchen der ausgewählten Keramiktabletten über 6 Stunden wurde die Kontaktbeständigkeit über eine längere Zeitspanne sowie die Kontamination der Schmelze durch die eingetauchte Keramik experimentell untersucht.

Abbildung 5-6 zeigt die Vorrichtung, bestehend aus einem Tiegel mit einem Durchmesser von ca. 120 mm, einer 1 m langen Schutzgasleitung und einem Schutzgasanschluss, die für diese Zeitstandversuche verwendet wurde. Die gesamte Vorrichtung wird zum Schmelzen des Magnesiums bei 750 °C in einen Schmelzofen gestellt. Über den Schutzgasanschluss und die Schutzgasleitung wird die Magnesiumschmelze gegen Entzünden mit innerem Schutzgas gespült. Als Schmelzmaterial wurde die Druckgusslegierung AZ 91 verwendet. Nach dem Aufschmelzen des Magnesiums wurde der keramische Probekörper (Tablette) in die Schmelze gelassen. Nach 6 Stunden wurde eine Schmelzprobe für Kontaminationsuntersuchungen entnommen die Restschmelze durch ein Sieb in dem der Keramikkörper aufgefangen wurde in eine Massel vergossen.



Abbildung 5-6: Vorrichtung für Zeitstandversuche

Um eine Kontamination der Schmelze durch den Kontakt des keramischen Prüfkörpers mit dem flüssigen Magnesium zu erkennen, wurde vor dem Einbringen des Prüfkörpers in die Schmelze und 6 Stunden nach dem Einbringen die chemische Zusammensetzung einer Probe des Magnesiums mittels GDOS-Verfahren (Funkenspektrometrie) bestimmt und verglichen.

Eine Kontamination der Schmelze konnte bei einer Gesamtschmelzemenge von ca. 400g zu einem keramischen Prüfkörpergewicht von ca. 20g für keinen der untersuchten keramischen Prüfkörper festgestellt werden.

Hinsichtlich der Beständigkeit der Prüfkörper bei den Zeitstanduntersuchungen wurde festgestellt, dass an den Rändern der MgO Prüfkörper während des Kontaktes mit der Magnesiumschmelze eine Auflösung oder ein Absplittern von kleinen Stücken aufgetreten war, welche weder nach dem Ausgießen durch das Sieb noch bei der Analyse zur chemischen Zusammensetzung mittels GDOS nachgewiesen werden konnten.



MgO (mit Sägeschnitt)



Al₂O₃



ATI-Or-Sax

Abbildung 5-7: Zeitstandproben

Bei den Prüfkörpern aus Al_2O_3 und ATI konnte nur eine sehr geringe Absplitterung in der Randzone detektiert werden.

Die Anhaftungen des erstarrten Magnesiums auf der Oberfläche der Prüfkörper konnten nur bei dem Material ATI-Or-Sax ohne große Krafteinwirkung entfernt werden. Die Anhaftungen auf der Oberfläche der Al_2O_3 Tablette ließen sich durch abkratzen mechanisch entfernen. Die Anhaftungen auf der Oberfläche der MgO Tablette konnten nicht ohne ein Zerstören der Probe entfernt werden.

Material	Schmelzekontamination	Beständigkeit	Kontakthftung
MgO	++	0	-
Al_2O_3	++	+	0
A Ti - Or-Sax	++	+	++
++ - sehr gut, 0 – befriedigend, -- ungenügend, n.e. – nicht ermittelbar			

Tabelle 5-3: Bewertung der Zeitstandsuntersuchungen

Tabelle 5-3 zeigt die experimentell ermittelten Ergebnisse der Zeitstandversuche. Wie schon bei den Tauchversuchen zeigt sich, dass das keramische Material ATI die besten Eigenschaften für den Einsatz als keramische Schwimkörper auf Magnesiumschmelze aufweist. Besonders positiv ist das schlechte Haften des erstarrten Magnesiums auf der Oberfläche zu bewerten. Diese Eigenschaft könnte durch geeignete Reinigungsmaßnahmen eine Wiederverwendung der Schwimkörper nach einer Entfernung von der Schmelzeoberfläche ermöglichen.

5.2.2 DSC/TG – Analyse

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) (engl.: *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) ist ein Verfahren zur Messung von abgegebener bzw. aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei isothermer Arbeitsweise. Eine DSC Kurve stellt die Temperaturfunktion der spezifischen Wärme dar. Mit der DSC-Analyse können u.a. folgende Bestimmungen durchgeführt werden:

- Schmelz- und Glasübergangstemperaturen
- kinetische Betrachtungen chemischer Reaktionen

Die Thermogravimetrie (TG) ermöglicht eine gravimetrische Untersuchung der Probe während der DSC-Messung. Dabei wird neben dem DSC-Signal noch der Massenverlust mit aufgezeichnet.

Die metallischen Proben und die Mischungen (Metall-Keramik) wurden in Pulverform in einem Grafitiegel analysiert. Die untersuchungsrelevanten Mischungen wurden im Masseverhältnis 1:1 angesetzt.

	Reines Metall	Mischungen		
		Al ₂ O ₃	MgO	ATi
Aluminium	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Magnesium	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8
AZ 91	Probe 9	Probe 10	Probe 11	Probe 12

Tabelle 5-4: untersuchte Pulverkombinationen

Um den Einfluss der beiden Hauptbestandteile der Legierung AZ91 differenziert von einander zu erkennen wurden die Metalle Aluminium und Magnesium in Reinform in Verbindung mit den in Tabelle 5-4 aufgeführten Keramiken als Pulvermischungen untersucht.

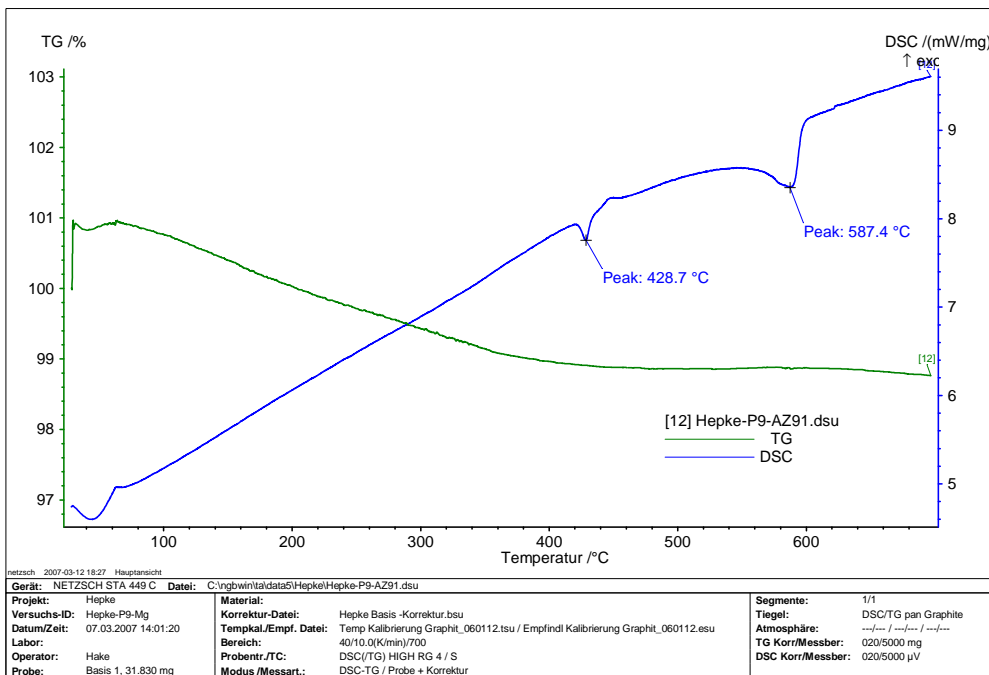


Abbildung 5-8: DSC/TG Kurve von AZ91 (Probe 9)

Ein DSC/TG Verlauf ist auf Abbildung 5-8 exemplarisch am Beispiel AZ91 als reines Pulver dargestellt. Die beiden Peaks zeigen einen endothermen Vorgang bei ca. 430 °C und einen weiteren endothermen Vorgang bei 580 °C. 430 °C entsprechen der Schmelztemperatur der in AZ91 enthaltenen eutektischen Phase Mg₁₇Al₁₂. 580 °C ist die Schmelztemperatur von AZ91.

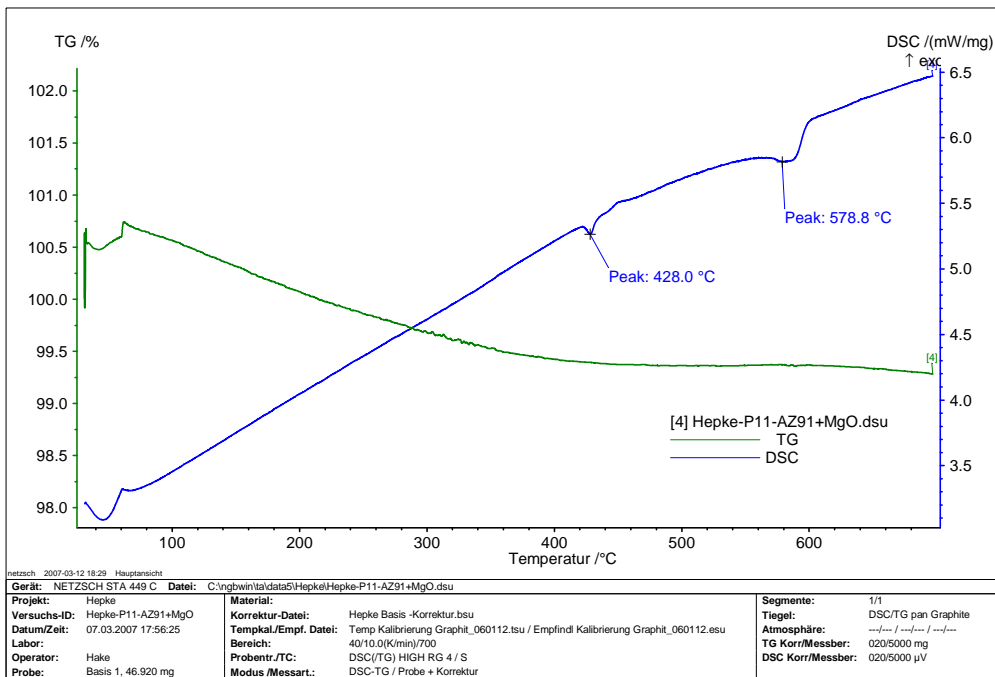


Abbildung 5-9: DSC/TG Kurve einer AZ91/MgO Pulvermischung (Probe 11)

Auf Abbildung 5-9 ist im Vergleich zu reinem AZ91 eine Pulvermischung aus AZ91 und dem keramischen Werkstoff MgO dargestellt. Durch die Zugabe des keramischen Pulvers ist kein Einfluss auf die thermischen Vorgänge ersichtlich, was bedeutet, dass keine chemischen Reaktionen zwischen dem AZ91 und der MgO-Keramik im Temperaturintervall von 20 – 700 °C auftreten.

Ein vergleichbares Verhalten zeigte sich auch für Kombination der Pulver AZ91 und Al_2O_3 , was bedeutet dass ebenfalls keine chemischen Reaktionen zwischen den beiden Stoffen zu erwarten sind.

5.3 Herstellung keramischer Körper

Um die Herstellung von Hohlkugeln aus den ausgewählten keramischen Werkstoffen und den benötigten physikalischen Eigenschaften zu ermöglichen mussten umfangreiche Versuche im FGK durchgeführt werden. Als keramischer Werkstoff für diese grundlegenden Untersuchungen wurde MgO eingesetzt. Die Entwicklung lässt sich in drei Schritte gliedern:

- Herstellung von Vollkugeln aus unterschiedlichen Keramiken und verschiedenen Abmessungen
- Herstellung von porösen Kugeln der entsprechenden Keramiken
- Herstellung von Hohlkugeln mit definierter Dichte

Der erste Punkt beinhaltet die Herstellung von Vollkugeln als feste Pellets. Die Pellets werden nach der Homogenisierung der Rohstoffe in einem Intensivmischer in einem Pelletierungsverfahren produziert. Die Kombination Pelletierung / Siebung ermöglicht,

dass eine optimale Größenverteilung der Vollkugeln erreicht wird. Durch Sintern werden die Vollkugeln verfestigt.

Der zweite Punkt umfasst die Produktion von porösen Vollkugeln. Sie werden nach der gleichen Methode wie die Vollkugeln hergestellt. Als Porosierungsmittel wird PMMA benutzt.

