

Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Strömungs- und Diffusionsvorgänge von Schwefelverbindungen in kaltharzgebundenen Formen beim Gießen von Gusstücken aus Gusseisen mit Kugelgraphit

Forschungsstelle: IfG - Institut für Gießereitechnik gGmbH, Düsseldorf

Laufzeit: 2009 bis 2010

Ergebnisse:

Das Charakteristikum von Gusseisen mit Kugelgraphit ist die kugelige Morphologie der Graphitphase, welche durch geringe Gaben an metallischem Magnesium in die Schmelze generiert wird. Durch Schwefel im Formstoff wird diese Struktur wieder zerstört oder an der Ausbildung gehindert. Man vermutet, dass Magnesiumsulfid gebildet wird, wodurch die Schmelze an Magnesium verarmt. Das vorliegende Forschungsvorhaben sollte zum besseren Verständnis der Vorgänge bei dieser Form von Graphitentartung beitragen durch Untersuchung der Mechanismen, die den Schwefeleintrag in das Metall während der Erstarrungsphase auslösen.

Es wurde eine Methode entwickelt, die Strömungswege der schwefelhaltigen Gießgaskomponenten innerhalb des Formstoffes, einschließlich der Konvektions- sowie Diffusionsvorgänge in der Grenzschicht Metall-Formstoff anhand numerischer Simulation darzustellen. Durch die im Vorfeld geleistete Entwicklungsarbeit ist es möglich, reale Gießgasdrücke innerhalb des Formstoffes zu messen und in eine Software zu implementieren. Die hierzu gewählte Methode besteht aus einem Simulationsmodell, basierend auf der Software ANSYS-FLUENT® mit Löser für Differenzialgleichungen mittels der Finite-Volumen-Methode (FVM). Die Transportvorgänge in der Gasphase wurden mittels der entsprechenden Transportgleichungen modelliert, und es wurden Diffusionsprozesse an der Metalloberfläche in den Algorithmus aufgenommen. Das Modell umfasst auch Verdampfung und Kondensation und ist damit geeignet, alle vorkommenden

Transportvorgänge zusammenhängend zu simulieren. Zur Beschreibung von Quellen- und Senkentermen innerhalb des Simulationsmodells sind Kenntnisse über Stoffumwandlungen nötig, die zum einen Phasenübergänge und zum anderen chemische Reaktionen berücksichtigen. Insbesondere der thermolytische Binderzerfall, die Freisetzung von Schwefelverbindungen in die Gasphase, deren Reaktionen mit anderen Komponenten der Gasphase wie mit Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid oder Luftsauerstoff und letztlich die Reaktionen mit dem Metall sind dazu quantitativ und zeitabhängig mathematisch zu beschreiben. Zum Zwecke dieser Beschreibung müssen die Reaktionen bekannt sein. Daher wurde einiger Aufwand in das Studium dieser Reaktionen gesteckt. Es wurde festgestellt, dass die Komponenten SO_2 , CO_S , S und H_2S die mobile Schwefelphase darstellen, es wurden wechselseitige Abhängigkeiten dieser Komponenten festgestellt, aber es war aufgrund von experimentellen Beobachtungsschwierigkeiten an 50 % der wichtigen Komponenten – nämlich Schwefeldampf (vorrangig S_2 und S_3) und Schwefelwasserstoff (H_2S) - unmöglich, ein geschlossenes Reaktionsmodell zu erkennen bzw. zu entwickeln. Geklärt werden konnte, dass S_2 und SO_2 gemeinsam oder für sich direkt in der Lage sind, schwefelbedingte Graphitentartungen im Werkstoff GJS-400 hervorzurufen. Die Schwefelverbindungen CO_S und H_2S sind dazu ebenfalls in der Lage, aber nur über den „Umweg“ ihrer eigenen thermischen Zersetzung oder Weiterreaktion, bei der Schwefel gebildet wird. Daraus ergibt sich die praktische Forderung, dass

zur Verhinderung von Aufschwefelungen im Metall *alle* Schwefelverbindungen von der Metalloberfläche abgewehrt werden müssen. Das erklärt auch die bisher erfahrenen praktischen Schwierigkeiten, wonach Sperrschichten etc. immer nur Teilerfolge verzeichnen konnten. Das wird nun verständlich, wenn man beispielsweise bedenkt, dass Al oder Ce nur S, CaO nur SO₂ abfängt, also jedes Mittel für sich genommen zu kurz greift. Theoretisch müssen auch noch CO_S und H₂S abgefangen werden, um den Erfolg wesentlich zu steigern. Eingedenk dieser Erfahrungen wurden Versuche durchgeführt, mit denen solche Sperrmechanismen geklärt werden sollten.

Die Mechanismen der Randschichtentartung von Graphit durch Schwefel wurden indes qualitativ so weit aufgeklärt, dass bewiesen werden konnte, dass

- a) aus dem Binder freigesetzter Wasserstoff in Kombination mit freigesetzten Kohlenwasserstoffen in der Lage sind, SO₂ zu S und weiter zu H₂S zu reduzieren, wodurch der Angriff auf das Metall erheblich abgeschwächt wird und
- b) die Entstehung von KW und H₂ an der heißen Guss Oberfläche ein Gaspolster bildet, welches Richtung Formäußeres einen Konvektionsstrom auslöst und damit die Rückdiffusion der Schwefelverbindungen von der thermischen Front an die Metalloberfläche stark behindert.

Wäre die Gussteilgeometrie ideal kugelig bzw. wären die Abströmbedingungen überall radial weg vom Gußteil, sollte Schwefelentartung weitgehend unterbleiben. Druckmessungen in der Form und die darauf fußenden Strömungssimulationen zeigen aber, dass

- a) an kalten Stellen im Formstoff die Kohlenwasserstoffbildung und die darauf aufbauende Reduktion von SO₂ nicht einsetzen (z. B. werden die Ecken eines Quaders nicht warm genug, um die Kohlenwasserstoff-Spaltung zu bewirken oder die Reduktion nicht einsetzt – T_{max} ca. 700 °C)
- b) in völlig ausgebrannte Regionen des Formstoffs aufgrund des dort vorherrschenden geringeren Drucks (gegenüber der Wärme front) „seitlich“ Gasströme einbrechen können, die Schwefelverbindungen zur Metalloberfläche transportieren. Mit „seitlich“ ist hier die Zone gemeint zwischen den parallelen Flächen der Wärme front und der Metalloberfläche.

Die wesentliche Erkenntnis hieraus ist, dass die Ursachen lokaler Graphitentartungsprobleme am Gußteil in einer Kombination aus

- a) nicht funktionierendem Abbau von SO₂ durch Reduktion und
- b) einer nicht verhinderten Konvektion von S-haltigem Gießgas zur noch ≥ 1150 °C heißen Metalloberfläche hin liegen. Der Angriff durch Schwefel findet an der gesamten Metalloberfläche statt, aber lokal verschieden stark.

Der vollständige Schlussbericht liegt vor und kann schriftlich angefordert werden bei der Forschungsvereinigung Gießereitechnik e.V.,
Sohnstraße 70,
40237 Düsseldorf
Fax: 0211 / 6871-364
Mail: Ingeborg.Klein@bdguss.de