

„Detektion von Phasen in Aluminiumlegierungen mittels optischer
Emissionsspektrometrie mit intensitätsbasierter
Einzelfunkenauswertung“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation
vorgelegt von **Dipl.-Ing.**

Olaf Middelman

aus Köln

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dieter Georg Senk

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2021

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Titel: *Detektion von Phasen in Aluminiumlegierungen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit intensitätsbasierter Einzelfunkenauswertung*

Autorin: Olaf Middelman

Reihe: Ergebnisse aus Forschung und Entwicklung, Band 34 (2022)

Gießerei-Institut der RWTH Aachen

Intzestr. 5

D-52072 Aachen

Tel.: +49 (0)241 8095880

E-Mail: sekretariat@gi.rwth-aachen.de

<http://www.gi.rwth-aachen.de>

ISBN: 978-3-944601-23-6 (eBook)

DOI: [10.18154/RWTH-2022-09493](https://doi.org/10.18154/RWTH-2022-09493)



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Unported Lizenz ([Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/))

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2021)

Publikationsserver

Universitätsbibliothek

RWTH Aachen University

Templergraben 61

52062 Aachen

www.ub.rwth-aachen.de

ub

RWTHAACHEN
UNIVERSITY

Danksagung

Während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Gießerei-Institut der RWTH Aachen durfte ich die Inhalte meiner Arbeit generieren. An dieser Stelle danke ich dem BMWi für die finanzielle Unterstützung des IGF-Vorhaben 17412N "Al-G.I.S.S. – Einschussdetektion und -bewertung in Aluminium mittels Einzelfunken-Spektrometrie".

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit am Gießerei-Institut meine Arbeit erstellen zu dürfen und die vielen Möglichkeiten zur persönlichen Entwicklung im Rahmen der Lehre und Projektbearbeitung.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Senk bedanke ich mich für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Für die gute Zusammenarbeit, Unterstützung und konstruktive Diskussion danke ich den Projektpartnern, insbesondere den Herrn Dr. Heinz-Gerd Joosten, Dr. Joerg Niederstrasser und Martin Tilleman.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Studenten und Studentinnen die mit ihren Abschlussarbeitern einen großen Betrag geleistet haben: Friederike Feikus, Florian Funken, Lara Vogel, René Pütz, Vin Leang Choo.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern des Gießerei-Instituts und von ACCESS e.V. für ihre tatkräftige Unterstützung, insbesondere in den Bereichen Gießerei, Metallographie und Analytik: Ingo Braun, Andreas Gruzka, Dirk Freudenberg und Team, Elke Schaberger-Zimmermann, Elke Breuer, Maria Schaarschmidt, Michael Mathes, Claus Groten.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen für die schöne und kurzweilige Zeit am Gießerei-Institut insbesondere: Matthias Bünck, Heiner Michels, Sebastian Tewes, Bin Lao, Simon Hollad, Samuel Bogner, Fabian Öhl, Yann Queudeville, Sebastian Fischer, David Joop, Gabriel Schenke, Frank Schmidt, und Friederike Feikus.

Meiner Familie danke ich an dieser Stelle von Herzen, insbesondere meiner Mutter Bettina, dass sie mich auf meinem Lebensweg begleitet und meinen Werdegang stets in jeder Form unterstützt habt. Ganz besonders danke ich meiner lieben Frau Rebekka und meinen Söhnen Emil und Karl für ihre Geduld und Unterstützung.

Hildesheim, 10.02.2021

Olaf Middelman

Inhaltsverzeichnis

0. Kurzfassung	I
0.1. Zielsetzung	I
0.2. Vorgehen	I
0.2.1. Prozess	I
0.3. Werkstoffbeeinflussung durch OES-PDA	IV
0.4. Methodik zur Datenauswertung	V
0.5. Ausblick	IX
1. Einleitung und Motivation	1
1.1. Ausgangssituation	1
1.2. Zielsetzung	2
2. Stand der Technik	3
2.1. Aluminium	3
2.2. Gefügebestandteile von Al-Si-Legierungen	5
2.2.1. Al-Ti-B-Vorlegierungen zur Kornfeinung	8
2.2.2. Nichtmetallische Einschlüsse	9
2.2.3. Eisenhaltige intermetallische Phasen	13
2.3. Bedeutung des Gussgefüges für die Werkstoffeigenschaften von Aluminiumlegierungen	22
2.3.1. Der Aluminium-Mischkristall und die Siliziumphase	22
2.3.2. Agglomerate und nichtmetallische Einschlüsse	23
2.3.3. Eisenhaltige Phasen	26
2.3.4. Zwischenfazit Gefügeausbildung	28
2.4. Werkstoffanalytik	28
2.4.1. Chemische Werkstoffzusammensetzung	29
2.4.2. Matrixgefüge	29
2.4.3. Al-Ti-B-Phasen	29
2.4.4. Nichtmetallische Einschlüsse	32

2.4.5.	Eisenhaltige Phasen	35
2.5.	Grundlagen der Funkenemissionsspektrometrie	38
2.5.1.	Einzelfunkenauswertung mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES-PDA)	41
2.5.2.	Auswertung von Messdaten der Einzelfunkenanalyse	46
3.	Statistische Analyseverfahren und Data-Mining	52
3.1.	Deskriptive Statistik für die explorative Datenanalyse.....	53
3.1.1.	Visualisierung von Daten	55
3.2.	Data-Mining zur Auswertung technischer Prozesse	56
3.2.1.	Maschinelles Lernen	56
3.2.2.	Clusteranalyse.....	57
4.	Methoden und Anlagen	59
4.1.	Probenherstellung.....	59
4.1.1.	Festlegung der Gießformen und Formenbau.....	59
4.1.2.	Werkstoffzusammensetzung.....	60
4.1.3.	Entgasung der Schmelze.....	60
4.2.	Werkstoffanalytik.....	61
4.3.	Funkenpektrometrie mit Einzelfunkenanalytik.....	61
4.4.	Statistische Datenanalyse	61
5.	Experimentelle Arbeiten / Werkstoffanalytik.....	62
5.1.	Probenherstellung.....	64
5.1.1.	Herstellung TiB ₂ -Proben	64
5.1.2.	Einbringung von Oxideinschlüssen	65
5.1.3.	Herstellung Eisenphasen	66
5.2.	Spektralanalyse mit Einzelfunkenerassung	67
6.	Optische Werkstoff-Analytik.....	68
6.1.	Proben mit TiB ₂ -Phasen	68
6.1.1.	Metallographie	69

6.1.2.	EDX-Analyse	70
6.2.	Proben mit oxidischen Einschlüssen	72
6.3.	Proben mit Eisenphasen	76
6.3.1.	Metallographie	77
6.3.2.	EDX-Analyse	78
6.4.	Zwischenfazit Gefügeauswertung.....	79
7.	Einzelfunken Spektrometrie	80
7.1.	Werkstoffbeeinflussung durch Funkenspektrometrie	80
7.1.1.	Strukturelle Oberflächenbeeinflussung	80
7.1.2.	Gefügebeeinflussung.....	83
7.1.3.	Zwischenfazit Werkstoffbeeinflussung durch Funkenspektrometrie	88
7.2.	Datenaufbereitung.....	89
7.2.1.	Umgang mit unvollständigen Datensätzen und negativen Werten.....	89
7.2.2.	Zusammenstellung der Analysedaten aus den Rohdaten.....	89
7.3.	Methoden der Datenanalyse	91
7.3.1.	Identifikationsmethode für TiB ₂ Phasen	91
7.3.2.	Identifikationsmethode für Oxide	92
7.3.3.	Identifikationsmethode für Eisenphasen	96
7.4.	Auswertung der Datenanalyse.....	102
7.4.1.	TiB ₂ -Phasen	102
7.4.2.	Oxide	108
7.4.3.	Eisenphasen	116
7.5.	Anwendung von Data-Mining Methoden zur Bestimmung von Phasen oder Einschlüssen	123
7.5.1.	Anwendung des k-Means-Algorithmus	124
7.5.2.	Selbststrukturierende Karte	126
8.	Fazit	129
9.	Zusammenfassung und Ausblick.....	131

9.1.	Zusammenfassung	132
9.1.1.	Werkstoffbeeinflussung durch OES-PDA.....	132
9.1.2.	Titanboride	132
9.1.3.	Oxide	133
9.1.4.	Eisenphasen	133
9.1.5.	Data-Mining mittels selbstlernender Algorithmen	134
9.2.	Zielerreichung	135
9.2.1.	Titanboride	135
9.2.2.	Oxide.....	135
9.2.3.	Eisenphasen	135
9.3.	Mehrwert für Wissenschaft und Praxis	136
9.4.	Weitere Forschung und Ausblick	137
10.	Abkürzungsverzeichnis.....	138
11.	Literaturverzeichnis.....	140
12.	Lebenslauf	146
13.	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	147
14.	Abstract	148

0. Kurzfassung

Motivation dieser Arbeit ist die methodische Erweiterung der Aussagekraft der Spektralanalyse, wodurch neben der chemischen Analyse des Werkstoffs ebenfalls im Gefüge vorliegende Phasen bestimmt werden können.

In diese Arbeit werden für Aluminiumgusslegierungen folgende drei Gefügebestandteile betrachtet: Titanboride, Aluminiumoxide und AlFeSi-Phasen. Hinsichtlich der eisenhaltigen Phasen steht die Unterscheidung der α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und β - Al_5FeSi Modifikation im Vordergrund.

0.1. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Methoden entwickelt werden, um mittels Funkenemissionsspektrometrie durch Einzelfunkenauswertung (OES-PDA) Phasen und Einschlüsse in technischen Aluminiumlegierungen zu bestimmen. Dabei liegt der Anspruch bei einem automatisch ablaufen und wiederholgenauem Prozess, dessen Ergebnisse eine Übertragbarkeit der Methoden und Ansätze auf weitere Phasen, Einschlüsse und Legierungen ermöglichen sollen.

0.2. Vorgehen

Der Fokus der Arbeit gliedert sich in die vier nachfolgenden Bereiche:

1. Beurteilung des Einflusses der OES-PDA auf das Gefüge der Probe
2. Entwicklung einer Analysemethode für Titanboride
3. Entwicklung einer Analysemethode für Oxide
4. Entwicklung einer Analysemethode für die eisenhaltigen Phasen β - Al_5FeSi und α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und deren Unterscheidung

Bei der Entwicklung der Analysemethoden wurden neben den Standardverfahren der deskriptiven Mathematik ebenfalls selbstlernende Algorithmen aus dem Bereich der Data-Mining Methoden betrachtet. Aufgrund der grundlegenden Unterschiede werden die Data-Mining Verfahren separat behandelt.

0.2.1. Prozess

Für die Spektralanalyse werden je Abguss vier Probezylinder mit jeweils acht Probelagen im Sandgießverfahren hergestellt. Die Spektralanalyse erfolgt an den Geräten QSG 750-II, SPECTROLAB LAVM12 und Q8 Magellan durch die Anlagenher-

steller. Die gemessenen Lichtintensitäten der Elementkanäle wurden zur Methodenentwicklung bereitgestellt. Der Prozessablauf ist in Abbildung 0.1 beschrieben.

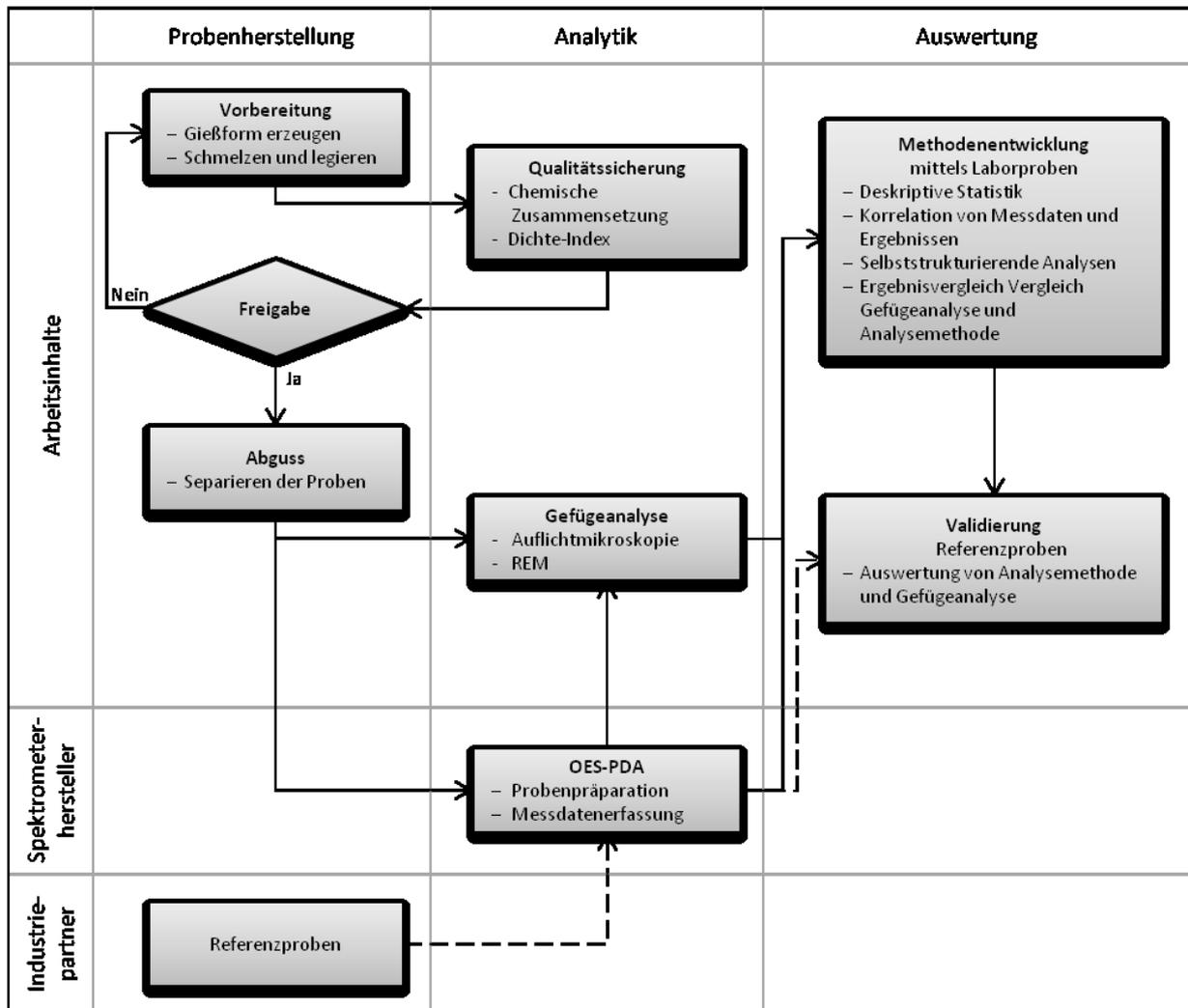


Abbildung 0.1: Darstellung der Prozessfolge

Die metallographischen Auswertungen des Probematerials dienen der Kontrolle der Gefügestände und der Bewertung des Einflusses durch den Analysevorgang. Zusätzlich werden die Gefügebestandteile mittels Röntgenmikroanalyse am Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) bestimmt (vgl. Abbildung 0.2).

Die Methodenentwicklung erfolgt hinsichtlich Titanboriden und Oxiden an Sandgussproben der Knetlegierung vom Typ EN AW-6060 (AlMgSi0,5), die Unterscheidung der eisenhaltigen Phasen α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ und β -Al₅FeSi in der Gusslegierung EN AC-46200 (AlSi8Cu3) (vgl. Abbildung 0.2). Zur Kontrolle der Aussagekraft der Methoden werden zusätzlich Proben aus der Industrie herangezogen. In Tabelle 0.1 sind die verwendeten Probenmaterialien hinsichtlich der zu untersuchenden Phasen aufgelistet.

Tabelle 0.1: Probenbeschreibung

Probe	Werkstoff	Kritische Phase
14_189	EN AW 6060	TiB ₂
14_449	AlSi8Cu3	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂
15_315, 15_316	AlSi8Cu3	β -Al ₅ FeSi
15_803	Al99,8	Oxide
15_829	AlSi12Cu4Ni2Mg	Oxide
15_842	AlSi7Cu3	Oxide
15_873	Al99,999	Oxide
15_875, 15_880, 15_882	AlSi9Cu3	β -Al ₅ FeSi

In Abbildung 0.2 sind die zu analysierenden Phasen am Beispiel dreier Proben dargestellt. Zur Unterstützung der heterogenen Keimbildung werden die Elemente Titan und Bor über die Vorlegierung AlTi5B1 zugesetzt. Die im Gefüge vorliegenden titan- und borhaltigen Phasen werden in Form von Clustern bis etwa 10 μm und als einzelne Phase bis 1 μm Durchmesser ersichtlich (vgl. Abbildung 0.2 a)).

Sauerstoff kann in Form verschiedener Verbindungen im Gefüge vorliegen, typisch sind Al₂O₃ und bei Anwesenheit von Magnesium das Spinell MgAl₂O₄. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke einzelner Oxidbändern ist deren Detektion sehr herausfordernd, in Abbildung 0.2 b) ist ein ausgeprägtes Oxid dargestellt.

Die plattenförmig ausgebildete Morphologie der eisenhaltigen Phase β -Al₅FeSi schwächt den Werkstoff erheblich. Durch Zugabe von Mangan soll Eisen stattdessen in Form der α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂-Modifikation ausgeschieden werden, welche eine verzweigte, oft als Chinesen-Schrift beschriebene Struktur aufweist. Wie in Abbildung 0.2 c) zu sehen, sind diese Eisenphasen deutlich größer als TiB₂-Phasen und weisen einen höheren Anteil im Gefüge auf.