Der dritte Arbeitsschritt befasst sich mit der Herstellung der Hohlkugeln. Die Herstellung der Hohlkugeln basierte auf der Beschichtung eines Musters, zum Beispiel Kugeln aus Polystyrol. Nach dem Brand bleibt nur die keramische Beschichtung. Das Polystyrol wurde dabei zersetzt.

5.3.1 Eingesetzte Anlagen und Maschinen am FGK

Pelletierteller

Den eingesetzten Pelletierteller der Fa. Gustav Eirich, Typ TR04 mit den entsprechenden technischen Eigenschaften zeigt Abbildung 5-10.



Innendurchmesser [cm]	40
Innenhöhe [cm]	14
Neigungswinkel [°]	40-90
Antriebsdrehzahl [min ⁻¹]	20-400

Abbildung 5-10: Pelletierteller TR04

Das Pelletieren ist ein Agglomerationsverfahren zur Gewinnung von rundlichen Gebilden aus feinkörnigen Feststoffen durch rollende Bewegung des Gutes und Einwirkung von Haftkräften.

Das Material wird von oben auf den Teller manuell dosiert, damit eine homogene Verteilung des Gutes auf dem Teller garantiert wird. Der Zusatz des flüssigen Binders erfolgt durch eine Sprüh-Flasche und wird manuell durchgeführt. Der Binder wird ungefähr aus einem Abstand von 40 cm vor der Tellerfläche aufgespritzt. Die Pellets bilden sich auf Grund der rollenden Bewegung und der Befeuchtung des Materials. Während die schon großen Pellets nicht mehr ganz nach oben mitgenommen werden und am unteren Tellerrand kontinuierlich ablaufen, wird das noch feine Material wieder nach oben mitgenommen und wiederholt benetzt.

Der Neigungswinkel muss manuell eingestellt werden. Die Drehzahl wird durch einen Regler eingestellt.

Die Größe der Pellets wird durch die Arbeitsparameter bestimmt; unter anderem der Neigungswinkel des Tellers, die Menge des eingeführten flüssigen Binders, die Drehzahl und die Verweilzeit.

Den benötigten Pelletiermischer der Fa. Gustav Eirich, Typ RV02-E zeigt Abbildung 5-11.

Im diesem Pelletiermischer findet für die plastischen Materialien nach Zusatz des flüssigen Binders eine Aufbaugranulation statt. Die Pellets bilden sich durch eine mischende Materialbearbeitung. Falls das Material nicht plastisch ist, wird es mit dem Binder befeuchtet und anschließend homogenisiert. Die benutzten Materialien im Projekt waren nicht plastisch.



Innendurchmesser [cm]	31,5
Höhe Innen [cm]	23,5
Betriebsspannung [V]	400
Anschlußleistung [kW]	5

Abbildung 5-11: Pelletiermischer RV02-E

Das Material wird zu Beginn des Verfahrens in den Pelletiermischer gegeben. Der Binder wird durch eine Spritz-Pistole, die sich auf dem oberen Deckel befindet, während des Prozesses mittels Druckluft automatisch zudosiert. Die Drehzahl wird mittels eines Reglers eingestellt.

Hochtemperaturofen

Der eingesetzte Hochtemperaturofen war ein Modell der Fa. Ceram Aix, Modell C1-FMT 16. Abbildung 5-12 zeigt den Ofen, welcher bis zu einer maximalen Temperatur von 1750 °C arbeitet.



Abbildung 5-12: Hochtemperaturofen C1-FHT 16

Siebmaschine

Die eingesetzte Siebmaschine der Fa. Retsch, Typ AS 200 bewirkt eine Trennung von Feststoffgemischen nach Korngrößen durch Vibration. Das Material wird in das obere Sieb gegeben. Die Korngröße der abgetrennten Fraktion hängt von den eingesetzten Sieben ab. Die feineren Partikel befinden sich nach der Abtrennung auf dem unteren Sieb.



Abbildung 5-13: Siebmaschine AS 200

Hydraulische Handpresse

Für die Herstellung der Test-Proben aus den verschiedenen Materialien wurde eine hydraulische Handpresse mit einer max. Presskraft von 150 kN benutzt.



Abbildung 5-14: Hydraulische Handpresse für die Herstellung der Test-Proben

Thermocontrol

Zur Feuchtigkeitsmessung der vorbereiteten Massen, wurde ein Thermocontrol-Gerät der Fa. Sartorius, Typ Ma40 verwendet.



Abbildung 5-15: Thermocontrol Typ Ma40

5.3.2 Eingesetzte keramische Werkstoffe und Materialien

Als keramisches Material bei der Entwicklung eines Herstellungsverfahrens kam Silico Magnesium, Magnesol und Magnesiumoxid zum Einsatz. Für die Anwendung im schmelzflüssigen Magnesium kommt allerdings MgO in Betracht.

Magnesiumoxid

Das Magnesiumoxid ist ein hochfeuerfester oxidkeramischer Werkstoff, bestehend aus Mg^{2+} und O^{2-} -Ionen. Es kristallisiert im Natriumchlorid-Gitter. Magnesiumoxid MgO entsteht durch das Verbrennen von Magnesium. Es kann durch Fällung aus Meerwasser gewonnen werden oder durch das Erhitzen einer Magnesiumverbindung (zum Beispiel Magnesiumhydroxid $Mg(OH)_2$ oder Magnesiumcarbonat $MgCO_3$). Im letzten Fall hängt das chemische Verhalten des Magnesiumoxides sehr stark von der Herstellungstemperatur und dem Herstellungsverfahren ab. Das MgO ist beständig gegen alkalische Lösungen und Schmelzen, aber es erfolgt eine starke Korrosion durch Säure bei Raumtemperatur. Bei Temperaturen von $1700^{\circ}C$ bis $2000^{\circ}C$ bildet sich Sintermagnesia und oberhalb von $2800^{\circ}C$ Schmelzmagnesia (Abbildung 5-16,). Der Anwendungsbereich liegt bei maximal $2400^{\circ}C$ bei dichtgesinterten MgO-Werkstoffen.

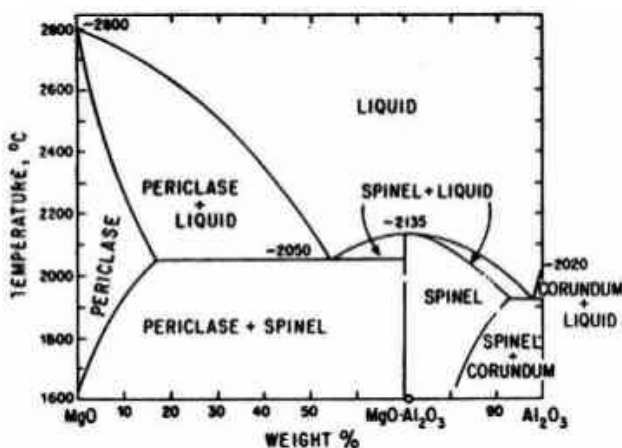


Abbildung 5-16: Phasen Diagramm MgO-Al₂O₃

Bindemittel: Tylose

Als Bindemittel wurde Methylhydroxyethylcellulose Tylose MH 30000 hergestellt von SE Tylose GmbH&Co.KG verwendet. Die Tylose wird unter anderem als Bindemittel, Emulgiermittel, Stabilisator oder Klebstoff benutzt. Neben den üblichen Anwendungsbereichen Baustoffe, Anstrichstoffe, Polymerisation und Pharma, kann die Tylose auch im Bereich Keramik benutzt werden.

Für die Herstellung von wässrigen Celluloseether-Lösungen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, in Abhängigkeit vom jeweiligen Tylose-Typ unterschiedliche Verfahren anzuwenden. Die MH Typen wurden unter Rühren in kaltem Wasser (übliche Wasserhärte, pH-Wert um 7) gelöst. In den ersten Minuten muss das Granulat gleichmäßig aufgeschlämmt werden, damit die Lösung richtig homogen wird. Die Vorbereitungszeit der Lösung hängt auch von der Tylose Konzentration ab. Im Fall der Tylose MH 30000 liegt die Vorbereitungszeit zwischen 5-6 Stunden.

Polystyrolkugeln (PS)

Die Styroporkugeln (bzw. Styroporperlen) werden von der Firma Novapor mit einem Durchmesser von 3-5mm hergestellt. Sie werden als Füllungen für Stillkissen, Sitzsäcke bzw. Therapiesäcke verwendet. Das Polystyrol ist ein amorpher, transparenter Thermoplast. Es ist ein weit verbreiteter Kunststoff, der entweder als thermoplastisch verarbeitbarer Werkstoff oder als Schaumstoff eingesetzt wird. Die Dichte von solidem Polystyrol liegt zwischen 1,04 und 1,09 g/cm³, aufgeschäumtes Polystyrol hat eine Dichte zwischen 0,02 und 0,06 g/cm³. Das Polystyrol wird oberhalb 300°C zersetzt. Während der Verbrennung werden unter anderem Styrol, Kohlendioxid, Ethen und Oligomeren ausgestoßen.

Porösierungsmittel Polymethylmethacrylat (PMMA)

Der Polymethylmethacrylat ist ein synthetischer, glasähnlicher thermoplastischer Kunststoff. Der PMMA entsteht durch die Polymerisation der Grundstoffe Aceton, Blausäure, Schwefelsäure und Methanol. Diese Stoffe sind zwar giftig, das Produkt PMMA ist aber ungiftig. PMMA verbrennt knisternd, mit gelblicher Flamme, süßlichem Geruch, ohne zu tropfen und ohne Rückstände. Der Polymethylmethacrylat ist beständig gegen Säuren und Laugen mittlerer Konzentration und gegen Benzin und Öle. Aus Polymethylmethacrylat werden unter anderem optische Linsen und Brillengläser, Verglasungen, Lampen und Sanitärteile hergestellt. PMMA ist unentbehrlich in der Medizin besonders der Zahnmedizin, wo es für Prothesen eingesetzt wird. Hierfür wird der Kunststoff mit Metallsalzen eingefärbt, so dass die typische rosa Farbe entsteht. In durchsichtiger Form wird er für Verbandsschienen eingesetzt. Der Kunststoff wird frei angemischt und härtet unter Hitze und Druck aus. Es können auch Aktivatoren zugesetzt werden. PMMA ist zudem Bestandteil von Fotolacken, welche in der Photolithographie Verwendung finden.

5.3.3 Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für Vollkugeln

Für die Herstellung von Vollkugeln wurden drei verschiedene keramische Materialien, Magnesol, Silico Magnesium und Magnesiumoxid, auf der Basis von MgO eingesetzt. Die Größenverteilung wurde mit der Kombination Pelletiermischer + Pelletierteller, sowie das Sortieren der Pellets mittels Siebmaschine optimiert.

Magnesol

In den experimentellen Untersuchungen mit Magnesol wurde der Aufbau der Pellets nach der Pelletierung im Pelletierteller erprobt. Als Binder wurde eine 0,25%-ige Tylose Lösung verwendet. Zwei Chargen VM1 und VM2 wurden durchgeführt. Die fertigen Pellets wurden zur Bestimmung der Durchmesser- und Verteilung gesiebt.

Charge VM1:

Magnesol Gewicht	m_M [g]	166
Gewicht Lösung	m_L [g]	300
Verweilzeit	t_V [min]	100
Neigungswinkel	a [°]	40-70
Drehzahl	u [min ⁻¹]	1-1,5

Tabelle 5-5: Experimentelle Parameter, VM1

Sowohl die Drehzahl als auch der Neigungswinkel wurden während des Verfahrens variiert. Bei $t=0$ war die Drehzahl 1 min^{-1} bei minimalem Neigungswinkel von 40° . Bei $t=100 \text{ min}$ war die Drehzahl $1,5 \text{ min}^{-1}$ und der Neigungswinkel wurde auf 70° variiert.

Charge VM2:

Die experimentellen Parameter des Verfahrens im Pelletierteller für die Charge VM2 zeigt Tabelle 5-6. Die Verweilzeit und die Menge der 0,25%-igen Tylose Lösung werden im Vergleich zur Charge VM1 reduziert.

Magnesol Gewicht	m_M [g]	140
Gewicht Lösung	m_L [g]	261
Verweilzeit	t_V [min]	25
Neigungswinkel	a [°]	40-70
Drehzahl	u [min ⁻¹]	1-1,5

Tabelle 5-6: Experimentelle Parameter; VM2

Sowohl die Drehzahl als auch der Neigungswinkel wurden während des Verfahrens wie bei VM1 variiert. Bei $t=0$ war die Drehzahl 1 min^{-1} bei einem minimalem Winkel von 40° .

