

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | KURZFASSUNG | 1 |
| 2 | EINLEITUNG | 2 |
| 3 | THEORETISCHE GRUNDLAGEN | 4 |
| 3.1 | Magnesium | 4 |
| 3.1.1 | Vorkommen..... | 4 |
| 3.1.2 | Eigenschaften | 4 |
| 3.1.3 | Herstellung..... | 6 |
| 3.1.3.1 | Schmelzflusselektrolyse von Magnesiumchlorid..... | 6 |
| 3.1.3.2 | Silikothermische Magnesiumgewinnung..... | 6 |
| 3.1.4 | Anwendung | 7 |
| 3.2 | Magnesiumlegierungen..... | 7 |
| 3.2.1 | Legierungsbildung..... | 7 |
| 3.2.2 | Eigenschaften von Magnesiumlegierungen | 8 |
| 3.2.3 | Legierungszusätze..... | 9 |
| 3.2.4 | Gusslegierungen..... | 10 |
| 3.2.5 | Knetlegierungen..... | 11 |
| 3.3 | Sekundärmetallurgie von Magnesium..... | 11 |
| 3.3.1 | Problematik..... | 11 |
| 3.3.2 | Schrottklassifizierung | 12 |
| 3.3.3 | Recyclingkonzepte..... | 13 |
| 3.4 | Schmelzmetallurgische Recyclingverfahren..... | 15 |
| 3.4.1 | Einleitung | 15 |
| 3.4.2 | Werkstoffe..... | 16 |
| 3.4.3 | Schmelzverfahren mit viel Salz..... | 17 |
| 3.4.3.1 | Aufarbeitung von Kreislaufschrott..... | 17 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.4.3.2 | Aufarbeitung von Altschrott und Spänen | 18 |
| 3.4.3.3 | Nachteile des Salzsammelns | 19 |
| 3.4.4 | Schmelz- und Raffinationsverfahren mit wenig Salz | 19 |
| 3.4.5 | Flussmittelfreies Schmelzen | 20 |
| 3.4.5.1 | Zweikammerofen nach Norsk Hydro..... | 20 |
| 3.4.5.2 | Mehrkammerofen nach Schmitz + Apelt LOI | 21 |
| 3.4.5.3 | Mehrkammerofen Rauch Fertigungstechnik | 22 |
| 3.4.5.4 | Vorteile des flussmittelfreien Schmelzens..... | 22 |
| 3.5 | Besonderheiten beim Schmelzen..... | 22 |
| 3.5.1 | Schmelzabdeckungen..... | 23 |
| 3.5.1.1 | Schmelzsalze..... | 23 |
| 3.5.1.2 | Schutzgase | 24 |
| 3.5.2 | Schmelzeinschlüsse | 25 |
| 3.5.3 | Entfernung von Verunreinigungen | 26 |
| 3.5.3.1 | Entfernung von Eisen | 26 |
| 3.5.3.2 | Entfernung von Silizium | 26 |
| 3.5.3.3 | Entfernung von Natrium und Kalzium | 26 |
| 3.5.3.4 | Entfernung der Chloride..... | 26 |
| 3.5.3.5 | Entfernung von Wasserstoff..... | 27 |
| 3.6 | Gasaufnahme von Magnesium | 27 |
| 3.6.1 | Magnesium und O ₂ | 27 |
| 3.6.1.1 | Oxidation von reinem Magnesium | 27 |
| 3.6.1.2 | Mechanismus der linearen O ₂ -Oxidation | 29 |
| 3.6.1.3 | Oxidation mit feuchtem Sauerstoff..... | 29 |
| 3.6.1.4 | Einfluss von Legierungselementen | 30 |
| 3.6.1.5 | Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit | 30 |
| 3.6.1.6 | Einfluss von Druck, Zug und Oberflächenverunreinigungen | 30 |
| 3.6.2 | Magnesium und H ₂ | 31 |
| 3.6.2.1 | Löslichkeit von Wasserstoff | 31 |
| 3.6.2.2 | Mechanismus der Wasserstoffaufnahme..... | 32 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.6.2.3 | Mechanismus der Wasserstoffausscheidung..... | 33 |
| 3.6.2.4 | Folgen der Wasserstoffausscheidung..... | 33 |
| 3.6.2.5 | Maßnahmen zur Wasserstoffentfernung..... | 34 |
| 3.6.3 | Magnesium und CO ₂ | 36 |
| 3.6.4 | Magnesium und Wasserdampf | 37 |
| 4 | PRAKTISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 38 |
| 4.1 | Ausgangssituation..... | 38 |
| 4.2 | Masselvorbehandlung durch Vorwärmung..... | 38 |
| 4.2.1 | Aufgabenstellung | 38 |
| 4.2.2 | Thermodynamische Berechnungen mittels HSC | 39 |
| 4.2.2.1 | Vorwärmung mit Argon | 39 |
| 4.2.2.2 | Vorwärmung mit trockener und mit feuchter Luft | 40 |
| 4.2.2.3 | Vorwärmung mit trockenem Abgas..... | 42 |
| 4.2.2.4 | Vorwärmung mit SO ₂ -haltigem Abgas | 42 |
| 4.2.2.5 | Vorwärmung bei unterstöchiometrischen Bedingungen..... | 42 |
| 4.2.3 | Vorwärmung in Abhängigkeit von Temperatur, Medium, Verweilzeit und Oberflächenbeschaffenheit | 43 |
| 4.2.3.1 | Vorversuche in der Thermowaage..... | 43 |
| 4.2.3.2 | Röhrenofen klein mit Ar und Luft | 45 |
| 4.2.3.3 | Röhrenofen schräg mit Abgasvorwärmung..... | 49 |
| 4.2.3.4 | Röhrenofen vertikal, indirekt beheizt (Luft, Abgas, Unterdruck)..... | 51 |
| 4.2.4 | Diskussion der Vorwärmuntersuchungen | 54 |
| 4.3 | Masselvorbehandlung im Vakuum..... | 55 |
| 4.3.1 | Aufgabenstellung | 55 |
| 4.3.2 | Bestimmung des Feuchtegehalts im Trockenofen | 55 |
| 4.3.2.1 | Versuchsaufbau..... | 55 |
| 4.3.3 | Masseltrocknung im Vakuum bei Raumtemperatur | 58 |
| 4.3.3.1 | Quaderförmige Masselproben | 59 |
| 4.3.3.2 | Zylindrische Massel | 63 |

| | | |
|----------|--|-------------|
| 4.3.3.3 | Feuchte zylindrische Massel..... | 65 |
| 4.3.3.4 | Masseltrocknung im Vakuum bei 40 °C..... | 68 |
| 4.3.3.5 | Feuchte zylindrische Massel..... | 68 |
| 4.3.3.6 | Bestimmung der Restfeuchte im Trockenofen..... | 71 |
| 4.3.4 | Zusammenfassung der Vakuumversuche..... | 72 |
| 5 | DISKUSSION DER ERGEBNISSE..... | 74 |
| 5.1 | Masselvorbehandlung durch Vorwärmung..... | 74 |
| 5.2 | Masselvorbehandlung durch Vakuum..... | 75 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 77 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 79 |
| 8 | ABBILDUNGSVERZEICHNIS..... | V |
| 9 | TABELLENVERZEICHNIS..... | VIII |

1 KURZFASSUNG

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollten Möglichkeiten einer ökonomischeren und ökologischeren Masselvorbereitung in der Sekundärmetallurgie von Magnesium geprüft werden.

Zum einen wurde untersucht, in wie weit die beim Schmelzprozess entstehenden Rauchgase für die Masselvorwärmung verwendet werden können. Im Speziellen stellte sich hier die Frage, wie sehr eine direkte Vorwärmung die Metalloberfläche verändert und somit Einfluss auf den späteren Schmelzprozess nehmen würde.

Um den Prozess weiter zu ökonomisieren und die Rauchgaswärme für andere Zwecke nutzen zu können, wurde geprüft, ob es möglich ist, die Masse durch kurzzeitiges Evakuieren für den Schmelzprozess ausreichend zu trocknen.

Für beide Aufgabenstellungen konnten positive Ergebnisse erzielt werden. Bei der Vorwärmung mit dem Rauchgas ergaben sich in den praktischen Versuchen keinerlei negative Einwirkungen auf die Oberfläche. Aus Sicherheitsgründen ist dennoch eine indirekte Vorwärmung vorzuziehen.

Bei den Evakuierungsversuchen stellte sich heraus, dass bei ausreichendem Vakuum (< 100 mbar) innerhalb der ersten Minute etwa 90 % des Oberflächenwassers entfernt werden konnten. Das Kapillarwasser, welches bei entsprechender Oberflächenbeschaffenheit einen beträchtlichen Anteil einnehmen kann, konnte mit dem von uns verwendeten Vakuum auch nach mehreren Minuten nicht entfernt werden.

2 EINLEITUNG [8], [9], [22], [23]

Magnesium wurde 1808 vom Engländer Sir Henry Davy entdeckt und mit Hilfe Voltaischer Säulen hergestellt. Im Jahre 1828 gelang dem Franzosen A. Bussy durch das Erhitzen von Magnesiumchlorid und Kalium (Reduktionsmittel) die Erzeugung geringer Mengen von reinem Magnesium. Zwei Jahre später wiederholte Justus von Liebig diese Versuche mit unterschiedlichen Alkali- und Erdalkalimetallen und erhielt Fraktionen von reinem Magnesium (insgesamt mehrere Gramm), die zur Bestimmung erster physikalischer und chemischer Stoffwerte ausreichten. 1833 gelang es M. Faraday, wieder ein Engländer, Magnesium mittels Elektrolyse herzustellen. Dies war der Grundstein für die auch heute noch gültige Erzeugung von Magnesium. 1886 begann man dann in Deutschland mit der ersten industriellen Produktion. In den folgenden Jahrzehnten war Mitteldeutschland Zentrum der Magnesiumverarbeitung und auch Forschungszentrum zur Entwicklung neuer Magnesiumwerkstoffe [9].

Es waren in der Folge vor allem die Magnesiumlegierungen, die das Magnesium immer mehr an Bedeutung gewinnen ließen. Im April 1909 meldete die Firma Chemische Fabrik Griesheim-Elektron das erste Patent einer Magnesium-Legierung als Konstruktionswerkstoff an: das "Elektronmetall". Die Inbetriebnahme der Bitterfelder Leichtmetallpresserei für Magnesium-Legierungen erfolgte 1915. 1921 war der Elektronkolben aus seiner Magnesiumlegierung patentiert. Ein Jahr später hatte die Bahnrennmaschine von Fritz von Opel bereits einen Magnesiumkolben und ein Magnesiumkurbelgehäuse. Dieses Motorrad war in konsequenter Leichtbauweise ausgeführt und mit etlichen technischen Raffinessen ausgerüstet. Stoff- und konstruktiver Leichtbau ergaben ein Gesamtgewicht von 69 kg. Die Kraftübertragung erfolgte getriebelos von der Kurbelwelle auf die Nockenwelle über eine Zwischenwelle direkt aufs Hinterrad. Die Überlegenheit gegenüber der hubraumstärkeren und entsprechend schwereren Konkurrenz war erst durch das Leichtbaukonzept des Motors umgesetzt [22].

Es war bald klar, dass Magnesium und seine Applikationen eine große Herausforderung für die Zukunft darstellen würden. Mit Dichten von 1,3 bis 1,9 g/cm³ sind technische Magnesiumlegierungen die leichtesten metallischen Konstruktionswerkstoffe überhaupt. Eigenschaften wie zum Beispiel sehr gute Wärmeleitfähigkeit, hohe spezifische Festigkeit und herausragendes Dämpfungsvermögen prädestinieren dieses leichteste, gebrauchsfähige Material mit metallischer Matrix für eine Vielzahl von Anwendungen. Auch Aspekte wie die praktisch unbegrenzte Verfügbarkeit und prinzipiell gute Recyclingfähigkeit weisen auf eine überlegene Stellung von Magnesiumlegierungen im Rahmen zukünftiger Entwicklungen des Maschinen- und Fahrzeugbaus hin. Es gibt aber auch Nachteile, aufgrund derer die Anwendungen von Magnesiumlegierungen als Konstruktionswerkstoff gegenüber Aluminiumlegierungen immer noch gering sind. Dies ist einerseits auf den vergleichsweise hohen Preis der Halbzeuge zurückzuführen, lässt sich aber auch durch das teilweise unausgewogene Eigenschaftsprofil der Werkstoffe erklären. In diesem Zusammenhang sind insbesondere das unbefriedigende Korrosionsverhalten, die geringe Temperaturbeständigkeit und zum Teil auch die mechanischen Eigenschaften anzuführen. Zielsetzung bei der Legierungsentwicklung ist demzufolge, die technologischen Gesamteigenschaften auf ein neues Niveau zu heben.

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Magnesium [1], [3], [4], [8]

3.1.1 Vorkommen

Magnesium, zur zweiten Hauptgruppe des Periodensystems gehörend, kommt nicht gediegen, sondern nur chemisch gebunden vor und ist das achthäufigste Element der Erdkruste. Man findet Magnesium in diversen Mineralien, im Meerwasser und in Organismen. Obwohl Magnesium mengenmäßig am häufigsten in Form von Silikaten zu finden ist, sind es bei der Herstellung von Primärmagnesium vor allem die Mineralien Dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ und Magnesit MgCO_3 , die als Magnesiumlieferanten dienen. Im Meerwasser kommt das Magnesium in gelöster Form mit einem Gehalt von 1,24 g Magnesium pro Liter Meerwasser vor. In Tabelle 3.1 sind die mineralischen Vorkommen von Magnesium aufgezählt.

Tab. 3.1 Mineralische Vorkommen von Magnesium [8]

| | | | |
|------------------|----------------------|--|-------------------|
| Karbonate | Dolomit | $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ | gebirgsbildend |
| | Magnesit | MgCO_3 | |
| Silikate | Talk, Asbest, Olivin | | |
| Sulfate | Kieserit | $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | in Abraumsalzen |
| | Kainit | $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | In Abraumsalzen |
| | Bittersalz | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | in Mineralwässern |
| Chloride | Carnallit | $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | in Abraumsalzen |

3.1.2 Eigenschaften

Im Periodensystem steht das Magnesium an Position 12 und zählt somit zur Gruppe der Erdalkalimetalle (II. Hauptgruppe), die alle in der Wertigkeit +2 vorkommen. Magnesium ist ein silberweißes, sehr leichtes (Dichte $1,75 \text{ kg/dm}^3$),

weiches und dehnbares Metall. In Abbildung 3.1 sind die Dichten der wichtigsten Metalle miteinander verglichen.

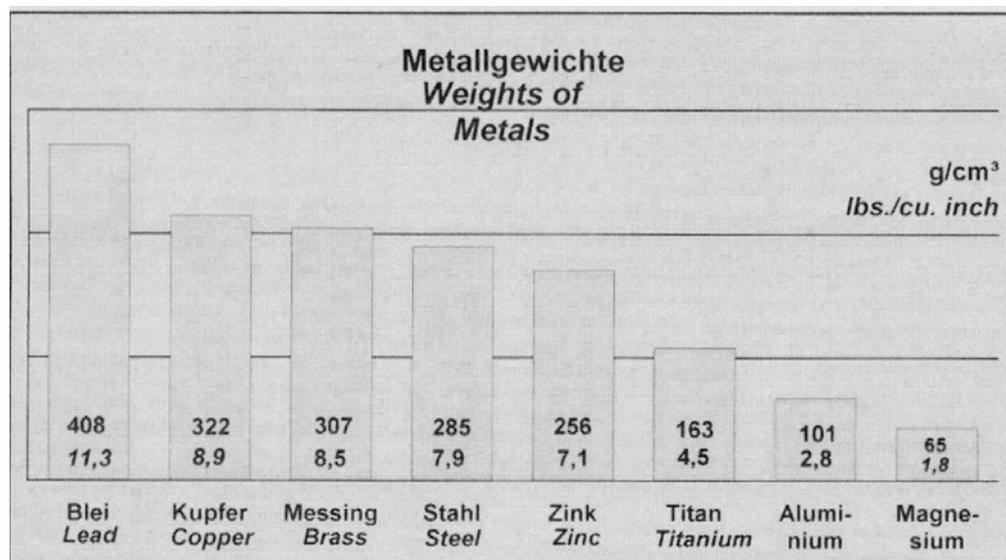


Abb. 3.1 Spezifisches Gewicht verschiedener Metalle [8]

Magnesium schmilzt bei 650 °C und verdampft bei etwa 1100 °C. An der Luft bildet es eine Oxidschutzschicht. Erhitzt man Magnesium, dann verbrennt es mit sehr hellem, weißem, ultraviolettreichem Licht zum Oxid MgO. Auch siedendes Wasser wird von Magnesium reduziert und es entstehen H₂ und das Hydroxid Mg(OH)₂. In Säuren, auch in schwachen, ist Magnesium sehr leicht löslich, nicht hingegen in Alkalilaugen. Sehr wesentlich für die Magnesiumherstellung ist der unedle Charakter von Magnesium, weshalb es elektrolytisch aus wässriger Lösung nicht abgeschieden werden kann. Tabelle 3.2 zeigt die elektrochemische Spannungsreihe der Elemente.

Tab. 3.2 Elektrochemische Spannungsreihe der Elemente [1]

Cs – K – Na – **Mg** – Al – Mn – Zn – Fe – Ni – Sn – Pb – **[H]** – Cu – Ag – Pt – Au

3.1.3 Herstellung [5], [12]

Die Erzeugung von Magnesium erfolgt auf zwei verschiedene Arten:

- Schmelzflusselektrolyse von Magnesiumchlorid
- Silikothermische Magnesiumgewinnung

3.1.3.1 Schmelzflusselektrolyse von Magnesiumchlorid

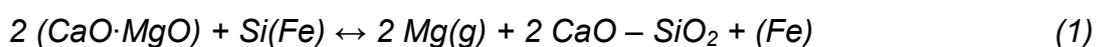
Die Herstellung erfolgt in drei Stufen:

- Herstellung von weitgehend wasserfreiem $MgCl_2$
- Schmelzflusselektrolyse
- Raffination

Die wichtigsten Mineralien für die Magnesiumherstellung sind der Dolomit (ca. 13 % Mg) und der Magnesit (ca. 29 % Mg). Das benötigte $MgCl_2$ gewinnt man entweder aus den Endlaugen der Kaliindustrie oder aus dem Meerwasser. Bei der Schmelzflusselektrolyse kommen verschiedene Zelltypen zur Anwendung, wobei das Grundprinzip bei allen gleich ist. Unterschiede gibt es nur je nach eingesetztem $MgCl_2$, ob wasserfrei oder nicht, und im verwendeten Material für den Aufbau der Elektrolysezelle. Die Reinigung des Rohmagnesiums, bei der es im Wesentlichen um die Entfernung von Verunreinigungen wie Chloride, MgO und Mg_3N_4 geht, ist im Anschluss an alle Herstellungsverfahren erforderlich.

3.1.3.2 Silikothermische Magnesiumgewinnung

Als Magnesiumträger hat sich gebrannter Dolomit bewährt. Als Reduktionsmittel verwendet man 70 – 80 %igen FeSi.



Das Eisen und das Kalziumsilikat treten als feste Schlacke auf. Die industriellen Verfahren arbeiten unter technischem Vakuum und bei Temperaturen von ungefähr 1200 °C. Die Magnesiumausbeute liegt dabei zwischen 75 und 80 %. Auch im Anschluss an die thermische Reduktion ist eine Raffination des Magnesiums durchzuführen.

3.1.4 Anwendung

1999 gliederte sich die Magnesiumproduktion in etwa 376.900 t Primär- und in ca. 98.500 t Sekundärmagnesium [12]. Im Vergleich dazu liegen die Werte der Weltgesamstahlerzeugung bei rund 800 Mio t. Rund die Hälfte des erzeugten Magnesiums wird aufgrund seines Dichte-Festigkeitsverhältnisses zum Legieren von Aluminium eingesetzt. Zweitgrößten Markt stellt die Herstellung von Magnesiumdruckguss dar. Hauptabnehmer ist hierbei die Automobilindustrie. Wegen der guten Isolierung gegenüber elektromagnetischen Feldern kommt es auch verstärkt in der Elektronikindustrie zum Einsatz, wie für die Herstellung von Mobiltelefon- und Computergehäusen. Drittgrößter Einsatzbereich ist die Entschwefelung bei der Roheisenerzeugung.

3.2 Magnesiumlegierungen [8], [9], [16]

3.2.1 Legierungsbildung

Eine Legierung ist eine Mischung zweier oder mehrerer Metalle, die gegenüber den Ausgangsstoffen bessere Gebrauchseigenschaften aufweist. Deshalb versucht man, mit Hilfe geeigneter Legierungselemente das Eigenschaftsprofil positiv zu beeinflussen. Der Mechanismus für den Effekt der Steigerung der mechanischen Eigenschaften beruht hierbei auf Mischkristallverfestigung und/oder Ausscheidungsverfestigung. Die Mischkristall-verfestigung beruht hauptsächlich auf der Differenz der Atomradien der beteiligten Elemente. Bei der Ausscheidungsverfestigung ist es die abnehmende Löslichkeit bei sinkender Temperatur, wovon der Gehalt an Magnesium in der intermetallischen Phase

abhängt. Mit den meisten Legierungselementen bildet Magnesium intermetallische Phasen, die umso stabiler sind, je größer die Elektronegativität des Legierungselementes ist.

3.2.2 Eigenschaften von Magnesiumlegierungen

Die Zusammenfassung in Tabelle 3.3 beschreibt die wesentlichen Vorteile von Magnesiumlegierungen und zeigt deren Grenzen in der Anwendung auf.

Tab. 3.3 Eigenschaftsprofil von Magnesiumlegierungen [8]

| Vorteile | Nachteile |
|--|---|
| - geringste Dichte aller metallischen Konstruktionswerkstoffe | - wenige optimierte Legierungen |
| - hohe spezifische Festigkeit | - kaum Knetlegierungen |
| - gute Gießbarkeit und Eignung zum Druckguss | - geringe Kaltverformbarkeit und Zähigkeit |
| - einfache spanabhebende Formgebung mit hohen Schnittgeschwindigkeiten | - eingeschränkte Hochtemperatur-eigenschaften |
| - gute Schweißbarkeit unter Schutzgas | - hohe chemische Reaktionsfähigkeit |
| - stark verbesserte Korrosionsbeständigkeit | - hohes Schwindmaß |
| - hohe Verfügbarkeit | - keine umfassenden Recyclingkonzepte, kein Sekundärkreislauf |
| | - eingeschränkte Anzahl von Herstellern und Anbietern, hoher und instabiler Preis |

Wie aus den Anwendungsgebieten von Magnesium ersichtlich, sind es vor allem die Magnesiumlegierungen, welche bei der Massenfertigung von Gussteilen und Halbzeugen eine vorrangige Rolle spielen. Magnesiumlegierungen vereinigen die Forderungen nach geringem spezifischen Gewicht, guter Be- und Verarbeitbarkeit und der großen Recyclierbarkeit bei einem wettbewerbsfähigen

Herstellungsaufwand. Trotz der eindeutigen Vorteile der Verwendung bei Magnesiumbauteilen steht deren Anwendung immer noch weit hinter den konkurrierenden Aluminiumwerkstoffen und Kunststoffen.

3.2.3 Legierungszusätze

In der Praxis sind es vorwiegend Aluminium, Zink und Mangan, die dem Magnesium zulegiert werden. Hauptlegierungsbestandteil ist das Aluminium, welches bis zu 10 % in Legierungen enthalten ist. Neben der festigkeitssteigernden Wirkung macht es vor allem die Verbesserung der Gießbarkeit, für die Herstellung von Druckgusslegierungen so wichtig. Ein Nachteil von Aluminium als Legierungszusatz für Magnesium ist die Neigung zu Mikroporosität. Ähnlich wie das Aluminium wirkt das Zink in Magnesiumlegierungen. Zink verbessert die Gießbarkeit und hat festigkeitssteigernde Wirkung. Es besteht jedoch auch bei Zink die Tendenz zu Mikroporosität. Mangan bewirkt neben einer Verbesserung der Zugfestigkeit eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und führt weiters zu einer Kornfeinung, welche die Schweißbarkeit verbessert. Abbildung 3.2 zeigt das binäre System Magnesium-Lithium.