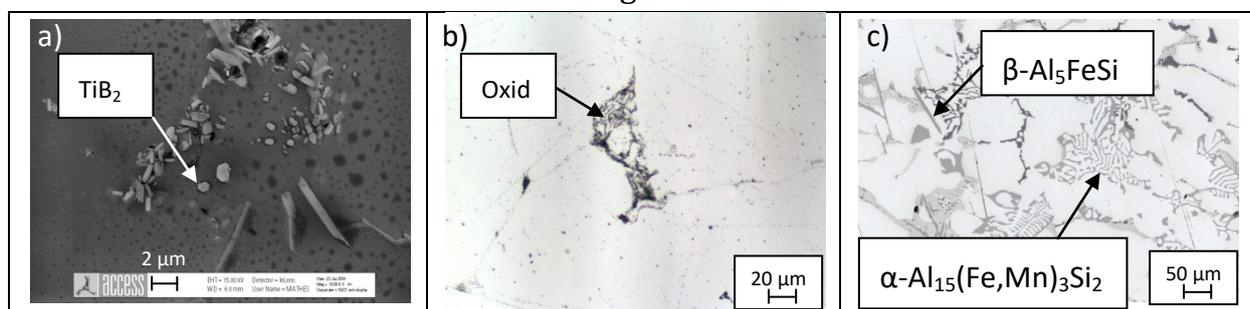


Abbildung 0.2: a) REM-Darstellung eines TiB₂-Partikels in einer EN AW-6060 bei 10.000-facher Vergrößerung Probe #14_189; b) 500-fache Vergrößerung einer Oxidanhäufung in einer EN AW-6060 Probe #15_803; c) 200-fache Vergrößerung der eisenhaltigen α - und β -Fe-Phase in einer AlSi8Cu3 Probe #14_449

0.3. Werkstoffbeeinflussung durch OES-PDA

Die Auswertung der Probenoberfläche am Brennfleck zeigt eine Vielzahl lokaler Aufschmelz- und Erstarrungsvorgänge, wobei ebenfalls das zugrundeliegende Gefüge verändert wird (vgl. Abbildung 0.3). Dieser Prozess startet bereits mit den ersten Funkenentladungen der OES-PDA, welche sich diffus entwickeln. Zum Zeitpunkt der stabilen Ausbildung konzentrierter Funkenentladungen ist die Oberfläche im Brennfleck größtenteils durch eine Umschmelzzone bedeckt, welche das Grundgefüge von der Oberfläche separiert (vgl. Abbildung 0.4). Die chemische Analyse mittels REM-EDX zeigt eine homogenisierte chemische Zusammensetzung dieser Umschmelzzone abhängig von den lokal vorliegenden Phasen (vgl. Tabelle 0.2).

Dies beeinflusst die Messergebnisse im Analysevorgang, insbesondere für Phasen, welche nicht mit dem ersten Funkentreffer vollständig atomisiert, sondern aufgeschmolzen werden. Die klare Trennung der chemischen Zusammensetzung zwischen Phase und Matrix wird überdeckt.

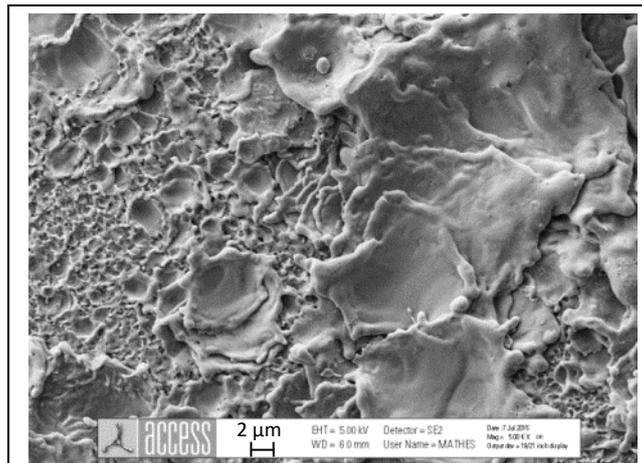


Abbildung 0.3: Probenoberfläche der Probe #15_315 nach 300 Funkenentladungen

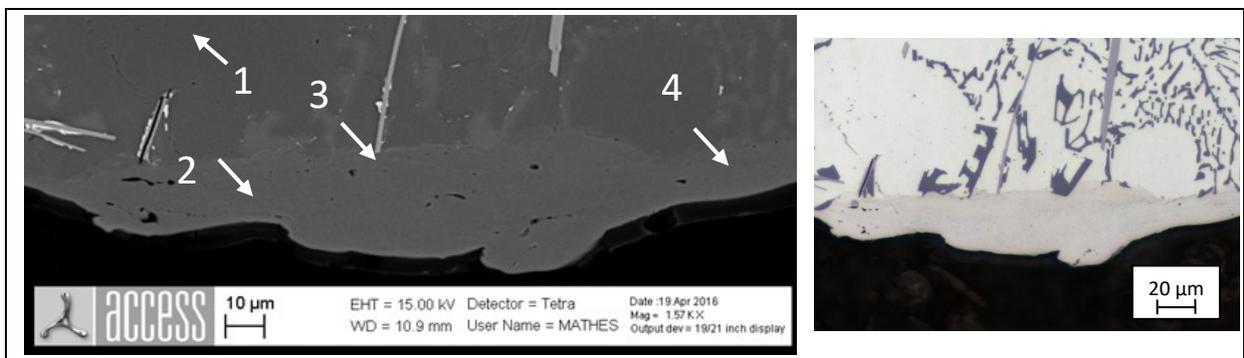


Abbildung 0.4: Ausbildung der Umschmelzzone an Probe #15_316 (AlSi8Cu3) nach 500 Funkenentladungen

Tabelle 0.2: Chemische Analyse der Gefügepositionen in Abbildung 0.4

Position	Massen %					
	Al	Si	Fe	Cu	Mg	O/Mn
1	96,79	1,42	0	1,17		O: 0,62
2	87,55	7,31	0,54	3,97	0,63	
3	84,55	8,37	0,71	4,01	0,62	O: 0,73
4	88,24	7,28	0,32	4,16		

0.4. Methodik zur Datenauswertung

Titanboride

Die Bestimmung von Titanborid-Phasen im Gefüge erfolgt über die Auswertung von sehr hohen Intensitätsmesswerten zur selben Funkenentladung in den Elementkanälen Titan und Bor, welche mittels Ausreißertests ermittelt werden. Diese werden als Treffer der Phase interpretiert.

Der Grenzwert zur Bestimmung von Ausreißern kann durch verschiedene Verfahren festgelegt werden. Bei den angewendeten Methoden zur Bestimmung des Grenzwertes wurden folgende Parameter angewendet:

1. Grenzwert **SD** = $Median(X) + 2,5 \cdot Standardabweichung(Messwert[X])$
2. Grenzwert **MAD** = $Median(X) + 2,5 \cdot MAD(Messwert[X])$
MAD: Absolute Abweichung um den Median
(engl.: Absolute Deviation Around the Median)
 $MAD = b \cdot M_i(|x_i - M_j(x_j)|)$, mit $b = 1,4826$ für normalverteilte Daten [1]
3. Grenzwert **IQR** = $Median(X) + 1,5 \cdot IQR(Messwert[X])$
IQR: Quartilabstand zwischen 1. und 3. Quartil
(engl.: Interquartile Range)
 $IQR = quantile(X, \frac{3}{4}) - quantile(X, \frac{1}{4})$
4. Grenzwert **SK_IQR** = $Median(X) + 1,5 \cdot IQR \cdot exp(3,5 \cdot MC[X])$
MC: Medcouple, Robustes Maß für die Schiefe einer Verteilung
 $MC_n = med_{x_i \leq m_n \leq x_j} h(x_i, x_j) \rightarrow -1 \leq MC_n \leq 1$ [2]

Für die unterschiedlichen Probenkörper konnte gezeigt werden, dass die Kriterien **IQR** und **MAD** für die Grenzwertbestimmung von TiB_2 -Phasen mehr übereinstimmende Ausreißer im Titan und Bor Kanal gemessen werden als die Anwendung der Kriterien **SD** und **SK_IQR**.

Eine sichere Quantifizierung der Titanborid-Einschlüsse ist bei diesem Verfahren jedoch nicht möglich. So zeigten Proben mit höheren Zugaben der Elemente Titan und Bor in der Analyse geringere Häufigkeiten von TiB_2 -Ausreißern, als Proben mit geringeren Gehalten. Dies wird mit einer Verschiebung der Häufigkeitsvertei-

lung hin zu höheren Intensitäten begründet, wodurch ebenfalls der Grenzwert verschoben wird.

Oxide

Die Messung von im Gefüge gebundenem Sauerstoff wird von Signalen, die auf den Analyseprozess zurückgeführt werden, überlagert. Mittels einer hochreinen Aluminiumprobe wurde der methodisch bedingte Intensitätsverlauf für Sauerstoff ermittelt und als neue Null-Linie definiert und ist als blauer Verlauf in Abbildung 0.5 dargestellt. Bei der Analyse der Proben werden die prozentualen Abweichungen zur neuen Null-Linie sowie die Ausreißer einer normierten Häufigkeitsverteilung ausgewertet.

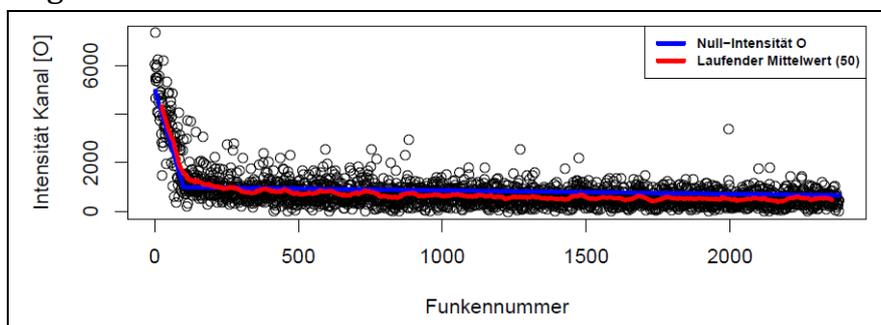


Abbildung 0.5: Auftragung der gemessenen Intensität am Sauerstoffkanal einer hochreinen Aluminiumprobe über der Funkennummer, Probe #15_873.

Die Referenzprobe #15_873 zur Ermittlung der Null-Intensität zeigt eine prozentuale Abweichung zum ermittelten Null-Verlauf von durchschnittlich 74 %, mit maximalen Ausschlägen bis etwa 500 %. Die saubere Gussprobe #15_829 mit sehr wenigen einzelnen Oxiden zeigt eine mittlere prozentuale Abweichung von 62 %, typische Ausschläge liegen im Bereich von 200 bis 500 %, einzelne Ausschläge reichen bis 1200 %. Die Probe #15_842 aus einem Gießlauf mit ausgeprägten Oxidbändern zeigt eine mittlere Abweichung bei 442 %, Ausschläge reichen bis 1600 %.

Unter der Annahme einer Übertragbarkeit wird das 99,7 % Intervall der Referenzprobe als oxidfrei bewertet. Dies entspricht einem Grenzwert von 200 %. Der Wertebereich zwischen 200 % und 500 % wird als unklare Zone betrachtet. Der Wertebereich oberhalb von 500 % wird als Oxidtreffer interpretiert. Tabelle 0.3 zeigt für diese drei Proben die Auswertung der prozentualen Abweichungen.

Tabelle 0.3: Gruppierung der in Abbildung 7.21 dargestellten Funkenentladungen

Probe	Al5N (#15_873)	Saubere Probe mit einzelnen Oxiden (#15_829)	Probe mit ausge- prägten Oxidbändern (#15_842)
Legierung	Rein Aluminium	Kolbengusslegierung	AlSi7Cu3
Ausgelöste Funkenentladungen	7137	7137	7137
Prozentuale Abweichung zwischen 200 und 500 %	103	60	3091
Prozentuale Abweichung größer 500 %	0	5	2832

Eisenphasen

Zur Unterscheidung der Phasen $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ können die Intensitäten der Elemente Eisen, Mangan und Silizium und das Verhältnis von Mangan zu Eisen herangezogen werden. Für die Berücksichtigung des Mn/Fe-Verhältnis werden Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung untersucht. Diese liefern das Verhältnis der Messintensitäten bei einem prozentualen Gewichtsanteil von Mangan zu Eisen von 0,7. Das Verhältnis von 0,7 wird als Grenzwert für die Ausbildung der $\alpha\text{-Fe}$ -Phase anstelle der $\beta\text{-Fe}$ -Phase herangezogen. Die vier Messgrößen, die Intensitäten der Elemente Eisen, Mangan und Silizium sowie das Mn/Fe-Verhältnis, spannen einen vierdimensionalen Raum auf, in dem auch die Phasenräume für die $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ -Phase liegen. Die normierten Intensitätsdaten werden Rasterpunkten im 4D-Raum über die Berechnung der kleinsten quadratischen Abweichungen zugeordnet. Zur Visualisierung der Elementverhältnisse und der Phasenbestimmung wird eine Karte aus quasibinären Schnitten erstellt. Die visuelle Darstellung erleichtert die Identifikation der Phasenräume. Nach Festlegung dieser Phasengrenzen können die Zuordnungen für verschiedene Proben ausgewertet und verglichen werden. In Tabelle 0.4 sind die Auswertungen für drei Proben mit hohen Mangan zu Eisen Verhältnissen zwischen 0,655 und 0,845 dargestellt. Bedingt durch die Ausbildung der Umschmelzzone ist der ermittelte Anteil an eisenhaltigen Phasen höher, als es eine lichtmikroskopische Auswertung zeigt, ebenso kann die Phasengröße nicht aus den Daten abgeleitet werden. Diese Methode erlaubt allerdings eine qualitative Aussage hinsichtlich des Auftretens der kritischen $\beta\text{-Fe}$ -Phase sowie den Vergleich zwischen Proben.

Tabelle 0.4: Darstellung der Zuordnungshäufigkeit von Funkenentladungen zu Phasenräumen und der Phasenanteile für drei Proben des Werkstoffs AlSi8Cu3 für verschiedene Mn/Fe-Verhältnisse

Probe	a) #15_875 Mn/Fe:0,655	b) #15_880 Mn/Fe:0,728	c) #15_882 Mn/Fe: 0,845
Funkenentladungen	14274	11895	11895
α-Modifikation	3498	2824	4970
β-Modifikation	21	1	0
Anteil α	24,5 %	23,7 %	41,8 %
Anteil β	0,15 %	8 10 ⁻⁵	0 %
β / α	0,6 %	0,04 %	0 %

Data-Mining

Mangels einer Datengrundlage mit bekannter Zuordnung zum Training von neuronalen Netzwerken werden nur die selbstlernenden Algorithmen k-Means Algorithmus und die SOM (self organizing map) angewendet.

Die k-Means Methode gruppiert Daten im mehrdimensionalen Raum und ist gut geeignet zur Clusteranalyse ausgeglichener Häufigkeitsverteilungen. Im Fall von TiB₂-Ausscheidungen oder Oxiden sind die Clustergrößen der zu erwartenden Gruppen der Gefügebestandteile sehr unterschiedlich. Damit erfüllen diese Proben nicht die nötige Voraussetzung zur sinnvollen Anwendung des k-Means Algorithmus. Angewendet wird das Verfahren auf die Messdaten einer AlSi8Cu3-Legierung zur Bestimmung von eisenhaltigen Phasen. Für die Auswertung werden die Messwerte der Elementkanäle von Eisen, Silizium Mangan sowie das Mn/Fe-Verhältnis verwendet und die Daten einmal in fünf und einmal in acht Klassen unterteilt (vgl. Abbildung 0.6).

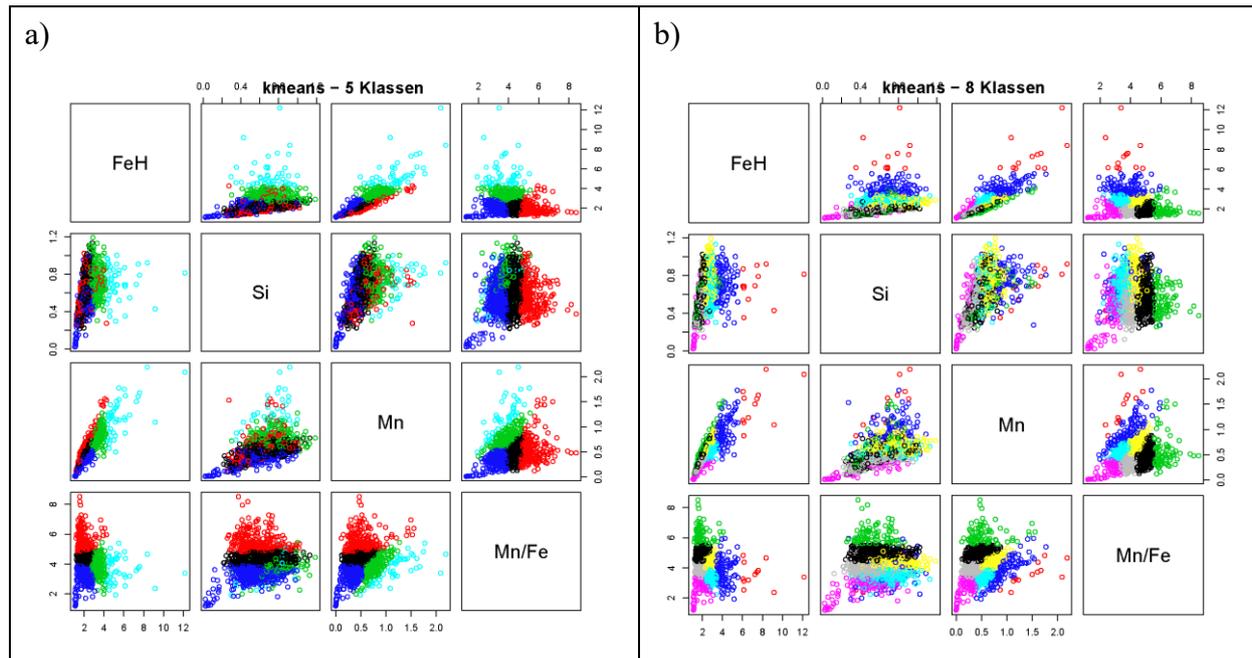


Abbildung 0.6: k-Means Gruppierung einer Spektralanalyse einer AlSi8Cu3 mit 0,41 Gew.-% Fe und einem Mn-Gehalt von 0,29 Gew.-%, a) 5 Klassen; b) 8 Klassen. Jede Klasse wird dabei mit einer eigenen Farbe dargestellt.

Durch die unterschiedliche Anzahl an Klassen werden ebenfalls unterschiedlich viele Datenpunkte den als α - und β -Fe-Phase zu interpretierenden Klassen zugeordnet. Die Herausforderung liegt in der Festlegung der Anzahl an Klassen für die Beschreibung des Gefüges. Trotz zufällig gewählter initialer Startwerte ergibt sich in diesem Fall bei mehrfacher Anwendung dieselbe Zuordnung.

Des Weiteren werden dieselben Daten durch eine selbstorganisierende Karte, auch SOM genannt, gruppiert und ausgewertet. Eine SOM erstellt eine zweidimensionale grafische Darstellung einer mehrdimensionalen Datenmenge. Dazu werden, wie im K-Means-Algorithmus, die Datenpunkte einer vorab festgelegten Anzahl von Gruppen zugeordnet. Die initialen Startwerte werden durch die Methode zufällig gewählt, eine mehrfache Anwendung derselben Eingangsdaten zeigt stark unterschiedliche Ergebnisse (vgl. Abbildung 7.28). Die Interpretation der Datenräume ist daher sehr fragwürdig. Eine SOM mit kalibrierten und fixierten Startwerten für die verschiedenen Phasenräume könnte hingegen eine sinnvolle Datendarstellung ermöglichen.

0.5. Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden sind vielversprechend, um die Phasenbestimmung mittels Einzelfunkenspektrometrie in den industriellen

Alltag zu integrieren. Die verwendete Anlagentechnik ist bereits Stand der Technik und der Prozess der Qualitätskontrolle mittels optischer Spektrometrie in der Industrie ebenfalls normal. Die Implementierung der neuen Analyseverfahren sollte damit für die Anwender relativ kostengünstig zu erwerben sein und eine schnelle Bereitstellung zusätzlicher Gefügeinformationen ermöglichen.