Bei $t = 25$ min war die Drehzahl $1,5 \text{ min}^{-1}$ und der Neigungswinkel 70° . Die hergestellten Pellets bei beiden Verfahren wiesen eine inhomogene Größenverteilung auf. Je größer der Neigungswinkel, desto größer die Pellets. Ferner war die geometrische Form unregelmäßig.

Siebung:

Da die Größe der hergestellten Magnesol Pellets nicht homogen war, wurde diese Größenverteilung durch Siebung bestimmt.

Siebgröße [mm]	Gewicht m [g]	Anteil x_m [%]
8,0	0	0
5,0	0,71	0,38
4,0	1,19	0,64
2,0	10,39	5,5
1,4	3,23	1,7
1,0	2,99	1,58
< 1,0	170,9	90,2

Tabelle 5-7: Größenverteilung der Magnesol Pellets

Die Tabelle zeigt, dass 90,2% der Magnesol Pellets einen Durchmesser kleiner als 1 mm hatten. Dieses Resultat zeigt, dass die hergestellten Magnesol Pellets der Charge VM1 und VM2 wegen der Vibration in der Siebmaschine zerbrochen sind. Deshalb kann eine Aussiebung erst nach dem Sinterprozess stattfinden.

Silico Magnesium

In den experimentellen Untersuchungen mit Silico Magnesium erfolgte die Herstellung der Pellets mittels Pelletierung im Pelletierteller. Als Binder wurde eine 0,25%-ige Tylose Lösung verwendet. Zwei Chargen VS1 und VS2 wurden produziert. Nach dem Brand im Hochtemperaturofen wurde eine optimale Verfestigung der hergestellten Silico Magnesium Pellets erreicht, wodurch eine Größenverteilung bestimmt werden konnte.

Charge VS1

Silico Magnesium Gewicht	m_M [g]	235
Gewicht Lösung	m_L [g]	242
Verweilzeit	t_V [min]	19
Neigungswinkel	a [°]	40-70
Drehzahl	u [min^{-1}]	1-1,5

Tabelle 5-8: Experimentelle Parameter; VS1

Charge VS2

Silico Magnesium Gewicht	m_M [g]	241
Gewicht Lösung	m_L [g]	271
Verweilzeit	t_V [min]	19
Neigungswinkel	a [°]	40-70
Drehzahl	u [min ⁻¹]	1-1,5

Sowohl die Drehzahl als auch der Neigungswinkel wurden bei den Charge VS1 und VS2 während des Verfahrens wie bei VM1 und VM2 variiert.

Sinterprozess

Die hergestellten Pellets der Chargen VS1 und VS2 wurden im Ofen nach der auf Abbildung 5-17 dargestellten Brennkurve gebrannt.

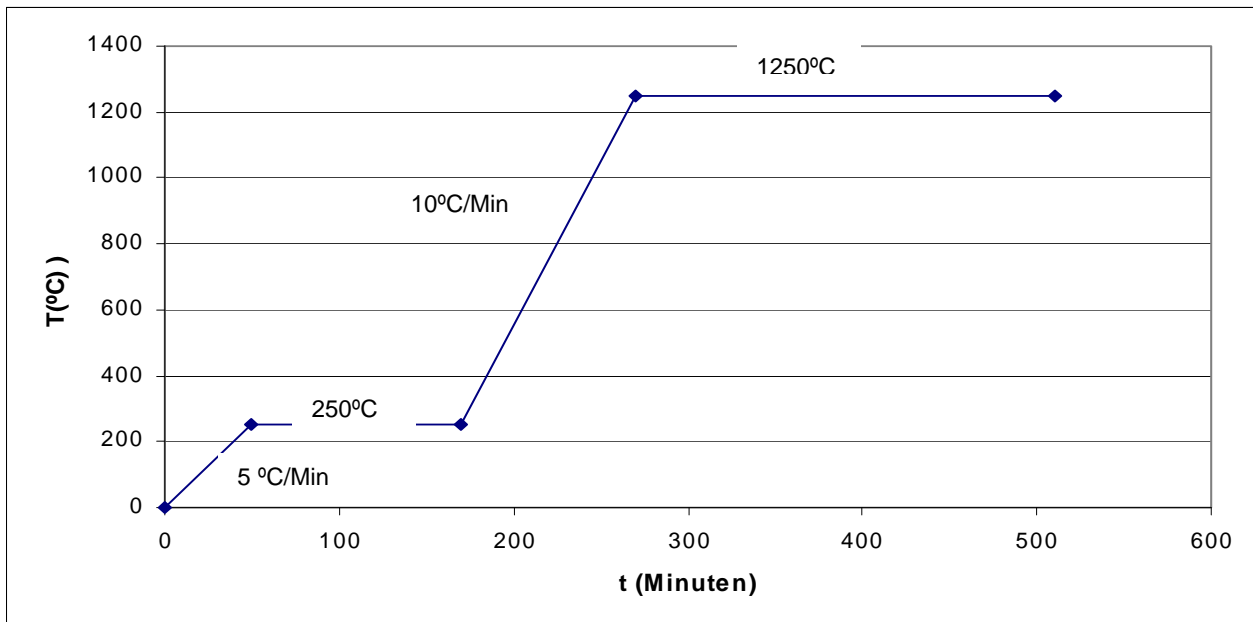


Abbildung 5-17: Brennkurve der Silico Magnesium Pellets

Die Größenverteilung durch Siebung wird ist in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

Siebgröße [mm]	Gewicht m [g]	Anteil x_m [%]
8,0	61,81	20,22
5,0	175,03	57,22
4,0	40,15	13,14
2,0	22,8	7,45
1,4	1,5	0,51
1,0	1	0,34

Tabelle 5-9: Größenverteilung der Silico Magnesium Pellets

90,58% der gebrannten Silico Magnesium Pellets haben einen Durchmesser zwischen 4 und 8 mm. Allerdings hatten die fertigen Pellets keine regelmäßige Form. Nächster Untersuchungsaspekt war daher die Formgebung während der Pelletierung.

Magnesiumoxid

Drei Chargen VMGO1, VMGO2 und VMGO3 mit Magnesiumoxid wurden produziert. Als Binder wurde wie bei den Chargen zuvor eine 0,25%-ige Tylose Lösung eingesetzt. Das Untersuchungsziel dieser Chargen war die Bestimmung des optimalen Wassergehaltes, welcher die Pelletierung des trockenen Materials bewirkt.

Charge	m_{MG} [g]	m_L [g]	t_V [min]	Drehzahl [min^{-1}]	Wassergehalt [%]
VMGO1	241,45	168,54	20	1-1,5	41
VMGO2	406,47	256,14	20	1-1,5	38,32
VMGO3	287	100,74	20	1-1,5	25,91

Tabelle 5-10: experimentelle Parameter; VMGO1, VMGO2, VMGO3

Die Feuchtigkeit der Pellets wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$\% H_2O = \frac{m_L \cdot \% L_{H_2O}}{m_{MG} + m_L} \cdot 100 \quad (5-1)$$

m_L =Gewicht der benutzten 0,25%-igen Tylose Lösung [g]

m_{MG} =Gewicht der benutzten MgO Masse [g]

$\% L_{H_2O}$ =Berechneter Anteil von Wasser in der 0,25%-igen Tylose Lösung

Der optimale Wassergehalt der MgO-Pellets wird durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 5-10 in die Formel 5.1 ermittelt.

Die hergestellten MgO Pellets aus der Charge VMGO3 haben eine regelmäßigeren und rundere Form als die hergestellten MgO Pellets in den Chargen VMGO1 und VMGO2. Die ermittelte Größenverteilung ist ebenfalls homogener.

Neben den berechneten Werten wurde der Wassergehalt der Pellets aus der Charge VMGO3 auch mit einem Thermocontrol Gerät bestimmt, damit der Verlust des Binders im experimentell berechneten Wert berücksichtigt werden kann.

Probe	Wassergehalt [%]
1	26,17
2	24,95
3	24,83
Mittelwert	24,9

Tabelle 5-11: Wassergehalt der Pellets; VMGO3

5.3.4 Herstellung von keramischen Vollkugeln

Auf Grundlage der beschriebenen Untersuchungen wurden als erster Schritt zur Herstellung von porösen und hohlen Kugeln Vollkugeln hergestellt und klassifiziert. Als Probematerial in Anlehnung an die ausgewählten keramischen Werkstoffe für den Einsatz in schmelzflüssigem Magnesium wurde Magnesiumoxid eingesetzt. Die Einzelschritte zur Herstellung der Vollkugeln zeigt Abbildung 5-18.

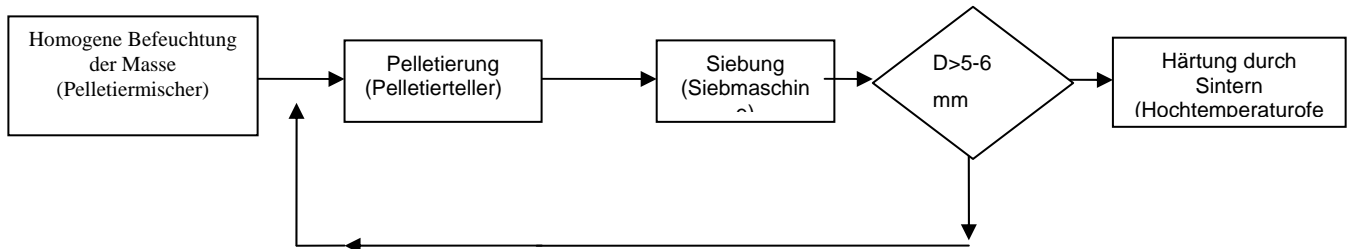


Abbildung 5-18: Schritte zur Herstellung von Magnesiumoxid-Vollkugeln

Im ersten Schritt wurde die MgO Masse im Pelletiermischer mit dem flüssigen Binder befeuchtet und homogenisiert. Danach wurden die MgO Pellets im Pelletierungsverfahren hergestellt und durch Siebung in Bruchteile abgetrennt. Die Kombination von Pelletierung und Siebung bewirkt die Vergrößerung der ursprünglichen Pellets. Diese Schritte wurden so lange durchgeführt, bis der Durchmesser der MgO Pellets zwischen 5-6 mm lag. Im letzten Schritt erfolgte durch Sintern die Aushärtung der Vollkugeln.

MgO m_{MG} [g]	Binder m_L [g]	Zeit t_v [min]	Drehzahl [min^{-1}]	Wassergehalt [%]
3000	807,44	4	2	20

Tabelle 5-12: Parameter der Befeuchtung

Die Herstellung von Vollkugeln erfolgte in zwei Phasen der Pelletierung.

Pelletierungs Phase	Zusatz MgO [g]	Zusatz Binder [g]	t_v [min]	Drehzahl [min^{-1}]	Erreichte Größe [mm]
1	496,48	278,78	60	1	4 - 5
2	324,34	153,03	50	1	5 - 6

Tabelle 5-13: Pelletierungsphasen

Die Vollkugeln mit Durchmessern zwischen 5-6 mm wurden in zwei Stufen nach der auf Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20 dargestellten Brennkurven gesintert.