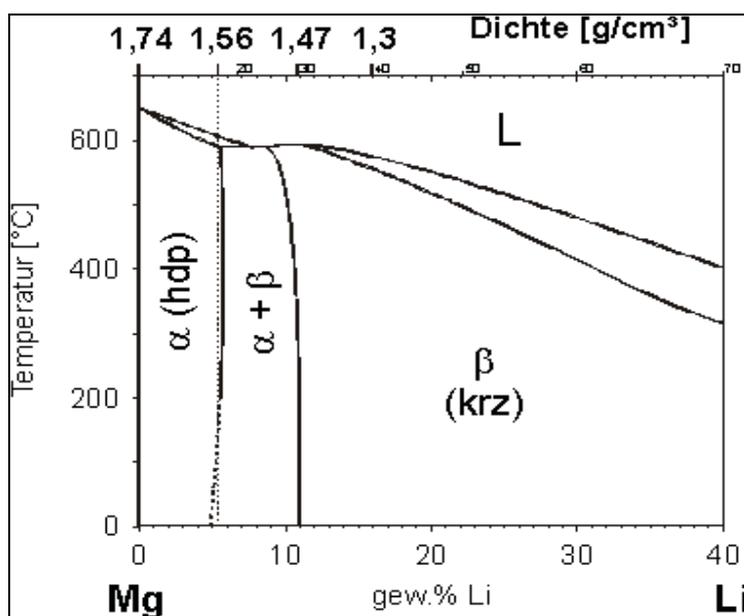


Abb. 3.2 Binärsystem Magnesium-Lithium [13]

Um leichteste Legierungen herzustellen, wird Lithium in geringen Mengen zulegiert, wodurch gut bearbeitbare Legierungen mit Dichten bis zu kleiner $1,3 \text{ kg/dm}^3$ erhalten werden. Weiters erhöht Lithium die Duktilität von Magnesiumlegierungen. Abbildung 3.3 zeigt den Einfluss bei steigendem Lithiumgehalt auf die Duktilität der Legierungen.

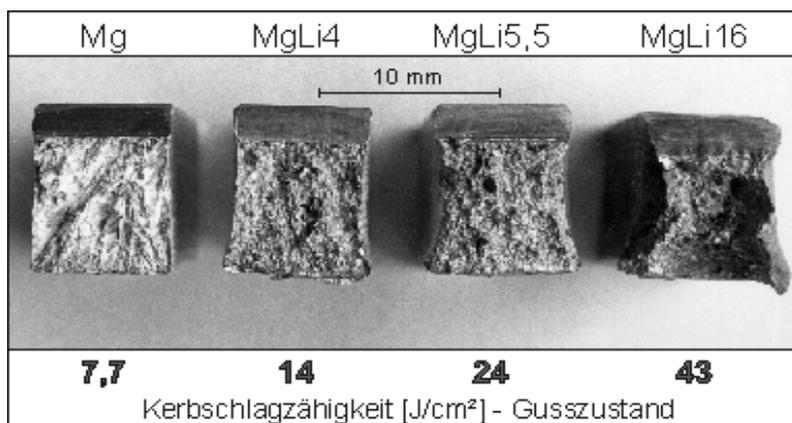


Abb. 3.3 Mg- und MgLi-Kerbschlagbiegeproben, Duktilitätssteigerung durch Lithium [13]

3.2.4 Gusslegierungen

Gusslegierungen sind die am häufigsten zur Anwendung kommenden Legierungen des Magnesiums. Gehalte von 3 – 9 % Aluminium ermöglichen Legierungen mit guten mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und guter Korrosionsbeständigkeit. Außerdem verbessert sich durch das Aluminium die Gießbarkeit der Legierungen. Der überwiegende Teil wird im Druckguss verarbeitet. Am häufigsten zum Einsatz kommt die Legierung AZ 91 (Magnesiumlegierung mit 9 Gew.-% Aluminium (A) und 1 Gew.-% Zink (Z)), die auch zur Herstellung sehr dünnwandiger Teile geeignet ist. Der Nachteil des hohen Aluminiumgehaltes ist jedoch die Bildung einer interdendritischen Korngrenzenphase mit der Zusammensetzung $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Diese führt in der Legierung AZ 91 oberhalb einer Einsatztemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einem raschen Absinken der Festigkeit im feinkörnigen Druckgussgefüge. Zudem zeigen die Legierungen mit Aluminium und Zink nur ein begrenztes Verformungsvermögen.

Für Einsatztemperaturen über 200 °C stehen Legierungen, die Silber und/oder seltene Erden enthalten, zur Verfügung, welche jedoch mit bedeutend höheren Kosten verbunden sind.

3.2.5 Knetlegierungen

Aufgrund der eingeschränkten Kaltverformbarkeit der hexagonalen Gitterstruktur und der Neigung zur Verformung durch Zwillingsbildung konnte sich der Werkstoff Magnesium nur im geringen Umfang als Knetwerkstoff durchsetzen. Aus diesem Grund ist die Palette an verfügbaren Legierungen noch weiter eingeschränkt als für Gusslegierungen. Die wichtigste Rolle spielen aber auch hier die Mg-Al-Legierungen

3.3 Sekundärmetallurgie von Magnesium

3.3.1 Problematik

Bei der Entwicklung neuer Magnesiumlegierungen ist gleichzeitig die Möglichkeit zum Recycling dieser Werkstoffe zu prüfen und zu erforschen. Hierbei besteht zunächst der Bedarf zur Erstellung einer umfassenden Studie zum Magnesiumrecycling, die auch Verbindungen zum Recycling anderer Metalle wie Aluminium mitberücksichtigt. Unter Recycling ist derzeit das Umschmelzen von Neuschrott und die Zuführung von Magnesiumschrott in die Aluminium- sowie Eisen- und Stahlindustrie zu verstehen. Hauptanreiz ist dabei die Energieeinsparung. Trotzdem ist das Recycling von Magnesium im Vergleich zu anderen Metallen wie z.B. Aluminium noch nicht sehr verbreitet. Die Gründe dafür sind sehr unterschiedlich. Zum einen liegt es an der großen Reaktivität des Magnesiums in Gegenwart von Sauerstoff und den daraus resultierenden Schwierigkeiten bei Schmelz- und Gießprozessen. Probleme gibt es auch bei Anwesenheit von Verunreinigungen wie Kupfer und Nickel. Aber auch die Anwendungen des Magnesiums erschweren den Recyclingprozess. Magnesium, welches in der Eisen- und Stahlproduktion als Entschwefelungsmittel eingesetzt

wird, steht der direkten Wiedergewinnung nicht mehr zur Verfügung. Gleiches gilt für Magnesium bei der metallothermischen Reduktion. Abbildung 3.4 vergleicht den relativen Energiebedarf für die Herstellung unterschiedlicher Legierungen.

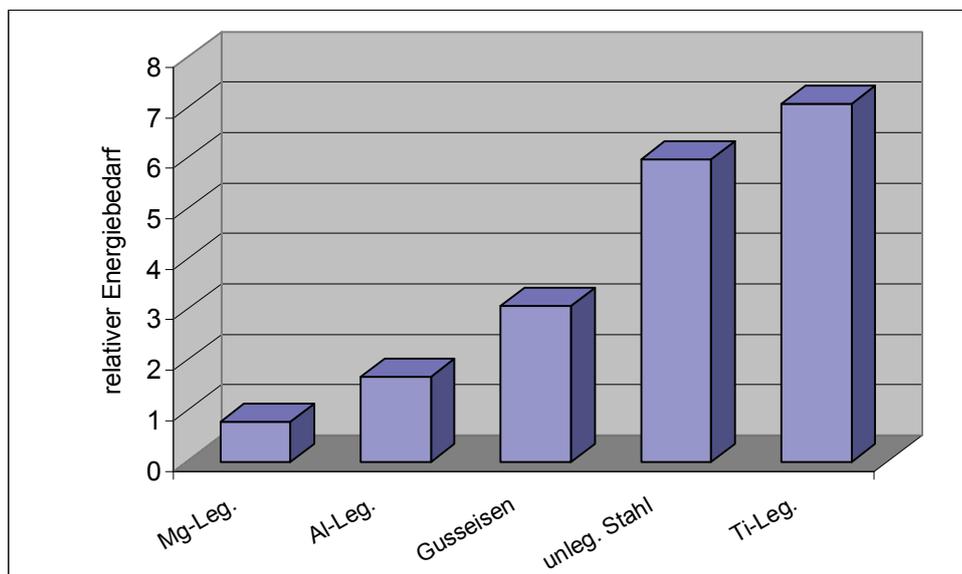


Abb. 3.4 Relativer Energiebedarf bei der Herstellung von Legierungen

Der Magnesiumanteil der für Aluminiumlegierungen zum Einsatz kommt, wird zum Teil dort wieder verwendet. Für das Recycling bleibt hauptsächlich Strukturmagnesium, dessen Menge in den nächsten Jahren zwischen 100.000 und 200.000 t/a geschätzt wird [8]. Schrotte großer Oberfläche und magnesiumarme Rückstände wie Dross, Tiegelschlamm, etc. werden häufig deponiert. Bisher nahezu ungelöst ist die Verwertung von Altschrott, mit dem Ziel erneut Strukturmagnesium zu erzeugen.

3.3.2 Schrottklassifizierung

Die Einteilung des Sekundärrohstoffes Magnesium ist der Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tab. 3.4 Klassifizierung von Magnesiumschrott [12]

| Schrottklasse | Eigenschaften |
|---------------|--|
| Nr. 1 Schrott | hochwertiger, sauberer Schrott |
| Nr. 2 Schrott | Ausschussteile grundiert mit Anhaftungen (z.B. Stahl-/ Al-Eingüsse) |
| Nr. 3 Schrott | unsauber, ölig, nass, sand-, kupfer-, nickelhaltig |
| Nr. 4 Schrott | Späne, metallreicher Dross (weitere Unterteilung in nass –ölig-sauber-trocken) |
| Nr. 5 Schrott | metallarmer Dross, Schlamm aus Teilbearbeitung, Tiegelschlamm |
| Nr. 6 Schrott | flussmittelhaltiger Schrott, verbrauchtes Schmelzsalz |

Wie aus den Anwendungen zu erwarten, sind es vor allem die Gusslegierungen und hier besonders der Produktionsausschuss, also der Neuschrott, die für das Recycling in Frage kommen. Eine durchschnittliche Zusammensetzung von Magnesiumschrott (Strukturmagnesium) kann mit etwa 4 – 13 % Aluminium, 0,1-0,3 % Mangan, bis 5 % Zink, bis 0,4 % Kupfer und bis 1,5 % Silizium angegeben werden, was zirka der Zusammensetzung von üblichen Gusslegierungen entspricht.

3.3.3 Recyclingkonzepte

Vorraussetzung für jedes sinnvolle Recycling ist das Sammeln und die Aufbereitung des Schrottes und die möglichst genaue Kenntnis dessen Zusammensetzung. Für Neuschrott stellen diese Anforderungen kein Problem dar. Anders ist dies bei der Aufbereitung von Altschrott. Die Problematik ist, dass bereits geringste Gehalte an Kupfer und Nickel die Verwendung als Strukturmagnesium unmöglich machen. Dies ist ein Grund für das Fehlen eines Sekundärkreislaufes wie bei anderen Metallen. Zurzeit geht man vereinfachend von drei Recyclingszenarien aus:

- Da der Neubedarf an Magnesium für Aluminium, Gusseisen und Stahl größer ist als der Bedarf an Strukturmagnesium, werden der gesamte Neuschrott und Altschrott in diese Anwendung gegeben.
- Nur der Altschrott geht in die Anwendung Aluminium, Gusseisen und Stahl. Neuschrott Nr. 1 wird beim Druckgießer recycelt.
- Der Neuschrott wird beim Druckgießer recycelt. 1/3 des Altschrottes ist für ein Umschmelzen zu Strukturmagnesiumqualität geeignet, 1/3 geht in die Anwendungen Aluminium, Gusseisen und Stahl, und 1/3 wird als Zusatz in der thermischen Reduktion zur Entfernung von Kupfer- und Nickelverunreinigungen durch Destillation verwendet.

Abbildung 3.5 zeigt den Schrottanfall bei der Produktion von Druckgussteilen.

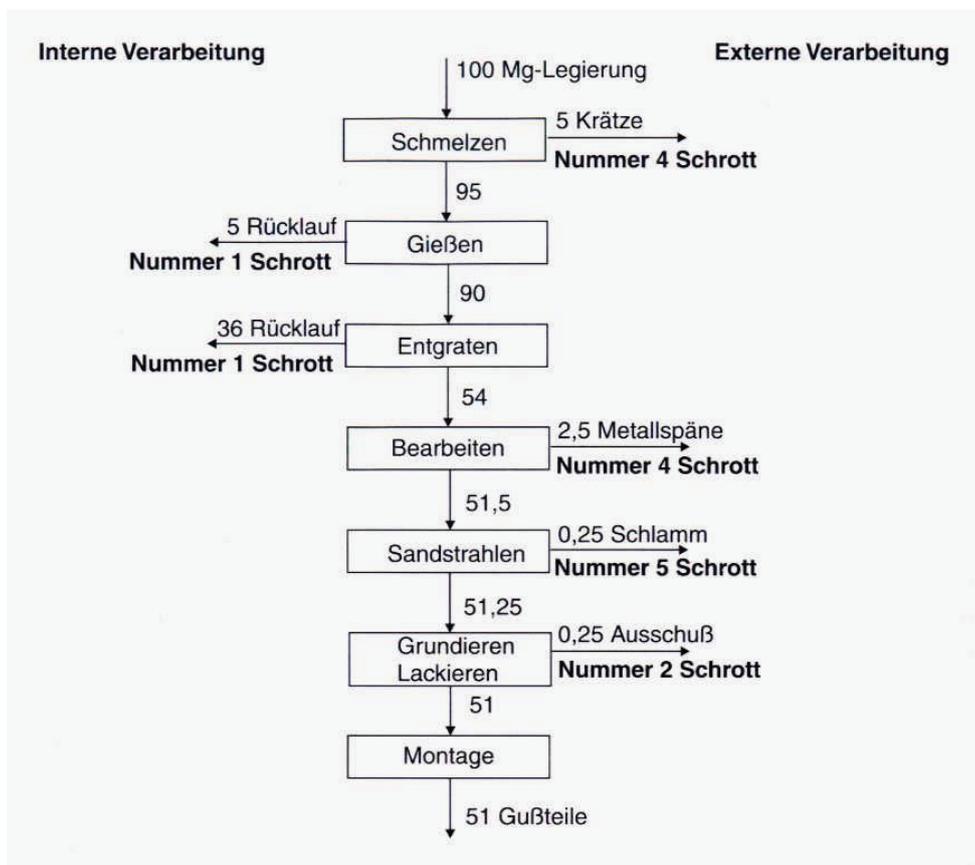


Abb. 3.5 Schrottanfall bei der Produktion von Druckgussteilen [5]

Solange Aluminium, Gusseisen und Stahl das gesamte rücklaufende Strukturmagnesium aufnehmen können, ist Variante a) global betrachtet, ökonomisch und ökologisch am sinnvollsten. Es wird am wenigsten Primärmagnesium benötigt, und es fallen die wenigsten Reststoffe an. Im Wesentlichen ist dies auch die zur Zeit praktizierte Variante. Variante b) benötigt nur unwesentlich mehr Primärmagnesium und kann so mit der ersten Variante gleich gestellt werden. Variante c) geht von einem teilweisen Umschmelzen des Altschrotts aus. Nur ein Teil von diesem, etwa ein Drittel, wird aber den Anforderungen für Strukturmagnesium genügen. Die restlichen zwei Drittel werden so verunreinigt sein, dass eine Raffination durch Destillation erforderlich ist. Variante c) wird erst dann sinnvoll, wenn der Bedarf an Strukturmagnesium stark ansteigt. Für die Zukunft ist aber auch die Primärindustrie gefragt, und hier besonders die Fertigungsindustrie. Es sollen möglichst beschichtungsfreie Bauteile verwendet werden. Ebenso sollen die Bauteile leicht demontierbar sein. Wichtig ist auch ein einheitliches Kennzeichnungssystem der Werkstücke, was die Aufbereitung und anschließende Klassifizierung erleichtert.

3.4 Schmelzmetallurgische Recyclingverfahren [5], [8], [9]

3.4.1 Einleitung

Magnesiumsekundärmaterial wird ausschließlich pyrometallurgisch aufgearbeitet, da eine elektrolytische Wiedergewinnung wirtschaftlich nicht relevant ist. Grundsätzlich bestehen zwischen den Methoden zur Behandlung von Primärmagnesium und jener von Magnesiumschrott keine Unterschiede. Das Einschmelzen von Magnesiumschrott unter herkömmlichen Bedingungen führt zu hohen Abbrandverlusten und auch zu schlechter Metallqualität. Je höher die Verunreinigungen im Schrott und je größer die Oberfläche, desto mehr Schmelzsatz kommt zum Einsatz. Vor dem Einschmelzen der Schrottteile werden diese sortiert, zerkleinert, kompaktiert und vorgewärmt. Danach wird der aufbereitete Schrott in die Schmelzaggregate chargiert. Wie auch bei anderen Recyclingverfahren werden die metallurgischen Arbeiten vornehmlich in

getrennten Apparaten durchgeführt. Beim kontinuierlichen Recycling von Magnesium führt dies zu mehreren Einzelschmelzaggregaten und Mehrkammeröfen. Die einzelnen Kammern sind meist durch Stahlrohre miteinander verbunden. Bei den häufig angewandten 2-Kammersystemen erfolgt in der ersten Kammer das Schmelzen des Schrottes. Dort fallen die größten Mengen an Dross und Schlamm an. In der zweiten Kammer wird die Schmelze für den folgenden Gießprozess eingestellt. Wegen der hohen Oxidationsneigung von Magnesium und dessen Legierungen kann Magnesium nur unter einer Salzdecke oder/und unter Schutzgas eingeschmolzen werden. Prinzipiell kommen folgende drei Verfahren zum Einsatz:

- Schmelzverfahren mit viel Salz
- Schmelz- und Raffinationsverfahren mit wenig Salz
- Flussmittelfreies Schmelzen

Als Schmelzöfen verwendet man Induktions-, Widerstands-, öl- und gasbeheizte Tiegel- oder Herdöfen.

3.4.2 Werkstoffe

Wegen des sehr unedlen Charakters von Magnesium sind die in der Metallurgie gebräuchlichen Feuerfestmaterialien nicht zu verwenden. Das heißt, Eisenoxide, Siliziumoxide und hochsiliziumhaltige Ausmauerungen kommen daher nicht in Frage. Die Auskleidungen der Schmelzaggregate sind meist aus unlegiertem Stahl wie zum Beispiel St 37. Die Teile außerhalb der Schmelze sind nickelfrei plattiert. Zur Vermeidung von Korrosion sind auch die Tiegelaußenseiten plattiert. Die Ausmauerungen, in denen die Tiegel stehen, sollen aus hoch Al_2O_3 -haltigem Material bestehen. Durch die niedrige Viskosität von Magnesiumschmelzen sind mikroporöse Werkstoffe erforderlich. Als maximale Einsatztemperatur werden 1080 °C angegeben. Es können auch feuerfeste Auskleidungen aus Periklas und reinem Korund eingesetzt werden.

3.4.3 Schmelzverfahren mit viel Salz

Die Aufarbeitung von stark verunreinigtem Magnesiumschrott bzw. von Sekundärmaterialien des Magnesiums mit großer Oberfläche ist derzeit nur unter massiven Einsatz von Salz möglich. Das Einschmelzen unter der Salzdecke hat die Aufgabe, die mit dem Rücklauf eingebrachten Verunreinigungen (Oxide, Hydroxide, ...) aufzunehmen und somit höhere Metallausbringung zu erreichen. Weiters verhindert die Salzdecke den Kontakt der Magnesiumschmelze mit der Luft und hält so die Abbrandverluste möglichst gering. Das geschmolzene Metall wird anschließend zu Massel vergossen und dann in die Gießöfen der Druckgießereien chargiert. Die Salzschnmelzen nehmen aber auch Magnesium auf und werden deshalb weiter aufgearbeitet.

3.4.3.1 Aufarbeitung von Kreislaufschnrott

Zur Aufarbeitung von Magnesiumrücklauf hat Norsk Hydro folgende kontinuierliche Refinationsmethode für kleine Druckgießereien entwickelt. Das flüssige Schmelzsalz am Tiegelboden dient als Schmelzverschluss. Das verunreinigte Magnesium wird über einen Refinationsstiefel zugegeben. Abbildung 3.6 zeigt den Stiefelofen für die Aufarbeitung von Kreislaufschnrott

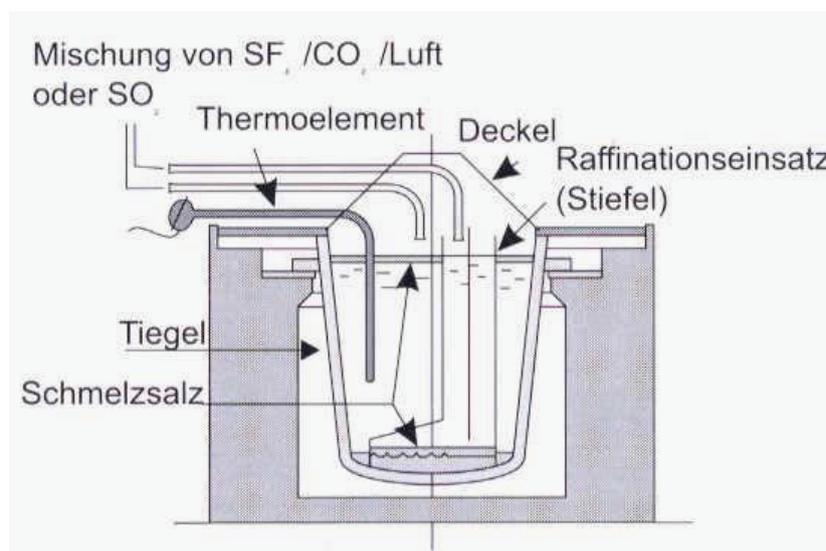


Abb. 3.6 Stiefelofen für Aufarbeitung von Kreislaufschnrott [7]

Dabei dringt das Magnesium durch die Salzschrift, wird gereinigt und innen abgeschöpft. Zusätzlich ist der gesamte Tiegel durch eine Schutzgasatmosphäre geschützt.

3.4.3.2 Aufarbeitung von Altschrott und Spänen

Ein weiteres Patent von Norsk Hydro beschreibt einen Mehrkammerofen zum Schrottschmelzen mit vier Metallsammelkammern und zwei Salzschriftkammern. Die Metallsammelkammern sind durch feuerfeste Trennwände mit Öffnungen voneinander getrennt. Der Ofen ist durch einen Deckel abgeschlossen. Die Zahl der Kammern ist optional vom Einsatzmaterial abhängig. Für normales Umschmelzen sind mindestens zwei Kammern, bei der Verarbeitung von Schrott unbekannter Zusammensetzung mindestens drei Kammern, nötig. Die Schmelze wird mittels Elektroden beheizt, wobei die Elektroden in der Salzschriftkammer S_2 zur Überhitzung des Salzes dienen. Abbildung 3.7 zeigt den Mehrkammerofen nach Norsk Hydro.

