

## 28. Die Ermittlung von realen Gefügeständen mit Hilfe der technologischen Kalorimetrie – Aussagemöglichkeiten üblicher Abkühlungskurven

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von **R. Wlodawer**

Zentralstelle für Giesstechnik, *Gebr. Sulzer AG*, Winterthur

(3. XII. 70)

*Summary.* The cooling curve of a casting, recorded by thermocouples, reflects the heat transfer during the solidification periods. *E.g.* during the intervall from point 3 → 5 (see fig. 1) the primary austenite crystallises. The more austenite there is in the cast iron, the more crystallisation heat from the austenite becomes free, and the larger is the intervall 3 → 5.

Knowing the fusion heat (cal/g austenite), the specific heat (cal/°C g), and the square relationship time/heat, it is possible to transform the cooling curve into a calorimeter curve (fig. 2). In the logarithmic scale system, the curve-inclination  $m \cong 1:2$ . This technological calorimeter curve shows the quantities of heat relatively exactly. From the above findings the quantities of primary austenite and the other texture components can be calculated. In every case we find considerably more austenite than in the equilibrium.

With the aide of this mathematical artifice any cooling curve is the key for the quantitative determination of all texture components, as demonstrated here on the example of cast iron; in principle this is possible for other alloys too.

Nachfolgend beschriebene Methode ermöglicht eine quantitative Mengenbestimmung von Gefügebestandteilen und sei am Beispiel eines graphitisch (grau) erstarrenden Gusseisens mit 3,4% C und 1,59% Si erläutert.

Eine übliche Abkühlungskurve (erhalten mittels Thermoelement, welches sich im thermischen Mittelpunkt eines beliebig gestalteten Gußstückes befindet) wird an den wichtigsten Stellen zunächst mit Nummern bezeichnet (Fig. 1). Bei beendetem Giessvorgang (Punkt 1) zeigt die Kurve hier 1380°C bei der Zeit Null.

Es sei nun ein beliebiger Zwischenpunkt 2 angenommen, hier bei 1280°C und einer Zeit  $t = 1$  min. Da die spezifische Wärme von Eisen in diesem Bereich etwa  $c = 0,2$  cal/°C · g beträgt, entspricht die Abkühlung von 1 → 2 einem Wärmeverlust von  $0,2 \cdot 100^\circ\text{C} = 20$  cal/g. – Wir tragen nun Punkt 2 in ein doppeltlogarithmisches Diagramm (Fig. 2) ein.

Die Liquidustemperatur (3) wird bei 1200°C und  $t = 3$  min erreicht und liegt also 80° tiefer als (2). Der Abkühlung 2 → 3 entspricht ein Wärmeverlust von  $0,2 \cdot 80 = 16$  cal/g, auch Punkt 3 wird nun in Figur 2 eingetragen. Verbinden wir nun die Punkte 2 und 3, so erhalten wir den Beginn einer technologischen Kalorimeter-Kurve, im doppeltlogarithmischen System eine Gerade. Entsprechend der quadratischen Zeit/Wärmebeziehung ist die Gerade im liquiden Bereich immer mit  $m = 1:2$  geneigt. – In grober Näherung wäre es statthaft, die Gerade mit dieser Neigung zu

<sup>1)</sup> Kurzauszug aus einem Vortrag, gehalten anlässlich des Metallurgischen Kolloquiums am 13. Mai 1970 an der ETH Zürich; ausführliche Abhandlung mit dem gleichen Titel s. [1].