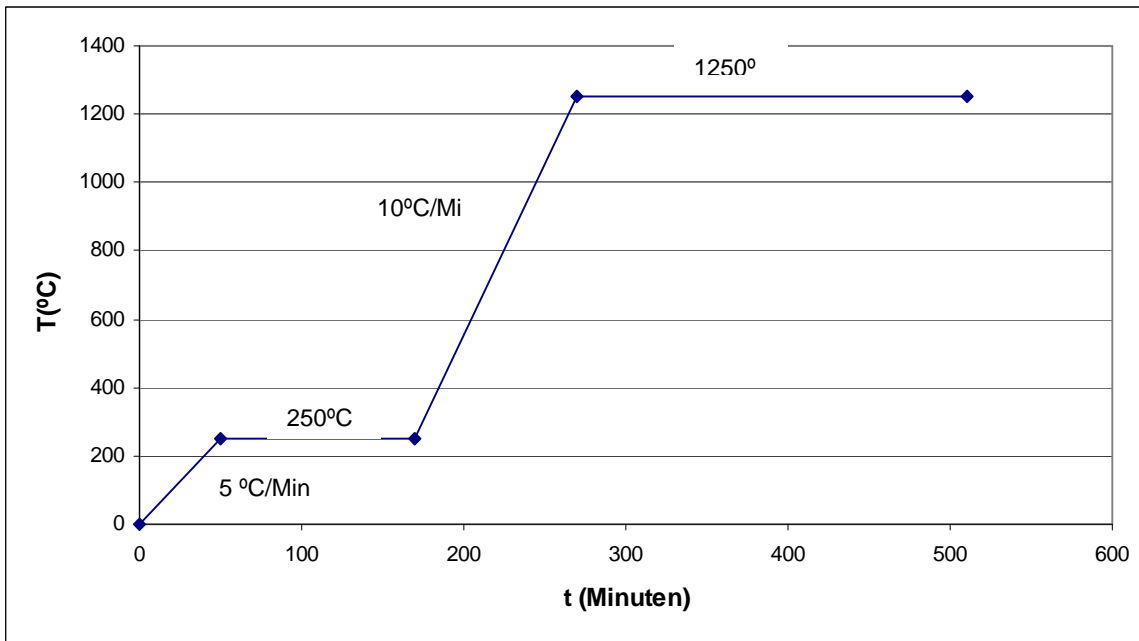


Abbildung 5-19: 1. Stufe zum Sintern von MgO Kugeln

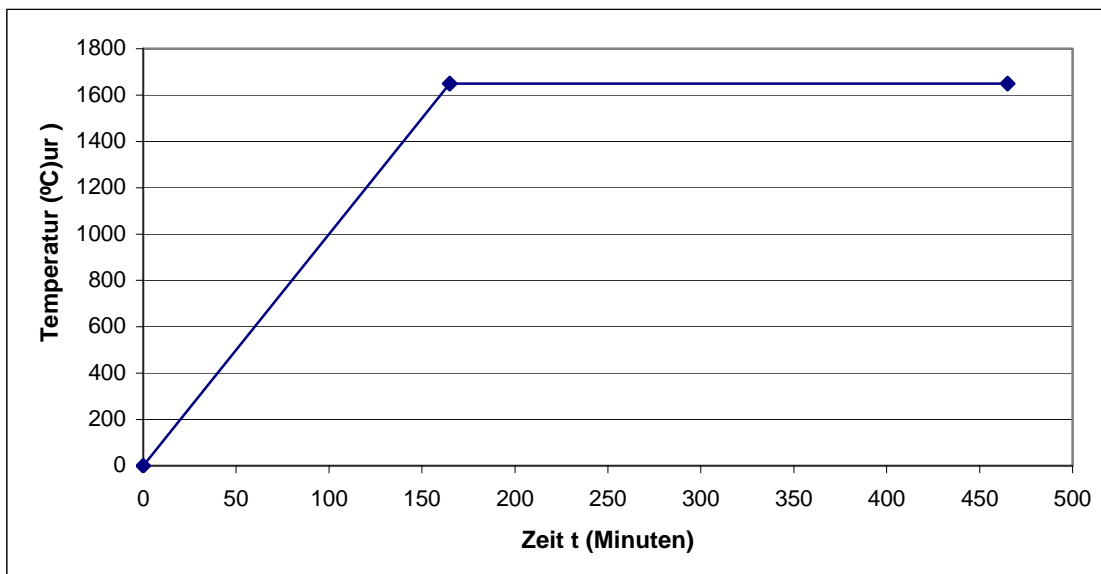


Abbildung 5-20: 2. Stufe zum Sintern von MgO Kugeln

5.3.5 Herstellung von porösen Vollkugeln

Für die Herstellung der porösen Vollkugeln wurde zuerst die benötigte Porosität der Pellets berechnet. Wegen der höheren Dichte des MgO können die nicht porösen Vollkugeln auf der Oberfläche der Badschmelze nicht schwimmen.

Berechnung der Porosität der Schwimmkugeln:

Damit die Vollkugeln aus Magnesiumoxid auf der Oberfläche des flüssigen Magnesiums schwimmen können, muss die Dichte der Körper kleiner als die Dichte des flüssigen Magnesiums sein. Das heißt,

$$\rho_{\text{pellet}} < \rho_{\text{Mg}}$$

wobei $\rho_{\text{pellet}} = x \cdot \rho_{\text{MgO}} + y \cdot \rho_{\text{Luft}}$

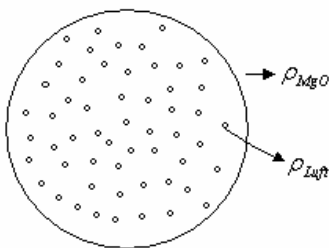


Abbildung 5-21: Prinzipskizze, poröse MgO-Kugel

$$\rho_{\text{Mg}} = 1,58 \text{ g / cm}^3 .$$

$$\rho_{\text{MgO}} = 3,58 \text{ g / cm}^3$$

$$\rho_{\text{Luft}} = 0,0012 \text{ g / cm}^3$$

Um auf der Magnesiumschmelze schwimmende Körper zu erhalten muss die Porosität der Körper aus Magnesiumoxid mindestens 56% betragen.

Herstellung der porösen Kugeln:

Die Herstellung der porösen Kugeln erfolgte artgemäß der Herstellung von Vollkugeln in mehreren Schritten. Im ersten Schritt wurde die Mischung aus MgO mit PMMA im Pelletiermischer mit der 0,25%-igen Tylose Binderlösung befeuchtet und homogenisiert. Anschließend wurden die Vollkugeln im Pelletierungsverfahren hergestellt und durch eine Siebung in Größenklassen getrennt. Durch das Wiederholen dieses Schrittes kann die erforderliche Kugelgröße eingestellt werden.

MgO m_{Mg} [g]	PMMA m_{PMMA} [g]	Binder m_{L} [g]	Zeit t_{V} [min]	Drehzahl [min^{-1}]
2024,53	502,61	403,05	3	2

Tabelle 5-14: Parameter der Befeuchtung

Pelletierungs Phase	$m_{MgO+PMMA}$ [g]	Binder m_L [g]	t_v [min]	Drehzahl [min^{-1}]	Erreichte Größe [mm]
1	939,85	230,42	15	1	4 - 5
2	583	207,62	50	1	5 - 6

Tabelle 5-15: Pelletierungsphasen

Nach der Pelletierung wurden die porösen Kugeln nach der in Abbildung 5-22 dargestellten Brennkurve gesintert.

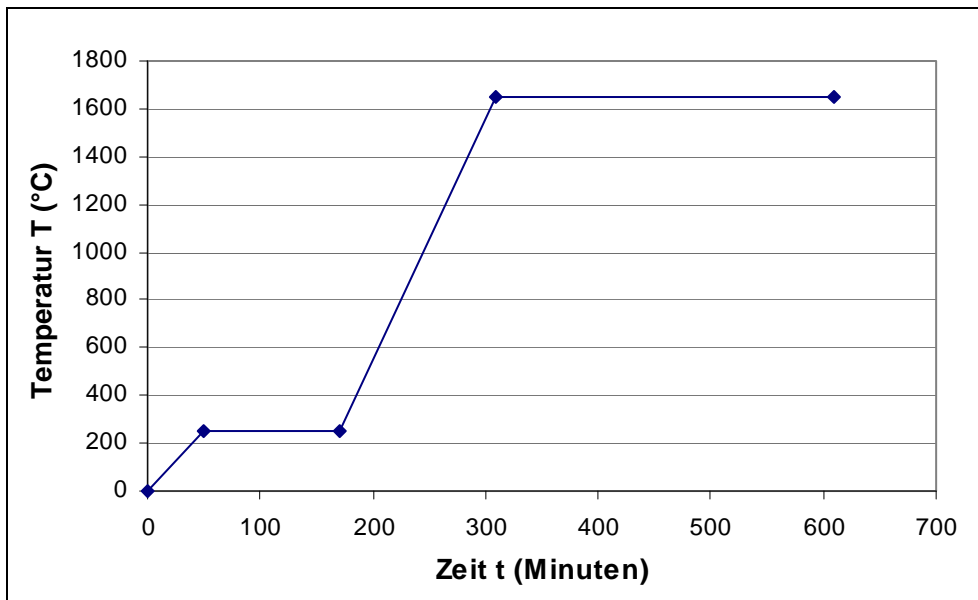


Abbildung 5-22: Temperaturkurve zum Sintern von porösen MgO Kugeln

Nach dem Brand wurden die porösen Vollkugeln durch Sieben klassifiziert.

Voruntersuchungen zur Beständigkeit von keramischen Werkstoffen in Magnesiumschmelze zeigten allerdings, dass poröse keramische Schwimmkörper zur Schmelzeabdeckung nicht geeignet sind. Aus diesem Grund wurde auf die Herstellung größerer Mengen poröser Kugeln verzichtet.

5.3.6 Verfahren zur Herstellung von schwimmenden Hohlkugeln aus MgO

Die Schichtdicke der Kugelhülle und der Durchmesser der Hohlkugeln haben Einfluss auf die Gesamtdichte. Um ein Schwimmen auf der Magnesiumschmelze zu ermöglichen muss die Dichte der Hohlkugeln kleiner der des flüssigen Magnesiums sein.

Berechnung des Durchmessers der Hohlkugeln bei konstanter Schichtdicke der Hülle

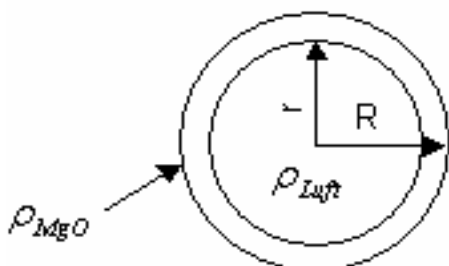


Abbildung 5-23: Prinzipskizze; Hohlkugel

Voraussetzung:

$$\rho_{Kugeln} < \rho_{Mg}$$

Es ergibt sich für die Masse der Hohlkugelschicht:

$$m_{(R-r)} = \rho_{MgO} \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi(R^3 - r^3)\right)$$

Tabelle 5-16 zeigt die Dichte der Hohlkugeln bei angenommener Schichtdicke von 500 μm .

R[cm]	R[cm]	m_{MgO} [g]	m_{Luft} [g]	m_T [g]	Dichte _T [g/cm^3]
0,1	0,05	0,0134	0,0000	0,0134	3,1939
0,15	0,1	0,0363	0,0000	0,0363	2,5689
0,2	0,15	0,0707	0,0000	0,0707	2,1107
0,25	0,2	0,1166	0,0000	0,1166	1,7819
0,3	0,25	0,1739	0,0001	0,1740	1,5385
0,35	0,3	0,2427	0,0002	0,2429	1,3523
0,4	0,35	0,3230	0,0002	0,3232	1,2057
0,45	0,4	0,4147	0,0004	0,4151	1,0874
0,5	0,45	0,5179	0,0005	0,5184	0,9901
0,55	0,5	0,6326	0,0007	0,6333	0,9087
0,6	0,55	0,7587	0,0009	0,7596	0,8396
0,65	0,6	0,8963	0,0012	0,8975	0,7802
0,7	0,65	1,0454	0,0015	1,0469	0,7287
0,75	0,7	1,2059	0,0019	1,2078	0,6835
0,8	0,75	1,3779	0,0023	1,3802	0,6436
0,85	0,8	1,5614	0,0028	1,5642	0,6081
0,9	0,85	1,7563	0,0033	1,7597	0,5763
0,95	0,9	1,9627	0,0040	1,9667	0,5476
1	0,95	2,1806	0,0047	2,1853	0,5217

Tabelle 5-16: Dichte von Hohlkugeln bei 500 μm Schichtdicke

Ab einem Innendurchmesser von 6 mm wird die Dichte des flüssigen Magnesiums von ca. 1,5 g/cm^3 unterschritten. Um eine sicheres Schwimmen zu gewährleisten sollte allerdings ein Innendurchmesser von ca. 10 mm gewählt werden.

Es wurden zwei Varianten zur Herstellung von Hohlkugeln untersucht. Erste war das Beschichten des Trägermaterials Polystyrol durch das Pelletieren. Zweite Methode war das Beschichten des Trägermaterials durch Eintauchen in eine Emulsion.

5.3.6.1 Herstellung von Hohlkugeln durch Pelletieren

Die Arbeitsschritte für die Herstellung von Hohlkugeln durch das Pelletierverfahren waren das Befeuchten der Polystyrol Kugeln mit 0,25%-iger Tylose Lösung und das anschließende Beschichten der Kugeln mit MgO Pulver. Das Beschichten erfolgte im Pelletierteller mit einer im Pelletiermischer erzeugten feuchten MgO-Masse oder direkt im Pelletiermischer.