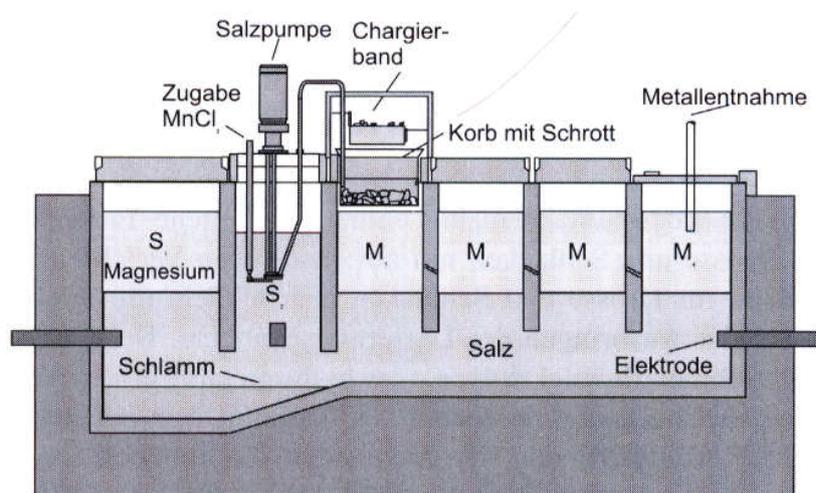


Abb. 3.7 Mehrkammerofen zum Schmelzen von Magnesiumschrott [5]

Das Einschmelzen des Metalls erfolgt durch das Schmelzschrift, welches über das in einem Korb befindliche Metall gepumpt wird. So wird die Bildung von Oxiden nahezu ausgeschaltet. Die Trennung Schmelzschrift/Magnesiumschmelze erfolgt

aufgrund des Dichteunterschieds der beiden Phasen von etwa $0,2 - 0,3 \text{ g/cm}^3$. Der Durchsatz beträgt bis zu 3 t/h mit einem Salzaufwand von $13 \text{ t/t}_{\text{Mg}}$. Der Vorteil des Mehrkammerofens ist, dass auch feuchter Schrott chargiert werden kann, da das Wasser nicht direkt mit der Magnesiumschmelze in Kontakt kommt. Die Temperatur des geschmolzenen Metalls liegt nur wenig über dessen Schmelzpunkt. Am Boden des Ofens sammelt sich der Schlamm. Feste Bestandteile wie Nickel, Kupfer und Eisen bleiben aufgrund ihres höheren Schmelzpunktes im Korb und können so entfernt werden. Das Salz wird, nachdem es verbraucht ist, erneuert.

3.4.3.3 Nachteile des Salzsammelns

Da die verwendeten Flussmittel beim Umschmelzen, aber auch durch Verschleppung beim Druckgießen, ein ständiges Umweltproblem darstellen, geht man immer häufiger zu flussmittelfreien Verfahren über. Die Nachteile des Salzsammelns sind:

- Metalleinschlüsse im Schlamm
- verstärkte Korrosion durch Flussmitteleinschlüsse im Metall
- Deponieproblem des Schlammes
- Freisetzung korrosiver Cl_2 - und HCl -Gase

3.4.4 Schmelz- und Raffinationsverfahren mit wenig Salz

Bei diesen Verfahren beträgt der Salzbedarf etwa 1 % des Magnesiums, bei Rücklaufschrott um die 3 % des Metalls. Die Stahltiegel werden innen mit dem Schmelzsalz befeuchtet und auf 700 °C vorgewärmt. Anschließend wird das Schmelzsalz flüssig in den Tiegel gegeben und das Magnesium mit oder ohne Schutzgas eingeschmolzen. Eventuelle ölige Anhaftungen werden kalt entfernt. Zur Beseitigung der Oberflächenfeuchte und zum Abschwelen organischer Verunreinigungen wird der Schrott auf 150 °C vorgewärmt. Die dabei entstehenden Gase werden nachverbrannt. Gibt man den Schrott kalt in den

Tiegel, erfolgt die Vorwärmung während des Aufheizprozesses. Die Schmelztemperatur liegt bei 700 – 730 °C. Das Schmelzsalz wird in mehreren Portionen zugesetzt und die Oberfläche abgeschäumt. Die Refinement ist beendet, wenn die Metalloberfläche silberblank spiegelt und neu aufgegebene Salzportionen sofort in der Schmelze verschwinden. Danach wird die Oberfläche mit einer dünnen Salzschrift bedeckt und etwa 15 Minuten stehen gelassen oder auf Schutzgasatmosphäre umgeschaltet. Für eine gute Gussqualität wird meist noch filtriert.

3.4.5 Flussmittelfreies Schmelzen

Das Schmelzen ohne Flussmittel wird vor allem für Neuschrotte angewandt. Zum Schutz der Schmelze kommen Spülgase und Schutzgase zum Einsatz.

3.4.5.1 Zweikammerofen nach Norsk Hydro

Auch hier stammt eine Verfahrensvariante von Norsk Hydro. Es handelt sich um ein Zweiofensystem. Die beiden Aggregate, Schmelzofen und Gießofen, sind über ein beheiztes Stahlrohr verbunden. Eine Lochplatte aus Stahl trennt die Schmelzkammer vom Rest des Tiegels. Abbildung 3.8 zeigt den Zweikammerofen zum Schmelzen von Neuschrott.

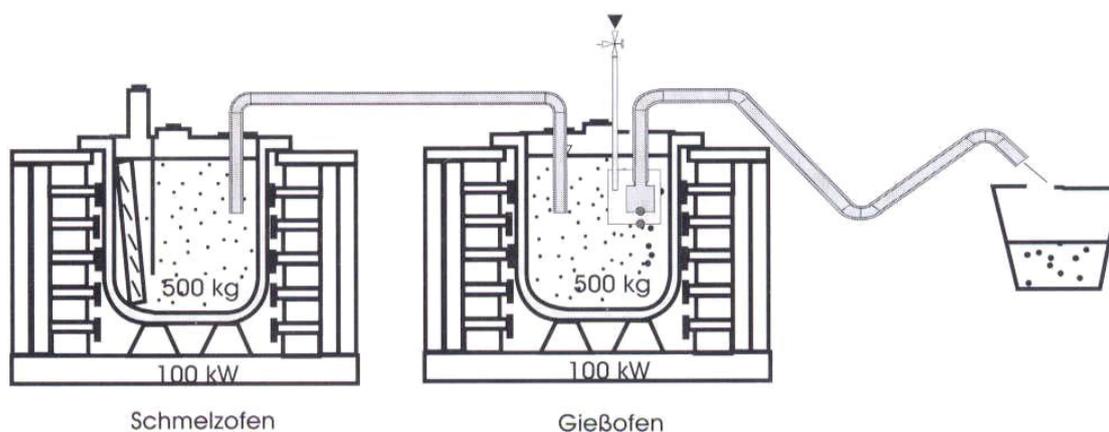


Abb. 3.8 Zweikammerofen zum Schmelzen von Neuschrott [5]

Vom Schmelztiegel fließt das Material über das beheizte Stahlrohr zum Gießofen. Dort wird mittels einer Dosiereinrichtung die nötige Metallmenge für die Druckgussanlage entnommen. Gleichzeitig wird der Schmelztiegel kontinuierlich mit Sekundärmaterial chargiert. Beide Öfen sind dicht abgedeckt und die Oberfläche der Schmelze ist durch eine Gasmischung geschützt. Diese besteht zum Beispiel aus 20 % CO₂, 0,2 % SF₆ und trockener Luft. Die Arbeitstemperatur im Gießofen wird bei 660 °C gehalten. Im Schmelzofen sammelt sich ein Großteil des Drosses nämlich ca. 92 % an der Oberfläche und etwa 3 % Schlamm am Tiegelboden. Die Drossbelastung im Gießofen ist mit 5 % sehr gering. Die Ausbringung des Metalls hängt sehr stark von der Beschaffenheit des Einsatzmaterials ab. Durch Vorwärmung des Sekundärmaterials soll Wasser vor dem Schmelzprozess so gut als möglich entfernt werden und so die Bildung von Krätze minimieren. Eine gute Sortierung des Einsatzes trägt ebenfalls zu geringer Krätzebildung bei.

3.4.5.2 Mehrkammerofen nach Schmitz + Apelt LOI

Abbildung 3.9 zeigt den Mehrkammerofen zum Recycling von Typ 1 Schrott.

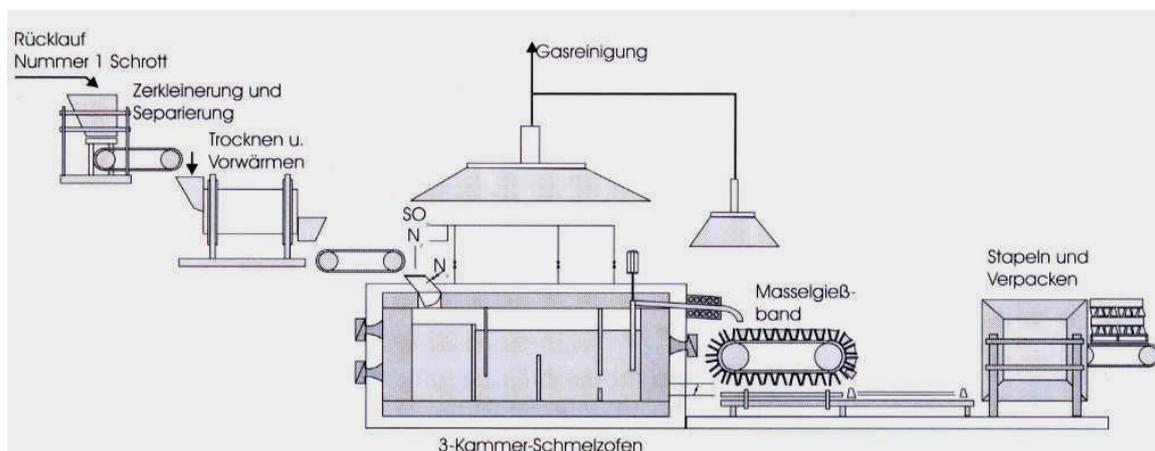


Abb. 3.9 Mehrkammerofen von Schmitz + Apelt LOI [5]

3.4.5.3 Mehrkammerofen Rauch Fertigungstechnik

Dieses Verfahren bietet ein flexibles System von kleineren Öfen. In einem kontinuierlichen Mehrkammerschmelzofen wird Nr. 1 Schrott ohne Zugabe von Flussmittel geschmolzen und über einen Warmhalteofen zu Massel vergossen oder per Flüssigtransportbehälter einer Druckgussanlage zugeführt. Für schlechtere Schrotte gibt es parallel dazu diskontinuierlich betriebene Tiegelöfen, in denen der Schrott unter Einsatz von Salz geschmolzen wird.

3.4.5.4 Vorteile des flussmittelfreien Schmelzens

Dem höheren Metallausbringen und dem Wegfall der Flussmittel muss zwar ein größerer apparativer Aufwand entgegeng gehalten werden, durch das steigende Umweltbewusstsein liegt die Zukunft aber im Schmelzen ohne Einsatz von Salzschnelzen. Die Vorteile des flussmittelfreien Schmelzens sind:

- verminderte Metallverluste durch geringere Drossmenge
- Verbleib von chloraffinen Elemente (seltene Erden) in der Schmelze
- Entfernung gelöster Gase aus der Schmelze (z. B. Wasserstoff) durch Dispergieren eines Gases
- leichte Entfernung der ausflotierten Partikel von der Schmelzoberfläche

3.5 Besonderheiten beim Schmelzen [15], [16]

Das Leichtmetall Magnesium besitzt im flüssigen Zustand thermophysikalische und thermochemische Eigenschaften, die eine Handhabung der Schmelze stark erschweren und besondere Maßnahmen in der Schmelzvorbereitung bzw. bei der Auslegung von Öfen und deren Handhabung erfordern.

3.5.1 Schmelzabdeckungen

Bedingt durch die hohe Reaktivität von Magnesium ist ein Schutz der Schmelzen vor Oxidation von größter Bedeutung und Wichtigkeit. Anwendung finden Schmelzsalze, Schwefel, Beryllium und natürlich diverse Schutzgase.

3.5.1.1 Schmelzsalze

Salze dienen zum Schutz vor Oxidation des geschmolzenen Metalls, damit dieses nicht am Ofenmaterial anhaftet, und verhindern den Abbrand aus der Schmelze. Sie sollen die Schmelze reinigen und Verunreinigungen wie Oxide, Nitride und andere Verbindungen entfernen. Hauptbestandteile der Salze sind Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Dichte der Salzmischungen liegt etwa 0,2 – 0,3 g/cm³ über jener der Metallschmelze. Somit ist es möglich, dass das Salzgemisch, gemeinsam mit den oxidischen und anderen Verunreinigungen, rasch absinkt und abgezogen werden kann. Tabelle 3.5 zeigt einige Salzmischungen.

Tab. 3.5 Liste von Salzmischungen [5]

| | % CaCl ₂ | % NaCl | % KCl | % MgCl ₂ | % CaF ₂ | % MgO |
|----------------------------------|---------------------|--------|-------|---------------------|--------------------|-------|
| Schmelzen | 40 | 30 | 20 | 10 | | |
| Schmelzen und Raffinieren | 20 | 10 | 10 | 35 | 15 | 10 |
| Schmelzen und Raffinieren | 55 | 30 | 5 | 3,5 | 3,5 | |
| Raffinieren | 15 | 10 | 10 | 35 | 20 | 10 |

Besonders wichtig ist, dass nur geschmolzenes Salz eingerührt wird. Festes Salz zeigt keine Reinigungswirkung und liegt es in Stücken vor, kann es eingeschlossene Luft oder Feuchte in die Schmelze eintragen, was zu heftigen Reaktionen führt. In der Praxis arbeitet man meist mit zwei unterschiedlichen Salzen, einem dünnflüssigeren zum Abdecken beim Einschmelzen und einem

dickflüssigeren, das vor allem zum Reinigen dient aber auch Abdeckendecksalz ist.

3.5.1.2 Schutzgase

Als Schutzgase kommen Argon, Stickstoff, Schwefelhexafluorid (SF_6) und Kohlendioxid zum Einsatz. Ihre Aufgabe besteht darin, die Schmelzoberfläche inert abzudichten und somit nicht erwünschte Reaktionen mit dem geschmolzenen Metall zu verhindern. Sie sind aber nicht in der Lage, eine Schmelze von Oxiden oder anderen Verunreinigungen zu reinigen.

3.5.1.2.1 Schwefeldioxid

Schwefel reagiert an der Luft zu SO_2 und dient vor allem beim Transport und beim Gießvorgang als Schutz der Magnesiumschmelze. SO_2 bildet bis 700 °C auf dem flüssigen Magnesium eine Schutzschicht aus hauptsächlich MgO und etwas MgS und MgSO_4 . Die Verbindungen lagern sich an den Tiegelwänden ab und reagieren bei höheren Temperaturen mit der Schmelze und Luftsauerstoff unter Verpufferung. Oberhalb von 700 °C fängt Magnesium unter SO_2 wieder an zu brennen.

3.5.1.2.2 Schwefelhexafluorid (SF_6)

SF_6 stellt von allen Gasen den besten Schutz dar, da auch bei offenen Behältern und beim Ausgießen ein Brennen wirksam verhindert wird. Die schützende Wirkung beruht auch bei SF_6 auf der Ausbildung eines Schutzfilms an der Schmelzoberfläche. In der Schicht sind MgO und MgF_2 als Verbindungen zu finden. In der Regel verwendet man SF_6 in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 % gemischt mit CO_2 und Luft. Aufgrund seines vielfach höheren Treibhauseffektes im Vergleich zu CO_2 geht der Trend aber hin zum SF_6 -freien Schmelzen. SF_6 bzw. seine Produkte haben in der Atmosphäre eine Lebensdauer von zirka. 3200 Jahren [8].

3.5.1.2.3 Stickstoff

Stickstoff kommt vor allem bei völlig dicht verschlossenen Schmelzaggregaten zum Einsatz. Stickstoff ist einfach und unproblematisch in der Handhabung. Auch der sehr günstige Preis befürwortet seine Anwendung. Nachteilig sind gebildete Magnesiumnitride, die sich an den Apparateanteilen anlagern.

3.5.1.2.4 Argon

Für Argon gilt das gleiche wie für Stickstoff, es ist aber um einiges teurer. Alleine ist Argon als Schutz nicht geeignet, da eindringender O_2 sofort mit der Schmelze reagiert und das Aufbauen einer Schutzschicht verhindert.

3.5.1.2.5 Kohlendioxid

Reines CO_2 stellt einen guten Schutz der Schmelze dar. Es bildet sich eine dünne Schutzschicht und außerdem ist CO_2 ein geeignetes Brandschutzmittel für Magnesiumbrände. Da sich geringe Mengen an CO bilden ist eine Abgaserfassung nötig.

3.5.2 Schmelzeinschlüsse

Einschlüsse in der Schmelze sind eines der Hauptprobleme beim Recycling von Magnesium. In der Tabelle 3.6 sind mögliche Partikel aufgelistet.

Tab. 3.6 Partikel in Magnesiumschmelzen [8]

| Nichtmetallische Einschlüsse | Intermetallische Verbindungen |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Magnesiumoxid und Magnesiumnitrit | Eisenreiche intermetallische Phasen |
| Na, Ca, K, Mg – Chloride | Mangan – Aluminium Verbindungen |
| Aluminium- und Kalziumkarbide | Magnesium – Aluminium Verbindungen |
| Magnesiumsulfid, -sulfat | |
| Magnesiumfluorid | |

Um Magnesium aus der Sekundärmetallurgie mit Primärmagnesium vergleichen zu können, muss daher die Zahl und die Art der Einschlüsse bekannt sein. Man unterscheidet zwischen nichtmetallischen Einschlüssen und intermetallischen Verbindungen. Die Partikel können in große (> 1 mm), mittlere (0,1 – 1 mm) und in kleine (0,001 – 0,01 mm) unterteilt werden. Die eisenreichen intermetallischen Phasen liegen zwischen 0,5 bis 15 mm. Methoden zur Bestimmung der Partikel und Prüfung der Werkstoffe sind z.B. der Ultraschall, Vakuum- und Druckfiltration oder mikroskopische Untersuchungen.

3.5.3 Entfernung von Verunreinigungen

Aufgrund des sehr unedlen Charakters des Magnesiums sind die Möglichkeiten der Raffination der Schmelze begrenzt. Die meisten Verunreinigungen können aber metallurgisch entfernt werden.

3.5.3.1 Entfernung von Eisen

Die Löslichkeit von Eisen in Magnesium nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 700 °C sind etwa 0,04 – 0,05 % Eisen in der Magnesiumschmelze gelöst. Die Entfernung erfolgt mittels Mn, Zn, Be oder TiCl_4 .

3.5.3.2 Entfernung von Silizium

Silizium wird mit Hilfe von ZnCl_2 oder mit CoCl_2 entfernt.

3.5.3.3 Entfernung von Natrium und Kalzium

Natrium und Kalzium werden mit MgCl_2 abgetrennt.

3.5.3.4 Entfernung der Chloride

Die Chloride werden von Magnesium reduziert und bilden intermetallische Verbindungen oder Mischkristalle. Diese scheiden sich aus der Schmelze ab und werden vom Salz aufgenommen.

3.5.3.5 Entfernung von Wasserstoff

Wasserstoff wird mittels Gasspülungen entfernt. Bei 725 – 750 °C eignet sich eine Spülung mit Chlor. Bei etwas niedrigerer Temperatur von ca. 650 – 680 °C wird mit Stickstoff gespült. Auch eine Begasung mit Argon senkt den Wasserstoffgehalt.

3.6 Gasaufnahme von Magnesium [10], [18], [19], [20], [21]

Magnesium und seine Legierungen zeigen beim Schmelzen eine bestimmte Löslichkeit für Wasserstoff, sind empfindlich gegen Wasser und Wasserdampf und besitzen eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Diese Faktoren sind für den Einsatz von Magnesiumlegierungen maßgebend und bestimmen deren Verarbeitungstechnik besonders im schmelzflüssigen Zustand. Die Gase können auf unterschiedlichste Art und Weise eingetragen werden, wie zum Beispiel mit der Verbrennungsluft, mit dem Brennstoff oder auch mit dem eingesetzten Schrott oder mit den Legierungselementen.

3.6.1 Magnesium und O₂

3.6.1.1 Oxidation von reinem Magnesium

Reines Magnesium durchläuft bei der Oxidation mit Sauerstoff oder Luft verschiedene Phasen, wobei die Oxidation mit Luft schneller verläuft als mit Sauerstoff. Die einzelnen Phasen lassen sich sehr schön darstellen, indem man die Gewichtszunahme durch die Oxidation in Abhängigkeit von der Zeit misst. Der Verlauf der Kurve ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Am Beginn verläuft die Oxidation nach einem parabolischen Verlauf. Während dieser so genannten Startphase kommt es zu einer leichten Entfärbung des Metalls. Punkt 1 ist der erste Umschlagspunkt. Es bildet sich weißes MgO, welches bis zum Punkt 2 die komplette Oberfläche des Metalls bedeckt. Danach folgt die erste lineare Oxidationsphase, während der es zu einer Verstärkung der Oxidschicht kommt. Bei etwa 500 °C schließt eine weitere lineare Phase an, bei der jedoch die

Oxidation schneller fortschreitet. Ein Teil der Gewichtszunahme kann hier auf die Bildung niedrig schmelzender Legierungen des Magnesiums mit Metallen wie Platin aus der Versuchsanordnung zurückgeführt werden. Bis zu dieser Temperatur sollte die gebildete Oxidschicht ausreichend undurchlässig sein, um Magnesiumverdampfung zu verhindern. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzpunkt beginnt das Magnesium zu brennen, und die Oxidation findet in einiger Entfernung von der Metalloberfläche in der Gasphase statt. Abbildung 3.10 zeigt den typischen Oxidationsverlauf von Magnesium mit Sauerstoff.

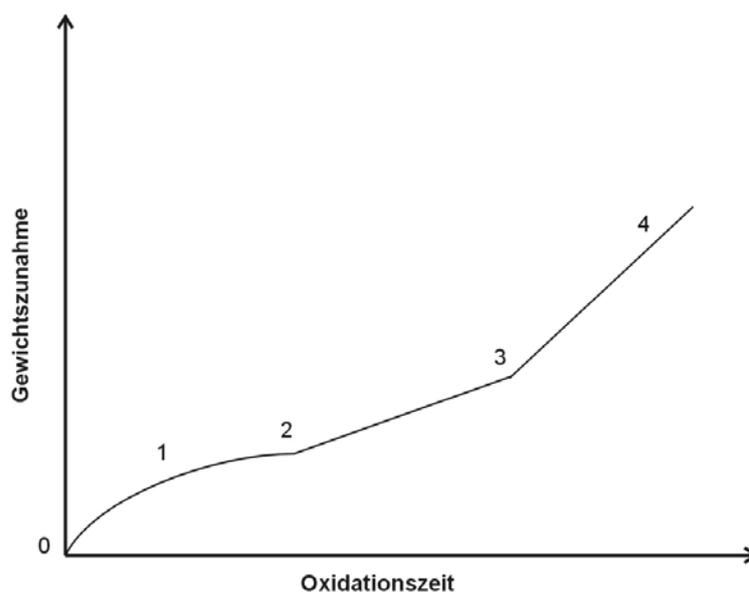


Abb. 3.10 Typischer Oxidationsverlauf von Magnesium mit Sauerstoff

Kühlt man die Probe nach der Oxidation wieder ab, so bricht die oberflächliche Zunderschicht weg und bringt eine schwarze dünne Schicht zum Vorschein. Unter dieser befindet sich die Metalloberfläche. Nach Entfernen des schwarzen Oxidfilms bleibt eine mehr oder weniger vernarbte und mit Kerben versehene Metalloberfläche zurück. Diese Unebenheiten und Kerben deuten darauf hin, dass die lineare Oxidation nahe der Metalloberfläche statt findet.

3.6.1.2 Mechanismus der linearen O₂-Oxidation

Für den Mechanismus der linearen Oxidation gibt es zwei Theorien. Die eine geht davon aus, dass Sauerstoff sehr leicht durch die oberflächliche Schutzschicht (Oxidfilm) dringt, so an die Metalloberfläche gelangt und dort adsorbiert wird. Der Sauerstoff reagiert mit dem Magnesium zu MgO. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Magnesium und Sauerstoff. In diesem Fall ist die Oxidationsrate unabhängig von der Dicke der zu durchdringenden oberflächlichen Schutzschicht. Die andere Theorie beschreibt, dass die oxidische Schicht an der Oberfläche des Metalls für molekularen Sauerstoff undurchlässig ist. Er kann nur dort eindringen, wo sich oberflächliche Risse oder Sprünge gebildet haben. Der Fortschritt der Oxidation ist hierbei durch die Diffusion von Metallionen in die kompakte anhaftende Oxidschicht bedingt. Da bei höheren Temperaturen die Rissbildung stärker in Richtung Metalloberfläche fortschreitet, ist auch mit einem höheren Oxidationsfortschritt zu rechnen. Bei niedrigen Temperaturen ist die Oxidationsgeschwindigkeit zu gering, um eine oxidische Schutzschicht zu bilden. Es ist aber auch denkbar, dass die lineare Oxidation sowohl aufgrund von Sauerstoffdiffusion als auch durch Magnesiumdiffusion abläuft, und nicht nur an der Metalloberfläche sondern auch innerhalb der Schutzschicht stattfindet.