Dabei ist die Informationstiefe hinreichend, um kritische Proben für eine weitergehende metallographische Auswertung zu identifizieren. Wodurch der Stichprobenumfang zur Qualitätskontrolle mittels Metallographie reduziert werden könnte.

Die im Analyseprozess erzeugten Umschmelzzonen verursachen eine erhebliche Unschärfe in der Phasenbestimmung durch die Homogenisierung von Matrix- und Phasen-Zusammensetzung. Ein kontinuierliches Verschieben der Probe während der Analyse könnte unbeeinflusstes Gefüge für die Analyse bereitstellen und den Einfluss der Umschmelzzone reduzieren. Ein zweiter Vorteil dieses Vorgehens liegt in der Auswertung einer größeren Probenoberfläche, wodurch auch in sauberen Werkstoffen seltene Einschlüsse, wie Oxide, mit einer höheren Wahrscheinlichkeit gefunden werden.

Wichtige weitere Arbeiten liegen in der Bereitstellung von Kalibrierungsproben zur Bestimmung von Massengehalten der Elemente jedes einzelnen Funkens. Dies würde die Verständlichkeit für den Anwender verbessern, die Genauigkeit der Analysemethoden erhöhen und eine Übertragung auf weitere Legierungen vereinfachen.

1. Einleitung und Motivation

Aluminium wird, vorrangig wegen seiner Eigenschaften als Konstruktionswerkstoff, in vielen Bereichen des täglichen Lebens eingesetzt. Der stärkste Absatzmarkt von Aluminium-Gussteilen ist der Fahrzeugbau. Dort werden Aluminiumlegierungen aufgrund der geringen Dichte, hohen spezifischen Festigkeit, guten Korrosionsbeständigkeit und optischen Eigenschaften angewendet. Insbesondere bei Sicherheitsbauteilen werden hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften gestellt. Verunreinigungen des Werkstoffs durch unerwünschte Phasen oder nichtmetallische Einschlüsse können dessen Eigenschaften drastisch verschlechtern [3, 4].

Zur Bereitstellung hochwertiger Gussteile ist eine gute Schmelz- und Prozesstechnik erforderlich. Dies beinhaltet die Vermeidung der Einbringung von Verunreinigungen, eine gezielte Schmelzebehandlung zur Einstellung gewünschter Gefügestände und Phasen sowie die anschließende Kontrolle der Werkstoffqualität.

1.1. Ausgangssituation

Zur Qualitätssicherung im Herstellungsprozess von Gussteilen werden deren Gefügebildung und die chemische Zusammensetzung überwacht. Die Bewertung des vorliegenden Gefüges samt Einschlüssen und Phasen kann bislang nahezu ausschließlich durch eine metallographische Präparation und lichtmikroskopische Auswertung durchgeführt werden. Der Zeitaufwand für eine solche Gefügebeurteilung ist mit mehreren Stunden so hoch, dass die Werkstoffkontrolle stets im Spannungsfeld zwischen Produktivität, werkstoffbedingtem Ausschuss und Kosten steht.

Das Standardanalyseverfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aluminiumlegierungen ist die optische Emissionsspektrometrie (OES). Sie dient der Bewertung von Werkstoffeigenschaften und der Kontrolle der Legierungszusammensetzung [5]. Im Produktionsprozess eingebunden kann sie dank des geringen Zeitbedarfs als Freigabeprozess für nachfolgende Prozessschritte fungieren.

Bei klassischen optischen Emissionsspektrometern findet eine integrale Analyse aller Funkenentladungen statt, welche in ihrer Gesamtheit den typischen Brennfleck hinterlassen. Ein Verrechnen der Messwerte mittels der element- und gerätespezifischen Kalibrationskurven erlaubt den Rückschluss auf die chemische Zusammensetzung in Atom- und Massenprozent. Die technologische Weiterentwicklung der Spektrometer ermöglicht mittlerweile die Erfassung der einzelnen Licht-

intensitäten jeder Funkenentladungen, sodass neben der chemischen Gesamtanalyse auch eine funkenspezifische Analyse durchgeführt werden kann. Dieses Verfahren wird in dieser Arbeit angewendet, um Methoden zur Detektion und Bestimmung von Einschlüssen und Phasen im Aluminiumwerkstoff zu entwickeln.

1.2. Zielsetzung

Die Anlagentechnik zur Erfassung der emittierten Lichtintensitäten eines jeden Funkens ist unter der Bezeichnung optische Emissionsspektrometer mit Pulse-Diskriminanz-Analyse (OES-PDA) oder Einzelfunkenspektrometer am Markt verfügbar. Trotz der technischen Weiterentwicklung fehlt es im Bereich der Aluminiumlegierungen an Methoden zur Datenauswertung, um von den gemessenen Lichtintensitäten auf Gefügebestandteile rückschließen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Methoden entwickelt werden, um in Aluminiumlegierungen die folgenden Phasen und Einschlüsse zu bestimmen: Titanboride, Aluminiumoxide und die eisenhaltigen Phasen β -Al₅FeSi und α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂.

Die erarbeiteten Methoden sollen ohne Eingriff des Bedieners automatisch im Spektrometer ablaufen können und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Dabei ist außerdem auf die Übertragbarkeit der Methoden und Ansätze auf weitere Phasen, Einschlüsse und Legierungen zu achten. Hierzu sind Proben herzustellen, welche die zu untersuchenden Phasen in homogener Größe und Verteilung beinhalten. Diese sind mittels metallographischer Präparation mit Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zu charakterisieren, um einen Vergleich mit dem Ergebnis der Spektralanalyse zu ermöglichen.

Die entwickelte Analysemethode soll aluminiumverarbeitenden Betrieben als kostengünstige und zeitneutrale Unterstützung der Qualitätskontrolle dienen. Aus dem geringen Zeit- und Kostenbedarf für OES-PDA soll es möglich sein, den Stichprobenumfang zur Gefügeuntersuchung deutlich zu steigern. Dabei soll die metallographische Werkstoffprüfung entlastet werden, indem nur auffällige Proben der OES-PDA sowie kritische Proben untersucht werden.

2. Stand der Technik

Nachfolgend wird in die Werkstoffgruppe der Aluminiumgusslegierungen eingeführt und die Bedeutung von Einschlüssen und Defekten im Werkstoff aufgezeigt. Diese Grundlagen sind notwendig für das Verständnis der Bedeutung und Herangehensweise der erarbeiteten Methoden zur Analyse von Gefügebestandteilen im Werkstoff.

2.1. Aluminium

Aluminium ist ein unedles Element mit einer Elektronegativität nach Pauling von $EN = 1,61$ [6]. Unter Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert Aluminium zu Al_2O_3 mit einer Bildungswärme von etwa 1590 kJ/mol [7]. Das bei der Reaktion von Aluminium mit Sauerstoff entstehende Oxid Al_2O_3 weist gegenüber dem Reinmetall ein nur geringfügig größeres Volumen auf. Beschrieben wird dies über das Pilling-Bedworth-Verhältnis (PBV) nach der Formel 2.1:

$$PBV = \frac{M_{Oxid} \cdot \rho_{Metall}}{M_{Metall} \cdot a \cdot \rho_{Oxid}}$$

Formel 2.1: Pilling-Bedworth-Verhältnis [8]
 $a \cdot Metall + b \cdot Sauerstoff \rightarrow Metall_a Sauerstoff_b$
M: molare Masse, ρ : Dichte, *a*: Anzahl Metallatome im Oxid

Oxide mit einem $PBV \ll 1$ bilden keine geschlossene Oxidschicht aus und schützen das Metall nicht vor weiterem Sauerstoffzutritt, wodurch eine weitere Oxidation stattfindet. Bei einem $PBV \approx 1$ weisen Oxid und Metall denselben Volumenbedarf auf und es liegt eine geschlossene Oberfläche vor. Bei einem Verhältniss $PBV \gg 1$ kann es durch die Auftretenden Spannungen zu Rissen in der Oxidschicht sowie Absplitterungen kommen, welches die schützende Wirkung der Oxidschicht vor weiterer Oxidation drastisch herabsetzt. Im Fall von Aluminium und Aluminiumoxid Al_2O_3 ergibt sich ein PBV von $1,29$ [8]. Die sich ausbildende Oxidschicht bildet damit einen wirksamen Schutz vor weiterer Oxidation. Bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Atmosphäre oder Feuchtigkeit in der Umgebung ist eine Unterdrückung der initialen Oxidation an der Oberfläche technisch nicht zu verhindern.

In reiner Form weist Aluminium die in Tabelle 2.1 dargestellten physikalischen Eigenschaften auf. Die mechanischen Kennwerte des reinen Elementes sind für die meisten technischen Anwendungen nicht ausreichend. Abhängig von den zugesetzten Legierungselementen können die Werkstoffeigenschaften in einem breiten Spektrum beeinflusst werden. Die Elemente und Zugabemengen werden abhängig vom Verarbeitungsverfahren und der späteren Anwendung ausgewählt.

Bei Knetlegierungen steht die plastische Verformung im Vordergrund. Der typische Gehalt an Legierungselementen liegt zwischen einem und zwei Gewichtsprozent, teilweise werden auch bis acht Prozent eingestellt. Für Gusswerkstoffe, bei

denen die Gießeigenschaften vordergründig sind, liegt der Gehalt an Legierungselementen oftmals bei 10 bis 12 Gewichtsprozent [7].

Tabelle 2.1: Auswahl physikalischer Eigenschaften von Aluminium (Al-99,99 bei 20°C bzw. *)Al 99,98) [7]

Eigenschaft	Ausprägung
Ordnungszahl	13
Relative Atommasse	26,98154 u
Atomvolumen	$9,996 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Gitteraufbau	Kubisch flächenzentriert
Gitterkonstante	0,40496 nm
Dichte	$2,6989 \text{ g/cm}^3$
Schmelztemperatur	660,02 °C
Volumenänderung flüssig-fest	6,5 %
Lineare Schwindung 660°C – 20 °C	1,85 %
Elastizitätsmodul	66,6 GPa
Streckgrenze $R_{p0,2}^*$	9,81 – 25,5 MPa (weich) 68,7 – 98,1 MPa (hart)
Zugfestigkeit R_m^*	39 – 49 MPa (weich) 88 – 117,7 MPa (hart)
Bruchdehnung A_{10}^*	30 – 45 % (weich) 1 – 3 % (hart)

Die Hauptlegierungselemente von Aluminium sind Silizium (Si), Kupfer (Cu), Magnesium (Mg), Zink (Zn), und Mangan (Mn). Weitere Elemente kommen in geringeren Anteilen oder als Begleitelemente und Verunreinigungen im Werkstoff vor. Die Zusammensetzung der Legierung und der Verarbeitungsprozess bestimmen erheblich das resultierende Gefüge. Neben der Ausbildung des Aluminium-Mischkristalls (α -Al MK) prägen die im Gefüge vorliegenden Phasen, ihre Größe und Morphologie die Werkstoffeigenschaften [7].

Die Werkstoffgruppe der Al-Si Gusslegierungen ist, aufgrund der guten Kombination aus Gießeigenschaften, Korrosionsbeständigkeit und Bearbeitbarkeit, für die Automobilindustrie von besonders großem Interesse [9]. Das binäre Al-Si-Phasendiagramm ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Ein großer Teil der industriell verwendeten Al-Si-Legierungen liegt im untereutektischen Bereich zwischen 6 und 12 Gew.-% Silizium. Typischerweise werden Legierungen verwendet, welche durch Wärmebehandlung in ihren Eigenschaften verbessert werden können. Hierzu gehören Al-Si-Mg-, Al-Si-Cu- und Al-Si-Cu-Mg-Legierungen. Eine geringe Magnesiumkonzentration von 0,2 – 0,6 Gew.-% ermöglicht die Bildung der Phase Mg_2Si , welche durch eine T6 Wärmebehandlung in fein verteilter und kohärenter Form eine deutliche Festigkeitssteigerung bewirkt. Ein Zulegieren von Kupfer ermög-

licht, durch eine T6 Wärmebehandlung, die Ausscheidung der festigkeitssteigernden Al_2Cu -Phase [10, 11].

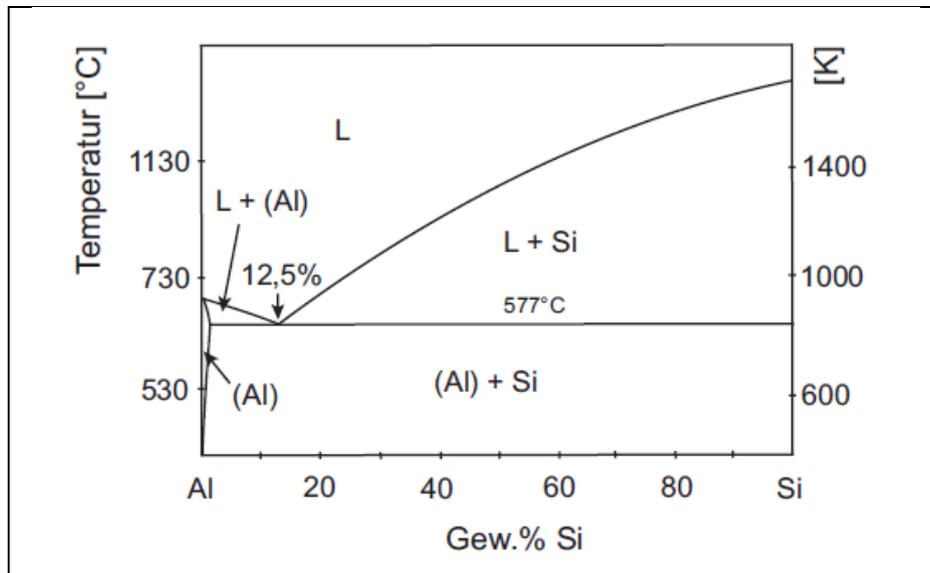


Abbildung 2.1: Aluminium-Silizium Phasendiagramm [12]

Der Einfluss der Gefügebestandteile auf die Werkstoffeigenschaften ist bislang nicht für alle Phasen vollständig bekannt und daher Thema verschiedener Forschungsvorhaben. Neben dem besseren Werkstoffverständnis liegen diesen die Entwicklung neuer Werkstoffe und die Festlegung neuer Grenzwerte der Begleitelemente wie Eisen als Ziel zugrunde. Nachfolgend wird der Literaturstand bezüglich der Al-Si-Werkstoffe dokumentiert, um dem Leser hinsichtlich der in dieser Arbeit entwickelten Analysemöglichkeiten die hiermit verbundenen Zusammenhänge darzustellen.

2.2. Gefügebestandteile von Al-Si-Legierungen

Aluminium bildet mit Silizium ein eutektisches System mit eutektischem Punkt bei etwa 12,5 Gew.-% Silizium und 577 °C (Abbildung 2.1). Bei dieser Temperatur liegt eine Löslichkeit von 1,65 Gew.-% Silizium im α -Al MK vor, welche mit sinkender Temperatur fällt. Bei Raumtemperatur liegt die Randlöslichkeit von Silizium nahe Null, sodass sich ein Gefüge aus α -Al MK und Si einstellt [7]. Technische Legierungen weisen in der Regel mehr als zwei Komponenten auf. Die Löslichkeit anderer Elemente im α -Al MK ist bei Raumtemperatur ebenfalls sehr gering. Dies führt zur Ausscheidung der Elemente in unterschiedlichen Phasen. Ein Begleitelement mit großem Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften ist Eisen, welches durch den zunehmenden Einsatz von Recyclingmaterial in signifikanten Anteilen in sekundären Gusslegierungen enthalten ist. Bei der Erstarrung einer Dreistofflegie-

rung Al-Si-Fe kommt es unter anderem zur Ausbildung der für die mechanischen Eigenschaften schädlichen ternären Phase β -Al₅FeSi (bzw. Al₉Fe₂Si₂) [7].

Wie bekannt sind technische Gusslegierungen keine ternären sondern Vielstoffsysteme. Bedingt durch die große Vielfalt der möglichen Legierungskombinationen und vorkommenden Phasen können an dieser Stelle nicht alle auftretenden Phasen aufgelistet werden. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen ist nicht für alle Phasen abschließend geklärt und teilweise Stand aktueller Forschungsarbeiten. In den Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 sind oxidische, eisen- und manganhaltige Phasen aufgeführt. Weitere typische Phasen im Gefüge sind die kupfer-, magnesium- oder titanhaltigen Phasen wie beispielsweise: Al₂Cu, Al-Al₂Cu-Si [13], Al₅Cu₂Mg₈Si₆, Mg₂Si, Al₃Ti und TiB₂.

Im Fokus der Untersuchung steht die Bestimmung von Titanboriden, Oxiden und den eisenhaltigen Phasen α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ und β -Al₅FeSi. Zum besseren Verständnis wird auf diese Gefügebestandteile in den folgenden Kapiteln detaillierter eingegangen.

Die Vielfältigkeit der Phasen ähnlicher und gleicher chemischer Zusammensetzung kann durch die in dieser Arbeit eingesetzte Spektralanalyse nicht im Einzelnen unterschieden werden. Daher sind die mittels Spektrometrie bestimmten Phasen als Vertreter der jeweiligen Gruppe zu verstehen.