V_{Kugeln} [l]	$M_{Lösung}$ [g]	M_{MgO} [g]	t_v [min]	Drehzahl [min^{-1}]
0,3	64,26	558,02	4	2

Tabelle 5-17: optimale Parameter für das Pelletieren von Hohlkugeln

Als bestmögliche Herstellungsmethode zeigte sich das Vormischen einer MgO-Masse im Mischer mit anschließendem Beschichten im Pelletierteller. Tabelle 5-17 zeigt die experimentell ermittelten optimalen Parameter. Die verwendeten Trägerkugeln aus PS hatten einen Durchmesser von ca. 6 mm.

Anschließend wurden die MgO-Hohlkugeln nach der unten abgebildeten Temperaturkurve gesintert. Das PS-Trägermaterial zersetzte sich bei diesem Prozess und entwich durch die während des Prozesses noch poröse Beschichtung.

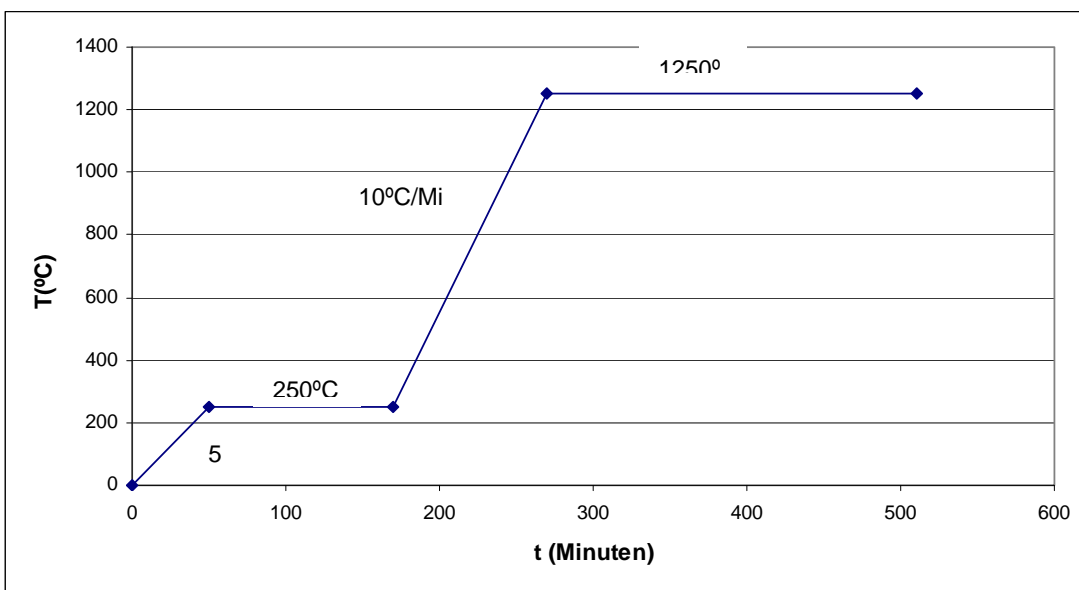


Abbildung 5-24: Temperaturkurve zum Sintern von MgO-Hohlkugeln

5.3.6.2 Herstellung von Hohlkugeln durch Eintauchen

Die Beschichtung der Trägerkugeln aus Styropor (PS) erfolgt bei diesem Herstellungsverfahren durch das Eintauchen in eine Magnesium Emulsion.

Das Verfahren besteht aus fünf Arbeitsschritten:

- Vorbereitung der Suspension
- Beschichtung der PS-Kugeln in der Suspension
- Filtration der Suspension
- Beschichtung der vorher in Suspension getränkten Styropor Kugeln mit trockenem MgO-Pulver und anschließendem Trennen der beschichteten MgO Kugeln durch manuelles Schütteln über einem Sieb.
- Trocknen bei 40° C

In einer Reihe von Versuchen werden die Magnesiumoxid Konzentrationen und die Tylose Lösungen variiert. Die experimentellen Parameter von den durchgeführten Versuchen werden in Tabelle 5-18 gezeigt. Beste Resultate wurden durch zweimaliges Beschichten mit den Parametern der Versuche E2 und E3 erzielt bei.

Versuchsnr.	% MgO	% Tylose	Qualität
E1	30	0,25	2
E2	20 30	0,25	1
E3	30 30	0,25	1
E4	40	0,25	3
E5	30	0,5	3
E6	40	0,5	4

Tabelle 5-18: Parameter des Eintauchverfahrens

Das Sintern erfolgt nach dem Temperaturverlauf von Abbildung 5-24. Das Trägermaterial zersetzt sich bei diesem Prozess vollständig.



Abbildung 5-25: gesinterte Hohlkugeln nach dem Eintauchverfahren

5.3.7 Untersuchung von unterschiedlichem Trägermaterial

Um verschiedene Möglichkeiten der Schwimmkörperform für die Mg-Schmelzabdeckung zu untersuchen, wurden weitere Versuche mit handelsüblichem Verpackungsmaterial (Flakes) durchgeführt. Aufgrund deren Form konnte eine Beschichtung nur mittels Tauchverfahren durchgeführt werden. Dabei stellte sich heraus, dass festes PS-Trägermaterial ab einer gewissen Größe ($D=3\text{cm}$) beim Ausbrennen einen sehr hohen Druck erzeugt und dass die MgO-Schicht aufspringt wird.



Abbildung 5-26: Probekörper vor und nach dem Brand (feste Flakes)

Abbildung 5-26 zeigt deutlich die durch das Brennen bei ca. 1650 °C entstandenen Risse in der MgO-Schicht. Diesem konnte allerdings durch die Verwendung von geeignetem Trägermaterial (weiche handelsübliche Flakes enthalten nur 4% PS) entgegengewirkt werden.



Abbildung 5-27: Probekörper vor und nach dem Brand (weiche Flakes)

Kleine feste PS-Kugeln als Trägermaterial mit einem Durchmesser von ca. 6 mm ließen sich allerdings nach dem Tauchverfahren problemlos ausbrennen, ohne die MgO-Schicht zu zerstören. Abbildung 5-28 zeigt eine MgO-Hohlkugel die nach dem Eintauchverfahren mit einem PS-Kern hergestellt ist und bei ca. 1650 °C gebrannt worden ist.



Abbildung 5-28: MgO Hohlkugel mit PS-Kern, Eintauchverfahren, bei 1650°C gebrannt

Aufgrund des höheren Aufwandes beim Tauchverfahren wurden indessen die Untersuchungen zu den Pelletierversuchen fortgesetzt. Da sich beim Pelletiervorgang im Pelletierteller infolge der Lauf- und Drehbewegungen der PS-Kugeln unterschiedlich dicke Wandstärken an den PS-Kugeln bilden, wurde der Innendurchmesser der Hohlkugeln auf 12 bis 15mm erhöht. Dadurch wurde sichergestellt, dass die Hohlkugeln trotz unterschiedlicher Materialstärke auf der Magnesiumschmelze schwimmen.



Abbildung 5-29: Pelletierte MgO Hohlkugel mit PS-Kern, Pelletierungsverfahren

Mit dem eingesetzten Pelletierverfahren ist es möglich innerhalb einer kurzen Zeit, eine größere Menge Hohlkugeln herzustellen. Es ist jedoch zu beachten, dass von der produzierten Menge ca. 1/3 Ausschuss ist. Das liegt vor allem an den ungleichmäßigen Schichtstärken. Es kommt vor, dass einige Stellen der PS-Kugel nicht oder nur sehr dünn mit MgO-Pulver ummantelt sind und dies erst nach dem Ausbrennen des Trägermaterials zum Vorschein kommt. Außerdem weisen die gesinterten Hohlkugeln eine raue Oberfläche auf, in welche die Magnesiumschmelze infiltrieren kann. Auch feine, dünne Risse sind an den gesinterten Hohlkugeln zu erkennen. Hier liegt der Vorteil in dem aufwendigeren Tauchverfahren, da immer eine vollkommen geschlossene MgO-Schicht entsteht und sich je nach Eintauchzeit eine gleichmäßig starke Schicht bildet.

Auch bei den zuvor durchgeführten Untersuchungen zu den Herstellungsverfahren zeigten schon einige Schwierigkeiten in der gleichmäßigen Beschichtung der PS-Trägermaterialien auf. Um eine akzeptable Beschichtung zu erhalten bedarf es einer Vielzahl von Eintauch- und Trocknungsvorgängen, da die Suspension auf dem PS-Trägermaterial nur schlecht anhaftet.

Um dieses Defizit so weit wie möglich zu minimieren, wurden verschiedene Trägermaterialien untersucht. Als besser geeignetes Substitut zu PS zeigte sich feste Watte. Im weiteren Verlauf des Projektes werden deshalb Wattekugeln als Trägermaterial eingesetzt (siehe Abbildung 5-30).

Der Vorteil dieses Trägermaterials ist, dass es in fast jeder gewünschten Größe verfügbar ist und sehr saugfähig ist, was für eine schnelle und gleichmäßige Schichtstärke von besonderer Bedeutung ist.



Abbildung 5-30: Trägermaterial „Wattekugel“

Auch für das Pelletierverfahren ist dieses Trägermaterial gut geeignet, da es durch das höhere Gewicht bessere Lauf- und Drehbewegungen im Pelletierteller aufweist



Abbildung 5-31: Pelletierte MgO Kugel nach dem Trocknen, Trägermaterial Watte

Allerdings liegt auch mit dem Trägermaterial Watte im Gegensatz zum Eintauchverfahren nach dem Sintern eine raue Oberfläche vor, die ein Anhaften der Magnesiumschmelze begünstigt.



Abbildung 5-32: Pelletierte MgO Hohlkugel, Trägermaterial Watte, nach dem Brand bei 1750°C

Beim Tauchverfahren zeigen sich ebenfalls Vorteile des Trägermaterials Watte. In einer MgO-Suspension wird bei den Wattekugeln schon nach einem Eintauchvorgang eine akzeptable Schichtstärke erreicht.

Außerdem ist die Schicht deutlich ebener und gleichmäßiger, was die Haftung und Infiltration der mit der Oberfläche in Kontakt stehenden Magnesiumschmelze erschwert. Durch den starken Saugeffekt der Wattekugel, können sich allerdings Blasen oder Krater bilden, die durch ein zweites Tauchen nach kurzer Trocknungszeit behoben werden können.

Der innere Wattekörper zersetzt sich beim Sinterungsprozess vollständig ohne ein Aufreißen der Kugel hervorzurufen.



Abbildung 5-33: MgO Hohlkugeln nach Tauchverfahren, Trägermaterial Watte



Abbildung 5-34: MgO Hohlkugel, Tauchverfahren, nach Brand bei 1770 °C

5.3.8 Herstellung von Hohlkugeln aus Al_2O_3 und ATI

Neben Hohlkugeln aus MgO wurden auch Hohlkugeln aus den keramischen Materialien Al_2O_3 und ATI für die experimentelle Untersuchung zur Abdeckung von Magnesiumschmelze hergestellt. Um geeignete Parameter für die Herstellung zu ermitteln mussten für jedes Beschichtungsmaterial die in Kapitel 5.3.6 beschriebenen Untersuchungsschritte durchgeführt werden.



Abbildung 5-35: Al_2O_3 Hohlkugel, Tauchverfahren, nach Brand bei 1770 °C

5.3.9 Fazit der Herstellungsverfahren von Hohlkugeln

Als geeignetes Trägermaterial für die Herstellung von Hohlkugeln aus den drei untersuchten keramischen Werkstoffen haben sich für das Pelletierverfahren und für das Eintauchverfahren Wattekugeln herausgestellt.

Mit diesem Trägermaterial konnten für den bestimmten Einsatzzweck als Schwimmkörper auf Magnesiumschmelze sowohl mit den Eintauchverfahren als auch mit dem Pelletierverfahren geeignete Hohlkugeln in Bezug auf Schwimmfähigkeit und Dichtheit hergestellt werden. Die Vorteile des Eintauchverfahrens liegen in der glatten Oberflächenbeschaffenheit nach dem Brennen. Nachteil dagegen ist die aufwendige Herstellung von großen Mengen mit diesem Verfahren.

Aus wirtschaftlichen und verfahrensbedingten Gesichtspunkten werden für die experimentellen Untersuchungen als Schwimmkörper auf der Magnesiumschmelze nur Hohlkugeln untersucht, die durch das Pelletierverfahren hergestellt wurden.