3.6.1.3 Oxidation mit feuchtem Sauerstoff

Je höher die Luftfeuchtigkeit, desto schneller schreitet die Korrosion bei Metallen fort. Diese Tatsache gilt natürlich auch für das Magnesium. Zahlreiche Untersuchungen konnten das Verhalten von Magnesium gegenüber feuchter Luft noch genauer spezifizieren. Die Startphase wird mit steigender Feuchtigkeit gehemmt. In der anschließenden linearen Phase führt zunehmende Feuchte zu einer progressiven Steigerung der Oxidationsrate. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass das Wasser erst oberhalb von 900 °C komplett ausgetrieben werden kann. In der feuchten Oxidschicht liegt das H₂O dissoziiert in Form seiner Ionen vor. Reagieren nun zwei Protonen miteinander, so wird eine Lücke frei und

aufgrund der Elektroneutralität rückt ein Mg^{2+} auf die freie Stelle nach. Der feuchte Oxidfilm ist also für Magnesiumionen durchlässiger als im trockenen Zustand und die Schichtdicke nimmt rascher zu. Weiters ist oder wird der zweite Umschlagspunkt nahezu unterdrückt. Dies begründet sich darin, dass die Feuchtigkeit die Dampfphasenreaktion unterdrückt und der Diffusion der Magnesiumionen den Vorzug gibt. Die maximale Temperatur, bis zu welcher die gebildete Oxidschicht undurchlässig ist, sinkt, je feuchter die Luft ist.

3.6.1.4 Einfluss von Legierungselementen

Über den Einfluss von Legierungselementen auf das Oxidationsverhalten gibt es noch relativ wenige Daten. Geringe Zusätze von Nickel und Kupfer bewirken eine Beschleunigung der Oxidation während Cer und Lanthan die Oxidationsrate senken. Ebenfalls zu einer stetigen Erhöhung der Oxidationsrate führen Zusätze von Aluminium und Zink. Die Konzentrationen der Legierungselemente Aluminium und Mangan sind in der Oxidschicht verhältnismäßig mit jenen in der Legierung gleich zu setzen. Die Elemente Zink Cadmium und Silber sind in der Oxidschicht kaum enthalten.

3.6.1.5 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit

Es gibt nur ganz geringe Unterschiede innerhalb der Startphase. Oberflächen, die chemisch oder elektrolytisch poliert wurden, zeigen eine intensivere und steilere Oxidationsrate in der Einführungsphase. Bei mit Schmirgelpapier abgeschliffenen Oberflächen erfolgt keine Änderung des Oxidationsverlaufes.

3.6.1.6 Einfluss von Druck, Zug und Oberflächenverunreinigungen

Chemische Korrosion spielt zwar beim Magnesium und seinen Legierungen eine untergeordnete Rolle, dennoch kann sie bei bestimmten Bedingungen auftreten. Einige Legierungen (z.B. ZT1, HK31 oder ZRE1) zeigen unter Einwirkung von Druck oder Zug und Temperaturen von 300 bis 375 °C oberflächliche Oxidation. Begleitet ist diese Oxidation meist von einer Änderung des metallischen Gefüges

in der oberflächennahen Betaphase des Metalls. Die Gefügeänderung schreitet von innen nach außen fort. Ausgelöst wird sie durch die Aufnahme von Wasserstoff, welcher durch die Reaktion des Magnesiums mit Wasser entsteht und das Ausscheiden von Hydriden zur Folge hat. Auch wenn die Gefügeveränderung von innen nach außen seinen Lauf nimmt, verschlechtert sich das Kriechverhalten der Legierungen kaum. Die chemische Korrosion findet also nur unter Einwirkung mechanischer Kräfte statt und wird durch Verunreinigungen wie Chlor oder Eisen sowie durch eine sehr poröse Oberfläche oder menschlichen Schweiß begünstigt.

3.6.2 Magnesium und H₂

3.6.2.1 Löslichkeit von Wasserstoff

Wasserstoff wird langsam und stetig direkt in der Schmelze gelöst. Beim Abkühlen derselben wird er wieder als Wasserstoffgas ausgeschieden. Je höher die Überhitzungstemperatur der Schmelze, desto größer ist die Wasserstoffaufnahme. Dieser Umstand alleine stellt noch keine besondere Gefährdung dar, da der Vorgang prinzipiell reversibel ist. Das heißt, beim Abkühlen der Schmelze diffundiert der Wasserstoff wieder aus der Schmelze zurück in die Atmosphäre. Diese reversible Wasserstoffaufnahme stellt einen ganz entscheidenden, vielleicht den wichtigsten Faktor beim Schmelzen von Magnesium dar. Am Schmelzpunkt ist der Ausscheidungsvorgang von Wasserstoff unstetig, das heißt, die Wasserstofflöslichkeit nimmt sprunghaft ab. Bei der Erstarrung wird ein plötzlicher Gasstoß von der Schmelze freigesetzt. Die Löslichkeit nimmt von 55 cm³/100 g Mg in flüssigem Magnesium auf 38 cm³/100 g Mg in erstarrtem Magnesium ab [9]. Beim Schmelzprozess bedarf es daher größter Vorsicht, die Schmelze nicht fälschlicher Weise oder fahrlässig für längere Zeit über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Abbildung 3.11 zeigt die Löslichkeit von Wasserstoff in Magnesium und Aluminium.

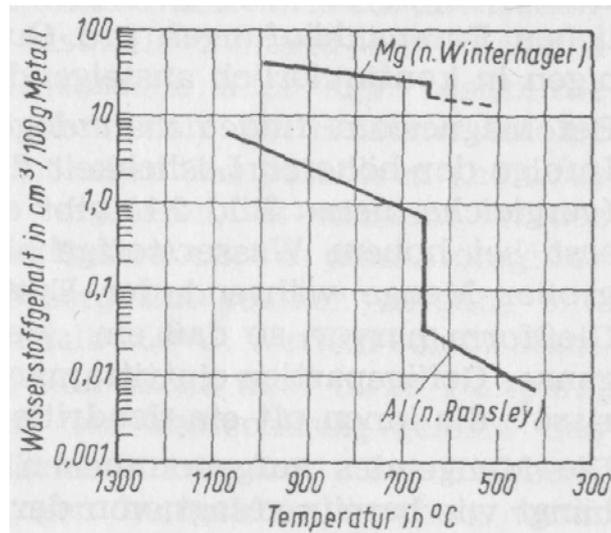


Abb. 3.11 Löslichkeit von Wasserstoff in Magnesium und Aluminium [16]

3.6.2.2 Mechanismus der Wasserstoffaufnahme

Die Menge des aufgenommenen Gases hängt im Wesentlichen von der Temperatur und den Druckverhältnissen zwischen Schmelze und Gas ab. Es gilt das Quadratwurzelgesetz von Sieverts:

$$M = k \cdot \sqrt{p} \quad (2)$$

M gelöste Menge Gas in cm³/100 g Metall

k Konstante der Löslichkeit, die von der Temperatur, dem Basismetall und seinen Legierungselementen abhängig ist

p Druck des zu lösenden Gases oberhalb der Schmelze

Man kann sich die Gasaufnahme wie folgt vorstellen. Das 2-atomige Wasserstoffgas H₂ wird zunächst an der Oberfläche der flüssigen Magnesiumschmelze absorbiert. Danach erfolgt durch physikalische Adsorption oder durch Chemosorption der eigentliche Lösungsvorgang der Moleküle.

3.6.2.3 Mechanismus der Wasserstoffausscheidung

Wird eine mit Wasserstoff verseuchte Schmelze so vergossen, dass sie sehr rasch erstarrt, so kann sich der gelöste Wasserstoff nicht mehr vollständig ausscheiden und nicht mehr als Gas entweichen. Der größte Teil bleibt im Metall gelöst. Diese „feste Lösung“ von Wasserstoff im erstarrten Magnesium verläuft so, dass sich H₂-Atome des Wasserstoffgases zwischen die Magnesiumatome im Atomgitter setzen. Dieser instabile Zustand der H-Atome wird beim Erwärmen solcher Gussstücke über eine bestimmte Temperatur aufgehoben. Die H-Atome haben bei höherer Temperatur einen höheren Energieinhalt und somit eine größere Beweglichkeit und vereinigen sich wieder zu H₂-Molekülen. Das so gebildete Wasserstoffgas hat nun das Bestreben, aus dem Atomgitter des Metalls auszubrechen. Dieser Vorgang passiert bei Temperaturen oberhalb 300 °C. Erhitzt man also solche gashaltigen aber rasch erstarrten Gussstücke über diese Temperaturgrenze, dann entweicht das überschüssige gelöste Gas unter Aufwerfung der Gussoberfläche und Bildung so genannter Gasbeulen. Die blasigen Verwerfungen können bereits beim Walzprozess zur Schädigung der Blechoberfläche führen.

3.6.2.4 Folgen der Wasserstoffausscheidung

Die Wasserstoffausscheidung spielt zwar beim Magnesium nicht die gleiche entscheidende Rolle wie zum Beispiel beim Aluminium und seinen Legierungen, dennoch nimmt sie auch beim Magnesium Einfluss auf die Schmelze und die weiteren Verarbeitungsprozesse.

3.6.2.4.1 Gasporosität

Die rapide Löslichkeitsabnahme verursacht in Gussstücken und Halbzeugen in erster Linie Gasporosität. Je größer der Sprung in der Löslichkeit ist, desto empfindlicher reagiert das Metall auf Gasporosität beim Vergießen. Beim Magnesium treten diese Gasblasen zum Einen nur bei relativ hohen Wasserstoffgehalten auf (> 55 cm³/100 g Mg), und zum Anderen handelt es sich

nicht um reine Gasblasen. Es sind vielmehr Risse und gletscherspaltenartige Aufreißungen an der Gussoberfläche. Am ehesten entstehen diese Oberflächenbeschädigungen an dicken Querschnitten und an Übergängen zu dünneren Wandpartien.

3.6.2.4.2 Schwindungsporosität

Eine weitere bedeutende Eigenschaft ist die Beeinflussung der Schwindung durch Wasserstoff während des Überganges von flüssig auf fest beim Formgießen. Eine zu gründlich entgaste Schmelze führt nämlich zu größerer Schwindungsporosität (Lunker, Mikrolunker) als eine Schmelze, die noch etwas Wasserstoff enthält. Ziel eines guten Schmelzprozesses ist, die Schmelze solange zu entgasen, dass die Gasporosität auf ein Minimum reduziert wird und man trotzdem ein dichtes Gussstück erhält.

3.6.2.5 Maßnahmen zur Wasserstoffentfernung

Alle Maßnahmen, die in einer Schmelze aufgelösten Gase zu beseitigen, haben das Ziel, das Gleichgewichtsverhältnis, welches sich zwischen dem Gas und der Schmelze eingestellt hat, im Sinne einer Herabsetzung der Gaslöslichkeit in der Schmelze zu stören. Es gibt hierfür mehrere Möglichkeiten mit entsprechenden Vorteilen aber auch mit Nachteilen.

3.6.2.5.1 Erniedrigung der Schmelztemperatur oberhalb Liquiduslinie

Die Temperaturniedrigung wird hier durch Abstellenlassen der Schmelze nur wenig oberhalb der Liquiduslinie für die Dauer von einer Stunde erreicht. Die Zeitdauer von einer Stunde ist aber sehr lang und auch der Reinigungserfolg hängt wesentlich von einer vorher durchgeführten gründlichen Schmelzreinigung mit oxidentfernenden Waschsätzen ab.

3.6.2.5.2 Erniedrigung der Schmelztemperatur zwischen Liquidus- und Soliduslinie

Man lässt die Schmelze bis zum Teigigwerden abkühlen, heizt sie rasch bis zur Gießtemperatur auf und gießt. Der Abkühlvorgang ist hier zeitsparender als bei der ersten Variante, jedoch besteht die Gefahr zu starker Abkühlung und Erstarrung des Metalls, welches dann beim Wiederaufschmelzen den Tiegel sprengen kann und somit mehr Zeit und Energie kostet. Auch diese Methode führt nur nach einer vorher durchgeführten Schmelzreinigung zur gewünschten Entgasung.

3.6.2.5.3 Änderung des Partialdrucks mit Spülgas

Man setzt den Wasserstoffpartialdruck durch Spülgasbehandlung mit Chlor, Trigas (15 % Cl₂, 10 % CO, 75 % N₂) oder inerten Gasen wie Argon herab. Abgesehen von der Vakuumbehandlung ist die Entgasung mit Chlor die schnellste, billigste und wirksamste Möglichkeit. Einziger Nachteil ist die Giftigkeit und Reizwirkung von Chlor. Diese Art der Spülgasbehandlung wird deshalb nur dann befürwortet, wenn eine fachgerechte Chlorabsaugung mit angeschlossener Chlorwäsche im Schmelzbetrieb installiert ist. Trigas ist in der Wirkung dem Chlor sehr ähnlich, verringert aber die Belastung der nachgeschalteten Chlorwäsche. Trigas wird häufiger für die Entgasung von Aluminium eingesetzt. Stickstoff und Argon stehen in ihrer Wirksamkeit bei einer Entgasung weit hinter Chlor und Trigas zurück. Es sind beträchtlich längere Behandlungszeiten erforderlich und es entstehen größere Mengen an Krätze.

3.6.2.5.4 Vakuumentgasung

Die Vakuumentgasung ist eine sehr elegante und vor allem umweltfreundliche Entgasungsmethode. Sie findet häufig in kleineren und mittleren Gießereien Anwendung.

3.6.3 Magnesium und CO₂

Generell lässt sich die Aussage treffen, dass die Oxidationsraten bei etwa 500 °C in den Gasen CO₂, SO₂ und Mischungen dieser mit O₂ unbedeutend sind. Einzig Gasmischungen von N₂ mit O₂ verringern die Oxidationsraten. Verschiedene Legierungen und reines Magnesium zeigen bei Behandlung in CO₂-Atmosphäre über mehrere Wochen bei 500 bis 550 °C keine wesentlichen Oxidationsergebnisse. Nach einem Monat können vereinzelt einige Vertiefungen und Löcher im Bereich von 0,005 mm festgestellt werden. Magnesium und die Legierung ZA zeigen ähnliche Oxidationsbeständigkeit im Bereich von 500 bis 550 °C. Die Legierung ZW1 ist auf alle Fälle weniger beständig. Die Versuche sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

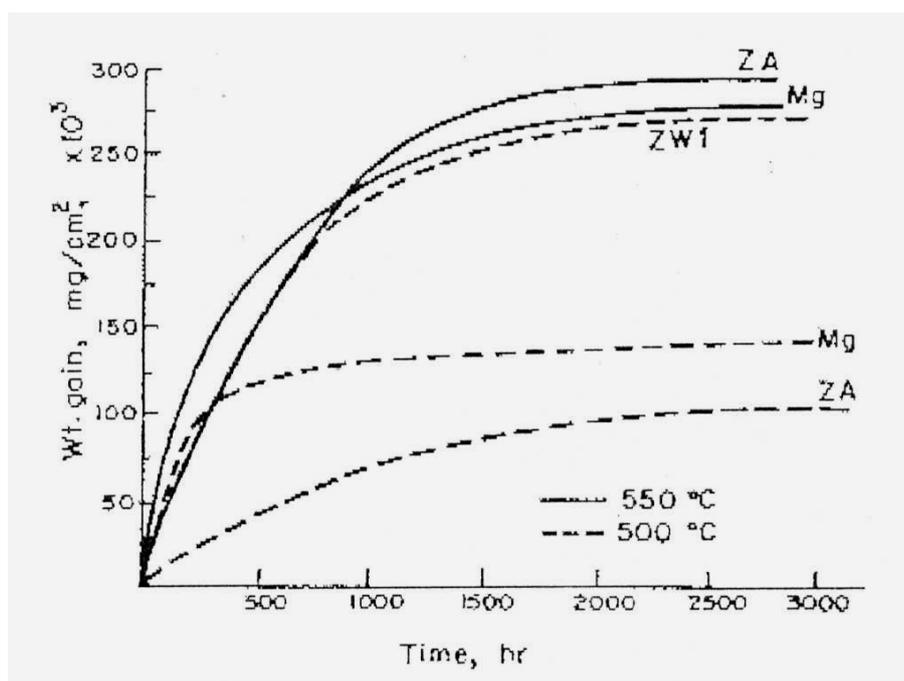


Abb. 3.12 Oxidation von Mg und Magnesiumlegierungen in CO₂-Atmosphäre (p = 15 kg/cm²) [10]

Klar zu sehen ist auch, dass mit zunehmender Einwirkdauer die Oxidationsrate abnimmt. Ähnlich wie in O₂-Atmosphäre erhöht sich die Oxidationsrate mit steigendem Feuchtegehalt. Die Reaktionsprodukte ändern sich mit der Temperatur. Bei Normaldruck und 400 °C reagiert das Magnesium der

Legierungen ZA und ZW1 mit dem CO₂ zu MgCO₃. Bei 500 °C bildet sich vorwiegend MgO. Bei weiterer Temperaturerhöhung entstehen schwarze Oxidationsprodukte die freien Kohlenstoff enthalten.

3.6.4 Magnesium und Wasserdampf

Wasserdampf selbst ist weder im flüssigen noch im festen Magnesium löslich. Das Magnesium reagiert mit dem Wasserdampf nach folgender Reaktion:



Der Wasserdampf zersetzt sich über geschmolzenem Magnesium in Wasserstoff und Sauerstoff. Sauerstoff oxidiert dabei das flüssige Magnesium, während Wasserstoff darin nach dem Sievertsschen Quadratwurzelgesetz in Lösung geht. Die Menge an gelöstem Wasserstoff ist bei trockenem Chargeneinsatz $\sqrt{p_{H_2O}}$ proportional, wobei p_{H_2O} den Druck des Wasserdampfes in der Schmelzofenatmosphäre angibt. Weiteren Einfluss auf die Wasserstofflöslichkeit nehmen die verschiedenen Legierungselemente im Basismetall Magnesium. Beim Schmelzen von Magnesium spielt die „Wasserdampfreaktion“ aber eine untergeordnete Rolle, da in den meisten Fällen unter einer schützenden Salzdecke oder in einer Schutzgasatmosphäre geschmolzen bzw. gegossen wird.

4 PRAKTISCHE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Ausgangssituation

Magnesiummassel nehmen aufgrund ihrer Oberflächenstruktur einen gewissen Teil an Feuchtigkeit auf. Diese kann dabei als hygroskopisch gebundenes Wasser, als Kapillarwasser oder Oberflächenwasser vorkommen. Im Wesentlichen handelt es sich bei der Feuchtigkeit um Kapillarwasser und um Oberflächenwasser. Hygroskopisch gebundenes Wasser kann mit einer herkömmlichen Behandlung der Massel nicht entfernt werden. Ziel der Vorbehandlung der Magnesiummassel ist, einen möglichst großen Teil, der im Metall enthaltenen Feuchtigkeit zu entfernen. Dies erfolgt aus sicherheitstechnischen Gründen, um heftige Reaktionen zwischen Magnesium und Wasserdampf zu verhindern. Ein weiterer Grund sind die H₂-Entwicklung während des Schmelzprozesses und die daraus resultierenden H₂-Einschlüsse, die zu Blasen- bzw. Lunkerporosität im gegossenen Metall führen können. Für die Lösung des Problems gilt es zwei Lösungsansätze zu untersuchen:

- Masselvorbehandlung durch Vorwärmung
- Masselvorbehandlung durch Vakuum

4.2 Masselvorbehandlung durch Vorwärmung

4.2.1 Aufgabenstellung

Um die Wirtschaftlichkeit von gasbeheizten Magnesiumschmelzöfen zu erhöhen, soll die beim Einschmelzvorgang entstehende Abgaswärme direkt zur Vorwärmung bzw. Trocknung der einzusetzenden Massel benutzt werden. Die Vorwärmung kann direkt oder indirekt über Wärmetauscher (mittels Luft) stattfinden. Zu untersuchen sind die dabei auftretenden Reaktionen mit dem Magnesium in Abhängigkeit von der Vorwärmzeit, Vorwärmtemperatur und der Zusammensetzung des Vorwärmmediums. Diese Versuche sind durch

thermodynamische Berechnungen (HSC – Enthalpie/Entropie/Wärmekapazität) zu unterstützen. Es sollen die unterschiedlichen Parameter wie Hydroxidbildung, Trocknungsgeschwindigkeit, Vorwärmtemperatur sowie Trocknungsmedium und die entstehenden Reaktionsprodukte untersucht werden. Vor allem die Reaktionsprodukte haben wiederum Einfluss auf das Einschmelzverhalten (Krätze- und Schlamm Bildung) sowie die Qualität des Magnesiums.

Um einerseits die theoretischen Grundlagen und andererseits die praktischen Auswirkungen für das Magnesiumrecycling zu untersuchen wurden die Versuche in zwei Bereiche gegliedert:

- Thermodynamische Berechnungen mittels HSC
- Vorwärmversuche in Abhängigkeit von Medium, Temperatur, Verweilzeit und Oberflächenbeschaffenheit

4.2.2 Thermodynamische Berechnungen mittels HSC

Mit Hilfe eines thermodynamischen Berechnungsprogramms wurden die möglichen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur und des Vorwärmmediums (Ar, Luft, Abgas) errechnet. Für die gestellte Problematik erwies sich ein zu betrachtender Temperaturbereich von 0 °C bis 500 °C als sinnvoll. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass dies für Gleichgewichtseinstellungen gilt und bei den relativ kurzen Zeiten der Vorwärmung in der Praxis einige Reaktionen nicht vollständig ablaufen. Durch diese Berechnungen ist es aber möglich, die wesentlichen Verbindungen, welche auftreten können, zu bestimmen.

4.2.2.1 Vorwärmung mit Argon

In Abbildung 4.1 zeigt sich, dass bei Argon laut Berechnungsmodell keinerlei Veränderungen auftreten, wenn von Magnesium ausgegangen wird. Liegen zum Beispiel Magnesiumhydroxid oder andere leicht spaltbare Verbindungen vor, werden diese bei höheren Temperaturen zersetzt.

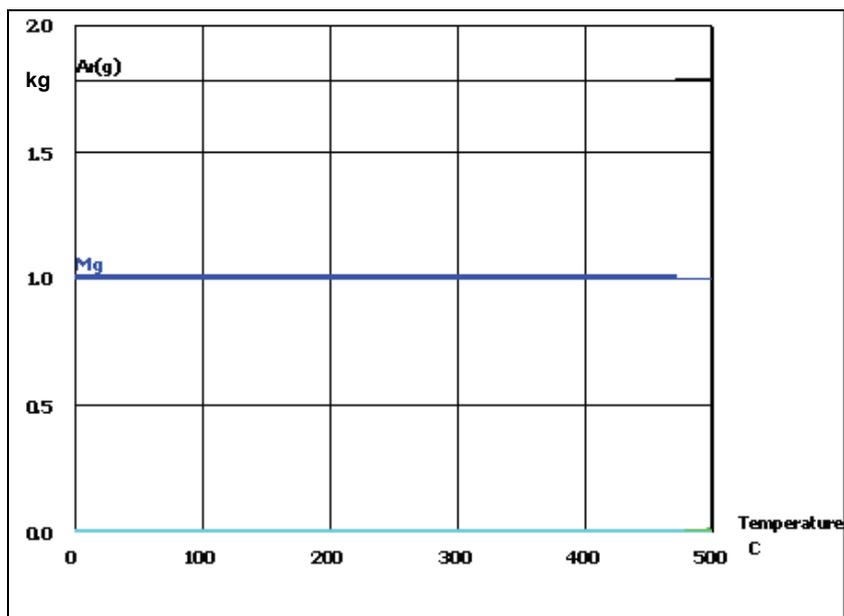


Abb. 4.1 Vorwärmung von Magnesium mit Argon

4.2.2.2 Vorwärmung mit trockener und mit feuchter Luft

In Abbildung 4.2 und 4.3 erfolgt die Vorwärmung mittels trockener und feuchter Luft. Es ist zu erkennen, dass bei höheren Temperaturen im Wesentlichen MgO (in unterschiedlichen Modifikationen) vorliegt.