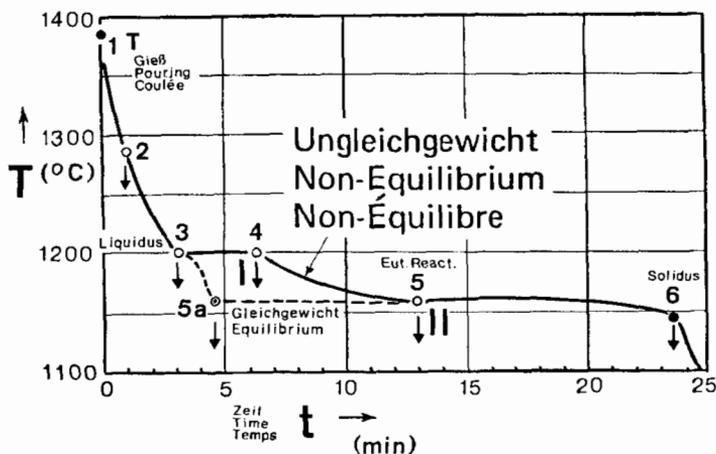


Fig. 1

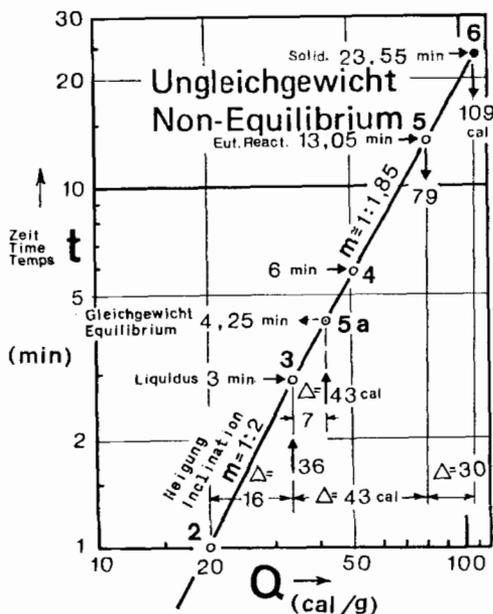


Fig. 2

extrapolieren. Tatsächlich findet aber aus verschiedenen Gründen eine Verzerrung der quadratischen Beziehung statt, in vorliegendem Fall wird  $m = 1:1,85$ .

Das Wachstum des Primäraustenites, d.h. der Primärdendriten, ist mit dem Beginn der eutektischen Reaktion (Punkt 5) nach 13,05 min beendet. Trägt man (5) auf der Kalorimeterkurve ein, so ergibt sich die zugehörige Wärmemenge von  $Q = 79$  cal/g, welche seit Giessende abgeführt wurde. Damit entspricht  $3 \rightarrow 5$  einer Differenz  $\Delta Q = 79 - 36 = 43$  cal/g.

Von 3 → 5 kühlte sich das Stückzentrum von 1200 auf 1160 °C ab, was einem Anteil aus der spezifischen Wärme von  $0,2 \cdot 40 = 8$  cal/g entspricht. Somit verbleibt als Anteil der Erstarrungswärmen von kristallisierenden Gefügebestandteilen  $43 - 8 = 35$  cal/g.

Für 5 → 6 (also die eutektische Periode) werden 30 cal/g frei, die Temperatur fällt um 15° (entsprechend 3 cal/g), die verbleibende Erstarrungswärme beträgt 27 cal/g.

Betrachtet seien nun die Gefügebestandteile: Primäraustenit – bzw. Dendriten D, Eutektikum E und jener Graphit G, welcher voreutektisch ausgeschieden wird (hierauf deuten kalorimetrische und experimentelle Befunde). Deren Erstarrungswärmen  $L$  sind aus kalorimetrischen Messungen [2] [3] hinlänglich bekannt; es sind:

$$L_{\text{Primäraustenit}} \cong 44 \text{ cal/g, } L_{\text{Eutektikum}} \cong 62 \text{ cal/g und } L_{\text{Graphit}} = 875 \text{ cal/g.}$$

1,12% C; 1,59% Si                      3,55% C; 1,59% Si

Nun lässt sich ein überbestimmtes System von 4 Gleichungen mit 3 Unbekannten formulieren, welches in sich widerspruchsfrei sein muss, sofern die Neigung  $m$  in Fig. 2 richtig gewählt wurde.

Für 3 → 5 sind die Erstarrungswärmen

$$35 \text{ cal/g} = D \cdot 44 \text{ cal/g} + G \cdot 875 \text{ cal/g} . \quad (1)$$

Für 5 → 6 wird

$$27 \text{ cal/g} = E \cdot 62 \text{ cal/g} . \quad (2)$$

Der C-Gehalt aller Gefügebestandteile muss dem gesamten C-Gehalt des Eisens entsprechen (Gleichung (3))

$$0,034 \text{ g C} = D \cdot 0,0112 \text{ g} + E \cdot 0,0355 \text{ g} + G \text{ g} . \quad (3)$$

Die Summe aller Gefügebestandteile muss 100% bzw. 1 ergeben

$$1 = D + E + G . \quad (4)$$

Hier wird nach Ausrechnung  $D = 0,551$  g und  $G = 0,0123$  g und  $E = 0,436$  g. Es sei erwähnt, dass nach den Gleichgewichtsbedingungen (dem Fe–C–Si-Diagramm) nur  $D = 0,18$  g betragen dürfte, d. h. bei der Erstarrung stellt sich das Gleichgewicht (Austenit  $\rightleftharpoons$  Graphit + Ferrit) nicht ein. Dies ist nach bisherigen Messungen des Verfassers in realen Gußstücken immer der Fall, wobei sich gewisse Gesetzmässigkeiten abzuzeichnen scheinen. Bezüglich dieser und weiterer Folgerungen sei auf [1] verwiesen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Wlodawer, Schweizer Arch. angew. Wissenschaft & Technik 1971, im Druck.  
 [2] A. Wittmoser & J. Schade, Giessereiforschung 13, 195 (1961).  
 [3] R. Wlodawer, Vortrag Nr. 20, 35. Internationaler Giesserei-Kongress, The Japan Foundrymen's Society, Tokio 1968.