Tabelle 2.2: Phasen in AlFeSi-Werkstoffen; Zusammenfassung kristallographischer Strukturen einiger Oxide durch Cao und Campbell [14]

Formula	Peason Symbol	Space Group	Crystal System	Lattice Parameters (nm) and Angles	T (°C)	Density (kg/m ³)	References
α -Al ₂ O ₃ (corundum)	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4758; c = 1.2991; \gamma = 120$ deg	26 °C		10-173*
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4759; c = 1.2991; \gamma = 120$ deg	27 °C to 30 °C		11-661*
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4754; c = 1.2990; \gamma = 120$ deg			24, 25
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4758; c = 1.299; \gamma = 120$ deg	25 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4754; c = 1.299; \gamma = 120$ deg	27 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4760; c = 1.2993; \gamma = 120$ deg			26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.47586; c = 1.299; \gamma = 120$ deg			26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4803; c = 1.313; \gamma = 120$ deg	850 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4813; c = 1.315; \gamma = 120$ deg	1095 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4822; c = 1.317; \gamma = 120$ deg	1285 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4832; c = 1.318; \gamma = 120$ deg	1490 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4844; c = 1.324; \gamma = 120$ deg	1705 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4844; c = 1.327; \gamma = 120$ deg	1897 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4847; c = 1.325; \gamma = 120$ deg	1910 °C		26
	<i>hR10</i>	$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4847; c = 1.325; \gamma = 120$ deg	1995 °C		26
θ -Al ₂ O ₃		$R\bar{3}c$	hexagonal	$a = 0.4759; c = 1.2992; \gamma = 120$ deg		3980	27
		$R\bar{3}c$	monoclinic	$a = 1.124; b = 0.572; c = 1.174;$ $\beta = 103$ deg 20'		3560	27
δ -Al ₂ O ₃			monoclinic	$a = 1.1813; b = 0.2906; c = 0.5625;$ $\beta = 104$ deg 6'			23-1009*
			orthorhombic	$a = 0.425; b = 1.275; c = 1.021$		3200	27
γ -Al ₂ O ₃			tetragonal	$a = 0.790; c = 2.34$			27
			tetragonal	$a = 0.7943; c = 2.350$			16-394*
γ' -Al ₂ O ₃	<i>cF56</i>	$Fd\bar{3}m$	cubic	$a = 0.7859$			25
	<i>cF56</i>	$Fd\bar{3}m$	cubic	$a = 0.7947(10)$			26
κ' -Al ₂ O ₃			tetragonal	$a = 0.562; c = 0.780$		3200	27
	<i>hP44</i>	$P6_3mc$	hexagonal	$a = 0.5544; c = 0.9024; \gamma = 120$ deg		26-31*	
κ -Al ₂ O ₃	<i>hP44</i>	$P6_3mc$	hexagonal	$a = 9.71; c = 0.1786; \gamma = 120$ deg		3100 to 3300	27
			hexagonal	$a = 9.70; c = 0.1786; \gamma = 120$ deg			27
χ -Al ₂ O ₃			hexagonal	$a = 1.678; c = 0.1786; \gamma = 120$ deg			27
			cubic	$a = 0.795$		3000	27
			hexagonal	$a = 0.556; c = 1.344; \gamma = 120$ deg			27
η -Al ₂ O ₃			hexagonal	$a = 0.557; c = 0.864; \gamma = 120$ deg			27, 13-373*
			cubic (spinel)	$a = 0.790$		2500	27
β -Al ₂ O ₃		$P6_3mmc$	hexagonal	$a = 0.564; c = 2.265; \gamma = 120$ deg			10-414*
ι -Al ₂ O ₃			orthorhombic	$a = 0.773; b = 0.778; c = 0.292$		3710	27
ρ -Al ₂ O ₃			orthorhombic	$a = 0.759; b = 0.767; c = 0.287$		3000	27
			amorphous?				27
SrO · Al ₂ O ₃	—	—	—	—			9-39*
SrO · 2Al ₂ O ₃			monoclinic	$a = 1.304; b = 0.900; c = 0.555;$ $\beta = 106.31$ deg			25-1290*
Al ₂ MgO ₄	<i>cF56</i>	$Fd\bar{3}m$	cubic	$a = 0.8075$			10-62*
		$Fd\bar{3}m$	cubic	$a = 0.8080$	26 °C		5-672*
MgO		$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.4213$	26 °C		4-829*
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.42112$			26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.42109(5)$			26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.4203$	25 °C		26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.424$	500 °C		26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.4253$	807 °C		26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.426$	1000 °C		26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.4276$	1209 °C		26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.430$	1500 °C		26
	<i>cF8</i>	$Fm\bar{3}m$	cubic	$a = 0.4308$	1739 °C		26

*X-ray powder data file compiled under the auspices of the Joint Committee on Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods (1959).

Tabelle 2.3: Phasen in AlFeSi-Werkstoffen; Zusammenfassung kristallographischer Strukturen einiger eisen- und manganreichen Phasen in Al-Si-Legierungen durch Cao und Campbell [14]

Formula	Peason Symbol	Space Group	Crystal System	Lattice Parameters (nm) and Angles	Density (kg/m ³)	References
Primary α - $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$			cubic (bcc)	$a = 1.25$ to 1.27		28
α - $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$		$Im\bar{3}$	cubic	$a = 1.25$ to 1.265	3550	29, 30
α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ($\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_2$)		$P6_3/mmc$	cubic (bcc)	$a = 1.25$ to 1.28		31
		$P6_3/mmc$	hexagonal	$a = 1.23$; $c = 2.62$; $\gamma = 120$ deg	3710	30, 32, 33
β - Al_5FeSi		$P6_3/mmc$	hexagonal	$a = 1.23$; $c = 2.63$; $\gamma = 120$ deg	3580	29
			monoclinic	$a = b = 0.611$; $c = 4.14$;		34
			(pseudo-tetragonal)	$\beta = 90$ deg		
			monoclinic	$a = b = 0.612$; $c = 4.15$;	3300 to 3350	29, 33, 35
				$\beta = 91$ deg		
π - $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$	$hP18$	$P\bar{6}2m$	hexagonal	$a = 0.6620$; $c = 0.7920$; $\gamma = 120$ deg	2820	21, 24, 26, 34
	$hP18$	$P\bar{6}2m$	hexagonal	$a = 0.663$; $c = 0.794$; $\gamma = 120$ deg		26, 33
	$hP18$	$P\bar{6}2m$	hexagonal	$a = 0.6623$; $c = 0.7928$; $\gamma = 120$ deg		21
δ - Al_4FeSi_2			tetragonal	$a = 0.612$ - 0.616 ; $c = 0.948$ - 0.949	3300 to 3400	29
			tetragonal	$a = 0.614$; $c = 0.948$		30
α - $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$		$Pm\bar{3}$	cubic	$a = 1.265$ to 1.268	3550	29

2.2.1. Al-Ti-B-Vorlegierungen zur Kornfeinung

Zur Kornfeinung des α -Al MK werden untereutektischen Al-Si-Legierungen Fremdkeime oft in Form von TiC, TiB₂ oder AlB₂ zugesetzt. Die Einbringung in die Aluminiumschmelzen kann in Form einer Salzbehandlung erfolgen oder über eine metallische Vorlegierung der Art Al-Ti-B.

Bei Verwendung einer AlTi5B1-Vorlegierung liegt für die Ausbildung der Phase TiB₂ Titan im Überschuss vor. Oftmals kann in hiermit behandelten Werkstoffen im Zentrum der α -Al MK-Körner ein Titanborid oder ein Titanborid-Cluster gefunden werden [15, 16]. Dies legt nahe, dass der α -Al MK an Titanboriden ankeimt. Da übereinstimmende Gitterstrukturen zwischen dem α -Al MK und TiB₂ fehlen, wurde in Fachzeitschriften lange über die Mechanismen dieser Kornfeinung diskutiert. An dieser Stelle wird auf die Vielzahl verschiedener Theorien über die ablaufenden Vorgänge und deren Richtigkeit nicht weiter eingegangen.

Al₃Ti ist bekannt als Keimbildner für den α -Al MK. Für Titanborid lässt das Modell der gelösten Elemente (engl. „Solute Paradigm“) vermuten, dass TiB₂ nur als Keimbilder fungieren kann, wenn Titan in Lösung vorliegt und zusammen mit gelöstem Silizium die erforderliche konstitutionelle Unterkühlung zur Aktivierung der Keimbildung an den Partikeloberflächen hervorruft. Gleichzeitig behindern die gelösten Elemente (Titan, Silizium, Eisen) die Wachstumsrate der Dendriten, so dass mehr Zeit für die Keimbildung zur Verfügung steht. Damit erfolgt bereits ein Großteil der Keimbildung innerhalb von 0,7 °C unterhalb der Liquidustemperatur an den TiB₂-Partikeln [15, 17-19]. In Abbildung 2.2 ist dieser Einfluss des in der Schmelze gelösten Titans auf die Korngröße in Abhängigkeit vom TiB₂ Anteil dargestellt.

Neben einzeln im Gefüge vorliegenden Titanboriden werden außerdem Cluster beobachtet. Diese Agglomerate können entweder über das Vormaterial eingebracht werden oder entstehen über die Prozesszeit. Ein Ansatz beschreibt, dass TiB_2 Partikel bei der Erstarrung von der Erstarrungsfront weggeschoben werden, solange die kritische Erstarrungsgeschwindigkeit nicht überschritten ist. Bei höheren Erstarrungsgeschwindigkeiten werden sie umwachsen. Für kommerziell sauberes Aluminium berechneten Youssef et. al. [20] die kritische Geschwindigkeit für Partikelgehalte unterhalb von einem Volumenprozent auf 4-8 $\mu\text{m/s}$. Demnach kann die Clusterbildung bei ausreichend schneller Erstarrung vermindert werden. Die Erstarrungsgeschwindigkeit beeinflusst jedoch nicht bereits vorliegende Agglomerate, die beim Warmhalten der Schmelze im Ofen entstanden sind oder aus dem Vormaterial stammen.

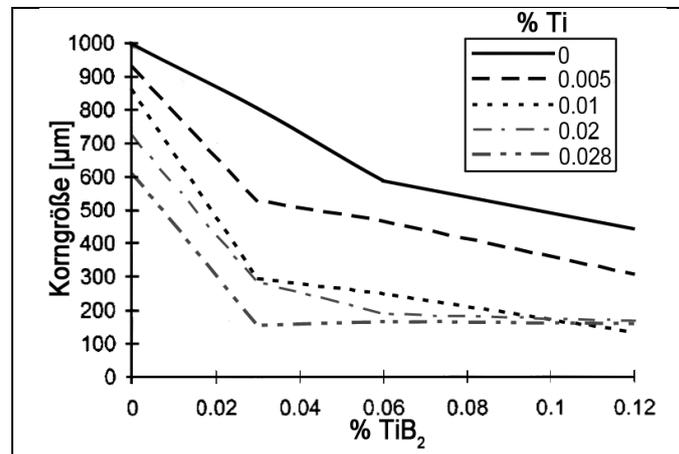


Abbildung 2.2: Einfluss der TiB_2 Zugabe und des in der Schmelze gelösten Titans auf die Korngröße [17]

2.2.2. Nichtmetallische Einschlüsse

In Aluminiumschmelzen befinden sich bereits vor dem Abguss Oxide, eingebracht durch das Vormaterial oder im Prozess eingespülte Oxidhäute von der Badoberfläche [21]. Es wird zwischen neuen und alten Oxiden unterschieden. Neue Oxide entstehen in den letzten Prozessschritten und sind flächige Defekte mit sehr geringer Dicke. Alte Oxide entstehen früher in der Prozesskette und haben eine voluminöse Morphologie. Sie sind als harte Einschlüsse im Werkstoff zu erkennen [22]. Über die Verweildauer in der Schmelze können neue Oxide zu alten Oxiden werden.

Da Sauerstoff in Aluminium nahezu unlöslich ist, wird davon ausgegangen, dass sich die Oxide an der Oberfläche bilden und anschließend in das Material eingetragen werden. Auf der Schmelzbadoberfläche befindet sich ein durchgängiger Oxidfilm. Kommt es zu einer Vergrößerung der Badoberfläche, entsteht innerhalb

von Millisekunden eine wenige Atomlagen dicke Oxidschicht (~ 20 nm) an der freien Oberfläche. Bei einer Verkleinerung der Oberfläche oder bei einem Überschlagen der Schmelze, kommt es automatisch zu einem Umklappen von Oxidschichten aufeinander (Abbildung 2.3). Diese können sich durch ihren keramischen Charakter nicht binden und formen eine Doppellage, welche im Werkstoff einem Riss entspricht (AB Abbildung 2.3). Bedingt durch diese Anordnung werden solche Oxide Bifilme genannt. Bei der Entstehung von Bifilmen wird meist Gas mit eingeschlossen, wodurch sich ein Netz aus feinen Gasblasen ausbildet oder auch größere Poren entstehen (C, D Abbildung 2.3) [23].

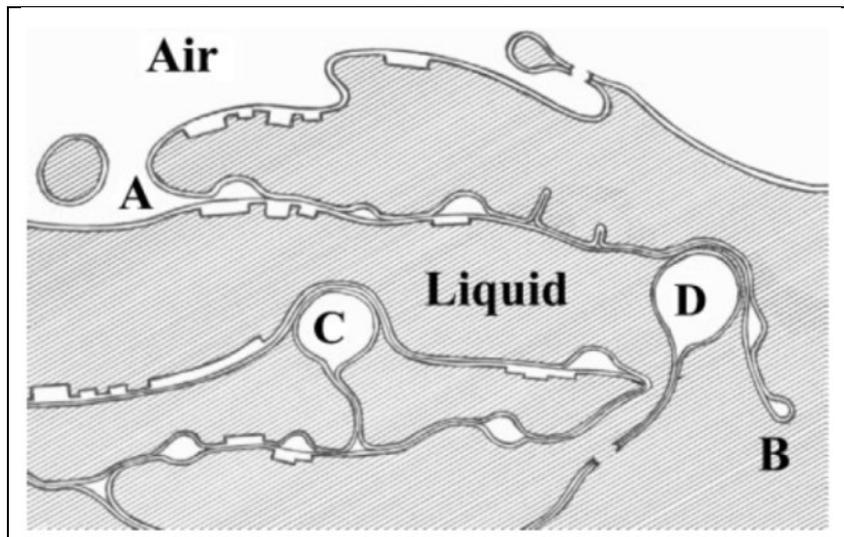


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Einbringung von Bifilmen und Gasblasen in die Schmelze durch Turbulenzen; Rissbildung AB; Kleine eingebrachte Gasblasen formen Poren im Bifilm und erzeugen eine Spur, große Gasblasen C und D wachsen an, bevor sie sich andernorts sammeln oder ausgetragen werden [23].

Die Entstehung von Bifilmen kann weitestgehend über die Kontrolle der Schmelzgeschwindigkeit verhindert werden. So sollte in allen Prozessschritten die kritische Geschwindigkeit von $0,5$ m/s nicht überschritten werden. Des Weiteren sollte beachtet werden, dass Schmelzetransport und Formfüllung turbulenzfreier ablaufen und die Fallhöhe der Schmelze minimal ist [23, 24]. Beeinflusst durch die Erdbeschleunigung entspricht dies einer Fallhöhe von etwa 13 mm. Liu et. al. [25] beobachten ebenfalls den kritischen Einfluss der Schmelzgeschwindigkeit beim Niederdruckgießen einer AlSi7Mg0,3 Legierung. Die steuernde Prozessgröße ist hier die Druckaufbaugeschwindigkeit. Übersteigt die Schmelzgeschwindigkeit $0,5$ m/s, kann es, besonders durch an der Formwand reflektierte Wellen, zu einem Überschlagen kommen.

Durch Turbulenzen im Inneren der Schmelze können die sehr dünnen Bifilme zusätzlich gefaltet und zusammengeschoben werden und somit eine kompakte Grö-

ße einnehmen. Wird der Bifilm durch eine schnelle Erstarrung in zusammengefalteter Form eingefroren, ist der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften vergleichsweise gering, da die effektive Risslänge reduziert ist. Bei einer langsamen Erstarrung kann es zu einem Entfalten des Bifilms kommen, entsprechend Abbildung 2.4. Hierbei kann in der Schmelze gelöstes Gas in den Bifilm diffundieren, diesen ausklappen und eine Pore bilden [23]. Ein zweiter Ansatz zur Entfaltung von Bifilmen ist die Ausbildung einer hydrostatischen Zugbelastung durch Erstarrungskontraktion unter Entstehung verstreuter Mikroporosität. Der dritte Weg beschreibt eine einachsige Öffnung des Bifilms und entsteht durch eine Streckung des Werkstoffs bei der Erstarrung, wie es beim Heißriss der Fall ist [23]. Zudem kann es zu einer Beeinflussung der Bifilme durch das Dendritenwachstum kommen. Der Bifilm stellt eine Wachstumsbarriere dar, welche vor dem Dendriten weggeschoben wird, sodass Bifilme häufig an Korngrenzen gefunden werden. Während die ungebundenen Innenseiten der Al_2O_3 -Bifilme Risse im Werkstoff darstellen, sind die mit Schmelze benetzten Außenflächen das Substrat für die Keimbildung verschiedener Phasen, insbesondere der eisenreichen Phasen $\alpha\text{-Al}_{15}\text{Fe}_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$. Zudem wird vermutet, dass primäres Silizium hier ankeimen kann [14].

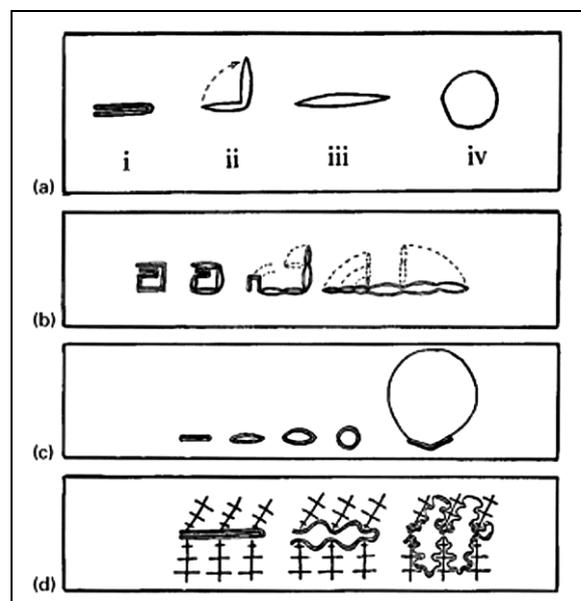


Abbildung 2.4: Entfalten und Aufblasen von Bifilmen: (a) einfach gefalteter Bifilm; (b) verworrener Bifilm; (c) Ausbildung einer kugelförmigen Pore durch Überfüllen eines Bifilms; (d) Ausbildung einer interdendritischen Pore durch einen überfüllten Bifilm im späteren Verlauf der Erstarrung [23]

Nichtmetallische Einschlüsse, insbesondere Bifilme in Verbindung mit in der Schmelze gelöstem Gas und eisenhaltigen Phasen, beeinflussen die mechanischen

Eigenschaften von Aluminiumlegierungen [26]. Nach Campbell [23] ist in Aluminiumschmelzen eine Bifilm-Konzentration von 10^9 bis 10^{11} pro m^3 (1 bis 100 pro cm^3) üblich, weshalb viele Verfahren zur Reinigung der Schmelze entwickelt wurden, beispielsweise als Flotations- oder Sedimentationsbehandlung, Entgasung der Schmelze durch Spülgasbehandlung oder Umschmelzbehandlung [21].

Die Dichte der Aluminiumoxid-Strukturen beträgt wie in Tabelle 2.2 angegeben zwischen 2,5 und 3,98 g/cm^3 [14] und liegt damit höher als die Dichte der Aluminiumschmelze (Abbildung 2.5). Bedingt durch das am Bifilm anhaftende Gas wird der Dichteunterschied jedoch weitestgehend ausgeglichen und die Oxide schweben in der Schmelze, weshalb Sedimentationsprozesse besonders langsam verlaufen [23]. Durch eine Umschmelzbehandlung kann der Anteil an Porosität und deren Größe deutlich reduziert werden. Infolgedessen ist die Bruchdehnung des Werkstoffs deutlich verbessert [21].