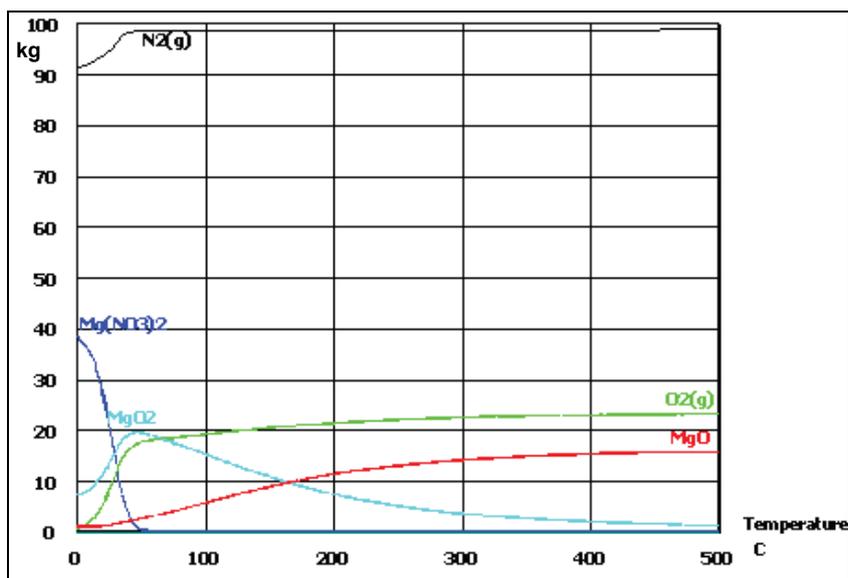


Abb. 4.2 Vorwärmung von Magnesium mit trockener Luft

Bis zu einer Temperatur von 200°C treten unterschiedliche Hydroxide auf. Um diese zu zerstören sind in jedem Fall Temperaturen größer 200 °C erforderlich.

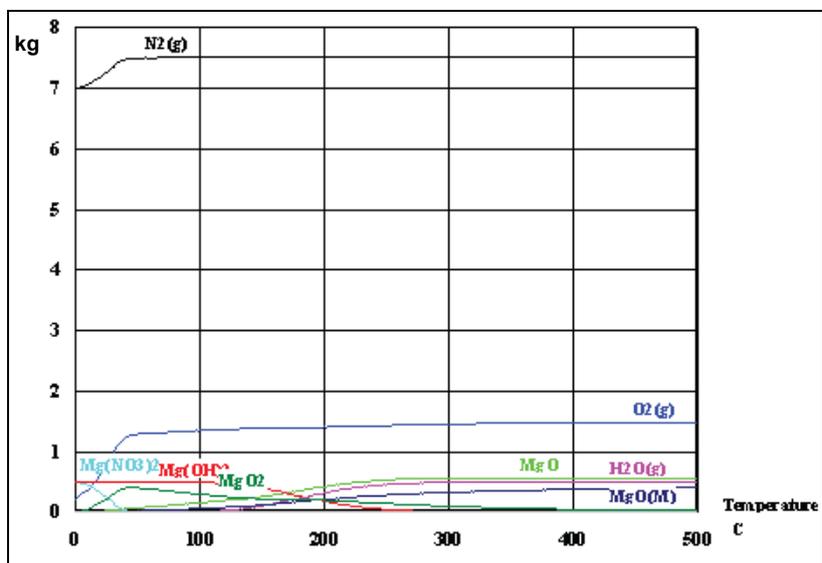


Abb. 4.3 Vorwärmung von Magnesium mit feuchter Luft

Abbildung 4.4 zeigt die Behandlung mit trockenem Abgas.

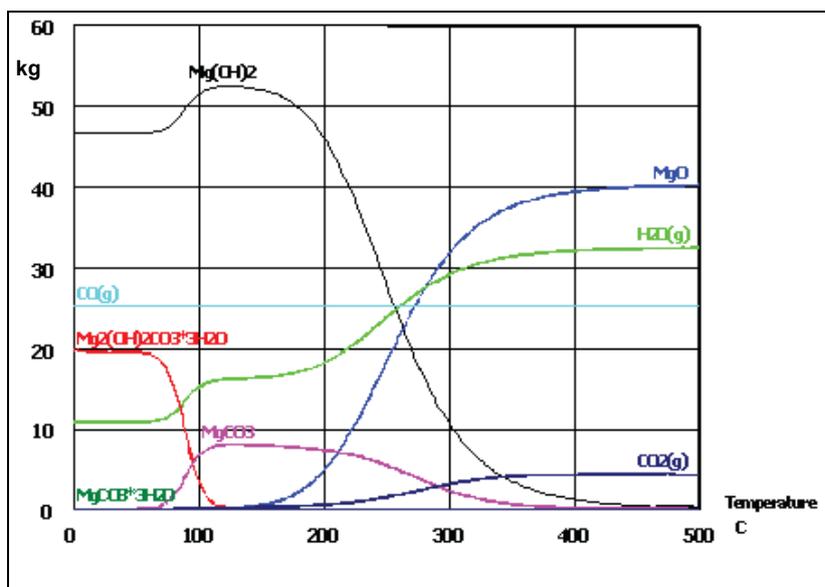


Abb. 4.4 Vorwärmung von Magnesium mit trockenem Abgas (N₂, CO, CO₂, H₂O)

4.2.2.3 Vorwärmung mit trockenem Abgas

Im Rahmen dieser thermodynamischen Untersuchungen wurden unterschiedliche Abgaszusammensetzungen verwendet. Es werden wiederum ab 200 °C sämtliche Verbindungen zerstört, und MgO bleibt als stabile Phase bestehen.

4.2.2.4 Vorwärmung mit SO₂-haltigem Abgas

Beim Auftreten von SO₂ kann es zur Bildung von MgSO₄ kommen, welches auch noch bei 500 °C beständig ist. Abbildung 4.5 zeigt die Auswirkungen von SO₂ im Abgas.

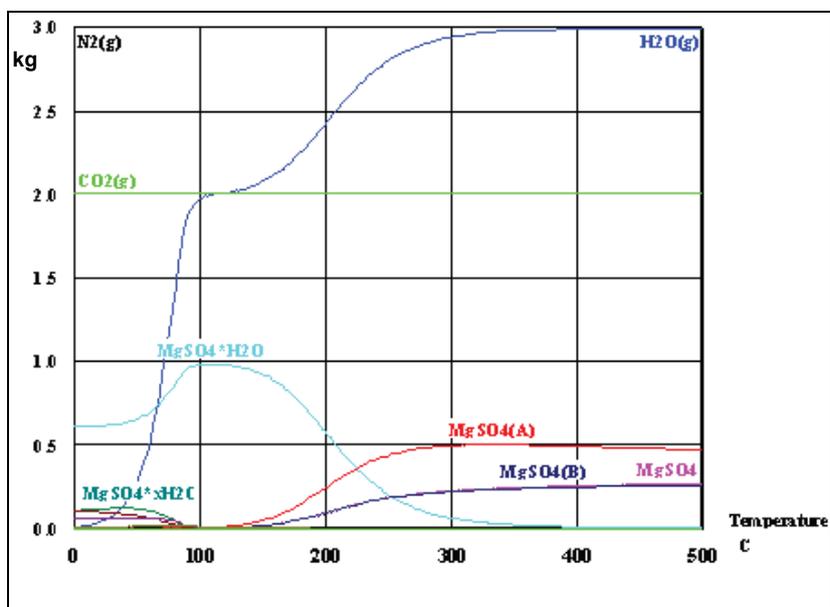


Abb. 4.5 Vorwärmung von Magnesium mit SO₂-haltigem Abgas (N₂, O₂, CO₂, CO, H₂O, SO₂)

4.2.2.5 Vorwärmung bei unterstöchiometrischen Bedingungen

Bei entsprechenden Mengenverhältnissen (unterstöchiometrische Verbrennung) können auch Mg-C-Verbindungen auftreten, die ebenfalls beständig sind und zu Schwierigkeiten beim Einschmelzen führen. In Abbildung 4.6 sind die Verbindungen, die sich mit Abgasen aus unterstöchiometrischen Bedingungen bilden, zu sehen.

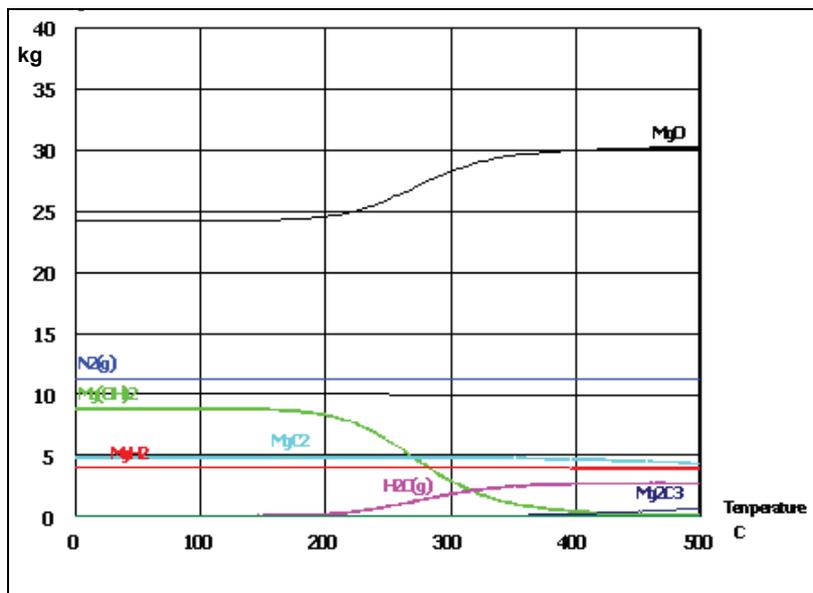


Abb. 4.6 Vorwärmung von Magnesium mit unterstöchiometrischem Abgas (N₂, CO, CO₂, H₂O)

4.2.3 Vorwärmung in Abhängigkeit von Temperatur, Medium, Verweilzeit und Oberflächenbeschaffenheit

Erste Untersuchungen auf einer Thermowaage sollten Aufschlüsse über die möglichen Reaktionsprodukte geben. Anschließend wurden je nach Versuchsbedingungen und Probengröße in drei verschiedenen Öfen die Messungen durchgeführt. Für alle experimentellen Untersuchungen kamen Proben der Legierung AZ 91 zum Einsatz.

4.2.3.1 Vorversuche in der Thermowaage

Hierbei sollte im kleinen Maßstab geklärt werden, welche Reaktionen auftreten, und ob es möglich ist, die Reaktionsprodukte zu bestimmen. Es wurde eine kleine Mg-Probe in den Ofen eingeführt und bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten untersucht. In Abbildung 4.7 und 4.8 sind der Versuchsaufbau und die Detailansicht für die Vorversuche mit der Thermowaage dargestellt.



Abb. 4.7 Versuchsaufbau Thermowaage

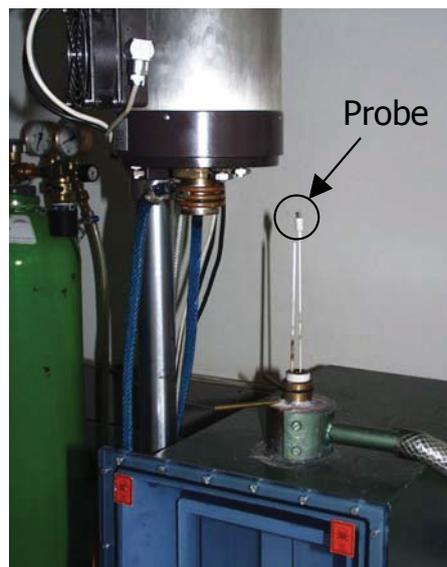


Abb. 4.8 Thermowaage Detail

Bei Argon traten keine chemischen Reaktionen (siehe auch thermodynamische Berechnungen) auf. Bei Luft waren nur geringfügige optische Veränderungen erkennbar, die zu keinen Gewichtsänderungen durch Oxidation führten. Es gab lediglich geringe Masseverluste infolge von abgedampfter Feuchtigkeit.

4.2.3.2 Röhrenofen klein mit Ar und Luft

4.2.3.2.1 Versuchsaufbau

Für die erste Versuchsreihe im einem kleinen, horizontal angeordneten Röhrenofen wurden quaderförmige Masselstücke mit den Abmaßen von etwa 10x10x25 mm aus großen Massel herausgeschnitten. Hierbei erfolgte die Versuchsdurchführung entsprechend den praktischen Bedingungen, indem das erwärmte Gas über die Probe geleitet wurde. Abbildung 4.9 zeigt eine eingesetzte Masselprobe, Abbildung 4.10 den Versuchsaufbau.

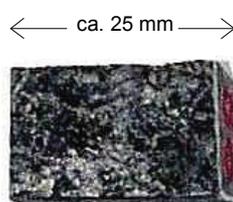


Abb. 4.9 Masselprobe für Röhrenofen klein



Abb. 4.10 Versuchsaufbau Röhrenofen klein-horizontale (Luft, Argon)

4.2.3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Magnesiumteile wurden in den Ofen eingebracht und entsprechend dem Versuchsplan in Tabelle 4.1 und 4.2 behandelt.

Tab. 4.1 Vorwärmung mit Argon

| Röhrenofen klein-horizantal (Argon) | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----|------------|-----------|------------|----|-----|------------|-----------|------------|
| Nr | Gas | Oberfläche | Temp.[°C] | Zeit [min] | Nr | Gas | Oberfläche | Temp.[°C] | Zeit [min] |
| 01 | Ar | normal | 150 | 15 | 06 | Ar | blank | 150 | 15 |
| 02 | Ar | normal | 150 | 15 | 07 | Ar | blank | 350 | 15 |
| 03 | Ar | normal | 350 | 15 | 08 | Ar | blank | 350 | 15 |
| 04 | Ar | normal | 350 | 15 | 09 | Ar | oxidisch | 150 | 15 |
| 05 | Ar | blank | 150 | 15 | 10 | Ar | oxidisch | 350 | 15 |

Tab. 4.2 Vorwärmung mit Luft

| Röhrenofen klein-horizantal (Luft) | | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------------|-----------|------------|-----|------------------------|------------|-----------|------------|
| Nr | Gas | Oberfläche | Temp.[°C] | Zeit [min] | Nr | Gas | Oberfläche | Temp.[°C] | Zeit [min] |
| 11 | Luft | normal | 150 | 15 | 17 | Luft | blank | 350 | 15 |
| 12 | Luft | normal | 150 | 15 | 18 | Luft | blank | 350 | 15 |
| 13 | Luft | normal | 350 | 15 | 19 | Luft | blank | 150 | 15 |
| 14 | Luft | normal | 350 | 15 | 019 | Referenzprobe oxidisch | | | |
| 15 | Luft | blank | 150 | 15 | 20 | Luft | oxidisch | 350 | 15 |
| 16 | Luft | blank | 150 | 15 | 020 | Referenzprobe oxidisch | | | |

Die Versuche wurden jeweils bei verschiedenen Temperaturen, Zeiten und Oberflächenbeschaffenheiten durchgeführt. Um repräsentative Werte für die Praxis zu erlangen, galt das Augenmerk den Proben mit oxidischer Oberfläche (Gusszustand).

4.2.3.2.3 Versuchsauswertung

Für die Auswertungen waren die an der Oberfläche erkennbaren optischen Unterschiede und Untersuchungen der gebildeten Oberflächenschicht am Rasterelektronenmikroskop ausschlaggebend.

Die Versuchsreihe mit Argon wies entsprechend den thermodynamischen Berechnungen keine Veränderungen auf. Diese Tatsache konnte auch mittels EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop bestätigt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden mit Argon keine weiteren Versuche durchgeführt.

Bei Luft als Behandlungsmedium waren die auftretenden Veränderungen an der Oberfläche bei den vorliegenden Behandlungszeiten sowohl bei oxidischer als auch bei blanker Oberfläche nur optisch unterscheidbar. In Abbildung 4.11 sind die mit Luft vorgewärmten oxidischen Proben Nr 19 und Nr 20 sowie die jeweiligen Referenzproben Nr 019 und Nr 020 abgebildet.

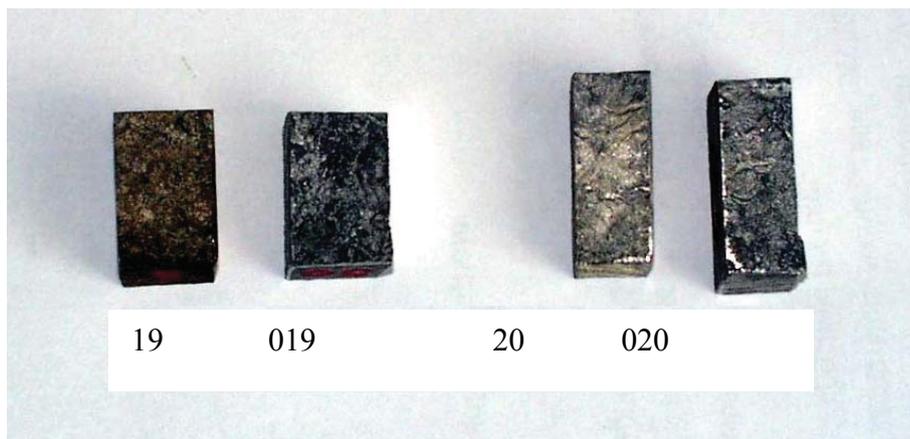


Abb. 4.11 Im Luftstrom vorgewärmte Legierungsproben und deren Referenzproben

Deutlich ist der Unterschied an der Oberfläche erkennbar. Die Auswertungen am Rasterelektronenmikroskop bestätigten die Erkenntnisse, dass eine Oxidation stattgefunden hat. Die Schichtdicke war aber sehr gering. Dies konnte durch mikroskopische Untersuchung von angefertigten Schliffen der Proben und auch durch die Analysentiefe, welche mittels Beschleunigungsspannung bei der EDX-Auswertung variiert wurde, bestätigt werden. Bereits bei geringer Erhöhung der Spannung trat eine deutliche Verringerung des Sauerstoffgehaltes auf. Dieser entspricht dem Gehalt der nicht behandelten Probe, und ist aufgrund des Herstellungsprozesses der Magnesiumlegierung enthalten.

In Abbildung 4.12 und 4.13 sind die unterschiedlichen Sauerstoffgehalte von behandelter Probe und Referenzprobe, ausgewertet mittels EDX-Analyse, dargestellt.

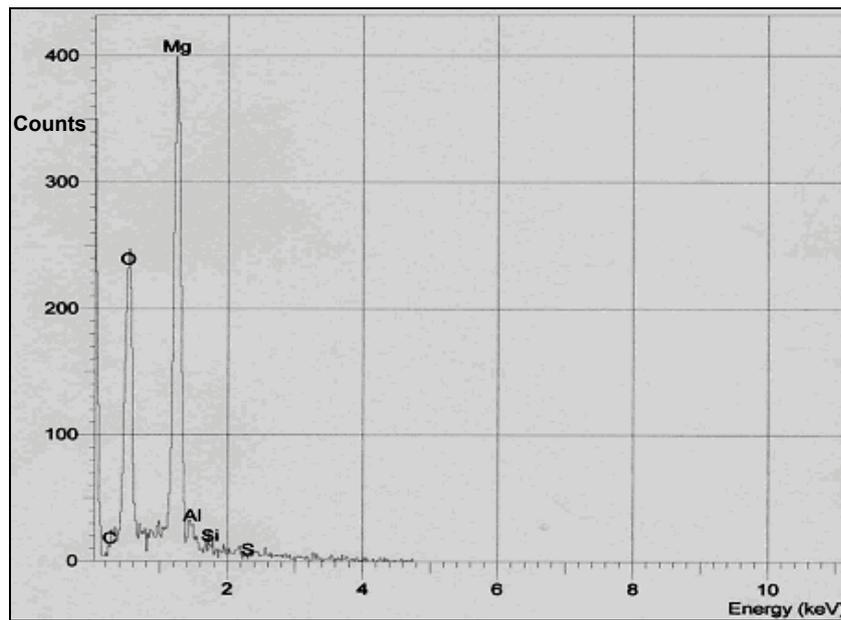


Abb. 4.12 In Luft vorgewärmte Magnesium-Probe mit erhöhtem O₂-Gehalt

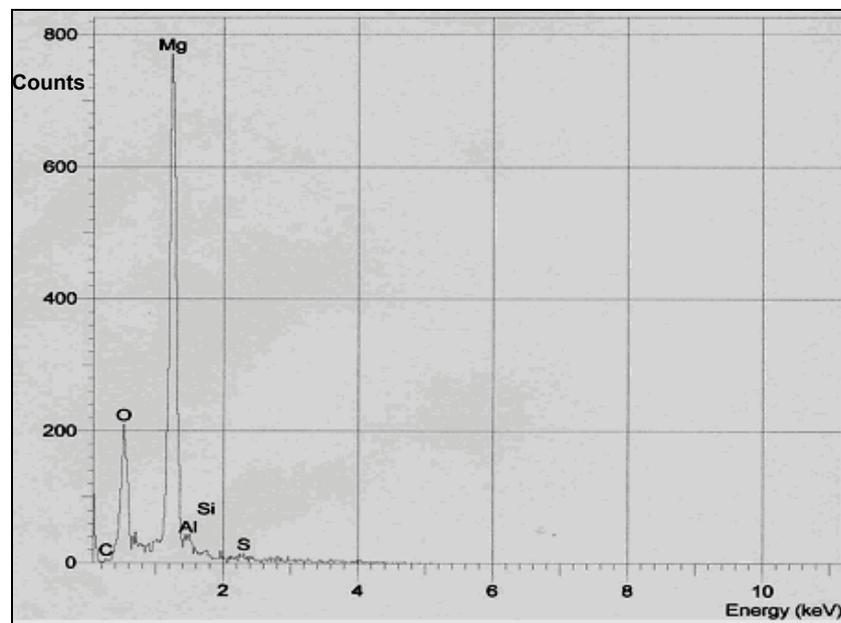


Abb. 4.13 Referenzprobe mit geringerem O₂-Gehalt

4.2.3.3 Röhrenofen schräg mit Abgasvorwärmung

4.2.3.3.1 Versuchsaufbau

Für die zweite Versuchsreihe mit Abgas als Vorwärmmedium kamen die gleichen Magnesiumproben zum Einsatz wie bei der Behandlung mit Luft und Argon (siehe auch Abbildung 4.9). Für die Vorwärmung wurde direkt das Abgas der Erdgasverbrennung, wie es auch in den Magnesiumschmelzöfen der Fa. Rauch anfällt, verwendet. Um ein kontinuierliches Abziehen (Kamineffekt) der Verbrennungsgase zu garantieren, wurde die Ofenröhre schräg angeordnet und das Abgas am tieferen Ofenpunkt eingeleitet. Abbildung 4.14 zeigt die Apparatur für die Vorwärmung mit Abgas.

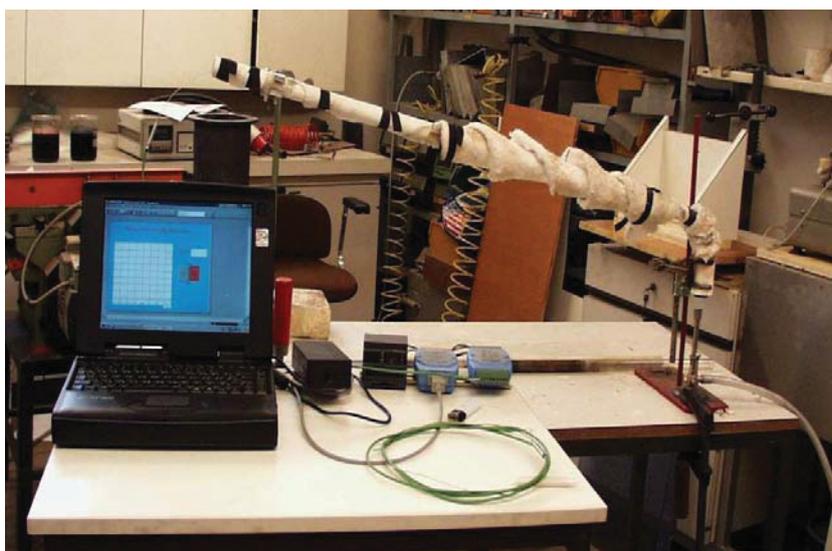


Abb. 4.14 Versuchsaufbau Röhrenofen schräg (Abgas)

4.2.3.3.2 Versuchsdurchführung

Die Magnesiumproben wurden nacheinander in den Ofen eingebracht und entsprechend dem Versuchsplan laut Tabelle 4.3 behandelt. Die Versuche wurden jeweils bei verschiedenen Temperaturen, Zeiten und Oberflächenbeschaffenheiten durchgeführt. Auch hier galt das Hauptaugenmerk den Proben mit oxidischer Oberfläche.