5.4 Experimentelle Untersuchung der Schwimmkörper

Um die Reaktion zwischen der Atmosphäre im Ofenraum und der Schmelze zu reduzieren kann durch geeignete Maßnahmen die Schmelzebadoberfläche reduziert werden. Zu diesem Zweck sollen die am FGK hergestellten keramischen Hohlkugeln eingesetzt werden. Durch das Einbringen der Schwimmkörper auf die Schmelzeoberfläche wird die Reaktionsfläche minimiert. Dadurch können Einsparungen des benötigten Schmelzeschutzmediums (Schutzgas oder auch CO₂-Schnee) erzielt werden.

Für diesen Untersuchungsschwerpunkt wurden 2 verschiedene keramische Materialien (Al₂O₃ und ATI) als Werkstoff für die Hohlkugeln eingesetzt. Auf die Untersuchung von MgO als Hohlkugelwerkstoff wurde verzichtet, da in Bezug auf die Schwimmeignung und die Abdeckeignung keine eklatanten Unterschiede zu Al₂O₃ zu erwarten waren. Des Weiteren zeigten Voruntersuchungen mit Hohlkugeln aus MgO in Mg-Schmelze ein verstärktes Anhaften der erstarrten Schmelze an der Kugeloberfläche.

Die Untersuchungen der keramischen Schwimmkörper auf der Magnesiumschmelze wurden in einem Laborofen (Abbildung 5-36) durchgeführt, welcher ein Aufschmelzen des Magnesiums und ein Warmhalten bei einer konstanten Temperatur ermöglicht. Der maximale Durchmesser der einsetzbaren Tiegel beträgt 26 cm. Für die Untersuchungen der keramischen Schwimmkörper wurden Tiegel mit einem Durchmesser von 12 cm eingesetzt.

Der Ofen ermöglicht den Einsatz verschiedener Schutzmedien. Über eine Schutzgasleitung ist die Begasung des Ofeninnenraums mit einem inerten oder einem reaktivem Schutzgas möglich. Durch ein mittig über dem Tiegel angebrachtes und höhenverstellbares Schneerohr ist zudem eine Beschneierung des im Ofen befindlichen Tiegels durch festes CO₂ möglich. Ferner kann durch die Einbringung von Abdecksalzen durch die Einfüllöffnung die Schmelze geschützt werden.



Schutzgaseinleitung

Schneerohr

Lichtquelle

Beobachtungsscheibe

Einfüllöffnung

Abbildung 5-36: Laborofen

Zur Kugeleinbringung und -entnahme, sowie zum Nachchargieren ist eine Schiebetür angebracht. Gegenüberliegende Scheiben aus Borosilikat ermöglichen eine

Ausleuchtung des Ofenraums von außen und somit die visuelle Beobachtung der Schmelzbadoberfläche bei geschlossener Einfülltür durch die Scheiben.

5.4.1 Experimentelle Charakterisierung der Hohlkugeln

Die Untersuchungsaspekte zur Charakterisierung bezüglich der Eignung der Hohlkugeln aus Al_2O_3 und ATI als Schwimmkörper auf Magnesiumschmelze wurden wie folgt gegliedert:

- Abgleich der theoretisch ermittelten Schwimmeignung durch experimentelle Untersuchung der Schwimmfähigkeit auf Mg-Schmelze
- Untersuchung der Kontakthaftung von der erstarrten Schmelze an den Hohlkugeln
- Untersuchung der Thermoschockbeständigkeit für den Einsatz von Schutzgas und für den Einsatz von festem CO_2

Schwimmfähigkeit:

Theoretische Betrachtung:

Bei einem Kugeldurchmesser von ca. 15 mm und einer Schichtdicke von ca. 0,9 mm ergibt sich nach der Formel

$$m_{(\text{Hohlkugel})} = \rho_{\text{Keramik}} \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi (R^3 - r^3) \right)$$

mit dem Außendurchmesser $R = 7,5$ mm und dem Innendurchmesser $r = 6,6$ mm die Masse von 1,97 g für die Hohlkugel. Die Dichte der eingesetzten keramischen Materialien Al_2O_3 und ATI beträgt ca. $3,5$ g/cm³.

Damit die Kugel sicher schwimmt und noch eine effektive Oberflächenreduzierung bewirken kann, darf sie maximal zu $\frac{3}{4}$ in die Schmelze eintauchen (siehe Abbildung)

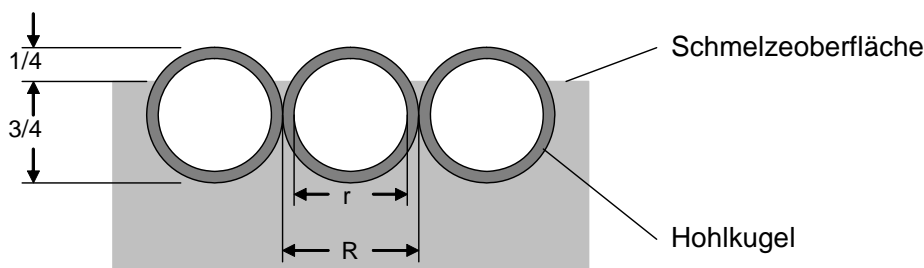


Abbildung 5-37: Eintauchtiefe der Hohlkugeln

Das bedeutet, dass die Masse der Hohlkugel nicht größer sein darf als das eine $\frac{3}{4}$ Kugelvolumen des flüssigen Magnesiums. Die Dichte der eingesetzten flüssigen Magnesiumlegierung AZ91 beträgt $1,58$ g/cm³. Daraus ergibt sich die Masse von 2,09 g der verdrängten Schmelze nach folgender Formel:

$$m_{(\frac{3}{4}\text{kugel})} = \frac{3}{4} \cdot \rho_{\text{Mg}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$$

Die experimentell ermittelten Kennwerte der Hohlkugel stimmen mit den Voraussetzungen der theoretischen Betrachtung weitgehend überein. Durch den Einsatz des Computertomographs, Mikro CT 80 der Firma Scanco Medical, wurden die Schichtdicke und der Außendurchmesser an 5 charakteristischen Hohlkugeln bestimmt.

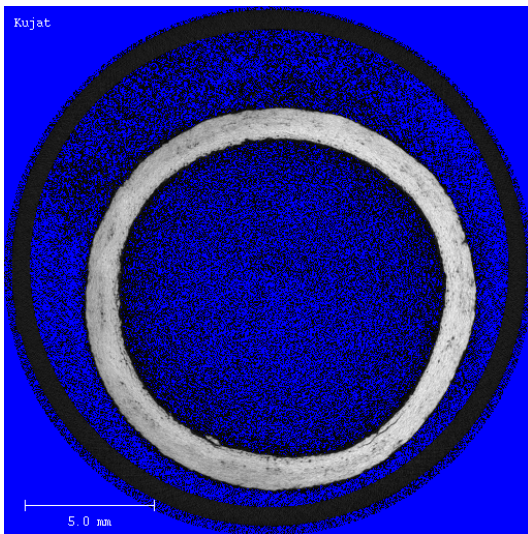


Abbildung 5-38: Schichtaufnahme im μ -CT einer keramischen Hohlkugel

Abbildung 5-38 zeigt exemplarisch eine Schichtaufnahme einer Hohlkugel aus Al_2O_3 . Die ermittelte Schichtdicke dieser Probe beträgt zwischen 0,9 und 1,0 mm. Der Außendurchmesser beträgt zwischen 15,1 und 15,5 mm.

Das Gewicht wurde mittels einer Präzisionswaage ermittelt. Tabelle 5-19 zeigt die Gegenüberstellung der theoretischen und der ermittelten Werte.

	Gewicht [g]	Außendurchmesser [mm]	Schichtdicke [mm]
Theoretische Werte	1,97	15	0,9
Ermittelte Werte	2,01 – 2,10	14,2 – 16	0,7 – 1,1
Abweichung	+ 0,04 , + 0,13	- 0,8 , + 1,0	- 0,2 , + 0,2

Tabelle 5-19: Gegenüberstellung der Werte

Die Abweichungen erklären sich durch die Geometrie der Hohlkugeln, welche die μ -CT Aufnahme zeigt. Alle ermittelten Abweichungen befanden sich allerdings noch in einem akzeptablen Toleranzrahmen

Experimentelle Untersuchung der Schwimmfähigkeit:

Die experimentellen Untersuchungen der Hohlkugeln bezüglich der Schwimmfähigkeit durch Aufbringen auf die Schmelze bestätigten die theoretischen Betrachtungen. Keine der Untersuchten Hohlkugeln sank komplett in die Schmelze ein.

Untersuchung der Kontakthaftung:

Die experimentellen Untersuchungen zur Kontakthaftung wurden an den aus der Schmelze entnommenen Hohlkugeln aus den Untersuchungen zur Schwimmfähigkeit durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse bestätigten die ermittelten Materialeigenschaften aus den durchgeführten Tauchversuchen.

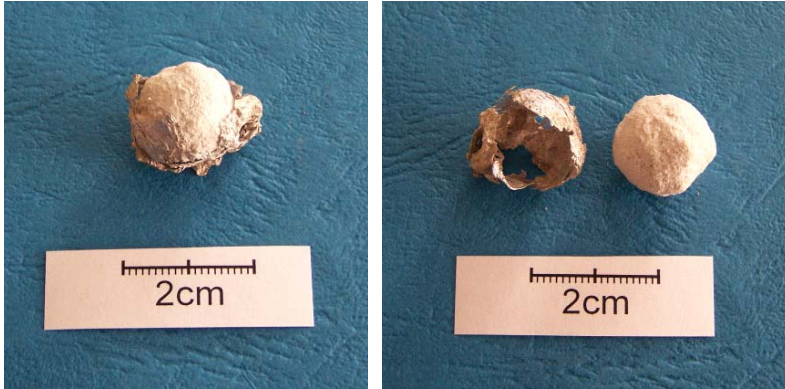


Abbildung 5-39: Haftung von Mg an Hohlkugel aus ATI

Die erstarrte Magnesiumschmelzeschicht lässt sich von der Al_2O_3 Kugel nicht ohne Zerstören der Hohlkugel entfernen. Von der Kugel aus ATI lässt sich die Schicht hingegen ohne Zerstören der Hohlkugel abziehen.

Untersuchung der Thermoschockbeständigkeit:

Die Beständigkeit und die Thermoschockbeständigkeit der Hohlkugeln wurden für den Fall der Begasung mit Schutzgas und für den Einsatz von festem CO_2 als Schutzmedium untersucht. Für die Untersuchung mittels Schutzgas wurden die Hohlkugeln bei kontinuierlicher Schutzgasung nach dem Aufschmelzen des Magnesiums ohne Vorwärmung auf die Schmelzeoberfläche aufgebracht. Einige Hohlkugeln wurden vor der Einbringung markiert und im $\mu\text{-CT}$ auf Risse überprüft.

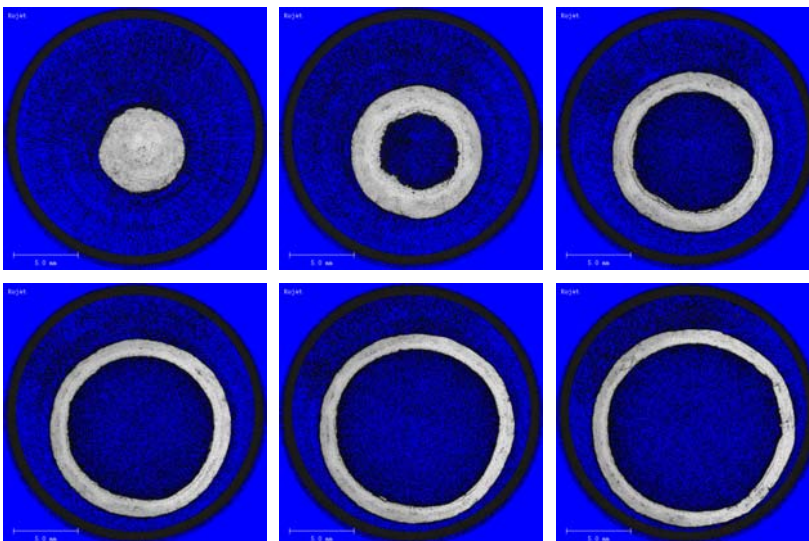


Abbildung 5-40: Untersuchung einer Al_2O_3 Hohlkugel auf Risse

Nach einer Stunde wurden die Kugeln aus der Schmelze entnommen. Die markierten Kugeln wurden abermals im μ -CT untersucht.

Zur Untersuchung der Thermoschockbeständigkeit im Falle des Einsatzes des festen CO_2 -Schnees als Schutzmedium wurden die Hohlkugeln über einen Zeitraum von 5 min mit einer Taktzeit von 40 s und einer Beschneidungsdauer von 20 s mit dem $-78,5\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Medium beaufschlagt.