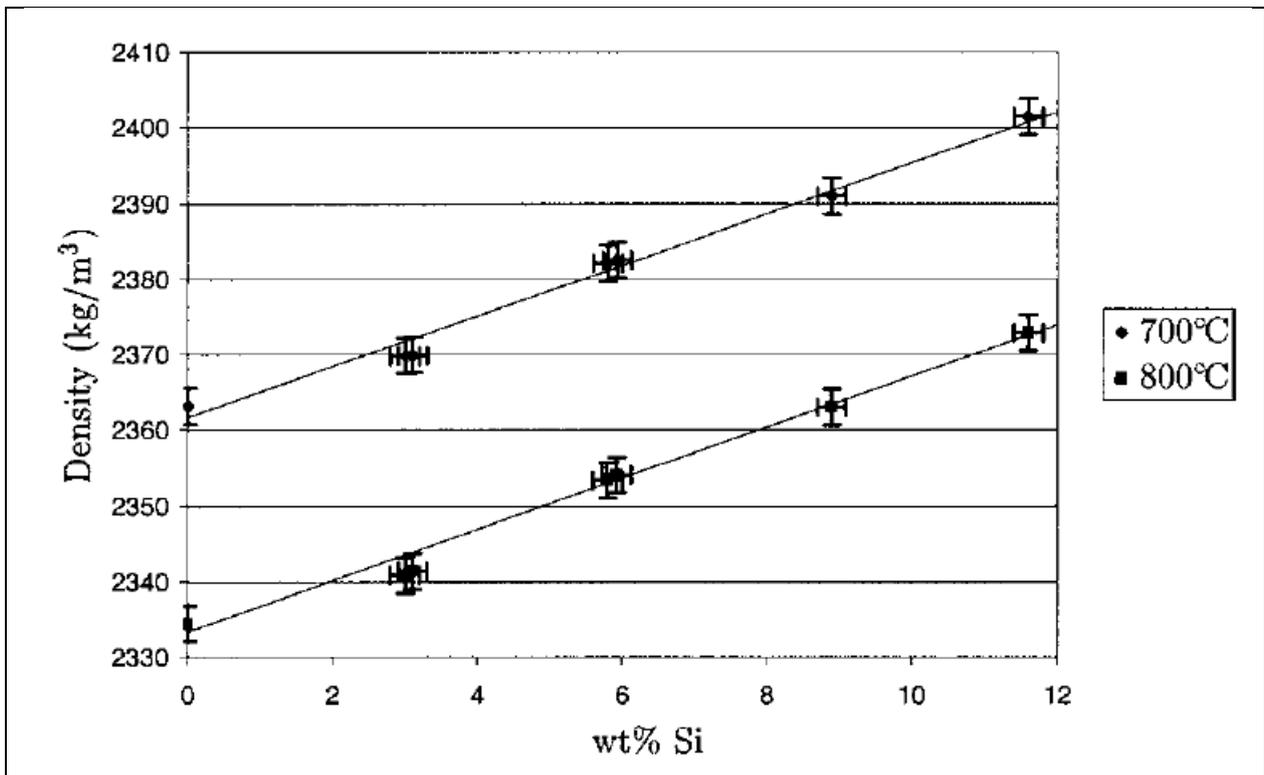


Abbildung 2.5: Dichte untereutektischer Al-Si-Legierungen bei 700 und 800 °C [27]

Zusammenfassung:

Der im Gussteil verbleibende Anteil an Bifilmen ist das kumulative Ergebnis aller vorangegangenen Prozesse. Beginnend mit der Aluminiumherstellung im Hüttenwerk, Wiederaufschmelzen, Umfüllen in eine Transportpfanne und dem Gießprozess werden bei jedem Schritt in der Prozesskette neue Bifilm-Populationen in den

Werkstoff eingetragen [23]. Selbst bei Verfahren, welche die Einbringung von Oxiden besonders gut verhindern sollen wie dem Niederdruckgießen, ist diese Thematik von großer Bedeutung.

In technischen Prozessen ist eine Einbringung von Oxiden nicht vollständig zu vermeiden. Um die Oxidbelastung gering zu halten, ist daher auf eine optimale Prozessführung und -auslegung zu achten. Die schädigende Wirkung der Einschlüsse ist in erheblichem Maße von ihrer Ausdehnung und Morphologie abhängig. So werden Einschlüsse in der Größe der festigkeitssteigernden Ausscheidungen vielfach als unschädlich akzeptiert. Bei Verfahren wie dem Druckgießen wird daher gezielt der Prozess derart ausgelegt, dass vorhandene Oxide während der Formfüllung durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Anschnitt zerkleinert werden. Die abschließende Kontrolle der Schmelzequalität zur Sicherstellung der Qualitätsanforderungen ist für viele Produkte von großer Bedeutung.

2.2.3. Eisenhaltige intermetallische Phasen

Für die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs ist eine eisenfreie Legierung von Vorteil. Bedingt durch die Verwendung von Sekundärmaterial und die hohe Affinität der Aluminiumschmelze, Eisen zu lösen, ist das Vorkommen signifikanter Eisengehalte in Aluminium natürlich [28]. Bereits primäre Aluminiumgüten enthalten 0,03 bis 0,15 Gew.-% Eisen. Sekundärwerkstoffe weisen oftmals Eisengehalte zwischen 0,25 und 0,8 Gew.-% auf [29].

Die hohe Löslichkeit von Eisen in flüssigem Aluminium von 2 bis 5 Gew.-% führt bei der Verarbeitung zudem zu einer Aufnahme von Eisen aus der Ofenzustellung oder ungeschützten Stahl-Werkzeugen [29]. Mit sinkender Temperatur fällt die Löslichkeit von Eisen im Al-MK drastisch ab und liegt bei Raumtemperatur nahe Null [28].

Infolgedessen können in Al-Fe-Si Legierungen neben dem Al-MK und primärem Silizium auch die Phasen Al_3Fe , $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (α -AlFeSi), Al_5FeSi (β -AlFeSi), Al_4FeSi_2 (δ -AlFeSi) bei hohem Silizium- und Al_3FeSi (γ -AlFeSi) bei hohem Eisen- und Siliziumgehalt vorliegen [28, 30] (vgl. Tabelle 2.3). Die Ausscheidung der Phasen in flüssigem und festem Aluminium ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Bei zusätzlicher Anwesenheit von Mangan kann die Phase $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ vorliegen [10]. Zudem bildet sich bei einem Legierungsanteil von bis zu 12 Gew.-% Si, 1 Gew.-% Fe und 2 Gew.-% Mn die Phase $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ [31] (Abbildung 2.7). Nach Zolotarevsky et. al. [10] beschreiben Zaharov et. al. [32] die chemische Zusammensetzung der Phasen entsprechend der Tabelle 2.4. In technischen Legierungen ist vielfach Magnesium zulegiert, bei Gehalten bis 0,5 Gew.-% kommt es zur Ausscheidung von Mg_2Si und einer Umwandlung der β -Fe-Phase zur π - $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ Phase [9, 33]. Durch ei-

ne Zugabe von Strontium in einer Menge von 0,02 bis 0,04 Gew.-% kann ein Teil der β -Fe-Phase im α -Al MK und Mg_2Si in Lösung gehalten werden [9].

Während eine Steigerung des Eisengehalts in der Schmelze von 0,23 auf 2,52 Gew.-% keinen Einfluss auf die Ausbildung des Dendritenarmabstands bewirkt, nehmen die Größe der β -Fe-Phasen und deren Gehalt deutlich zu. Des Weiteren führt eine Sr-Veredelung des eutektischen Siliziums ebenfalls zur Ausbildung längerer und breiterer β -AlFeSi Platten [34].

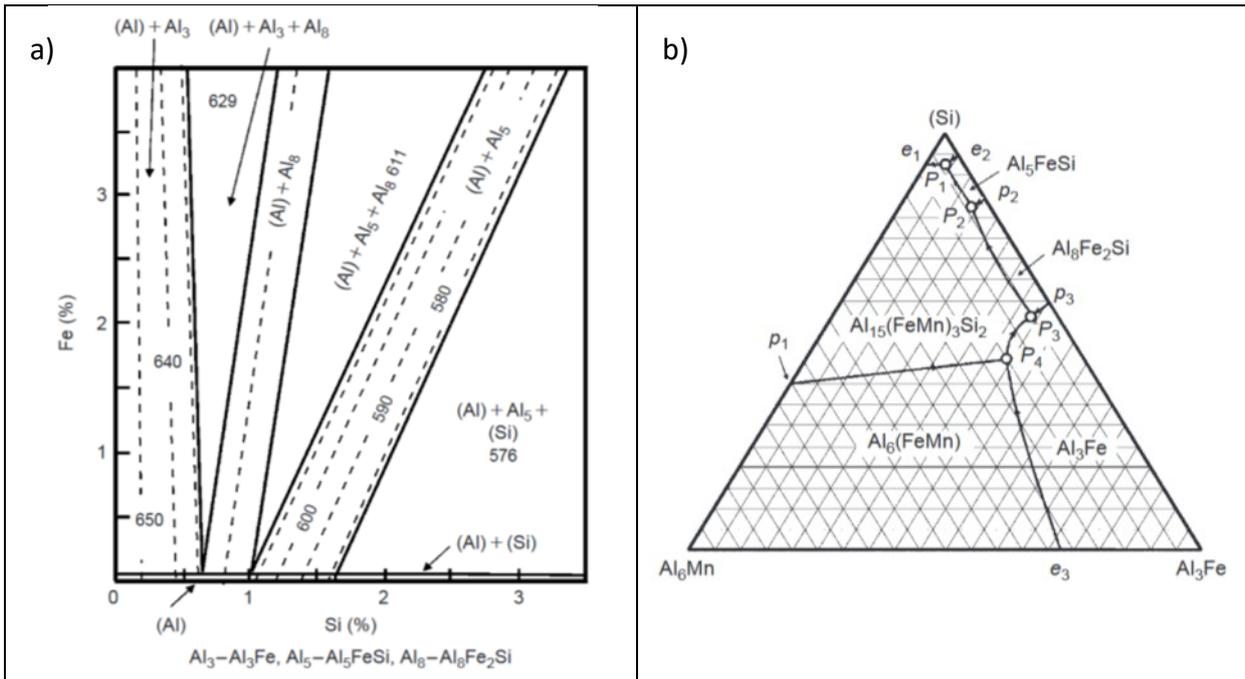


Abbildung 2.6: a) Auftreten der Al-Fe-Si-Phasen im festen Zustand, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, b) Polythermale Darstellung des Al-Fe-Mn-Si Phasendiagramms [10]

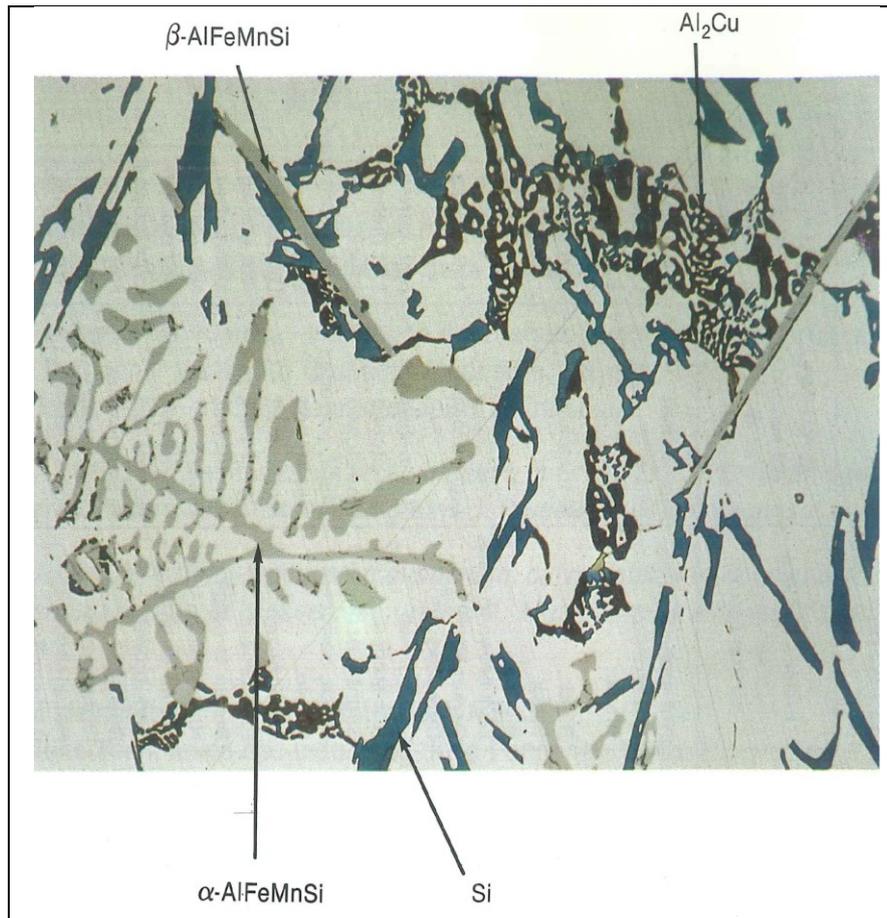


Abbildung 2.7: Al-Si-Gussgefüge bei 500-facher Vergrößerung, α -AlFeMnSi (hell braun, Chinesenschrift), nicht modifiziertes Al-Si-Al₂ Eutektikum, Silizium (dunkel blau/grün), Al₂Cu (dunkel braun) [35]

Tabelle 2.4 Chemische Zusammensetzung der intermetallischen Phasen im Al-Fe-Mn-Si-System [10, 32]

Phase	Chemische Zusammensetzung [Gew. %]		
	Si	Fe	Mn
Al_5FeSi	12,8-13,3	25,5-26,5	≤ 0,8
Al_4FeSi_2	25,3-26,4	25,9-27,8	≤ 0,8
$Al_{15}Mn_3Si_2$	10,2-10,7	≤ 1,8	27,7-29,5
$Al_{16}(FeMn)_4Si_3$	10,4-12,0	10,4-15,3	14,6-19,7

Die in Gusslegierungen am stärksten verbreiteten eisenhaltigen Phasen sind die plattenförmige β -Al₅FeSi, die α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ in Chinesenschrift-Morphologie oder als kompakte Phase (Sludge) sowie die π -Al₈FeMg₃Si₆ ebenfalls in Form von Chinesenschrift [36].

Zak und Tonn [33] haben in ihren Arbeiten die Ausscheidungsreihenfolge der Phasen an verschiedenen Al-Si Legierungen beobachtet. Dabei zeigt sich die Phasenbildung entsprechend der Auflistung in Tabelle 2.5.

Tabelle 2.5: Aus Abkühlungskurven beobachtete Temperaturen zur Phasenbildung ausgewählter Al-Si Gusslegierungen [33]

Reaktion	Temperatur [°C]			
	AlSi9Cu3(Fe)	AlSi9Cu3(Fe)(Zn)	AlSi6Cu4	AlSi6Cu4-1,3Mg
Ausbildung des Al-Dendritennetzwerk	595	581	590	585
Voreutektische Ausscheidung β -Al ₅ FeSi	577	576	572	566
Ausscheidung von eutektischem Si	566	561	561	536
Ausscheidung von π -Al ₈ Mg ₃ FeSi ₆	-	-	-	518
Ausscheidung von Mg ₂ Si	-	-	-	523
Ausscheidung von Al ₂ Cu	503	499	502	499
Ausscheidung von Q-Al ₅ Mg ₈ Cu ₂ Si ₆	486	481	495	488

Samuel et. al. [9] haben den Einfluss von Magnesium und Strontium auf die Ausbildung des Gefüges untersucht. Dabei wurden A319 Legierungen im Labor aufgeschmolzen, legiert, behandelt und abgegossen. In Tabelle 2.6 ist die Ausscheidungsreihenfolge der Phasen aus der thermischen Analyse dargestellt.

Bei einer primären Ausscheidung der β -Fe-Phase ist die Zeit zum Wachstum lang und die Platten im Gefüge werden sehr groß. Die kleineren Platten, in der Größenordnung der Aluminiumdendriten, resultieren aus einer binären Reaktion der Schmelze zu Al + β -Fe-Phase. Aus der eutektischen Ausscheidung der Phasen Al + Si + Al₅FeSi resultieren die kleinsten β -Platten [28]. Die Phasenbildung für weitere Eisenphasen ist in Tabelle 2.7 dargestellt [31]. Eine umfassende Zusammenführung der Gitterparameter und Reaktionen im Al-Fe-Si-Phasendiagramm ist im Buch Materials Science and International Team von Landolt-Börnstein [37] abgedruckt.

Tabelle 2.6: Temperaturen der Phasenbildung bei der Erstarrung einer A319 Legierung mit Mn und Sr Modifikation [9]

Reaktion	Temperatur [°C]			
	0,441 Fe 0,108 Mn 0,075 Mg	0,377 Fe 0,097 Mn 0,600 Mg	0,410 Fe 0,100 Mn 0,100 Mg 0,040 Sr	0,370 Fe 0,095 Mn 0,550 Mg 0,030 Sr
Ausbildung des Al-Dendritennetzwerkes	611,8	608,2	609,1	608,2
Voreutektische Ausscheidung β -Al ₅ FeSi, α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	600,0 – 572,7	590,0	595,4	597,2
Ausscheidung von eutektischem Si	561,8	546,3	553,6	550,0
Nacheutektische Ausscheidung β -Al ₅ FeSi	550,0 – 541,0		535,4	531,8
Phasenumwandlung β -Al ₅ FeSi zu π -Al ₈ Mg ₃ FeSi ₆		526,3		531,8
Ausscheidung von π -Al ₈ Mg ₃ FeSi ₆				
Ausscheidung von Mg ₂ Si		521,8		522,8
Ausscheidung von Al ₂ Cu	510,0	501,8	511,8	502,7
Ausscheidung von Q-Al ₅ Mg ₈ Cu ₂ Si ₆	502,7	491,8	504,5	491,8

Tabelle 2.7: Nicht variante Phasenreaktionen im Al-Fe-Mn-Si – System [31]

Phasenreaktion	T [°C]	Zusammensetzung der Schmelze [Gew.%]		
		Si	Fe	Mn
$L + Al_3Fe + Al_6(FeMn) \rightarrow (Al) + Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	648	1,75	2,0	0,35
$L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si + Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	627-632	3-5	2-0,5	<0,2
$L + Al_8Fe_2Si \rightarrow (Al) + Al_5FeSi + Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	597-607	5-10	1-2	0,1-0,5
$L + Al_5FeSi \rightarrow (Al) + (Si) + Al_{15}(FeMn)_3Si_2$	575	11,7	0,6	0,2

Die Reaktionen der sich ausscheidenden Phasen sind teilweise an der Abkühlkurve der thermischen Analyse zu sehen. Hierfür ist es hilfreich, wie in der Arbeit von Shabestari und Ghodrati [38] dargestellt, die erste Ableitung der Abkühlkurve zu bestimmen (vgl. Abbildung 2.8).