Tab. 4.3 Vorwärmung mit Abgas

| Röhrenofen klein-schräg (Abgas) | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-------|------------|-----------|------------|-----|------------------------|------------|-----------|------------|
| Nr | Gas | Oberfläche | Temp.[°C] | Zeit [min] | Nr | Gas | Oberfläche | Temp.[°C] | Zeit [min] |
| 21 | Abgas | normal | 150 | 15 | 27 | Abgas | blank | 350 | 15 |
| 22 | Abgas | normal | 150 | 15 | 28 | Abgas | blank | 350 | 15 |
| 23 | Abgas | normal | 350 | 15 | 29 | Abgas | oxidisch | 150 | 15 |
| 24 | Abgas | normal | 350 | 15 | 029 | Referenzprobe oxidisch | | | |
| 25 | Abgas | blank | 150 | 15 | 30 | Abgas | oxidisch | 350 | 15 |
| 26 | Abgas | blank | 150 | 15 | 030 | Referenzprobe oxidisch | | | |

4.2.3.3 Versuchsauswertung

Die Proben wurden wiederum metallografisch sowie elektronenmikroskopisch untersucht. Auch hier zeigte sich ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes, wobei nur eine geringe, kaum messbare Vergrößerung der Schichtdicke auftrat. Bei nicht vollständiger Verbrennung können allerdings C-Ablagerungen auftreten. Die Auswertung vom Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung 4.15 zu sehen.

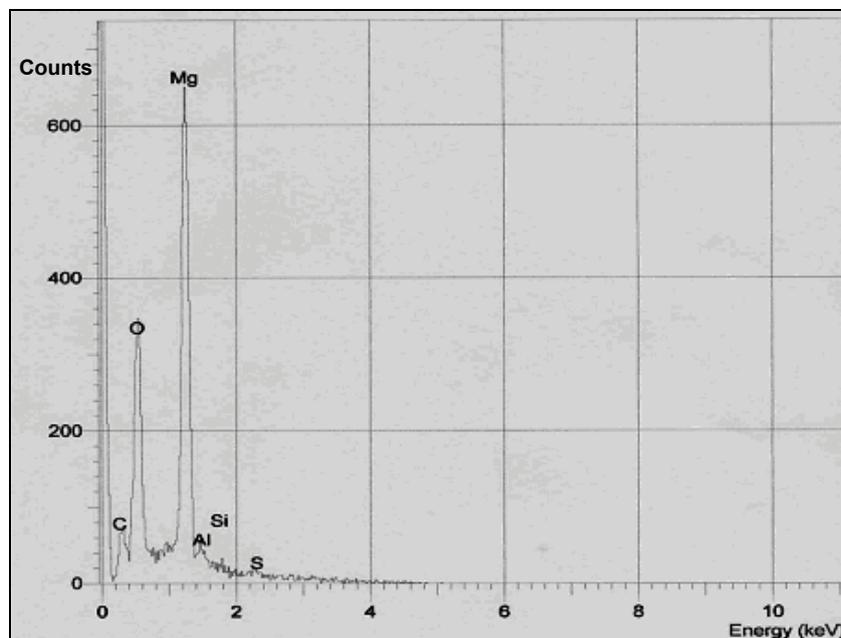


Abb. 4.15 In Abgas vorgewärmte Magnesium-Probe mit geringem C-Gehalt

Die thermodynamischen Berechnungen mittels HSC (siehe Abbildung 4.6) lassen auch auf Magnesiumcarbidverbindungen schließen. Diese gehen nicht

aufgeschmolzen in die Krätze, vergrößern die Metallverluste und haben höhere Aufarbeitungskosten zur Folge.

4.2.3.4 Röhrenofen vertikal, indirekt beheizt (Luft, Abgas, Unterdruck)

4.2.3.4.1 Versuchsaufbau

Die aufgebrauchten Proben hatten Abmessung von etwa 50x50x80 mm. Abbildung 4.16 zeigt eine für den vertikalen Röhrenofen verwendete Masselprobe.

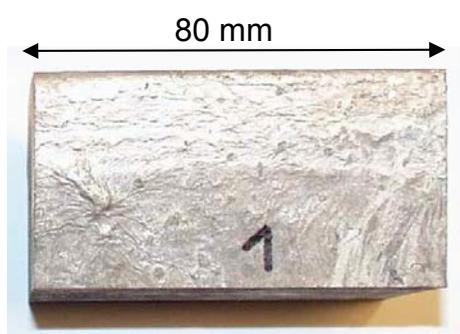


Abb. 4.16 Masselprobe für den vertikalen Röhrenofen

Der Ofen ist in Abbildung 17 dargestellt.



Abb. 4.17 Röhrenofen vertikal mit Pumpe

Bei der Ofenanlage handelte es sich um einen von außen mittels Halbschalen beheizten Ofen, der neben der Vorwärmung mit Luft und Abgas auch erlaubte, den erforderlichen Unterdruck aufzubringen. Diese Anlage ermöglichte größere Probenstücke, entsprechend den praktischen Bedingungen, zu untersuchen. Abbildung 4.18 zeigt den vertikalen Röhrenofen mit der chargierten Masselprobe.



Abb. 4.18 Röhrenofen vertikal mit Probe

4.2.3.4.2 Versuchsdurchführung

In der Tabelle 4.4 sind die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Versuche angegeben.

Tab. 4.4 Vorwärmung mit Luft, Abgas und mit Unterdruck

| Röhrenofen groß (Luft, Abgas, Unterdruck) | | | | | | | | | |
|---|---------------|------------|------------|------------|--------|---------------|------------|------------|------------|
| Nr | Gas | Oberfläche | Temp. [°C] | Zeit [min] | Nr | Gas | Oberfläche | Temp. [°C] | Zeit [min] |
| 1 | Luft | oxidisch | 400 | 15 | 5 kl. | Abgas | oxidisch | 350 | 30 |
| 01 | Referenzprobe | | | | 05 kl. | Referenzprobe | | | |
| 2 | Luft | oxidisch | 390 | 15 | 6 kl. | Abgas | oxidisch | 450 | 30 |
| 02 | Referenzprobe | | | | 06 kl. | Referenzprobe | | | |
| 3 | Abgas | oxidisch | 350 | 15 | 7 | Unterdruck | oxidisch | 360 | 15 |
| 03 | Referenzprobe | | | | 07 | Referenzprobe | | | |
| 4 | Abgas | oxidisch | 350 | 15 | 8 | Unterdruck | oxidisch | 330 | 15 |
| 04 | Referenzprobe | | | | 08 | Referenzprobe | | | |

4.2.3.4.3 Versuchsauswertung

Die unter Luft sowie Abgas untersuchten Proben wiesen keine Unterschiede zu den durchgeführten Untersuchungen mit den kleinen Masseln auf. Die gebildeten Oxidschichten waren nur sehr dünn und kaum messbar. Abbildung 4.19 und 4.20 zeigen die mit Luft bzw. mit Abgas behandelten Proben.



Abb. 4.19 Magnesium-Probe mit Luft



Abb. 4.20 Mg-Probe mit Abgas

In den Abbildungen 4.21 und 4.22 sind die Referenzprobe und das unter Vakuum vorgewärmte Massenteil dargestellt.



Abb. 4.21 Referenzprobe



Abb. 4.22 Magnesium-Probe mit Unterdruck

Die starke Färbung bei Unterdruck ist höchstwahrscheinlich auf Abdampfen von Dichtungsmaterial und anschließendem Niederschlag der Dämpfe zurückzuführen. Eine zusätzliche Oxidation hatte bei diesen Proben nicht stattgefunden.

4.2.4 Diskussion der Vorwärmuntersuchungen

Mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen sowie praktischen Versuchen in verschiedenen Ofenanlagen wurde das Verhalten der Magnesiumlegierung AZ91 hinsichtlich Oberflächenreaktionen untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Parameter wie Temperatur, Zeit und Vorwärmmedium variiert. Im Rahmen der Experimente zeigte sich durch metallografische und rasterelektronenmikroskopische Auswertung, dass die sich bei den vorliegenden Temperaturen und Zeiten bildenden Oxidschichten äußerst gering waren. Mit einer störenden Beeinflussung während des Schmelzprozesses ist daher nicht zu rechnen.

Aufgrund der möglichen Reaktionen (siehe thermodynamische Berechnungen) mittels Rauchgas ist eine indirekte Erwärmung über Wärmetauscher und mit Luft vorzuschlagen. Gleichzeitig sei darauf hingewiesen, dass bei kurzen Zeiten und der stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Verbrennung von reinem Erdgas auch eine direkte Vorwärmung möglich sein sollte.

4.3 Masselvorbehandlung im Vakuum

4.3.1 Aufgabenstellung

Aufgrund des schlechten Wirkungsgrades durch den konvektiven Wärmeübergang bei der Vorwärmung der Massel soll die Möglichkeit der Entfernung des Oberflächen- und Kapillarwassers durch Evakuierung untersucht werden. Es sind dabei die unterschiedlichen Parameter wie aufgebrachter Unterdruck, Evakuierungszeit, Evakuierungstemperatur und der Einfluss der Masseloberfläche zu berücksichtigen. Es kamen Massel der Legierung AZ91 zum Einsatz. Die Versuche gliederten sich in drei Teilbereiche:

- Bestimmung des Feuchtegehalts im Trockenofen
- Masseltrocknung im Vakuum bei Raumtemperatur
- Masseltrocknung im Vakuum bei 40 °C

4.3.2 Bestimmung des Feuchtegehalts im Trockenofen

Um aus den Trocknungsversuchen im Vakuum Rückschlüsse auf die Verhältnisse zwischen entferntem und gesamt enthaltenem Wasser schließen zu können, wurde der Gesamtfeuchtegehalt der Massel in einem Trockenofen bestimmt.

4.3.2.1 Versuchsaufbau

Von den zur Verfügung stehenden Massel der Legierung AZ91 wurden Proben von etwa 900 g zugeschnitten. Abbildung 4.23 zeigt eine eingesetzte Masselprobe.



Abb. 4.23 Masselprobe AZ91 für Feuchtebestimmung

4.3.2.1.1 Versuchsdurchführung

Vier etwa gleich große Masselstücke wurden in einem Trockenofen bei 160 °C 180 Minuten lang getrocknet. Die Gewichts­differenz der Proben konnte durch Wiegen vor bzw. nach der Behandlung im Trockenofen ermittelt werden. Für die Gewichts­analyse kam eine ober­schalige Waage (Messgrenze: 1000 g; Messgenauigkeit: 0,01 g) zur Anwendung. Der Versuchsplan ist in Tabelle 4.5 angeführt.

Tab. 4.5 Versuchsplan für die Feuchtebestimmung im Trockenofen

| Trockenofen - Massel trocken ~ 900 g | | | | | | | |
|--------------------------------------|------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------|
| Masselnr. | Zeit [min] | T _{Trocknung} [°C] | T _{Wägung} [°C] | m ₀ [g] | m ₁ [g] | Δm [mg] | Δm[%] |
| 1 | 180 | 160 | 40 | 785,70 | 785,65 | 50 | 0,006 |
| 2 | 180 | 160 | 40 | 868,99 | 868,91 | 80 | 0,009 |
| 3 | 180 | 160 | 40 | 899,47 | 899,42 | 50 | 0,006 |
| 4 | 180 | 160 | 40 | 898,55 | 898,53 | 20 | 0,002 |
| Mittel | - | - | - | - | - | 50 | 0,006 |

4.3.2.1.2 Versuchsauswertung

Aufgrund der langen Trocknungszeit wurde davon ausgegangen, dass Oberflächen- und Kapillarwasser zur Gänze entfernt waren. Das heißt, der Masseverlust konnte direkt dem Gesamtfeuchteverlust bzw. dem entfernbaren Wasser der Massel gleichgesetzt werden. Als Ergebnis erhielt man einen mittleren

Feuchtegehalt von 0,006 %. Die in den Probenstücken enthaltene absolute und relative Feuchtigkeit sind in Abbildung 4.24 und 4.25 dargestellt.

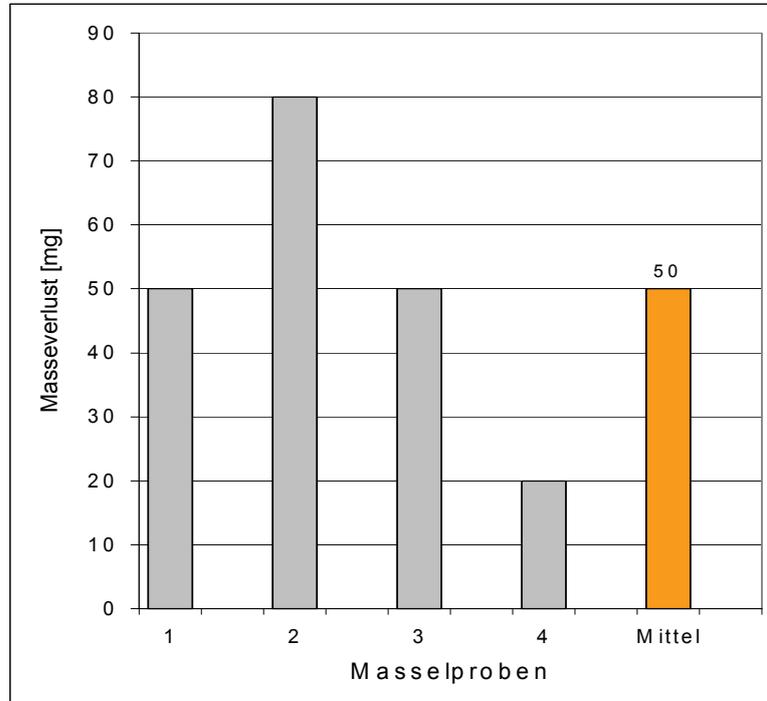


Abb. 4.24 Absoluter Feuchteverlust im Trockenofen

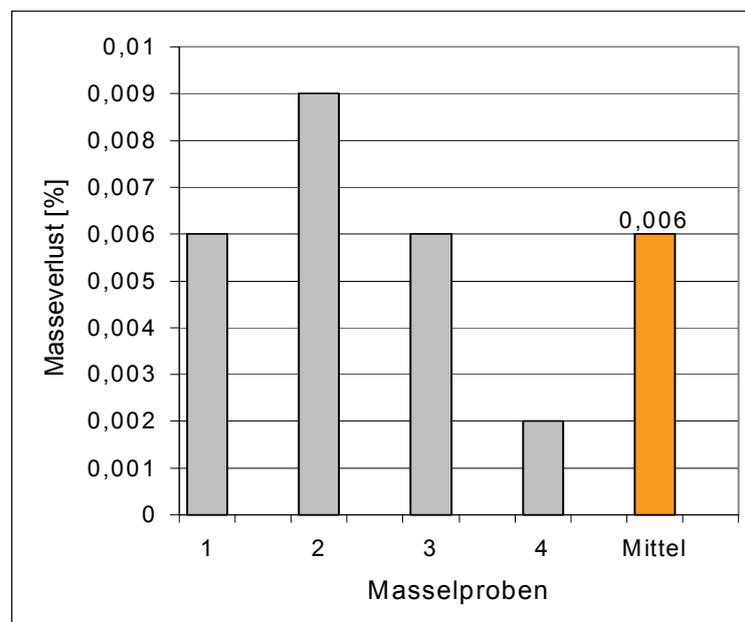


Abb. 4.25 Relativer Feuchteverlust im Trockenofen

Das Probenstück Nummer 2 enthielt um einiges mehr H_2O als die anderen Probenstücke. Es handelte sich dabei um ein Randstück mit erheblich mehr poröser Oberfläche und somit mehr Aufnahmemöglichkeit für Feuchtigkeit. Hieraus konnten erste Rückschlüsse auf das unterschiedliche Aufnahmeverhalten von Feuchtigkeit in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit abgeleitet werden. Je glatter und weniger porös die Oberfläche ist, desto geringer ist die Neigung Feuchtigkeit aus der Umgebung aufzunehmen. Abbildung 4.26 verdeutlicht den Unterschied im Vergleich zur Probe in Abbildung 4.23.

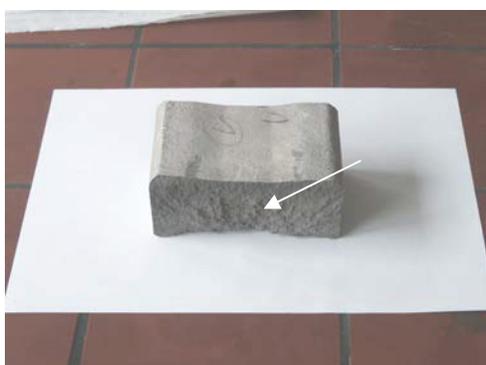


Abb. 4.26 Masselprobe - porös

4.3.3 Masseltrocknung im Vakuum bei Raumtemperatur

Da die Oberflächenbeschaffenheit der zu untersuchenden Massel wesentlichen Einfluss auf die Wasseraufnahmefähigkeit des Metalls nahm, wurden unterschiedliche Masselproben untersucht. Aufgrund der geringen Probenmassen war auch mit einem geringeren Wasseranteil zu rechnen. Um eine bessere Unterscheidung zwischen Oberflächenwasser und Kapillarwasser treffen zu können, wurde ein Teil der Proben vor der Evakuierung angefeuchtet. Die Versuche gliederten sich wie folgt.

- quaderförmige Masselproben
- zylindrische Massel
- feuchte zylindrische Massel

4.3.3.1 Quaderförmige Masselproben

4.3.3.1.1 Versuchsaufbau

Als Versuchsaggregat diente ein Exsikkator, der mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde. Zur Kontrolle des Unterdruckes kam ein digitales Druckmessgerät zum Einsatz. Abbildung 4.27 zeigt den Versuchsaufbau für die Evakuierung bei Raumtemperatur.



Abb. 4.27 Versuchsaufbau Evakuierung bei Raumtemperatur

- 1.... digitales Druckmessgerät
- 2.... Stoppuhr
- 3.... Wasserstrahlpumpe
- 4.... Exsikkator
- 5.... Schlauchverbindung

Um die noch geringeren Gewichtsverluste bei der Trocknung im Vakuum messen zu können, wurden die Probenstücke in kleinere Massel mit Massen von weniger als 210 g zugeschnitten. Mit diesen Proben war ein Arbeiten auf der Analysenwaage (Messgrenze: 210 g; Messgenauigkeit: 0,001 g) möglich.

Abbildung 28 zeigt ein für die Versuche zur Anwendung gekommenes Masselstück.



Abb. 4.28 Masselprobe für Trocknung im Vakuum

4.3.3.1.2 Versuchsdurchführung

Für eine ausreichende Trocknung war es nötig das Vakuum möglichst rasch zu erreichen. Aufgrund verschiedener Vorversuche konnte ein Vakuum von kleiner 100 mbar erreicht werden. Abbildung 4.29 gibt den für das Evakuieren charakteristischen Druckverlauf wieder.

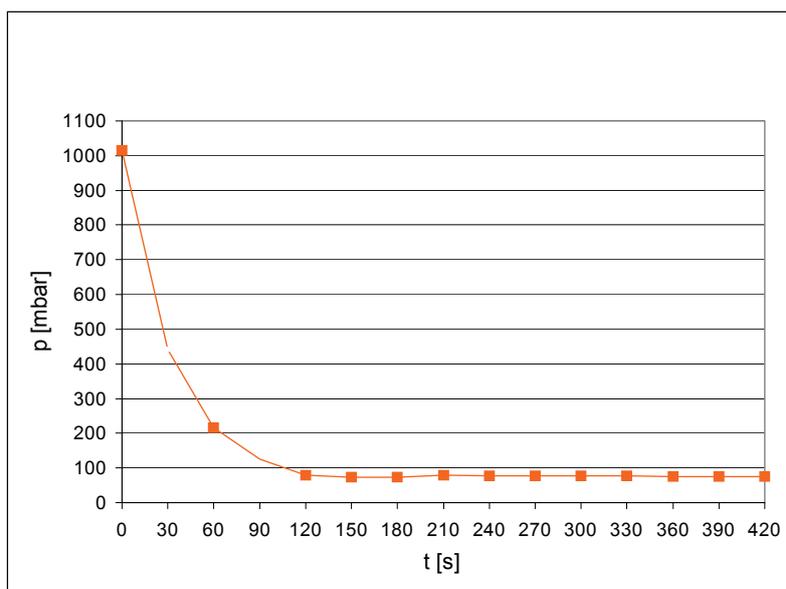


Abb. 4.29 Druckverlauf während der Trocknung

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass sich nach 2 Minuten ein konstanter Unterdruck von etwa 80 mbar einstellte. Es wurde in allen Versuchsreihen mit demselben Druckverlauf gearbeitet. Für den korrekten Verlauf der Druckkurve war es nötig, vor jedem Versuchsdurchgang die Schlauchverbindungen zu schmieren und auf Dichtheit zu kontrollieren. Als Schläuche wurden Hartkunststoffschläuche verwendet. Tabelle 4.6 zeigt die durchgeführten Trocknungsversuche bei Raumtemperatur.

Tab. 4.6 Versuchsplan für die Trocknung im Exsikkator bei Raumtemperatur

| Exsikkator Raumtemperatur - Massel trocken ~ 200 g | | | | | | | |
|--|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------|
| Masselnr. | Zeit [min] | P ₀ [mbar] | P ₁ [mbar] | m ₀ [g] | m ₁ [g] | Δm [mg] | Δm[%] |
| 12 | 5:00 | 1016 | 83 | 176,362 | 176,356 | 6 | 0,003 |
| 14 | 5:00 | 1016 | 82 | 92,239 | 92,238 | 1 | 0,001 |
| 15 | 5:00 | 1016 | 84 | 132,34 | 132,337 | 3 | 0,002 |
| 16 | 5:00 | 1016 | 83 | 186,109 | 186,104 | 5 | 0,003 |
| Mittel | - | - | - | - | - | 3,75 | 0,002 |

Die Proben wurden vor der Evakuierung auf der Analysenwaage gewogen und danach 5 Minuten lang (7 Minuten inkl. Aufbau des Vakuums) im Exsikkator bei Raumtemperatur und einem Unterdruck von etwa 80 mbar evakuiert. Nach der Evakuierung wurde erneut das Gewicht der Massel bestimmt.

4.3.3.1.3 Versuchsauswertung

Der Gewichtsverlust entsprach der entfernten Feuchtigkeit und ist in Abbildung 30 und 31 dargestellt. Es ergab sich ein Mittelwert für die relative Feuchtigkeit von 0,002 %.