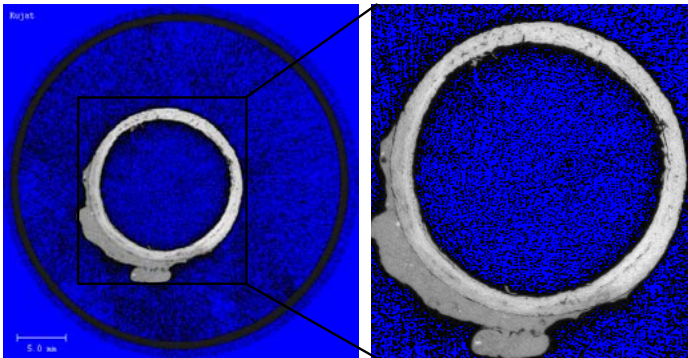


Abbildung 5-41: Schnitt der Al_2O_3 Hohlkugel mit Schmelzeanhaftungen

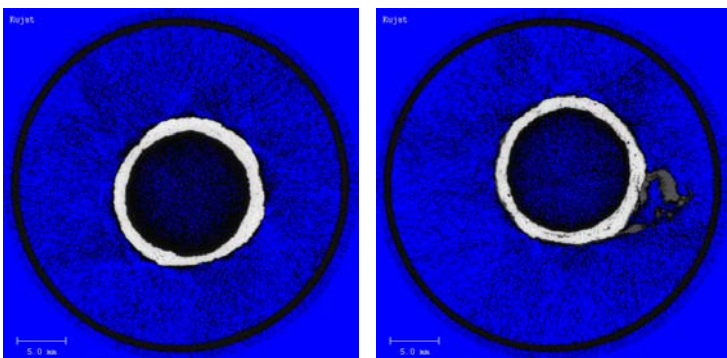


Abbildung 5-42: Schnitt der ATI Hohlkugel vor (links) und nach dem Einsatz auf der Schmelze

Die Hohlkugeln aus Al_2O_3 und ATI zeigten durch den Einsatz auf der Magnesiumschmelze für beide Einsatzfälle keine Risse auf.

Material	Schwimmfähigkeit	Kontakthaftung	Thermoschockbeständigkeit
Al_2O_3	++	-	+
ATI	++	+	++
++ - sehr gut, 0 – befriedigend, -- ungenügend, n.e. – nicht ermittelbar			

Tabelle 5-20: Überblick der Hohlkugeluntersuchung

5.4.2 Verbrauchsanalyse verschiedener Schutzmedien

Der Einfluss der keramischen Schwimmkörper auf den Verbrauch von Schutzmedien wurde für den Fall der Schutzgasbeaufschlagung und für den Fall der Verwendung von festem CO_2 als Schutzmedium untersucht. Die Verbrauchsmessungen wurden als Vergleichsmessungen mit und ohne keramische Schwimmkörper durchgeführt.

Die Stabilität der Schutzschicht wurde bei Schmelzetemperaturen von 710 °C untersucht. Die Schutzschicht gilt nicht mehr als stabil, wenn eine massive Krätzebildung nach visueller Beurteilung eintritt

Erster Untersuchungsschwerpunkt liegt in der Minimierung der freien Schmelzbadoberfläche in Verbindung mit dem derzeit eingesetzten Reaktivgasgemisch 0,5 Vol.% SF₆ in CO₂. Wird die im Kontakt mit Sauerstoff stehende Oberfläche reduziert, so kann weniger Schutzgas eingesetzt werden, um einen ausreichenden Schmelzeschutz zu gewährleisten.

Als Referenzgasverbrauch wird der notwendige Volumenstrom des Schutzgases ohne den Einsatz von keramischen Schwimmkörpern ermittelt. Zu diesem Zweck wurde der Volumenstrom kontinuierlich bis zum Versagen der Schutzschicht reduziert.

Im Anschluss wurden die Oberflächenverunreinigungen abgetragen und die Hohlkugeln ohne Zerstörung der Schutzschicht auf die Oberfläche des Schmelzbades aufgebracht.



Abbildung 5-43: Kugelaufbringung

Zur Ermittlung des minimalen Schutzgasverbrauchs wurde abermals der Schutzgasvolumenstrom bis zum Versagen der Schutzschicht reduziert. Die Reduzierungsschritte waren anlagenbedingt 0,1 l/min. Um einen Gleichgewichtszustand im Ofenraum zu gewährleisten wurde der Volumenstrom für jeweils 20 min konstant gehalten.



Abbildung 5-44: Schutzgasbegasung unter Einsatz von Hohlkugeln

Durch visuelles Beobachten der Oberfläche durch die vorhandenen Sichtfenster ergibt sich bei der eingesetzten Versuchsanlage für eine effektive Schutzwirkung ein minimaler Volumenstrom von ca. 1 l/min des Schutzgasgemisches ohne Schwimmkörper auf der Oberfläche. Durch den Einsatz der keramischen Hohlkugeln als Schwimmkörper konnte

eine stabile Schutzschicht noch bei einem minimalen Volumenstrom von 0,7 l/min beobachtet werden. Wird dieser Volumenstrom unterschritten bildet sich keine stabile Schutzschicht mehr auf der Oberfläche. Die zugeführte Schutzgasmenge reicht nicht zur Verdrängung des Sauerstoffs aus der Umgebungsatmosphäre aus. Es kommt zu vermehrter Krätzebildung und zu kleinen lokalen Bränden.

Ein Nachchargieren ist bei ausreichender Schutzbegasung möglich. Das einzubringende Masselmateriale schiebt die Hohlkugeln beim Nachchargieren zur Seite. Die Kugeln sinken auch nach einem möglichen Untertauchen nicht in die Schmelze ab sondern bilden anschließend erneut eine Schicht auf der Oberfläche. Allerdings kann es infolge von Anhaftungen auf der Kugeloberfläche durch das Untertauchen zu Bränden auf der Kugeloberfläche kommen. Die so entstehenden Verunreinigungen und Krätze auf der Oberfläche lassen sich nur mit großem Aufwand entfernen. Ein Untertauchen sollte daher beim Nachchargieren vermieden werden.

Für die Verbrauchsuntersuchungen des Schutzmediums CO_2 wurde an die Versuchsanlage eine geeignete Düse (Schneerohr) zur Beaufschlagung der Schmelzbadoberfläche mit CO_2 -Schnee adaptiert. Erzeugt wird das feste CO_2 durch Einleitung von CO_2 -Gas unter hohem Druck durch die Düse. Der erzeugte Schnee sublimiert bei $-78,5\text{ °C}$ auf der Schmelzbadoberfläche und kühlt somit die Oberflächentemperatur ab. Die durch CO_2 gebildete Schutzschicht auf der Schmelze reißt bei hoher Temperatur ($> 650\text{ °C}$) auf. Durch die Abkühlung der Oberfläche soll die Schutzschicht stabilisiert werden um eine Abschirmung der Schmelzeoberfläche gegenüber der Atmosphäre zu gewährleisten.

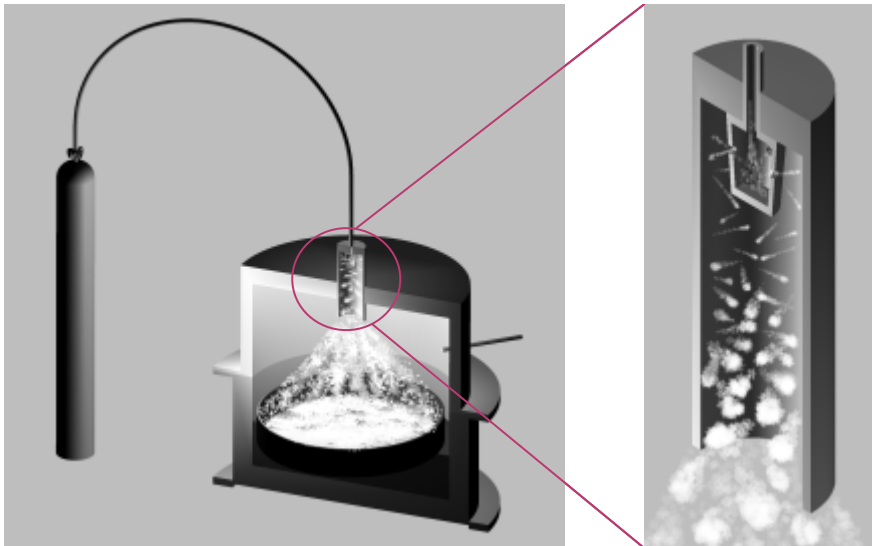


Abbildung 5-45: Prinzip der Schneebeaufschlagung, Schneerohr

Durch die Einbringung der Schwimmkörper auf die Oberfläche werden zwei Effekte erzielt.

- Verringerung der freien Schmelzeoberfläche
- Verringerung der Wärmeübertragung von der Schmelze auf das feste CO_2

Durch die Minimierung der Schmelzbadoberfläche verringert sich außerdem neben der Abbrandneigung auch das Abdampfen von Magnesium aus der Schmelze.

Der Aufschmelzvorgang erfolgte für diese Untersuchungen konventionell unter einem Schutzgasgemisch (0,5 Vol. % SF₆ in CO₂). Vor den Untersuchungen mit reinem bzw. festem CO₂ als Schutzmedium wurde die durch das SF₆ gebildete Schutzschicht aus MgF₂ und MgO abgezogen.

Die Temperaturverteilung auf der Oberfläche wurde mittels einer Thermographiekamera festgehalten.

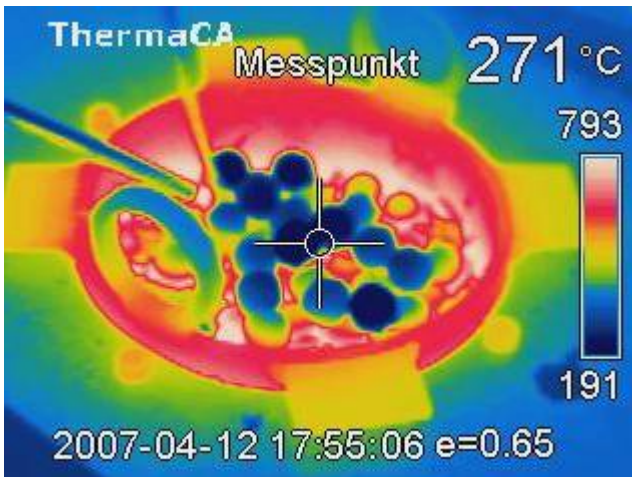


Abbildung 5-46: Oberflächentemperaturverteilung mit schwimmenden Hohlkugeln

Da der Emissionskoeffizient der Magnesiumschmelze gegenüber dem der Oberfläche der keramischen Kugeln unterschiedlich ist, kann die Temperaturdifferenz nicht in absoluten Werten angegeben werden. Das Thermographiebild der Oberfläche zeigt, dass die Temperatur der Schmelze wesentlich höher ist, als die Temperatur auf der Oberfläche der Hohlkugeln. Durch die Isolierende Wirkung der Hohlkugeln wird der Wärmeeintrag in das Schutzmedium CO₂-Schnee verringert.

Als Referenzverbrauch wird die minimal notwendige Menge CO₂-Schnee ohne den Einsatz von keramischen Schwimmkörpern ermittelt. Die Untersuchungen wurden in einem offenen Ofenraum durchgeführt, bei der keine Abdichtung des Ofenraums zur Umgebungsatmosphäre vorlag. Die Umgebungsluft kann ungehindert in den Ofenraum gelangen. Die Schmelztemperatur beträgt 710 °C. Die eingesetzte Schneekanone erzeugt in 1 min ca. 6 g festes CO₂. Die Untersuchungen ergaben, dass bei einer Beschneigungszeit von 5 s für eine ausreichende Schutzwirkung eine maximale Taktfolge von 25 s erforderlich ist. Dieser Verbrauch entspricht 72 g/h CO₂ für die vorliegende Ofen- und Tiegelkonstruktion.