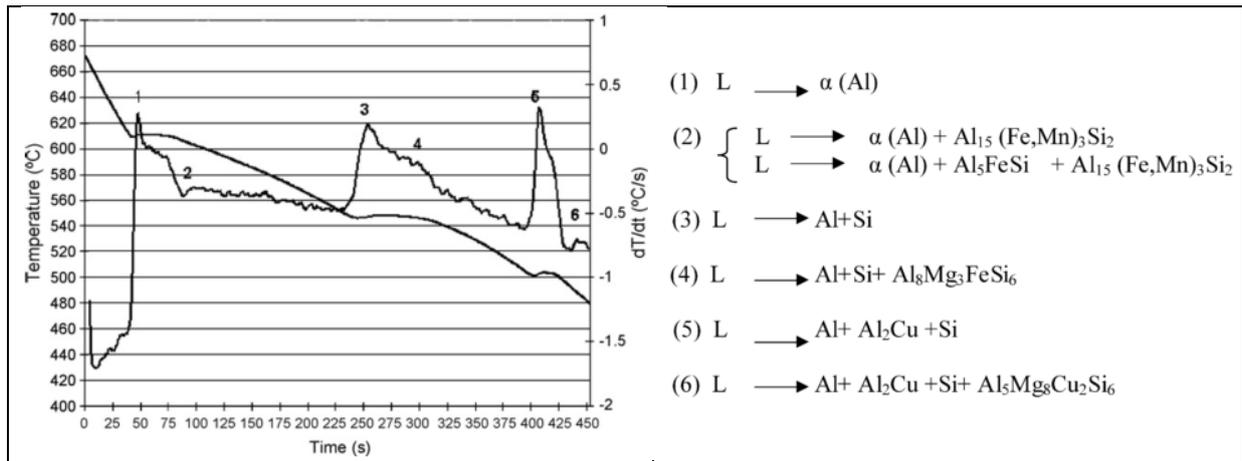


Abbildung 2.8: Darstellung der Abkühlkurve mit der ersten Ableitung sowie der auftretenden Reaktionen einer A319 mit 0,014 Gew.-% Sr [38]

Die β -Fe-Phase Al_5FeSi weist eine plattenförmige Morphologie auf, welche in einer zweidimensionalen Darstellung des metallographischen Schliffbildes nadelförmig erscheint. Die α - $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ Phase kann entweder als verzweigte Struktur chinesenschriftartig vorliegen oder als kompakte Phase (Sludge). Dinnis et. al. [39] haben durch eine Bearbeitung und Analyse in Schichten die dreidimensionalen Strukturen der Phasen rekonstruiert. Hierbei zeigt sich der morphologische Unterschied zwischen der α und β -Fe-Phase. Die Platten der β -Fe-Phase bilden eine vernetzte Struktur aus, welche um existierende Dendriten des Al-MKs herumwachsen. Dies ist in Abbildung 2.9 mit Pfeilen markiert. Da nach einem Kontaktpunkt zweier Platten diese in gleichbleibender Orientierung weiter wachsen, ist anzunehmen, dass sich die Platten unabhängig voneinander ausbilden und sich auch gegenseitig umwachsen. Die α -Fe-Phase weist zwei Morphologien auf: Im Zentrum befindet sich ein großer, primär gewachsener polyedrischer Kristall. Die α -Fe-Phase wächst gemeinsam mit dem Al-MK als gekoppeltes Eutektikum. Während sich die Aluminiumdendriten ausbilden, wechselt das Wachstum der α -Fe-Phase zu einer verzweigten eutektischen Struktur (Abbildung 2.9).

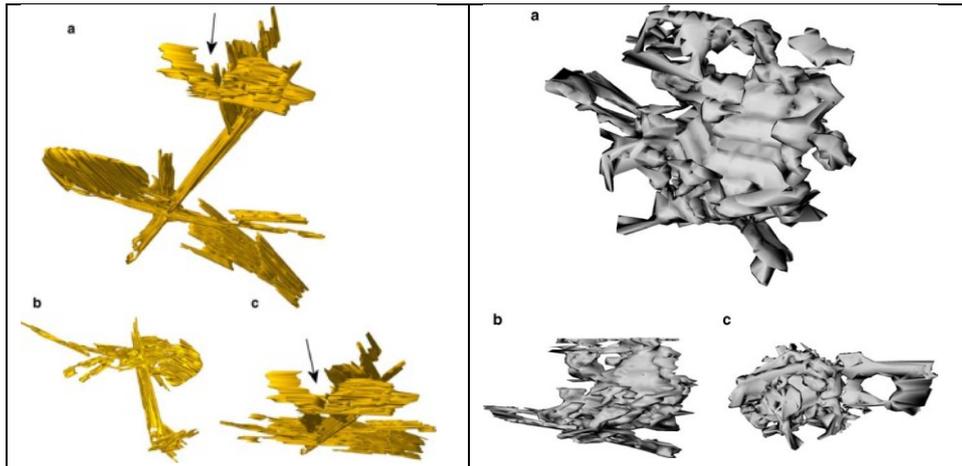


Abbildung 2.9: Dreidimensionale Rekonstruktion der Phasen β - Al_5FeSi (links) und α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ (rechts). Die Skalierung und Orientierung ändern sich in den jeweiligen Darstellungsformen. Bedingt durch kleine Ausrichtungsfehler ist eine raue Oberfläche zu sehen [39].

Cao und Campbell [40] haben die mit der β - Al_5FeSi Phase in Verbindung stehenden Risse untersucht. Dabei zeigt sich, dass diese entweder longitudinal oder transversal liegen, wobei viele entlang der Mitte der Platten verlaufen. Dies begründen sie mit einem Ankeimen der Phase an Oxid-Bifilmen.

Zak und Tonn [33] zeigen zudem den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Ausbildung der β -Fe-Phase Al_5FeSi . Als vergleichende Größen werden die mittlere Länge von 60 β -Fe-Phasen sowie die mittlere, maximale Länge der drei größten β -Fe-Phasen festgehalten. Die Größe der β -Fe-Phasen steht dabei in direktem Zusammenhang mit ihrem Volumenanteil im Gefüge [41]. In Tabelle 2.8 ist für die untersuchten Werkstoffe der Zusammenhang von Phasengröße, der Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen β -Fe-Phasenbildung und eutektischer Siliziumausscheidung und dem Zeitintervall (Δt) vom Beginn der β -Fe-Phasenbildung und dem Ende der Erstarrung angegeben. Als Ergebnis stellen Zak und Tonn [33] fest, dass eine Erhöhung des Magnesiumgehalts zur Bildung größerer voreutektischer β - Al_5FeSi Platten führt. Dies führen sie auf eine Trennung der Ausscheidung der β -Fe-Phase von der Bildung eutektischen Siliziums zurück. Die Zugabe von 0,8 Gew.-% Zink stabilisiert die β -Fe-Phase durch eine Absenkung der Bildungstemperatur des eutektischen Siliziums um 5 K, wodurch die Reaktionen ebenfalls getrennt werden. Hinsichtlich der Zugabe von Kupfer zeigt die Untersuchung keinen Einfluss auf die Größe der β -Fe-Phase.

Tabelle 2.8: Mittlere maximale Länge der β -Fe-Phasen-Platten [33]

Legierung	ΔT [°C]	Δt [s]	Mittlere Länge der β -Fe-Phase [μm]	Mittlere maximale Länge der β -Fe-Phase [μm]
DIN EN AB- AlSi9Cu3(Fe)	11	320	90	194
DIN EN AB- AlSi9Cu3(Fe)(Zn)	15	363	196	273
DIN EN AB- AlSi6Cu4	11	343	91	202
DIN EN AB- AlSi6Cu4-1,3Mg	30	316	165	258

Um den schädigenden Effekt der Eisen-Phase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ zu verringern, kann die Abkühlrate erhöht werden, wodurch kleinere Platten im Gefüge entstehen [42]. Alternativ können entweder Elemente zugegeben werden, die die plattenförmige Morphologie in eine globulare oder verzweigte Form überführen, eine thermische Behandlung durchgeführt oder über Ausscheidung und Sedimentation Eisen aus der Schmelze entfernt werden [40].

Bekannt Modifikatoren zur Umwandlung der $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ -Phase in die schriff förmige $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ -Phase sind Be, Co, Cr, Mn, Mo, Ni sowie RE [31, 43], wobei Mangan den häufigsten Einsatz findet.

Als Daumenregel ist bekannt, dass durch ein Legieren der Schmelze mit Mangan im Verhältnis $\text{Mn} : \text{Fe} \sim 0,5$, eine fast vollständige Transformation der plattenförmigen β -Fe-Phase in die α -Modifikation mit Chinesenschrift-Morphologie erzielt werden kann [29]. Dennoch können auch in Legierungen mit weitaus höheren $\text{Mn} : \text{Fe}$ -Verhältnissen weiterhin β -Phasen beobachtet werden.

Hyun et. al. haben den Einfluss von Mangan auf die Ausbildung der eisenreichen Phase in der Gusslegierung A356 ($\text{AlSi7Mg0,38+0,2 Gew.-% Fe}$) im T6 Zustand untersucht [44]. Die manganfreie Legierung zeigt wie zu erwarten die Ausbildung der monoklinen β -Fe-Phase. Eine Mangan-Zugabe im Bereich vom $\text{Mn} : \text{Fe}$ -Verhältnis von 0,35 bis 0,66, führt entgegen anderer Quellen, zur Ausbildung der α -Morphologie in Stabform. Erst eine weitere Erhöhung auf ein $\text{Mn} : \text{Fe}$ -Verhältnis von 1 führt zur Ausbildung der α -Fe-Phase als verzweigte „Chinesenschrift“. Die bestimmten Gitterparameter der Phasen sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Tabelle 2.9: Gitterparameter und Morphologie von Al-Fe-Si Strukturen [44]

Phase	Morphologie	Gitterparameter	Orientierung
β -Fe-Phase	Plattenförmig	$a=b=0,612$ nm $c = 4,15$ nm $\gamma = 91^\circ$	
α -Fe-Phase	Stabförmig Streifenartig bcc(Im3) + sc (Pm3)	$1,250 \pm 0,02$ nm $1,22 \pm 0,02$ nm	$(0\bar{1}1)_{bcc} // (1\bar{3}\bar{9})_{sc}$
α -Fe-Phase	Verzweigt Chinesenschrift Pm3	$1,24 \pm 0,02$ nm	

Die chemische Zusammensetzung der β -Fe-Phase ist nur in einer manganfreien Legierung β -Al₅FeSi Phase, wie in Tabelle 2.10 zu sehen. Seifeddine et. al. [42] detektieren bei einer Mn-haltigen Legierung zwischen 3 und 5 Gew.-% Mangan in der β -Fe-Phase.

Tabelle 2.10: Einfluss des Mangangehalts auf die chemische Zusammensetzung der eisenreichen Phasen einer AlSi9Cu3 [42]

Werkstoff	Phasen	Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]			
		Al	Si	Fe	Mn
Fe0,32Mn0,01	β -Fe-Phase	87,56	8,79	3,65	-
	α -Fe-Phase	74,55	19,31	6,14	-
Fe0,31Mn0,15	β -Fe-Phase	59,01	21,75	14,28	4,97
	α -Fe-Phase	70,07	7,55	16,25	6,12
Fe0,37Mn0,31	β -Fe-Phase	79,70	10,75	6,41	3,14
	α -Fe-Phase	60,22	9,97	13,97	15,85
Fe0,37Mn0,68	α -Fe-Phase	59,13	10,64	10,15	20,08
Fe0,38Mn1,01	α -Fe-Phase	59,82	10,86	7,69	21,63

Ein Überschuss an Mangan unterstützt die Ausbildung der α -Fe-Phase und verringert den Anteil an β -Al₅FeSi, erhöht jedoch die Gefahr der Bildung harter Einschlüsse welche die Bearbeitbarkeit verschlechtern [29]. Besonders durch die gemeinsame Anwesenheit von Eisen, Chrom und Mangan in sekundären AlSi(Fe) Legierungen kann es verstärkt zur Ausbildung von harten und spröden eisenhaltigen Phasen (Sludge) im Warmhalteofen kommen, dies gilt insbesondere bei erhöhten Eisengehalten im Werkstoff [29].

Sludge bildet sich oberhalb der Liquidustemperatur des α -Al MK und kann in Legierungen mit einem hohen Mn : Fe-Verhältnis von 2:1 bei Anwesenheit von mindestens 0,05 Gewichtsprozent Chrom und einem Sludge-Faktor $\geq 1,8$ beobachtet werden [9].

Der Sludge-Faktor (SF) ist definiert als:

$$SF = (1 \cdot wt. \% Fe) + (2 \cdot wt. \% Mn) + (3 \cdot wt. \% Cr) [45].$$

Der kritische SF ist dabei abhängig vom Werkstoff und der Temperatur im Warmhalteofen. Um eine Bildung von Sludge zu vermeiden, sollte dieser nicht überschritten werden. Mit steigenden Gehalten der Elemente Eisen, Mangan und Chrom wird die Ausscheidungstemperatur von Sludge zu höheren Temperaturen verschoben [45].

In der Arbeit von Timpel [46] wurden die eisenreichen Phasen in den eutektischen Körnern betrachtet. Im unveredelten Gefügestand liegen etwa 0,3 Vol.% α - $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ -Phasen mit kubischer Kristallstruktur in Chinesenschrift vor, die sphärischen Strukturen weisen einen Durchmesser bis 500 nm auf, die flächigen eine Größe von 1 bis 5 μm . Im mit Strontium veredelten Zustand zeigen sich hingegen inhomogen verteilte α - $\text{Al}_{14}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ -Phasen, deren flächige Strukturen größer als 5 μm sind. Zudem liegen in den eutektischen Körnern die δ - Al_4FeSi_2 -Plättchen mit tetragonaler Kristallstruktur vor. Ihre Größe ist mit unter 250 nm beziffert. Die α -Fe-Phasen befinden sich in der eutektischen Zelle entlang dem Übergangsbereich der eutektischen Körner, während die δ -Phasen entlang der Zellgrenzen im äußeren Bereich vorliegen [46].

2.3. Bedeutung des Gussgefüges für die Werkstoffeigenschaften von Aluminiumlegierungen

Die Eigenschaften eines Bauteils werden durch dessen makroskopische und mikroskopische Gefügeeigenschaften wie Form und Größe von Phasen, Volumendefizite, Einschlüsse, Korngröße, Veredelung, intermetallische Phasen und Seigerungen beeinflusst [10].

2.3.1. Der Aluminium-Mischkristall und die Siliziumphase

Die Ausbildung des Aluminium Mischkristalls hat einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs. Zur Beschreibung wird verbreitet der Abstand der sekundären Dendritenarme herangezogen (DAS, λ_2 , engl.: SDAS), das Vorgehen zur Bestimmung ist in der BDG-Richtlinie P220 [47] nachzulesen. Ausgehend von einem langsam erstarrten, groben Gefüge führt eine Erhöhung der Abkühlrate zu einer feineren Ausbildung der Gefügebestandteile und einem geringeren DAS [13, 40, 48].

Dem gegenüber zeigen Dighe und Gokhale [49] anhand einer AlSi7Mg0,3 , dass diese Referenzierung auf die mittleren Gefügekennwerte, beispielsweise Korngröße oder Dendritenarmabstand, zur Abschätzung der mechanischen Eigenschaften nur unzureichend sind. Insbesondere die großen Phasen im Gefüge haben erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Belegt wurde dies anhand von Pro-

ben mit selber chemischer Zusammensetzung und identischen mittleren Gefügeparametern. Im Versagensfall zeigt sich, dass 45 % der am Riss beteiligten Siliziumphasen besonders groß ($>20\ \mu\text{m}$) ausgeprägt sind, obwohl diese weniger als einen Prozent der im Gefüge vorliegenden Siliziumphasen ausmachen.

Neben der Reduzierung des Dendritenarmabstands führt eine Erhöhung der Abkühlrate zudem zu einer Verbesserung der Siliziummodifikation, wie Ceschini et. al. in ihrer Untersuchung an einer AlSi10Cu2 belegen. Bei einer hohen Abkühlrate ist eine fein faserige Ausbildung des eutektischen Siliziums zu sehen, während bei einer langsamen unmodifizierte Bereiche vorliegen [48].

Den Vorteil einer hohen Abkühlrate konnten Saha et. al. [13] im Gusszustand einer AlSi7CuMg -Legierung anhand einer deutlichen Steigerung der mechanischen Eigenschaften nachweisen. Durch eine anschließende T6-Wärmebehandlung wurde der Unterschied in der Festigkeit zwischen einem kleinen und einem großen DAS fast aufgehoben. Hinsichtlich des Ermüdungsverhaltens zeigt sich jedoch eine deutliche Steigerung im T6-Zustand. Eine anschließende Bruchanalyse deutet auf eine vorrangige Rissinitiierung an Siliziumphasen, Einschlüssen und Poren hin.

Neben der Abkühlrate können auch die Legierungselemente die Keimbildung und Wachstumsbedingungen der α -Aluminiumphase beeinflussen. Easton und StJohn [15, 17] diskutieren in ihrer Arbeit die Bedeutung von in der Schmelze gelöstem Titan und vorliegenden Partikeln, wie Al_3Ti und TiB_2 , für die Ausbildung der α -Aluminiumphase. Klar ist, dass die Zugabe von Al-Ti-B-Vorlegierungen eine deutliche Kornfeinung bewirkt, sodass sowohl die Gießeigenschaften als auch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. In einer Untersuchung von Choongdo [50] wurde der Einfluss der AlTi5B1 Zugabe auf die mechanischen Eigenschaften und das Gefüge einer A356 untersucht. Er stellt einen für die mechanischen Eigenschaften optimalen Titangehalt zwischen 0,06 und 0,15 Gewichtsprozent heraus.

2.3.2. Agglomerate und nichtmetallische Einschlüsse

In korngefeinten Aluminiumschmelzen sind vielfach Agglomerate der TiB_2 Partikel vorhanden. Diese sind im Fall von dünnwandigen Umformprodukten, wie beispielsweise $6\ \mu\text{m}$ Aluminiumfolie, oder Produkten mit hohem Anspruch an die Oberflächengüte kritisch und können zum Ausschuss führen [51]. Die Agglomeration wird durch verschiedene Größen wie Haltezeit und Temperatur der Schmelze im Ofen, mechanisches Rühren oder Rühren durch elektrische Felder sowie Dichteeinflüsse und chemische Anziehungskräfte beeinflusst [52].

Eine Untersuchung des Einflusses von Oxiden und Eisenphasen durch Eisaabadi et. al. [53] zeigt, dass sowohl Oxide als auch Eisenphasen die Zugfestigkeit des Werkstoffs verringern. Dabei zeigen die eisenhaltigen Phasen im Mittel einen stärkeren Einfluss auf die Festigkeit als Oxide, jedoch ist die Schwankung zwischen gleichartigen Proben mit Oxiden deutlich stärker.