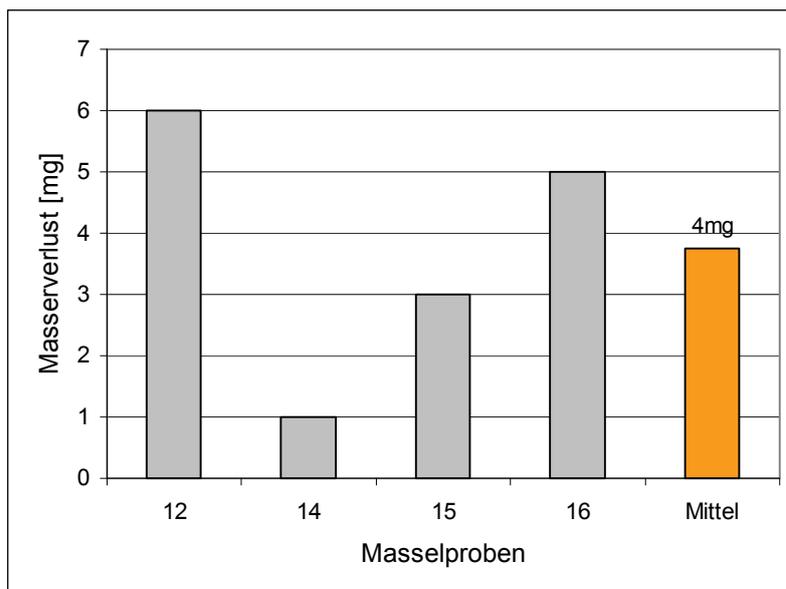


Abb. 4.30 Absoluter Feuchteverlust im Vakuum bei RT

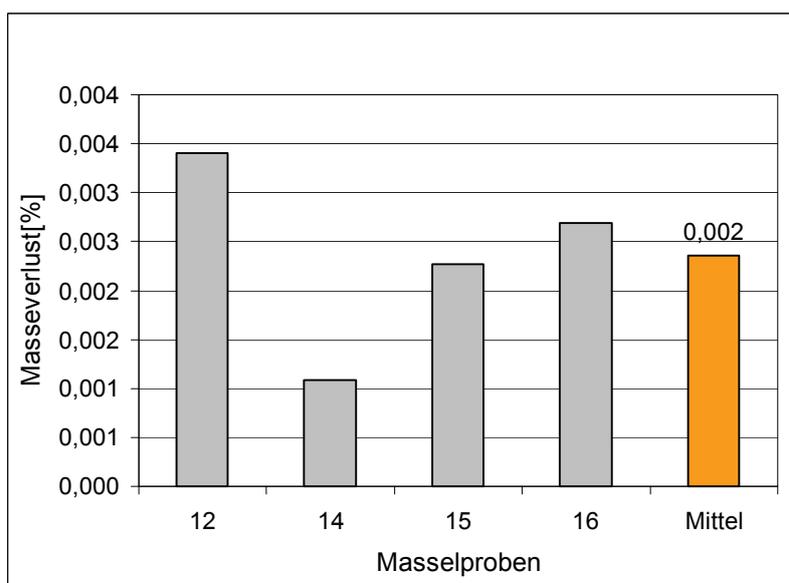


Abb. 4.31 Relativer Feuchteverlust im Vakuum bei RT

Der um zwei Drittel geringere Wasseraustrag der kleinen Proben im Vergleich zu der im Trockenofen behandelten Massel erklärt sich wie folgt . Zum Einen bestätigt sich die Theorie, dass mit diesem Vakuum nur das Oberflächenwasser, nicht aber das Kapillarwasser entfernt werden kann. Zum Anderen ist bei den kleinen Masselstücken aufgrund zusätzlicher Schnittflächen der relative Anteil an blanker Oberfläche größer. Die Menge an Oberflächenwasser ist somit geringer. Die Proben 12 und 16 haben je eine blanken Schnittfläche weniger und enthalten somit mehr Feuchtigkeit.

4.3.3.2 Zylindrische Massel

4.3.3.2.1 Versuchsaufbau

Um den Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit bei allen Masselproben auf ein Minimum zu reduzieren, wurden zylindrische Massel der Legierung AZ91 gegossen. Das Gewicht der Proben war mit kleiner 210 g festgelegt. Der Versuchsaufbau und die Druckverlaufskurve waren gleich wie bei der Behandlung der quaderförmigen abgeschnittenen Magnesiumproben. Ein zylindrisches Probenstück ist in Abbildung 4.32 zu sehen.

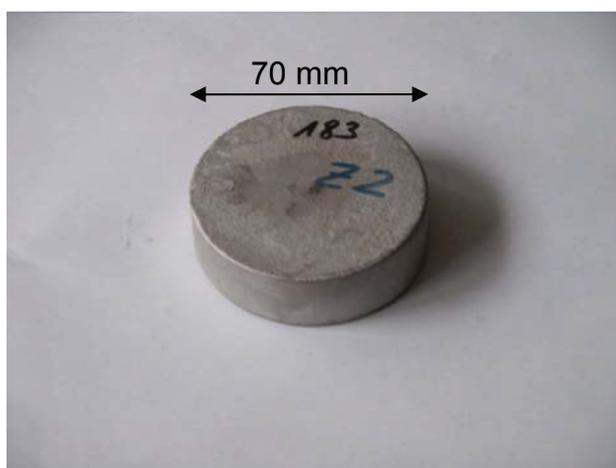


Abb. 4.32 Masselprobe zylindrisch

4.3.3.2 Versuchsdurchführung

Um den Feuchtigkeitsgehalt der zylindrischen Proben festzustellen, wurden die Probenstücke 120 Minuten lang bei 140 °C im Trockenofen behandelt. Die Gewichts­differenz konnte wiederum durch Wiegen der Proben vor und nach der Trocknung ermittelt werden. In Tabelle 4.7 ist der Versuchsplan angeführt.

Tab. 4.7 Versuchsplan für Feuchtebestimmung im Trockenofen

| Trockenofen – zylindrische Massel ~ 200 g | | | | | | | |
|---|------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|----------|---------------|
| Masselnr. | Zeit [min] | T _{Trocknung} [°C] | T _{Wägung} [°C] | m ₀ [g] | m ₁ [g] | Δm [mg] | Δm[%] |
| Z15 | 120 | 140 | 40 | 165,057 | 165,053 | 4 | 0,0024 |
| Z16 | 120 | 140 | 40 | 200,233 | 200,230 | 3 | 0,0015 |
| Z17 | 120 | 140 | 40 | 205,409 | 205,407 | 2 | 0,0010 |
| Z18 | 120 | 140 | 40 | 208,250 | 208,247 | 3 | 0,0014 |
| Mittel | - | - | - | - | - | 3 | 0,0016 |

4.3.3.2.3 Versuchsauswertung

Abbildung 4.33 und 4.34 zeigen den Feuchtigkeitsgehalt der verwendeten Proben.

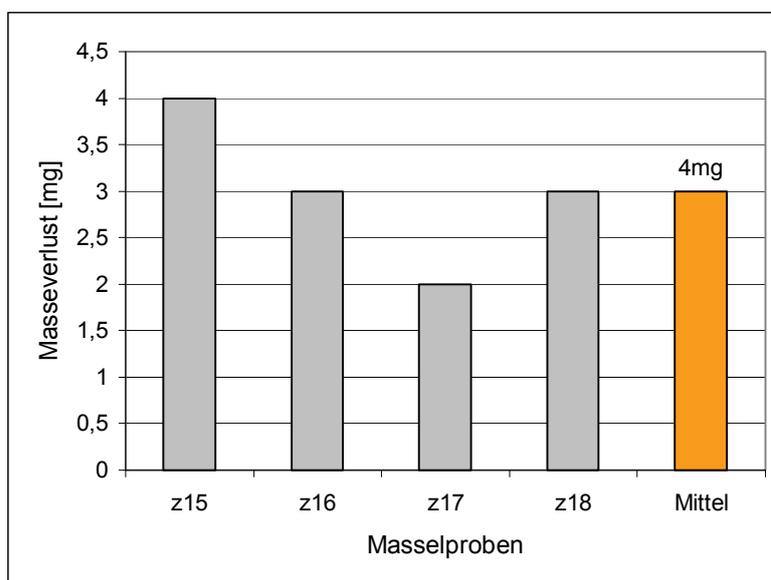


Abb. 4.33 Absoluter Feuchteverlust zylindrische Massel im Trockenofen

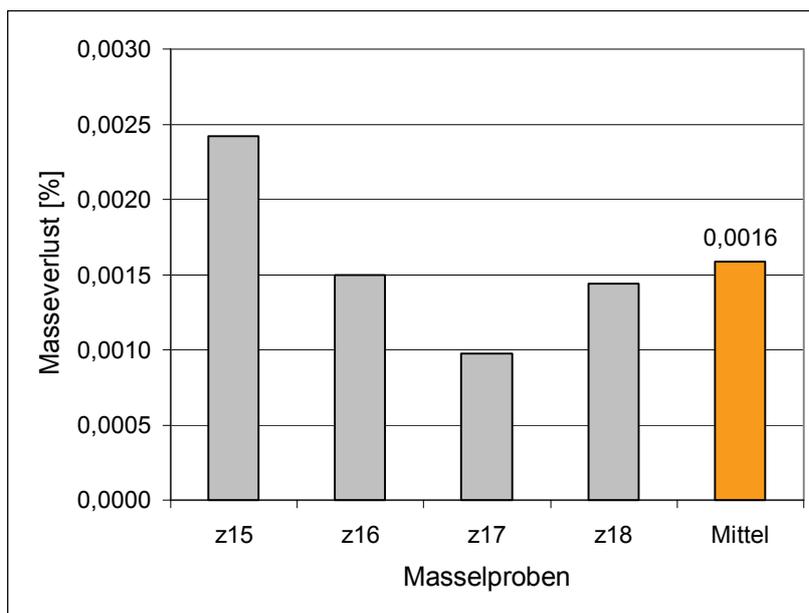


Abb. 4.34 Relativer Feuchteverlust zylindrische Massel im Trockenofen

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass ein durchschnittlicher Wassergehalt von 3 mg in den Proben gefunden wurde. Das entspricht 0,0016 % des Probengewichtes. Aufgrund der geringen entfernten Wassermenge ist schwer festzustellen, welcher Anteil davon Oberflächen- bzw. Kapillarwasser ist.

4.3.3.3 Feuchte zylindrische Massel

4.3.3.3.1 Versuchsaufbau

Die Masselproben sowie der Aufbau der Apparatur entsprachen jenen aus den Versuchen mit trockenen Masseln.

4.3.3.3.2 Versuchsdurchführung

Um einen Aufschluss über das Verhältnis Oberflächenwasser zu Kapillarwasser zu erhalten, wurden die zylindrischen Proben etwa 10 Minuten in Wasser befeuchtet und dann 10 Minuten luftgetrocknet. Tabelle 4.8 gibt eine Übersicht der durchgeführten Messungen.

Tab. 4.8 Intervalltrocknung der feuchten Massel im Vakuum

| Exsikkator Raumtemperatur - Massel feucht ~ 200 g | | | | | | | |
|---|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------|
| Masselnr. | Zeit [min] | P ₀ [mbar] | P ₁ [mbar] | m ₀ [g] | m ₁ [g] | Δm [mg] | Δm[%] |
| Z1 | 1:00 | 1031 | 78 | 188,188 | 188,154 | 34 | 0,018 |
| Z1 | + 2:00 | 1030 | 78 | 188,154 | 188,510 | 3 | 0,002 |
| Z1 | + 3:00 | 1029 | 77 | 188,151 | 188,150 | 1 | 0,001 |
| Summe Z1 | | | | | | 38 | 0,021 |
| Z2 | 1:00 | 1032 | 78 | 183,191 | 183,161 | 30 | 0,016 |
| Z2 | + 2:00 | 1030 | 77 | 183,161 | 183,159 | 2 | 0,001 |
| Z2 | + 3:00 | 1029 | 77 | 183,159 | 183,158 | 1 | 0,001 |
| Summe Z2 | | | | | | 33 | 0,018 |
| Z3 | 1:00 | 1030 | 78 | 183,941 | 183,924 | 17 | 0,009 |
| Z3 | + 2:00 | 1030 | 79 | 183,924 | 183,921 | 3 | 0,002 |
| Z3 | + 3:00 | 1028 | 76 | 183,921 | 183,971 | 4 | 0,002 |
| Summe Z3 | | | | | | 24 | 0,013 |

Anschließend wurde wie mit den trockenen Masseln verfahren. Sie wurden gewogen und in verschiedenen Zeitintervallen im Exsikkator bei Raumtemperatur evakuiert. Die Zeitintervalle waren je 1 Minute, 2 Minuten und dann 3 Minuten unter Vollvakuum. Dazwischen wurde jeweils das Gewicht der Proben bestimmt.

4.3.3.3 Versuchsauswertung

Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass der größte Anteil der ausgetriebenen Feuchtigkeit bereits im ersten Zeitintervall der Evakuierung erfolgte. Durchschnittlich wurden 84 % der gesamten ausgetriebenen Feuchte mittels Vakuum bereits nach 1 Minute entfernt. In den beiden weiteren Zeitintervallen war die Verdampfungsrate verhältnismäßig gering. Abbildung 35 und 36 geben Aufschluss über absoluten und relativen Feuchteverlust bei Intervallbehandlung im Vakuum.

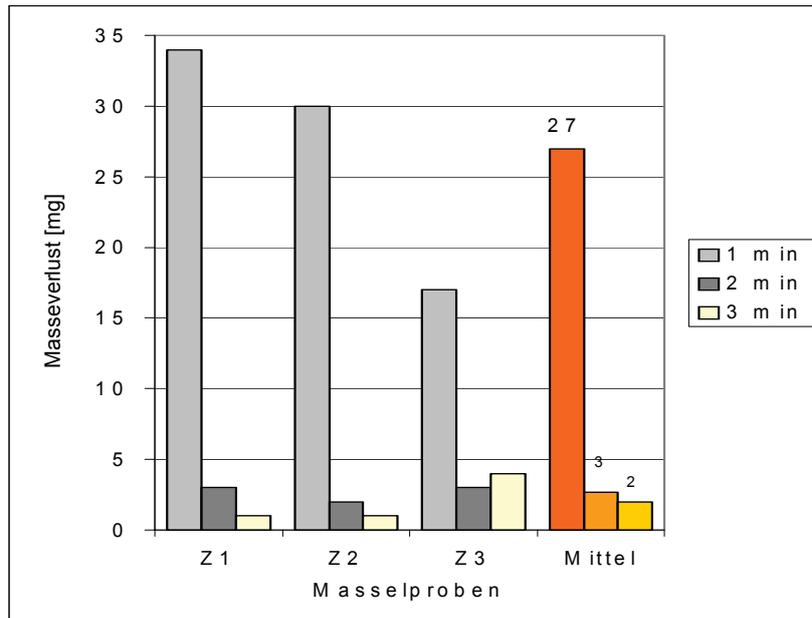


Abb. 4.35 Absoluter Feuchteverlust nach Intervallen

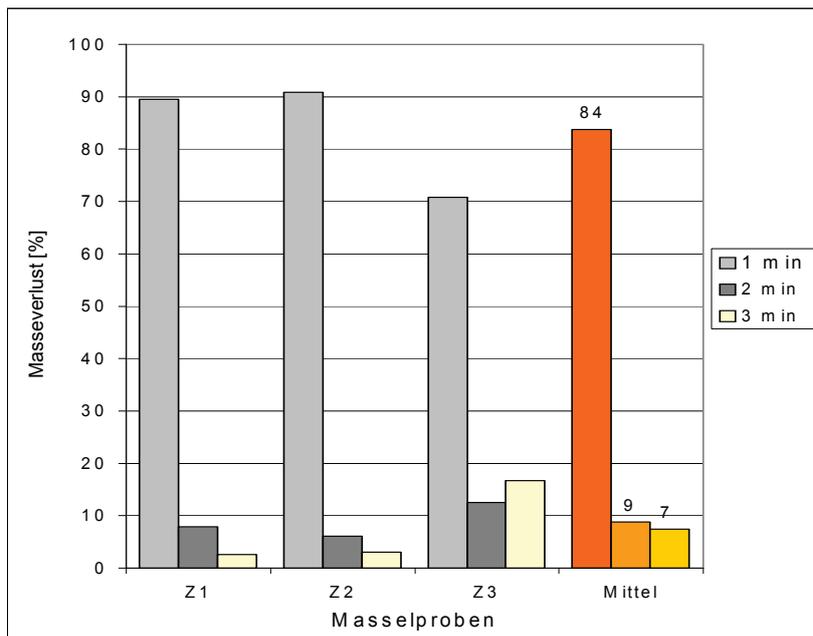


Abb. 4.36 Relativer Feuchteverlust nach Intervallen

Es ist davon auszugehen, dass es sich am Anfang hauptsächlich um entferntes Oberflächenwasser handelt. Kapillarwasser kann mit diesem Vakuum nur zu einem sehr geringen Teil bzw. überhaupt nicht entfernt werden.

4.3.3.4 Masseltrocknung im Vakuum bei 40 °C

4.3.3.5 Feuchte zylindrische Masse

4.3.3.5.1 Versuchsaufbau

Um festzustellen, ob die Evakuierungstemperatur einen Einfluss auf die Entfernung der Feuchtigkeit nimmt, wurde im Innenraum des Exsikkators eine Temperatur von konstant 40 °C eingestellt. Hierfür wurde der Exsikkator in ein Wasserbad mit zirka 55 °C gestellt. Bei den Masseproben handelte es sich wieder um zylindrische Masse mit einem Gewicht von kleiner 210 g. Abbildung 4.37 zeigt den Versuchsaufbau für die Evakuierung bei 40 °C.



Abb. 4.37 Versuchsaufbau Evakuierung bei 40 °C

4.3.3.5.2 Versuchsdurchführung

Die Proben wurden wiederum ca. 10 Minuten im Wasser angefeuchtet und dann ebenso lange luftgetrocknet und gewogen. Anschließend erfolgte die Evakuierung im Exsikkator bei 40 °C und 80 mbar über eine Zeit von 2 Minuten. Danach wurden die Proben wiederum gewogen und die Gewichtsdiﬀerenz bestimmt. Um den Einfluss der Evakuierungszeit zu ermitteln, folgte eine zweite Versuchsreihe mit einer Behandlungsdauer von 4 Minuten unter Vollvakuum.

Die beiden Messungen sind in Tabelle 4.9 und 4.10 angeführt.

Tab. 4.9 Trocknung der feuchten Massel im Vakuum bei 40 °C (2 Min)

| Exsikkator 40 °C - Massel feucht ~ 200 g | | | | | | | |
|--|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------|--------------|
| Masselnr. | Zeit [min] | P ₀ [mbar] | P ₁ [mbar] | m ₀ [g] | m ₁ [g] | Δm [mg] | Δm[%] |
| Z23 | 2:00 | 1015 | 83 | 177,541 | 177,537 | 4 | 0,002 |
| Z25 | 2:00 | 1016 | 82 | 184,803 | 184,790 | 13 | 0,007 |
| Z26 | 2:00 | 1017 | 84 | 175,452 | 175,443 | 9 | 0,005 |
| Z28 | 2:00 | 1016 | 83 | 184,706 | 184,700 | 6 | 0,003 |
| Mittel | - | - | - | - | - | - | 0,004 |

Tab. 4.10 Trocknung der feuchten Massel im Vakuum bei 40 °C (4 Min)

| Exsikkator 40 °C - Massel feucht ~ 200 g | | | | | | | |
|--|------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------|--------------|
| Masselnr. | Zeit [min] | P ₀ [mbar] | P ₁ [mbar] | m ₀ [g] | m ₁ [g] | Δm [mg] | Δm[%] |
| Z29 | 4:00 | 1017 | 83 | 172,758 | 172,744 | 14 | 0,008 |
| Z30 | 4:00 | 1016 | 82 | 174,500 | 174,487 | 13 | 0,007 |
| Z31 | 4:00 | 1018 | 84 | 197,334 | 197,328 | 6 | 0,003 |
| Z32 | | | | 174,911 | 174,903 | 8 | 0,005 |
| Z34 | 4:00 | 1016 | 83 | 198,620 | 198,609 | 11 | 0,006 |
| Mittel | - | - | - | - | - | - | 0,006 |

4.3.3.5.3 Versuchsauswertung

Das Ergebnis entsprach dem zu erwartenden Trend. Je länger die Evakuierungszeit, desto mehr Wasser konnte entfernt werden. Im Vergleich zu den unter 4.3.3.3 bei Raumtemperatur evakuierten Masselproben zeigte sich kein Einfluss der Temperatur zu Gunsten eines höheren Feuchteaustrags. Bei Raumtemperatur betrug der Austrag nach 1 Minute etwa 0,014 %. Bei 40 °C lag der Feuchteverlust nach 2 Minuten mit 0,0044 % bedeutend niedriger. Abbildung 4.38 und 4.39 zeigen den Vergleich zwischen 2 und 4 Minuten Evakuierungsdauer.

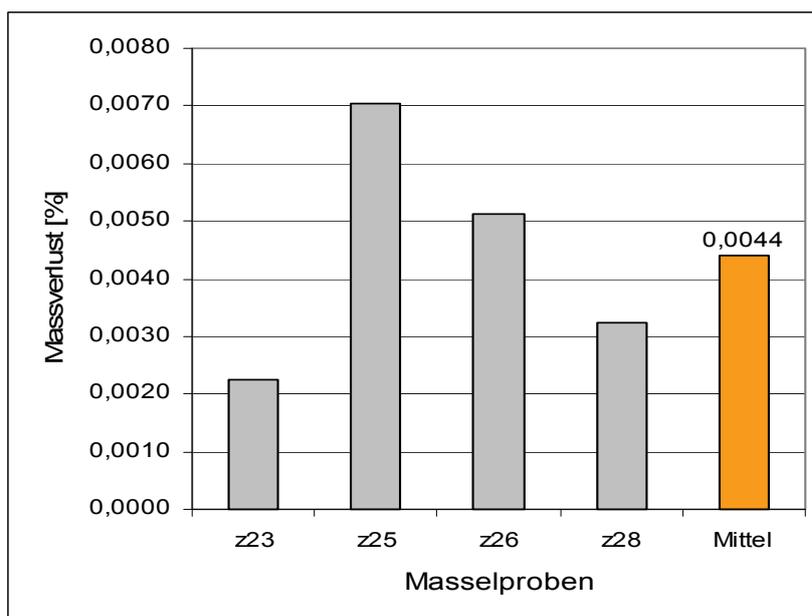


Abb. 4.38 Relativer Feuchteverlust im Vakuum nach 2 Minuten

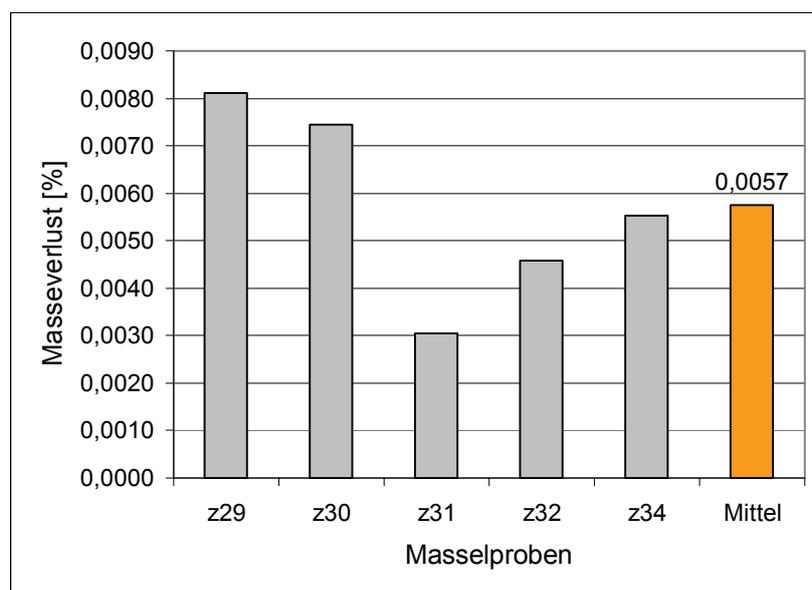


Abb. 4.39 Relativer Feuchteverlust im Vakuum nach 4 Minuten

Jedoch sieht man auch klar, dass eine Verdopplung der Evakuierungszeit von 2 auf 4 Minuten im Vollvakuum nur zu geringfügig mehr Feuchteverlust führt. Dies geht konform mit der anfangs getroffenen Behauptung, dass mittels Vakuum vor allem Oberflächenwasser entfernt wird, und dieses zu 84 % innerhalb der ersten

Minute. Man kann davon ausgehen, dass die höhere Evakuierungstemperatur zu keinem Mehraustrag an Feuchte führt. Ein möglicher Grund für den eklatant geringeren Wasserverlust könnte ein geringerer Anteil an Oberflächenwasser in den untersuchten Masselproben sein.