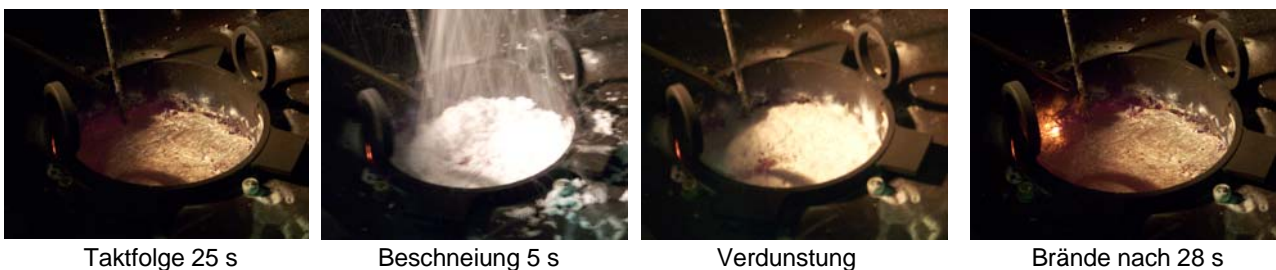


Abbildung 5-47: Beschneigungszyklus ohne Hohlkugeln, Brände nach Zeitüberschreitung (rechts)

Entsprechende Untersuchungen mit auf der Schmelzeoberfläche aufgebrauchten keramischen Hohlkugeln ergaben bei einer gleichen Beschneigungszeit von 5 s eine Taktfolge von 35 s. Der Verbrauch liegt mit dem Einsatz von keramischen Hohlkugeln als Schwimmkörper bei nur 52 g/h CO₂.

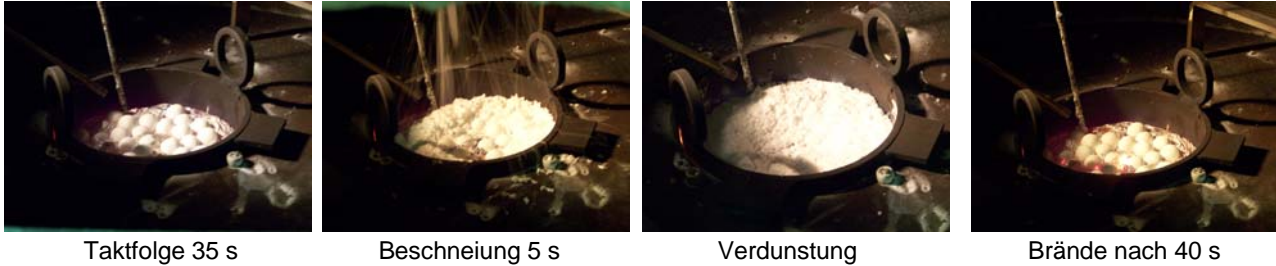


Abbildung 5-48: Beschneigungszyklus mit Hohlkugeln, Brände nach Zeitüberschreitung (rechts)

Bei einer entsprechenden Abdichtung des Ofenraums gegen die Umgebungsatmosphäre konnte die Taktfolge bei gleich bleibender Beschneigungszeit auf ca. 8 Minuten verlängert werden, ehe ein entzünden der Oberfläche detektiert werden konnte. Die verlängerte Taktfolgezeit gründet sich auf die im Vorfeld beschriebenen Effekte. Durch die isolierende Wirkung der Hohlkugeln bleibt der CO₂-Schnee länger in fester Form auf der Schmelzeoberfläche liegen. Dieses ermöglicht ein längeres Abkühlen der verbleibenden minimierten Schmelzeoberfläche, um eine stabile Schutzschicht zu gewährleisten.

	Verbrauch ohne Hohlkugeln	Verbrauch mit Hohlkugeln	Einsparung	
Schutzgasgemisch	1 l/min	0,7 l/min	0,3 l/min	30 %
CO ₂ -Schnee	72 g/h	52 g/h	20 g/h	28 %

Tabelle 5-21: Übersicht des Schutzmedienverbrauchs

Im vorliegenden Fall lassen sich durch den Einsatz von keramischen Hohlkugeln als Schwimmkörper auf der abzudeckenden Magnesiumschmelze bis zu 40 % Schutzmedium im Falle der Verwendung eines SF₆-Gasgemisches einsparen. Eine Einsparung des Schutzmediums beim umweltfreundlicheren CO₂-Schnee-Verfahren kann ebenfalls erzielt werden.

6 Fazit und alternative Schwimmkörpergeometrien

Die Untersuchungen der keramischen Hohlkugeln als Schwimmkörper haben gezeigt, dass durch eine Reduzierung der freien reaktiven Schmelzeoberfläche eine Einsparung von Schutzmedien ermöglicht werden kann. Im Falle eines Einsatzes des reaktiven Schutzgasgemisches 0,5 Vol. % SF_6 in CO_2 wurde im eingesetzten Versuchsofen eine Schutzgaseinsparung von ca. 30% durch den Einsatz der Hohlkugeln als Schwimmkörper erzielt. Im Falle der Verwendung von festem CO_2 -Schnee als Schutzmedium konnte für den Versuchsfall eine Einsparung von ca. 28 % nachgewiesen werden.

Die Handhabung der keramischen Hohlkugeln beim Nachchargieren und beim Abkrätzen gestaltet sich allerdings als Hindernis für einen effektiven Einsatz in gießtechnischen Betrieben. Bei der Verwendung von Kipptiegeln o. ä. müssen die keramischen Schwimmkörper vor dem Abgießen entfernt werden, damit sie nicht das Gussprodukt verunreinigen. Ferner ist ein Entfernen von Oberflächenverunreinigungen und Krätze nur nach dem Entfernen der Hohlkugeln möglich. Aufgrund von Schmelzeanhaftungen an den entnommenen Hohlkugeln ist eine Wiederverwendung der abgeschöpften Kugeln ohne Reinigungsschritt nicht empfehlenswert. Die Kugeln aus Al_2O_3 zeigten sich nach der Entnahme als nicht wiederverwendungsfähig, da die Entfernung der Schmelzeanhaftungen zur Zerstörung der Hohlkugelstruktur führen kann. Untersuchungen mit Kugeln aus ATI zeigen eine deutliche Reduzierung der Haftneigung, was einen Reinigungsschritt ermöglichen könnte.

Eine weitere Variante ist die Verwendung von Schwimmkörpern mit größeren geometrischen Abmessungen. Die Vorteile liegen im schnelleren und einfach zu handhabenden Entfernen dieser Körper von der Schmelzeoberfläche und einem vereinfachten Reinigungsschritt. Als mögliche Schwimmkörpergeometrien wurden zwei verschiedene Varianten untersucht.



Abbildung 6-1: Schwimmtiegel (Durchmesser ca. 4 cm)

Erste untersuchte Geometrie war ein tiegelähnlicher Schwimmkörper mit eckigen Kanten und einem Durchmesser an der breitesten Stelle von ca. 4 cm, welcher durch Gewichtsvariation bis zum breitesten Durchmesser eintaucht. Als Material wurde ATI eingesetzt.

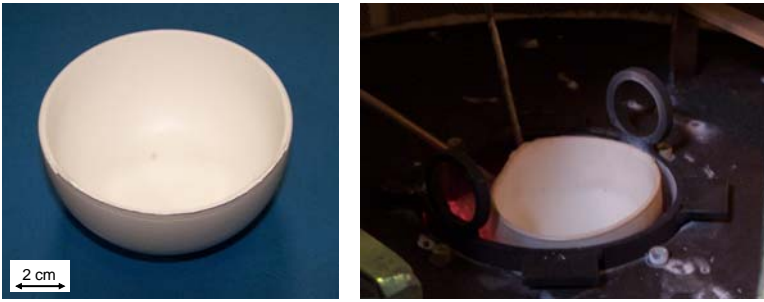


Abbildung 6-2: Schwimmbecher (Durchmesser ca. 10 cm)

Eine weitere untersuchte Geometrie war eine flache Becherform mit runden Kanten und einem Durchmesser an der Breitesten Stelle von ca. 10 cm.

Für beide Varianten konnte die Schwimmfähigkeit auf der Magnesiumschmelze bei 710 °C gezeigt werden. Nach Entnahme der Probekörper aus der Schmelze floss das Material fast vollständig von der Oberfläche ab. Erstarre anhaftende Magnesiumreste konnten nach dem Erkalten ohne Zerstörung der Schwimmkörper abgezogen werden.

Für einen Einsatz in einem gießtechnischen Betrieb oder in einer Versuchsgießerei mit Kipptiegeln o. ä. eignen sich aufgrund der Handhabung große, abnehmbare Schwimmkörper besser als Hohlkugeln. Eine Kombination mit den nach oben offenen Schwimmkörpergeometrien und dem CO₂-Schnee-Verfahren ist allerdings nicht möglich, da das feste CO₂ in der Öffnung verbleiben würde und keine Schutzwirkung auf die verbleibende reaktive Schmelzeoberfläche hätte. Für die Unterstützung der CO₂-Schnee-Verfahren müssen geschlossene Körper, wie die gezeigten Hohlkugeln eingesetzt werden.

7 Veröffentlichungen

“Reduction and Avoidance of ecologically harmful cover gases for handling molten magnesium”

Magnesium 2006, 7th International Conference, Tagungsband, Dresden, S. 215 – 220

8 Projektförderung

Die an diesem Projekt beteiligten Forschungspartner, das Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe - Glas/Keramik GmbH aus Höhr-Grenzhausen (FGK) und das Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover (IW), bedanken sich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projektes.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Bargel, H.-J., Schulze, G. : Werkstoffkunde, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1999
- [2] Beck, A., Altwicker, H. : Magnesium und seine Legierungen, Springer-Verlag Berlin, 2001
- [3] Kammer, C. : Magnesium Taschenbuch, Aluminium-Verlag Düsseldorf, 2000, S. 462-467
- [4] Schwaab, K. Plehn, W. : Fluorierte Treibhausgase in Produktion und Verfahren, Umweltbundesamt Berlin, 2004, S. 201-205
- [5] Harnisch J., Schwarz, W. : Final Report on the Costs and the impact on emissions of potential regulatory framework for reducing emissions of hydrofluorocarbons, perfluorocarbons and sulphur hexafluoride, Studie im Auftrag der Europäischen Kommission (GD Umwelt), Öko-Recherche, Nürnberg, 2003, S. 24-31
- [6] Hillis, J. E. : The International Program to Identify Alternatives to SF6 for Magnesium Melt Protection, Noranda Magnesium Inc., 2002
- [7] Schneider, A., Esch, U. : Über die Reaktion zwischen Magnesium und Schwefeldioxid, Zeitschrift für Metallkunde 32, 1940, S. 173-177
- [8] Schemm, G. : Schwefelhexafluorid als Oxidationsschutz für Magnesiumschmelzen, Gießerei 58, 1971, S. 558-565
- [9] Australian Greenhouse Office : Synthetic Gas Use in Non-Montreal Protocol Industries, 2000
- [10] Ricketts, N. J., Cashion, P. : Hydrofluorocarbons as a Replacement for Sulphur Hexafluoride in Magnesium Processing, Magnesium Technology, 2001
- [11] Roßmann, M. : Oxidationsschutz für Magnesiumschmelzen durch kontinuierliche Zugabe von flüssigem Argon, Gießerei 69, 1982, S. 102-103
- [12] Schwarz, W. : Emissionen, Aktivitätsraten und Emissionsfaktoren von fluorierten Treibhausgasen in Deutschland für die Jahre 1995-2002, Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Frankfurt, 2003, S. 234-236
- [13] Schwarz, W., Leisewitz, A. : Emissionen und Minderungspotential von HFKW, FKW und SF6 in Deutschland, Im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1999, S. 86-90
- [14] Amtsblatt der Europäischen Union : Verordnung über bestimmte fluorierte Treibhausgase, Nr. 842/2006, Rat und Parlament der Europäischen Union, Brüssel, 17. Mai 2006
- [15] BGBl II 2002

- [16] Milbrath, D. S. : Development of 3M Novec 612 Magnesium Protection Fluid as a Substitute for SF6 over Molten Magnesium, Conference San Diego, 2002
- [17] EG-Sicherheitsdatenblatt (Entwicklungsprodukt L15566), 3M Deutschland GmbH
- [18] VDG : Integrierter Umweltschutz in Gießereien, IN-GUSS 2003, S. 26, 27
- [19] Schwarz, W : Daten von H-FKW, FKW und SF6 für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention für die Berichtsjahre 2004 und 2005, Frankfurt, Nov. 2005
- [20] Schwarz, W : Emissionen und Emissionsprognose von H-FKW, FKW und SF6 in Deutschland - Aktueller Stand und Entwicklung eines Systems zur jährlichen Ermittlung, Frankfurt, Juli 2005
- [21] A. Karger, P. Biedenkopf, M. Schaper, "COOLCOM®: Eine innovative Methode zur Abdeckung von Magnesiumschmelzen mit festem CO₂", Giesserei 93, 04/2006, S. 72 - 76