Oxidfilme und Poren haben ebenfalls einen starken Effekt auf die Betriebsfestigkeit. Wang et. al. [54] messen bei einer Halbierung der projizierten Defektlänge eine Steigerung der Lebensdauer um 20 Prozent. Zudem beobachten sie, dass der schädigende Effekt von Oxidfilmen bei selber projizierter Defektlänge geringer ist als der von Poren. Serrano-Munoz et. al. [55] haben den Einfluss von Defekten auf die Ermüdung einer AlSi7Mg0,3 (A356) im T6 Zustand untersucht. Verglichen wurde der natürliche Gefügestand mit Proben mit zusätzlich eingebrachten Defekten, welche einen Durchmesser von zwei Millimetern aufweisen. Die künstlichen Defekte wurden sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren der Probe positioniert. Die Prüfung der Proben erfolgte in einem HCF-Ermüdungsversuch (engl. high cycle fatigue) unter Einfluss der Atmosphäre und im Vakuum. Wie zu erwarten zeigt sich, dass Gussfehler wie Poren, Silizium, intermetallische Eisenphasen oder Oxide vielfach Ausgangspunkte für eine Risseinleitung sind. Ebenfalls zeigt sich ein erheblicher Einfluss der Position des künstlich eingebrachten Defektes auf die Eigenschaften. Während an Luft geprüfte Proben mit an der Oberfläche positioniertem Defekt schlechtere mechanische Eigenschaften aufweisen als die Referenzprobe, zeigen sowohl eine Prüfung unter Vakuum als auch Proben mit innenliegendem Defekt keine schnellere Materialermüdung. Vermutlich beruht dies auf der inerten Umgebung während der Risseinleitung im Vakuum oder bei innerer Rissinitiierung. Sofern es an der frischen Oberfläche des Risses nicht zur Bildung einer Oxidschicht kommt, konnte diese bei einer zyklischen Belastung σ_{max} zwischen 100 und 200 MPa reversible ausheilen.

Die im Kapitel 2.2.2 beschriebenen Bifilme können im Werkstoff über den Bifilm-Index quantifiziert werden. Die Auswertung erfolgt über die metallographische Auswertung einer Unterdruckdichteprobe. Dabei ist der Bifilm-Index die summierte maximale Länge der vorliegenden Poren:

$$\text{Bifilm-Index} = \sum (\text{Porenlänge}) = L_b \quad \text{Formel 2.2: Bifilm-Index [56, 57]}$$

Die mehrfache Bestimmung des Bifilm-Indexes einer gut aufbereiteten Schmelze zeigt Werte zwischen 0 und 70 mm, während eine schlecht verarbeitete Schmelze zwischen 40 und 350 mm aufweist [56]. In Abbildung 2.10 a) ist dargestellt, wie mit steigendem Bifilm-Index die Zugfestigkeit (engl. ultimate tensile strength UTS)

reduziert wird. In Abbildung 2.10 b) ist zudem der Zusammenhang zwischen der Porenanzahl und dem Bifilm-Index für drei verschiedene Aluminium-Gusswerkstoffe dargestellt. Innerhalb einer Legierung liegen die Messpunkte um einen linearen Zusammenhang zwischen Bifilm-Index und Anzahl der Poren. Die Steigung der Funktion ist dabei für verschiedene Legierungen unterschiedlich. Der steigende Bifilm-Index bei selber Anzahl an Poren zeigt somit eine Zunahme der Porengröße an.

Bei derselben Legierung korreliert ein hoher Bifilm-Index ebenfalls mit steigender Porosität, wobei die Zuwachsrate abhängig vom Werkstoff ist.

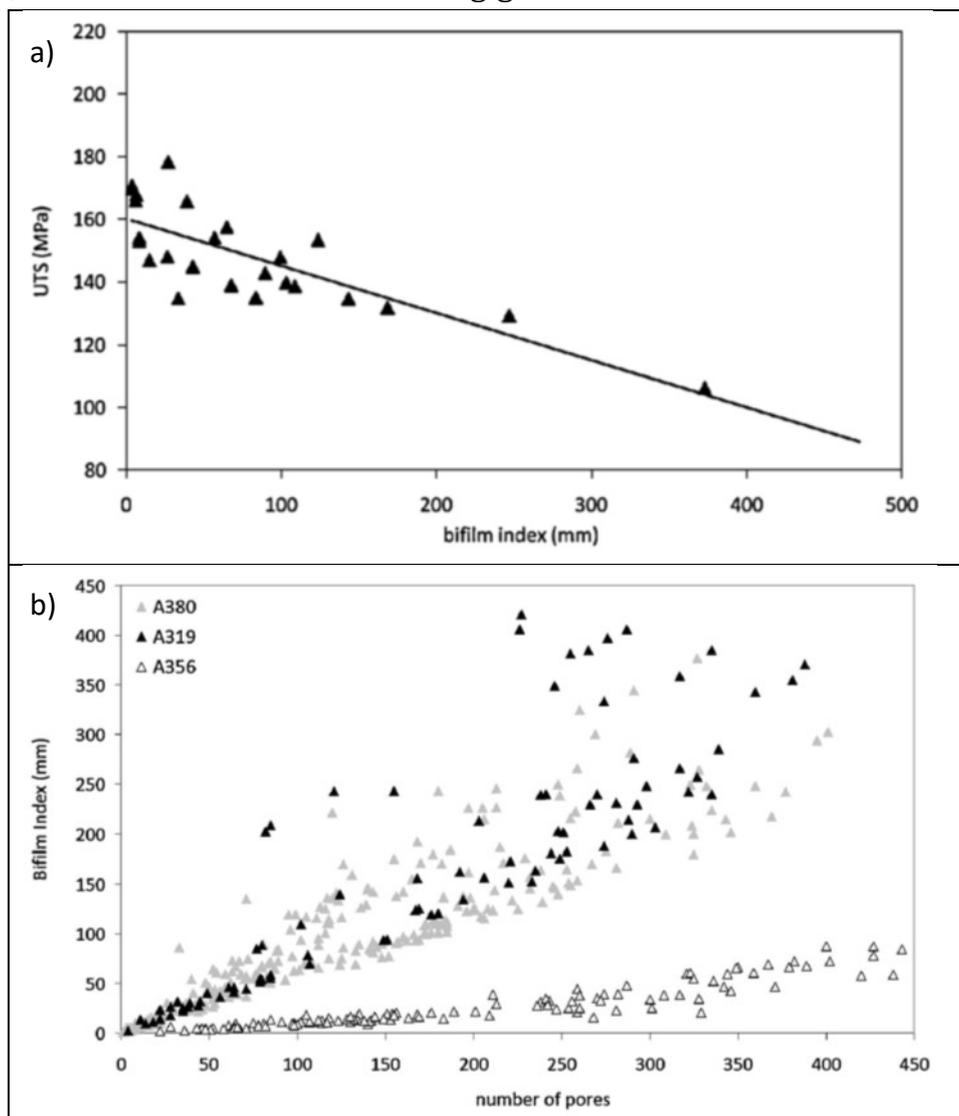


Abbildung 2.10: Zusammenhang zwischen a) Bifilm-Index und der Zugfestigkeit und b) Porenanzahl und Bifilm-Index (ermittelt bei 100 mbar Druck) [58]

2.3.3. Eisenhaltige Phasen

Die plattenförmig ausgeschiedene Phase vom Typ β -Al₅FeSi ist für die mechanischen Eigenschaften besonders schädlich [28, 36, 59]. In Abbildung 2.11 ist der Einfluss der β -Fe-Phase auf die Bruchdehnung und Zugfestigkeit für eine technische (IA) und eine im Labor legierte (EA) AlSi7Cu3 (A319.2) im veredelten (200 ppm Sr) und unveredelten Zustand dargestellt. Es zeigt sich eine erhebliche Schädigung der Bruchdehnung durch Phasen bis 100 μm . Die Zugfestigkeit fällt ebenfalls mit steigender Plattengröße ab. Dieser Einfluss ist jedoch weniger stark ausgeprägt.

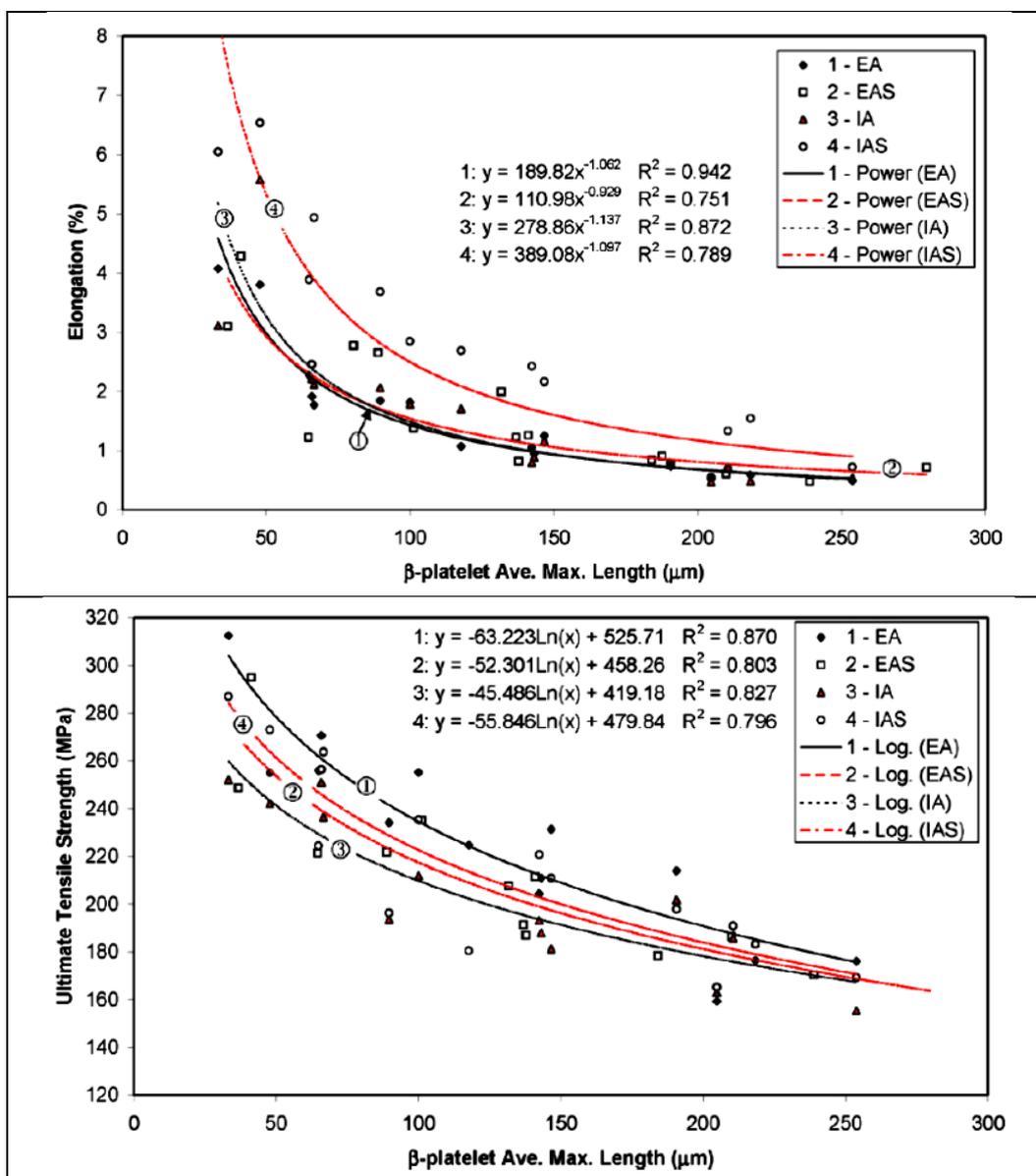


Abbildung 2.11: Einfluss der mittleren maximalen Länge der β -Al₅FeSi-Phase auf die Bruchdehnung (Elongation) und die Zugfestigkeit (Ultimate Tensile Strength) [59]

Seifeddine et. al. [10] haben den Einfluss des Mangangehalts und der Abkühlrate auf die Ausbildung der β -Al₅FeSi-Phase und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften in einer AlSi9Fe0,3 untersucht. Sie zeigen auf, dass durch eine Zugabe von Mangan die zu erwartende Umwandlung von der β -Fe-Phase zu einer Mischung aus β - und α -Morphologien erfolgt. Jedoch kann selbst bei einem Mn/Fe-Verhältnis von 2 : 1 die Ausbildung der plattenförmigen β -Fe-Phase nicht vollständig unterdrückt werden. Während für geringe Mangangehalte durch eine hohe Abkühlrate die Ausbildung der eisenreichen Phasen teilweise unterdrückt werden kann, zeigt diese bei höheren Mangangehalten keinen Einfluss. Seifeddine et. al. [10] führen dies darauf zurück, dass sich diese Phasen ausscheiden, bevor es zur Ausbildung des Netzwerks aus Dendriten kommt. Die Erhöhung des Mn-Gehalts führt zudem zu einer stärkeren Steigerung der Dehngrenze als der Festigkeit. Parallel dazu wird eine Abnahme der Bruchdehnung der Proben beobachtet, wobei die Stärke der Abnahme erheblich vom Dendritenarmabstand abhängt und für grobe Gefüge erheblich stärker ist als für feine.

Die von Seifeddine et. al. [42] durchgeführte Nano-Eindringprüfung zeigt einen deutlichen Härteunterschied zwischen der Aluminiummatrix und den Phasen β -Al₅FeSi, α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ und Silizium (Tabelle 2.11). Der Härteunterschied zwischen den beiden Eisenphasen ist gegenüber der Siliziumphase gering. Der Vorteil einer Umwandlung der Modifikation in die α -Fe-Phase ist auf die morphologischen Unterschiede zurück zu führen.

Tabelle 2.11: Messung der Härte und des E-Moduls mittels Nano-Eindringprüfung im Gefüge einer AlSi9Cu3Fe1Mn0,5 Gusslegierung [42]

Phase	Mittlere Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
Al-Matrix	2,1	92
β -Al ₅ FeSi (Platten)	11,5	196
α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ (Chinesenschrift)	14,8	199
Si (Partikel)	13,3	185

Der Eisengehalt im Werkstoff hat einen erheblichen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften. Taylor benennt den kritischer Eisengehalt (Fe_{krit}) mit dem Zusammenhang: $Fe_{krit} \approx 0,075 \cdot Si$ [Gew. %] – 0,05 [29]. Neben der diskutierten Bildung der Phase β -Al₅FeSi, führt ein Überschreiten von Fe_{krit} zu einem verstärkten Auftreten von Schrumpfungsporosität und einer starken Verringerung der Duktilität [29]. Zudem stellt er heraus, dass durch eine T6-Wärmebehandlung allgemein bessere mechanische Eigenschaften für die entsprechenden AlSi-Legierungen erzielt werden. Der schädigende Effekt der Eisenphasen kann dadurch jedoch nicht aufgehoben werden [29].

2.3.4. Zwischenfazit Gefügeausbildung

Die Wahl der Verarbeitungsprozesse und der damit verbundenen Prozessgrößen beeinflussen den Werkstoff erheblich in seinen Eigenschaften. Dieser Umstand ist bekannt, weshalb bereits in Legierungskatalogen für die Werkstoffe verschiedene Eigenschaften in Abhängigkeit vom Verarbeitungszustand ausgewiesen werden (Tabelle 2.12).

Tabelle 2.12: Festigkeit und Bruchdehnung von Gusslegierungen in Abhängigkeit vom Verarbeitungszustand, [60]

Werkstoff	Zustand	Dehngrenze $R_{p0,2\%}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Bruchdehnung A %
AlSi0,5Mg	Sandguss, F	60 – 100	90 – 130	15 – 20
	Kokillenguss, F	80 – 120	100 – 140	18 – 22
	Kokillenguss, T7	170 – 190	200 – 220	3 – 6
AlSi7Mg0,3	Sandguss, F	80 – 140	140 – 220	2 – 6
	Kokillenguss, F	90 – 150	180 – 240	4 – 9
	Kokillenguss, T6	220 – 280	290 – 340	5 – 9
AlSi12CuNiMg	Sandguss, F	120 – 170	130 – 180	0,5 – 1,5
	Kokillenguss, F	190 – 260	200 – 270	1,0 – 2,5
	Kokillenguss, T6	320 – 390	350 – 400	0,5 – 2,0

F: Gusszustand; T6 Wärmebehandlung; T7 überaltert

Die aktuelle Forschung beschäftigt sich in vielen Bereichen mit der Bestimmung und Vorhersage der Einflüsse des Gefüges auf die Werkstoffeigenschaften. Neben der mittleren chemischen Werkstoffzusammensetzung sind die Ausbildung der Matrix und der vorliegenden Phasen, ihre Morphologie, Größe und Häufigkeit relevante Aspekte. Methoden und Modelle zur Bestimmung und Vorhersage der Gefügestände im Prozess und im Bauteil sind somit von großer Bedeutung für die Aluminium verarbeitende Industrie.

2.4. Werkstoffanalytik

Wie vorab dargestellt ist die Überwachung der Werkstoffqualität von der Aluminiumherstellung über das Recycling bis hin zur Verarbeitung von großer Bedeutung, um gleichbleibende Gebrauchseigenschaften für die spätere Anwendung sicher zu stellen.

Die Werkstoffprüfung umfasst verschiedene Bereiche und teilt sich in die zerstörungsfreie und zerstörende Werkstoffprüfung. Beide Bereiche gliedern sich ihrerseits in eine Vielzahl genormter Unterpunkte mit zugehörigen Prüfverfahren auf. Um die Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse sicher zu stellen, müssen sich Prüfeinrichtungen gemäß der DIN EN ISO/IEC 17025 [61] verhalten.

2.4.1. Chemische Werkstoffzusammensetzung

Die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der Ausgangswerkstoffe, der Aluminiumschmelze und der Produkte gehört zu den üblichen Qualitätssicherungsmaßnahmen. Die Proben können nasschemisch oder über automatisierte Analysemaschinen ausgewertet werden.

Im Bereich der automatisierten Analyseprozesse werden sowohl die optische Emissionsspektalanalyse (OES) als auch die Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA) herangezogen. Diese ermöglichen die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs zu ermitteln. Technisch bedingt können dabei einige relevante Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel nur ungenau oder gar nicht bestimmt werden [7]. Auf Grund der besonderen Relevanz der OES in dieser Arbeit erfolgt eine eingehende Betrachtung dieses Verfahrens im Kapitel 2.5.

2.4.2. Matrixgefüge

Das Wissen über das vorliegende Gefüge eines Bauteils ist von besonders großem Interesse. An Trenn- und Bruchflächen können bereits ohne Präparation erste Informationen zu Materialfehlern erhalten werden. Die Betrachtung erfolgt dazu mit bloßem Auge, einer Lupe, dem Stereomikroskop oder dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Für die detaillierte Untersuchung des Gefüges und der Aluminiummatrix ist eine metallographische Präparation und anschließende Auswertung mittels Lichtmikroskopie oder Rasterelektronenmikroskopie erforderlich.

Zur Beurteilung der Kornstruktur und der Gefügebestandteile können viele Aluminiumlegierungen durch elektrolytische Behandlung oder Ätzen der Oberfläche vorbehandelt werden, wodurch bestimmte Gefügebestandteile im direkten Licht oder mit PolarisierungsfILTER herausgestellt werden.