4.3.3.6 Bestimmung der Restfeuchte im Trockenofen

4.3.3.6.1 Versuchsdurchführung

Um eine noch klarere Aussage über das Verhältnis Oberflächenwasser zu Kapillarwasser zu erhalten, wurde die in den evakuierten Massel noch enthaltene Restfeuchte im Trockenofen bestimmt. Die im Exsikkator bei 40 °C vorbehandelten zylindrischen Proben wurden im Trockenofen 80 Minuten lang bei 160 °C getrocknet. Es kamen sowohl die Massel mit 2 Minuten Trocknung im Vakuum als auch jene mit 4 Minuten Trocknung im Vakuum zur weiteren Untersuchung. In Tabelle 4.11 sind die Versuchsreihen für die Bestimmung des Restfeuchtegehaltes aufgelistet.

Tab. 4.11 Bestimmung des Restfeuchtegehaltes

| Exsikkator 40 °C - Massel feucht ~ 200 g | | | | | | | |
|--|---------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Masselnr. | Zeit _{Vak} [min] | Zeit _{Tr} [min] | Δm _{Vak} [mg] | Δm _{Tr} [mg] | m _{ges} [mg] | Δm _{Vak} [%] | Δm _{Tr} [%] |
| Z23 | 2:00 | 80 | 4 | 20 | 24 | 17 | 83 |
| Z25 | 2:00 | 80 | 13 | 68 | 81 | 16 | 84 |
| Z26 | 2:00 | 80 | 9 | 43 | 52 | 17 | 83 |
| Z28 | 2:00 | 80 | 6 | 39 | 45 | 13 | 87 |
| Z29 | 4:00 | 80 | 14 | 25 | 39 | 36 | 64 |
| Z30 | 4:00 | 80 | 13 | 78 | 91 | 14 | 86 |
| Z31 | 4:00 | 80 | 6 | 73 | 79 | 8 | 92 |
| Z32 | 4:00 | 80 | 8 | 23 | 31 | 26 | 74 |
| Z34 | 4:00 | 80 | 11 | 38 | 49 | 22 | 78 |
| Mittel | - | - | - | - | - | 19 | 81 |

Abbildung 4.40 zeigt den Vergleich der Masseverluste im Vakuum und anschließend im Trockenofen.

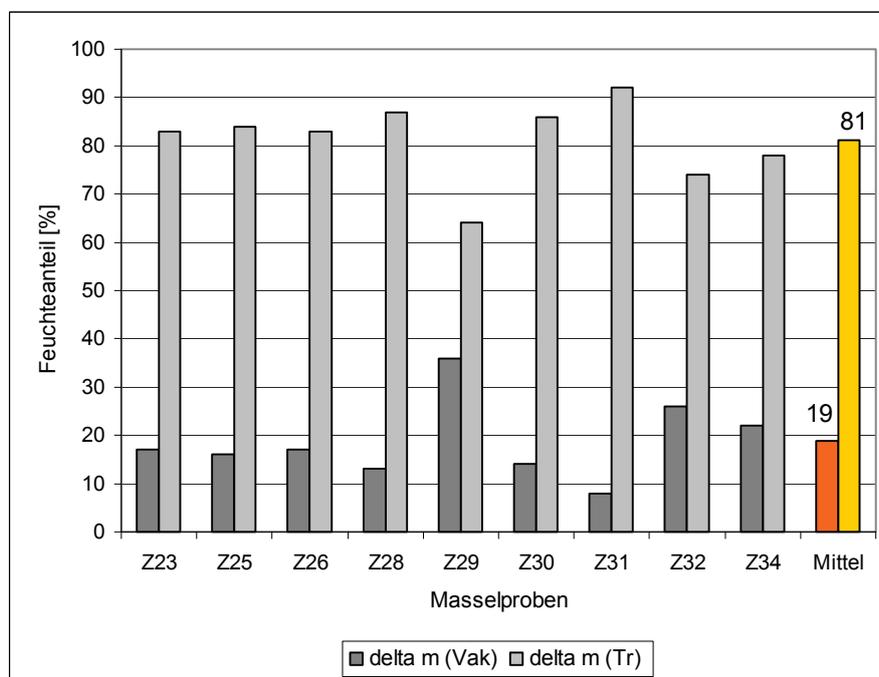


Abb. 4.40 Vergleich Masseverlust Vakuum - Trockenofen

4.3.3.6.2 Versuchsauswertung

Die Ergebnisse waren eindeutig. Es zeigte sich, dass die Proben nach der Behandlung im Vakuum noch einen Großteil des gesamten Wassers enthielten. Entsprechend den ermittelten Ergebnissen konnten etwa 19 % der Gesamtfeuchte mittels Trocknung im Vakuum entfernt werden. Dies würde bedeuten, dass der überwiegende Teil des im Metall enthaltenen Wassers als Kapillarwasser enthalten ist.

4.3.4 Zusammenfassung der Vakuumversuche

Es wurden Masselproben unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit vorbereitet und verschieden lange im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Durch Behandlung der besagten Proben im Trockenofen konnten Aussagen über die Effektivität der Vakuumtrocknung getroffen werden. Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich,

dass die Magnesiummassel sowohl Oberflächen- als auch Kapillarwasser enthalten. Abbildung 4.41 gibt eine Übersicht aller durchgeführten Trocknungsversuche.

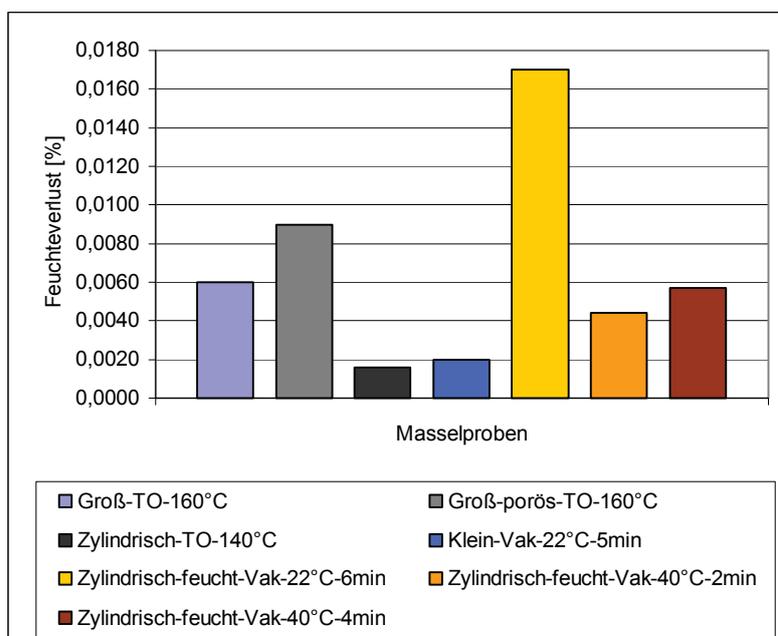


Abb. 4.41 Zusammenfassung aller Masselproben

Aus den gesammelten Versuchen lassen sich zwei Hauptaussagen ableiten. In Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Massel ist unterschiedlich viel Oberflächenwasser enthalten. Dieses kann mit einem Vakuum von kleiner 100 mbar innerhalb der ersten Minute zu etwa 84 % entfernt werden. In der Regel ist der Hauptanteil an Feuchtigkeit als Kapillarwasser enthalten, welches mit dem hier verwendeten Unterdruck auch nach längerer Behandlung nicht abgetrennt werden kann.

5 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

5.1 Masselvorbehandlung durch Vorwärmung

Die Versuche der Masselvorwärmung ergaben eindeutige Ergebnisse. Im Temperaturbereich von 0 bis 500 °C wurden die mittels HSC-Berechnungen kalkulierten Daten durch die Experimente sehr gut bestätigt.

Die Vorwärmung mit Argon führte bei den Versuchen zu keiner Veränderung der Metalloberfläche. Auch durch die thermodynamischen Berechnungen konnten keine Reaktionen mit dem Vorwärmmedium Argon gefunden werden.

Bei der Behandlung mit trockener und mit feuchter Luft ließ sich an der Oberfläche sowohl mittels Rasterelektronenmikroskop als auch metallografisch unter dem Mikroskop jeweils eine dünne oxidische Schicht nachweisen. Entsprechend den theoretischen Berechnungen handelte es sich dabei um Magnesiumoxid in verschiedenen Modifikationen. Etwaige gebildete Hydroxide werden bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zerstört.

Ähnliche Ergebnisse lieferten die Untersuchungen mit Abgas. Auch hier konnte nur eine sehr dünne oberflächliche Oxidschicht nachgewiesen werden. Der überwiegende Teil von unerwünschten Verbindungen ist oberhalb von 200 °C nicht mehr existent. Die Anwesenheit von SO₂ führt zur Bildung von MgSO₄, welches auch bei höheren Temperaturen beständig ist. Weiters können sich temperaturbeständige Karbide bilden. Die Bildung von Karbiden ist durch Abgase aus einer unterstöchiometrischen Verbrennung begünstigt. Die Versuche mit Abgas bei Unterdruck waren nicht aussagekräftig, da die Reaktionen durch das angesaugte Dichtungsmaterial verfälscht wurden.

Für die Vorwärmung der Massel haben diese Ergebnisse folgende Bedeutung. Entsprechend den Versuchen und theoretischen Berechnungen steht einer direkten Vorwärmung mit den Rauchgasen aus dem Schmelzprozess nichts

entgegen. Aus sicherheitstechnischen Gründen wird aber eine indirekte Vorwärmung mittels Wärmetauscher empfohlen.

5.2 Masselvorbehandlung durch Vakuum

Die Ergebnisse aus den Trocknungsversuchen im Vakuum sind um einiges kritischer zu betrachten. Erstens gibt es hier keinen Vergleich mit theoretischen Modellen, und zweitens sind die Versuchsergebnisse von einer Reihe von Parametern beeinflusst, wobei jedoch der Grad der Beeinflussung nur sehr schwer quantifiziert werden kann.

Hauptunsicherheitsfaktor bei allen Versuchen war die Feststellung der Gewichtsdivergenz, hervorgerufen durch den Feuchteverlust beim Trocknen. Die Gewichtsdivergenzen rangierten bei allen Versuchen im Signifikanzbereich der jeweiligen Waage. Der Ablesefehler war zwar bei der Analysenwaage geringer, dafür war die Oberflächenbeschaffenheit der zylindrischen Massel nicht mehr mit der Oberflächenbeschaffenheit der großen Massel zu vergleichen.

Aus den Versuchen lassen sich folgende Aussagen ableiten. Bei der mittels Vakuum entfernten Feuchte handelt es sich mit ziemlicher Sicherheit um Oberflächenwasser. Dieses kann bei ausreichendem Vakuum von kleiner 100 mbar in der ersten Minute bis zu 90 % entfernt werden. Bei einer im Trockenofen durchgeführten Kontrolle der Restfeuchte wurden noch erhebliche Masseverluste festgestellt, was auf das Vorhandensein von Kapillarwasser hindeutet. Das Verhältnis Oberflächenwasser/Kapillarwasser hängt sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Massel und deren Lagerung im Vorfeld ab. Eine genaue Aussage über das Verhältnis kann daher nicht getroffen werden.

Für die Trocknung der Massel im Vakuum lässt sich daher folgendes sagen. Aus den Versuchen ist zu sehen, dass in der Regel der größere Anteil an Feuchtigkeit in den Massel Kapillarwasser ist. Dieses kann mittels kurz angelegten Vakuums

nicht entfernt werden. Eine Vorbehandlung der Masse ist daher nur dann zulässig, wenn nachgewiesen ist, dass der überwiegende Teil der Feuchtigkeit in Form von Oberflächenwasser enthalten ist.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Aufgabe dieser Arbeit war es, zwei Möglichkeiten für eine wirtschaftlichere und ökologischere Masselvorbereitung in der Sekundärmetallurgie von Magnesium zu untersuchen.

Der erste Teil der experimentellen Untersuchungen sollte Aufschluss darüber geben, ob die beim Schmelzprozess entstehenden Rauchgase für eine Vorwärmung der Masse verwendet werden können. Im Speziellen stellte sich die Frage, wie sehr eine direkte Vorwärmung die Metalloberfläche verändert und somit Einfluss auf den späteren Schmelzprozess nehmen würde.

Um die Energie der Rauchgase für andere Zwecke nutzen zu können, wurde im zweiten Teil der praktischen Arbeit eine Trocknung der Masse im Vakuum geprüft. Wichtig waren ein geringer Restfeuchtegehalt der Masse und eine kurze Haltezeit im Vakuum.

Die Ergebnisse waren für beide Lösungsansätze zufriedenstellend. Bei den Vorwärmversuchen zeigten weder die Erwärmung mit Luft noch mit Abgas eine negative Beeinflussung der Metalloberfläche. Die meisten störenden Verbindungen werden oberhalb von 200 °C zerstört, lediglich MgSO_4 und Magnesiumkarbide sind auch bei höheren Temperaturen beständig und verschlechtern so die Bedingungen für den Schmelzprozess. Metallografische und elektronenmikroskopische Auswertungen zeigten aber nur sehr geringe Schichtdicken, welche für den Einschmelzprozess keine besonderen Bedingungen verlangen. Alle in den Experimenten erhaltenen Ergebnisse und Aussagen konnten durch thermodynamische Berechnungen belegt und gestärkt werden.

Bei den Evakuierungsversuchen konnte ein Vakuum von < 100 mbar erreicht werden. Innerhalb der ersten Minute konnten 84 % des Oberflächenwassers entfernt werden. Der Anteil des Kapillarwassers ist in Abhängigkeit von der

Oberflächenbeschaffenheit unterschiedlich groß. Versuche zur Ermittlung der Restfeuchte in den mittels Vakuum getrockneten Massel bestätigten dies. Die Tendenz ging aber klar in Richtung mehr Kapillarwasser. Diese Aussage wiederum schließt eine Masselvorbereitung in ausreichendem Maße mittels Trocknung im Vakuum aus. Die Vakuumtrocknung bei einer Temperatur von 40 °C bewirkte keine merkliche Steigerung des Feuchtverlustes.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **Schröter, Werner:** *Taschenbuch der Chemie*, 12. Auflage, Verlag Harri Deutsch Thun und Frankfurt/Main, 1986
- [2] **Tipler, P., A.:** *Physik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [3] **Winnacker, K., Küchler, L.:** *Chemische Technologie*, Band 6, Metallurgie – Magnesium, Carl Hanser Verlag München, 1993, 108 – 160
- [4] **Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, M., Weise, E.:** *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 16, Verlag Chemie-Weinheim-New York
- [5] **Kammer, C.:** *Aluminium Taschenbuch, Band 1*, 15. Auflage, Aluminium Verlag Düsseldorf, 1998
- [6] **Kammer, C.:** *Magnesium Taschenbuch*, 1. Auflage, Aluminium Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, 2000
- [7] **Ditze, A., Scharf, C., Schwerdtfeger, K.:** *Magnesium – Eigenschaften*, DGM Seminar, Oktober 1998
- [8] **Kainer, K. U.:** *Magnesium – Eigenschaften, Anwendungen, Potenziale*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000
- [9] **Beck, A.:** *Magnesium und seine Legierungen*, 2. Auflage, Springer Verlag, 2001
- [10] **Emley, E.F.:** *Principles of Magnesium Technology*, 1966, 888 - 899
- [11] **Ditze, A.:** *Stoffkreislauf von Magnesium*, Aluminium 75, Nr. 3, 1999
- [12] **Antrekowitsch, Helmut:** *Metallrecycling Skriptum*, 2000
- [13] **Kojima, Y., Aizawa, T., Kamado, S.:** *Magnesium Alloys 2000*, Trans Tech Publications, 2000
- [14] **Schneider, A.:** *Chemische Beiträge zur Metallurgie des Magnesiums und seiner Legierungen*, Westdeutscher Verlag, 1966
- [15] **Kien, J., Buch, F., Ditze, A., Kainer, K.U.:** *Weiterverwertung von Altschrott und Kreislaufmaterial aus der Produktion kurzfaserverstärkter Magnesiumlegierungen*, DGM 1997, 577 – 582

- [16] **Müller, H.J.:** Handbuch der Schmelz- und Legierungspraxis für Leichtmetalle, Schiele & Schön Berlin, 1977
- [17] **Wallevik, O., Ronhaug, J.B.:** Method and Apparatus for Remelting and Refining of Magnesium and Magnesium Alloys, U.S. Patent 5, 167,700, 1992
- [18] **Bakke, P.:** *Solubility and Removal of Hydrogen in Magnesium*, Sintef Metallurgy Rapport, Trondheim Norway, 5. August 1990
- [19] **Bickert, C. M., Guthrie, R.I.L.:** *Solubility of Hydrogen in Magnesium*, 36th Annual Conference of Metallurgists, Light Metals 1997
- [20] **Shapovalov, V.I., Semik, A. P., Timchenko, A. G.:** *On the solubility of Hydrogen in Liquid Magnesium*, Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Metallurgy, Nr. 3, 1993, 25 – 28
- [21] **Hu, H., Luo, A.:** Inclusions in Molten Magnesium and Potential Assessment Techniques, JOM Oct. 1996, 47 – 51
- [22] <http://www.iw.uni-hannover.de>, entnommen am 16.11. 2002
- [23] <http://www.morgenwelt.de>, entnommen am 16.11.2002
- [24] <http://www.imet.tu-clausthal.de>, entnommen am 21. 11. 2002
- [25] <http://www.members.tripod.com/mg/mggen.htm>, entnommen am 21.11. 2002

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | | |
|------------------|--|----|
| Abb. 3.1 | Spezifisches Gewicht verschiedener Metalle [8] | 5 |
| Abb. 3.2 | Binärsystem Magnesium-Lithium [13]..... | 9 |
| Abb. 3.3 | Mg- und MgLi-Kerbschlagbiegeproben, Duktilitätssteigerung durch Lithium [13]..... | 10 |
| Abb. 3.4 | Relativer Energiebedarf bei der Herstellung von Legierungen | 12 |
| Abb. 3.5 | Schrottanfall bei der Produktion von Druckgussteilen [5] | 14 |
| Abb. 3.6 | Stiefelofen für Aufarbeitung von Kreislaufschrött [7]..... | 17 |
| Abb. 3.7 | Mehrkammerofen zum Schmelzen von Magnesiumschrött [5] | 18 |
| Abb. 3.8 | Zweikammerofen zum Schmelzen von Neuschrött [5]..... | 20 |
| Abb. 3.9 | Mehrkammerofen von Schmitz + Apelt LOI [5]..... | 21 |
| Abb. 3.10 | Typischer Oxidationsverlauf von Magnesium mit Sauerstoff | 28 |
| Abb. 3.11 | Löslichkeit von Wasserstoff in Magnesium und Aluminium [16] | 32 |
| Abb. 3.12 | Oxidation von Mg und Magnesiumlegierungen in CO ₂ -Atmosphäre (p = 15 kg/cm ²) [10] | 36 |
| Abb. 4.1 | Vorwärmung von Magnesium mit Argon..... | 40 |
| Abb. 4.2 | Vorwärmung von Magnesium mit trockener Luft | 40 |
| Abb. 4.3 | Vorwärmung von Magnesium mit feuchter Luft | 41 |
| Abb. 4.4 | Vorwärmung von Magnesium mit trockenem Abgas (N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O) | 41 |
| Abb. 4.5 | Vorwärmung von Magnesium mit SO ₂ -haltigem Abgas (N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CO, H ₂ O, SO ₂)..... | 42 |
| Abb. 4.6 | Vorwärmung von Magnesium mit unterstöchiometrischem Abgas (N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O) | 43 |
| Abb. 4.7 | Versuchsaufbau Thermowaage..... | 44 |
| Abb. 4.8 | Thermowaage Detail | 44 |
| Abb. 4.9 | Masselprobe für Röhrenofen klein..... | 45 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Abb. 4.10 | Versuchsaufbau Röhrenofen klein-horizontal (Luft, Argon) | 45 |
| Abb. 4.11 | Im Luftstrom vorgewärmte Legierungsproben und deren Referenzproben..... | 47 |
| Abb. 4.12 | In Luft vorgewärmte Magnesium-Probe mit erhöhtem O ₂ -Gehalt | 48 |
| Abb. 4.13 | Referenzprobe mit geringerem O ₂ -Gehalt | 48 |
| Abb. 4.14 | Versuchsaufbau Röhrenofen schräg (Abgas)..... | 49 |
| Abb. 4.15 | In Abgas vorgewärmte Magnesium-Probe mit geringem C-Gehalt | 50 |
| Abb. 4.16 | Masselprobe für den vertikalen Röhrenofen | 51 |
| Abb. 4.17 | Röhrenofen vertikal mit Pumpe | 51 |
| Abb. 4.18 | Röhrenofen vertikal mit Probe | 52 |
| Abb. 4.19 | Magnesium-Probe mit Luft | 53 |
| Abb. 4.20 | Mg-Probe mit Abgas..... | 53 |
| Abb. 4.21 | Referenzprobe..... | 53 |
| Abb. 4.22 | Magnesium-Probe mit Unterdruck..... | 54 |
| Abb. 4.23 | Masselprobe AZ91 für Feuchtebestimmung | 56 |
| Abb. 4.24 | Absoluter Feuchteverlust im Trockenofen | 57 |
| Abb. 4.25 | Relativer Feuchteverlust im Trockenofen | 57 |
| Abb. 4.26 | Masselprobe - porös..... | 58 |
| Abb. 4.27 | Versuchsaufbau Evakuierung bei Raumtemperatur | 59 |
| Abb. 4.28 | Masselprobe für Trocknung im Vakuum | 60 |
| Abb. 4.29 | Druckverlauf während der Trocknung..... | 60 |
| Abb. 4.30 | Absoluter Feuchteverlust im Vakuum bei RT | 62 |
| Abb. 4.31 | Relativer Feuchteverlust im Vakuum bei RT | 62 |
| Abb. 4.32 | Masselprobe zylindrisch | 63 |
| Abb. 4.33 | Absoluter Feuchteverlust zylindrische Massel im Trockenofen | 64 |
| Abb. 4.34 | Relativer Feuchteverlust zylindrische Massel im Trockenofen | 65 |
| Abb. 4.35 | Absoluter Feuchteverlust nach Intervallen..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Abb. 4.36 Relativer Feuchteverlust nach Intervallen..... | 67 |
| Abb. 4.37 Versuchsaufbau Evakuierung bei 40 °C | 68 |
| Abb. 4.38 Relativer Feuchteverlust im Vakuum nach 2 Minuten..... | 70 |
| Abb. 4.39 Relativer Feuchteverlust im Vakuum nach 4 Minuten..... | 70 |
| Abb. 4.40 Vergleich Masseverlust Vakuum - Trockenofen | 72 |
| Abb. 4.41 Zusammenfassung aller Masselproben..... | 73 |

9 TABELLENVERZEICHNIS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tab. 3.1 | Mineralische Vorkommen von Magnesium [8]..... | 4 |
| Tab. 3.2 | Elektrochemische Spannungsreihe der Elemente [1]..... | 5 |
| Tab. 3.3 | Eigenschaftsprofil von Magnesiumlegierungen [8] | 8 |
| Tab. 3.4 | Klassifizierung von Magnesiumschrott [12] | 13 |
| Tab. 3.5 | Liste von Salzmischungen [5]..... | 23 |
| Tab. 3.6 | Partikel in Magnesiumschmelzen [8] | 25 |
| Tab. 4.1 | Vorwärmung mit Argon..... | 46 |
| Tab. 4.2 | Vorwärmung mit Luft | 46 |
| Tab. 4.3 | Vorwärmung mit Abgas | 50 |
| Tab. 4.4 | Vorwärmung mit Luft, Abgas und mit Unterdruck..... | 52 |
| Tab. 4.5 | Versuchsplan für die Feuchtebestimmung im Trockenofen..... | 56 |
| Tab. 4.6 | Versuchsplan für die Trocknung im Exsikkator bei Raumtemperatur .. | 61 |
| Tab. 4.7 | Versuchsplan für Feuchtebestimmung im Trockenofen..... | 64 |
| Tab. 4.8 | Intervalltrocknung der feuchten Massel im Vakuum | 66 |
| Tab. 4.9 | Trocknung der feuchten Massel im Vakuum bei 40 °C (2 Min)..... | 69 |
| Tab. 4.10 | Trocknung der feuchten Massel im Vakuum bei 40 °C (4 Min)..... | 69 |
| Tab. 4.11 | Bestimmung des Restfeuchtegehaltes | 71 |