2.4.3. Al-Ti-B-Phasen

Zur Auswertung der Korngröße und des Einflusses einer Kornfeinung ist eine metallographische Präparation erforderlich. Zur Betrachtung der Makrogefüge werden die Schliffproben bis auf eine 1-3 µm-Politur bearbeitet und anschließend zur Herausstellung der Kornstruktur mit einer wässrigen Lösung aus 12 ml HCl, 6 ml HNO₃, 1 ml HF, und 1 ml H₂O, der sogenannten Ätzlösung Poulton, angeätzt [17, 62]. Die Bestimmung der Korngröße erfolgt nach elektrolytischer Politur in Perchlorsäure [17]. Zur Auswertung der Kornstruktur wird die Auflichtmikroskopie mit anschließender manueller oder automatischer Bildanalyse angewendet.

Titan und Bor werden oftmals in Form einer Vorlegierung wie AlTi5B1 der Schmelze zugegeben. Die Partikel sind für die Auswertung im Auflichtmikroskop zu klein, weshalb auf ein Rasterelektronenmikroskop (REM) oder Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zurückgegriffen werden muss.

Die Phasen der AlTi5B1 Vorlegierung können im REM mit dem Rückstreudetektor ausgewertet werden. Im Inneren von α -Aluminiumdendriten liegen große Al_3Ti Partikel vor, an den Korngrenzen befinden sich kleinere Borid-Partikel in Clustern mit Verunreinigungen (Abbildung 2.12). Ebenfalls beinhalten die großen Verbund-Partikel aus Al_3Ti eine große Anzahl an Boriden [63].

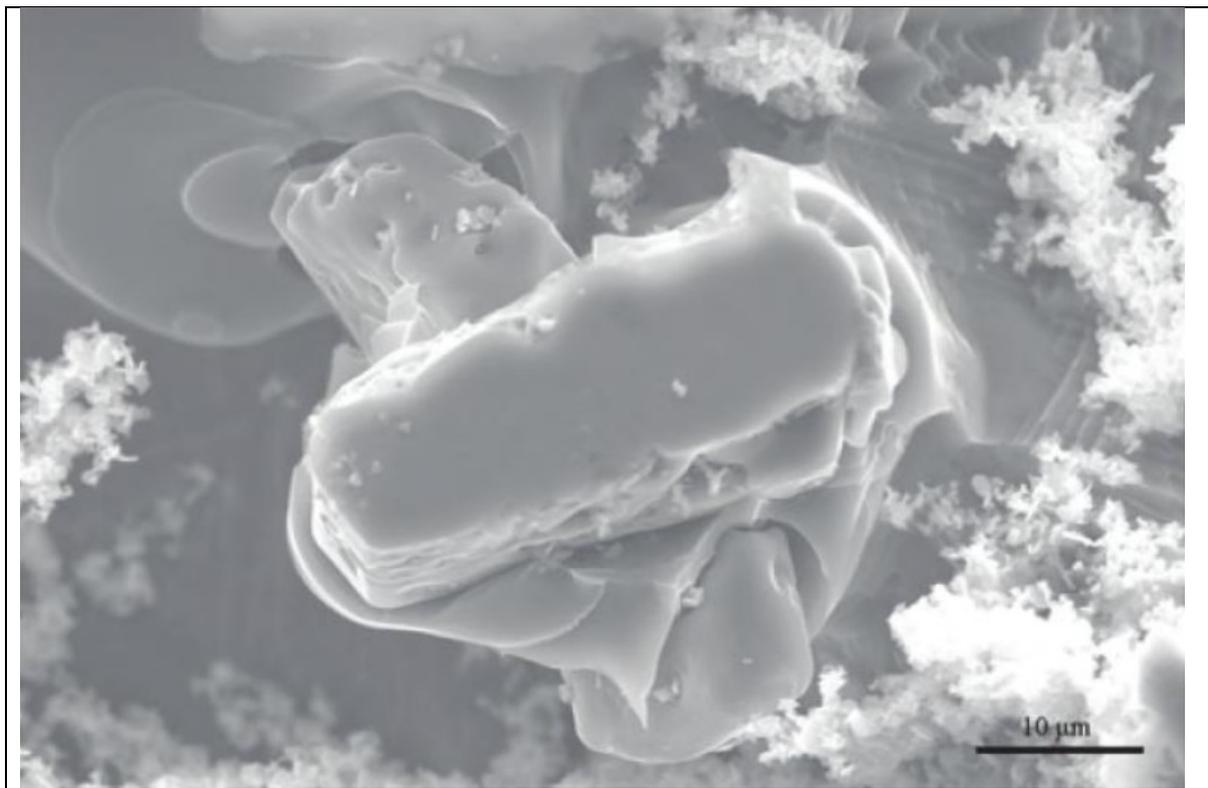


Abbildung 2.12: Tiefgeätzte Probe; Im Zentrum eines α -Aluminiumdendriten liegen Verbundpartikel vor; an den Korngrenzen befinden sich Borid-Cluster. [63]

Keimbildung und Wachstum der Al_3Ti -Partikel erfolgt bevorzugt an Boriden und ist in Abhängigkeit von der Temperatur blockförmig, plättchenförmig oder blütenähnlich. Dabei wird ein großer Anteil der Boride als Kornfeiner für α -Aluminium deaktiviert [63]. Der Vorgang und Hintergrund dieser Partikelagglomeration ist bislang nicht geklärt.

Durch den Dichteunterschied zwischen der Schmelze und den Titanborid-Clustern können sich diese Partikel im Tiegel absetzen. Das Absetzverhalten derartiger Cluster im Ofen ist ein kritischer Faktor für die Schmelzereinheit. In Abbil-

dung 2.13 sind Mechanismen, die diesen Vorgang beeinflussen, wie Konvektion, Brownsche Bewegung und magnetisches Rühren, dargestellt.

Bei der Betrachtung des Absetzverhaltens von Partikeln in der Schmelze, zeigt sich an der Oberfläche ein über die Prozesszeit exponentiell absinkender Gehalt an Einschlüssen. Mit leerer werdendem Tiegel hingegen steigt die Clusterkonzentration erheblich an [51]. Ebenfalls kann sich über eingebrachte Turbulenz im Ofen agglomeriertes Material aus unteren Tiegelschichten in der Schmelze verteilen. Gökelman und Friedrich [52] haben die verschiedenen Formen der Bildung von Agglomeraten und Clustern in flüssigem Aluminium betrachtet und Versuche zum Einfluss der Schmelzbadbewegung auf die Ausbildung von Agglomeraten durchgeführt. Die Ausbildung von Clustern kann auf unterschiedliche Mechanismen wie Partikelbewegung und deren Kollisionen zurückgeführt werden. Zu den Mechanismen der Agglomeration zählen die thermische Agglomeration, welche auf der zufälligen Brownschen Bewegung der Teilchen beruht, die Gradienten-Agglomeration, hier bewegen sich die Teilchen in einem Strömungsfeld mit Schergradienten und unterschiedlichen Geschwindigkeiten, sowie die turbulente Agglomeration, bei der durch schwankende Partikelbewegung Kollisionen in einer Strömung ausgelöst werden [64].

Diese Mechanismen werden durch verschiedene Prozessgrößen beeinflusst. So sind Haltezeit und Temperatur ebenso wichtig wie Rühren in der Schmelze, mechanisch oder durch elektrische Felder, sowie Dichteinflüsse und chemische Anziehungskräfte [52].

Bedingt durch den erheblichen Einfluss der Einschlüsse auf die Werkstoffeigenschaften sind sowohl das Verständnis über die ablaufenden Prozesse der Agglomeration, die simulative Vorhersage der Partikelverteilung im Tiegel als auch die Bestimmung der Einschlüsse im Werkstoff von großer Bedeutung.

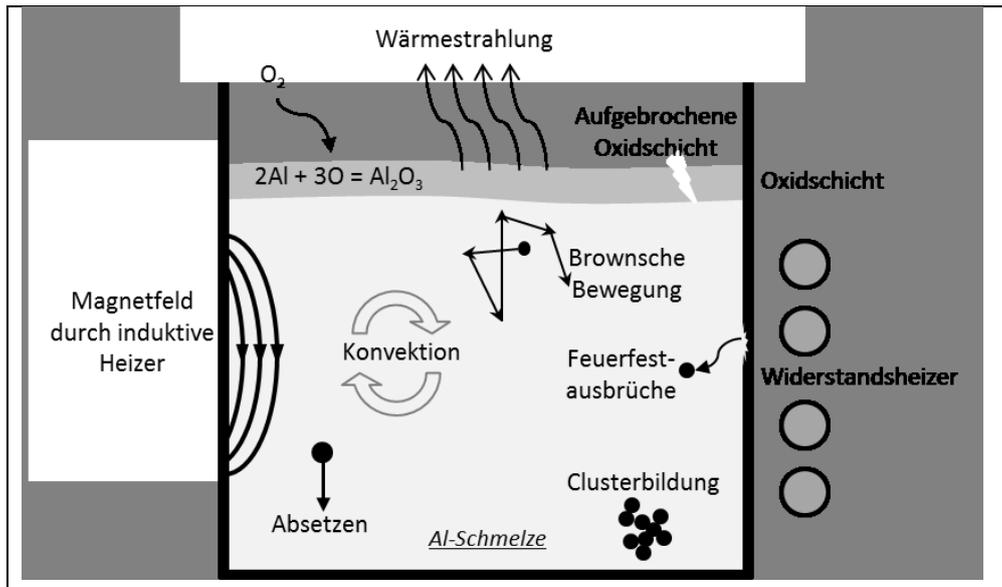


Abbildung 2.13: Abbildung der primären Einflüsse auf die Bewegung von Einschlüssen im Tiegel [51].

2.4.4. Nichtmetallische Einschlüsse

An der Bestimmung von Einschlüssen in Aluminium arbeiten verschiedene Forschergruppen, zudem sind einige Verfahren bereits in der Praxis im Einsatz. Nachfolgend sind die verschiedenen Ansätze kurz dargestellt.

PoDFA und Prefil

Beim PoDFA-Verfahren (Porous Disc Filtration Apparatus) werden etwa 1,5 kg Aluminiumschmelze aus einem beheizten Tiegel mittels Unterdruck durch einen feinen Filter gesaugt. Anschließend wird der Filterkuchen durch einen fachkundigen Mitarbeiter metallographisch ausgewertet. Als Ergebnis werden die absolute Fehlerfläche je kg Schmelze sowie die Anzahl und Größe der detektierten nichtmetallischen Einschlüsse angegeben. Dadurch ist die Auswertung einzelner Untergruppen und Größenklassen möglich [65, 66].

Beim Prefil-Verfahren befindet sich der Tiegel in einer Druckkammer. In diesem Fall wird die Schmelze mittels Gasdruckbeaufschlagung durch den Filter gepresst. Die hierfür benötigte Druckkurve wird hinsichtlich der filtrierten Schmelzemenge und der Filtrationszeit ausgewertet. Ebenso wie beim PoDFA-Verfahren wird der Filterkuchen anschließend metallographisch ausgewertet. Zusätzlich liefert dieses Verfahren eine Sofortinformation mittels der Druckkurve. Der lineare bis konkave Kurvenverlauf gibt dabei Aufschluss über das Abscheideverhalten der Einschlüsse am Filter [67].

LiMCA

Das LiMCA-Verfahren (Liquid Metal Cleanliness Analyzer) (Abbildung 2.14) bestimmt nichtmetallische Einschlüsse im flüssigen Aluminium im Tiegel oder der Rinne. Dazu werden zwei Elektroden in die Schmelze eingeführt. Eine der Elektroden befindet sich in einem Glaszylinder mit einer runden 300 µm großen Öffnung an der Seite, durch die über Unterdruck Schmelze eingesaugt wird. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein konstanter elektrischer Strom. Tritt ein nichtmetallischer Einschluss durch die Öffnung des Glasbehälters, ändert sich der elektrisch leitende Querschnitt, wodurch der elektrische Widerstand ansteigt. Diese Technik ermöglicht eine online Messung der nichtmetallischen Einschlüsse hinsichtlich Größe und Anzahl für Partikel von 20 bis 155 µm Durchmesser [51, 68]. Bei hoher Partikelbeladung der Schmelze besteht die Gefahr einer Verstopfung der Öffnung. Das Verfahren wurde vorrangig zur kontinuierlichen Messung in Stranggusslegierungen entwickelt.

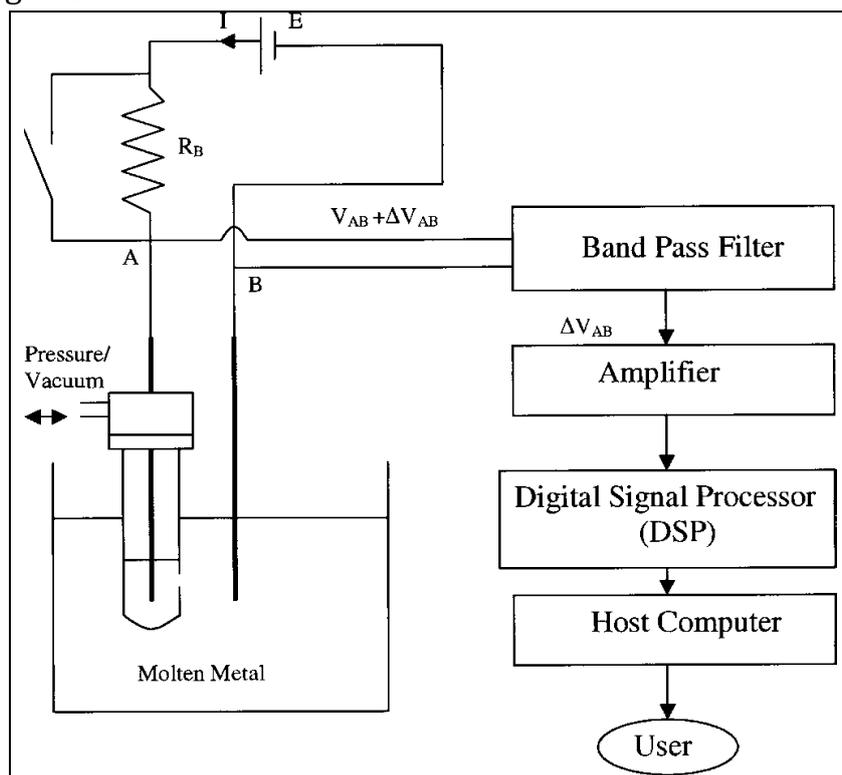


Abbildung 2.14: LiMCA-Messverfahren [68]

Ultraschallverfahren

Das Ultraschallverfahren arbeitet ebenfalls wie das LiMCA-Messverfahren im flüssigen Metall. Dabei wird ein Ultraschallsignal zur Bestimmung der Schmelzequalität genutzt. Es werden zwei parallele Sonotroden in die Schmelze

eingbracht: eine als Sender, die zweite als Empfänger. Zudem befindet sich ein Reflektor unterhalb der Sonotroden [69, 70]. Im Fall des Metal-Vision-Gerätes werden die Ultraschallimpulse mit einer Frequenz von 2,25 MHz [69] über die eine Sonotrode in die Schmelze geleitet. Einschlüsse im flüssigen Metall reflektieren einen Teil der Schallenergie zurück, welche über die zweite Sonotrode empfangen und im Oszilloskop aufgezeichnet und ausgewertet wird. Das Ultraschallsignal wird mit einer Frequenz von 100 Hz analysiert. Dies ermöglicht innerhalb von 10 Sekunden die Bestimmung von Einschlüssen zwischen 20 und 160 µm Durchmesser [70].

In Tabelle 2.13 ist ein Vergleich der beschriebenen Analyseverfahren dargestellt. Eine der kritischen Unterscheidungsgrößen ist der Zeitunterschied zwischen Messung und Ergebnisergebnisgewinnung. Hierbei sind das LiMCA- und das Ultraschallverfahren deutlich im Vorteil.

Tabelle 2.13: Vergleich unterschiedlicher Verfahren zur Detektion von Einschlüssen in der Aluminiumindustrie [51]

Messprinzip	Detektionstechnik	Proben-gewicht [g]	Partikel-größe [µm]	Auswerte-Methode	Verfah-rens Art
Coulter Counter	LiMCA	~ 20	20-155	Änderung im Elek-trischen Widerstand	On-line
Ultraschall	Metal-Vision	/	20-160	Ultraschall	On-line
Filtration	PoDFA	~ 1500	Alle	Metallografie	Off-line
Filtration	Prefil	~ 1500	Alle	Metallografie	Off-line

Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. scanning electron microscope, SEM)

Mittels REM können viele nichtmetallische Einschlüsse und Phasen an der Probenoberfläche bestimmt werden. Bedingt durch die sehr geringe Dicke von Bifilmen, oft in der Größenordnung einiger Nanometer [23], sind diese, trotz ihrer Länge von mehreren Millimetern oder Zentimetern, in der Auflichtmikroskopie oft nicht zu sehen. Selbst im REM sind Bifilme schwierig zu erkennen, da das darunter liegende Gefüge durch sie hindurch zu sehen ist. Sie sind an Falten und teilweise entfernten Filmteilen zu identifizieren [23]. Zum Teil zeigen dicke Filme Aufladungseffekte bei Verwendung eines Sekundärelektronendetektors [54].

Unterdruckdichtetest

Der Unterdruckdichtetest ist ein Verfahren zur Bestimmung des Dichteindex (DI) einer Aluminiumlegierung. Dieser Qualitätsparameter liefert eine kombinierte Information bestehend aus dem gelösten Gas in der Schmelze, für Aluminium nahezu

ausschließlich Wasserstoff, und der Beladung der Schmelze mit Verunreinigungen wie Bifilmen. Bei hohen Gaskonzentrationen und ausreichenden Keimstellen ist der Dichteindex proportional zum Wasserstoffgehalt [22, 71]. Dabei korreliert die Schwingungszahl von Aluminiumproben mit dem Dichteindex und der Porenzahl [22, 71]. Bei einem geringen Wasserstoffgehalt wird die Bruchdehnung vom Werkstoff erheblich durch harten Einschlüsse (Oxide) beeinflusst [22, 71].

Fox und Campbell [72] haben zur Auswertung von Bifilmen mittels Röntgenstrahlung Proben verwendet, die bei reduzierter Atmosphäre erstarrt sind (modifiziertes Staube-Pfeiffer-Verfahren, Reduced Pressure Test RPT, zur Anwendung mit Sandformen, vergl. Abbildung 2.15). Durch eine Reduktion des Drucks auf 0,01 Atmosphären steigt das im Bifilm eingeschlossene Gasvolumen an und die Bifilme weisen eine etwa 100-fache Größe auf. Das Verfahren ermöglicht die Auswertung der absoluten Defektlänge auf einer definierten Fläche, erscheint ihnen jedoch wenig geeignet, um den Wasserstoffgehalt zu bestimmen [24, 57].

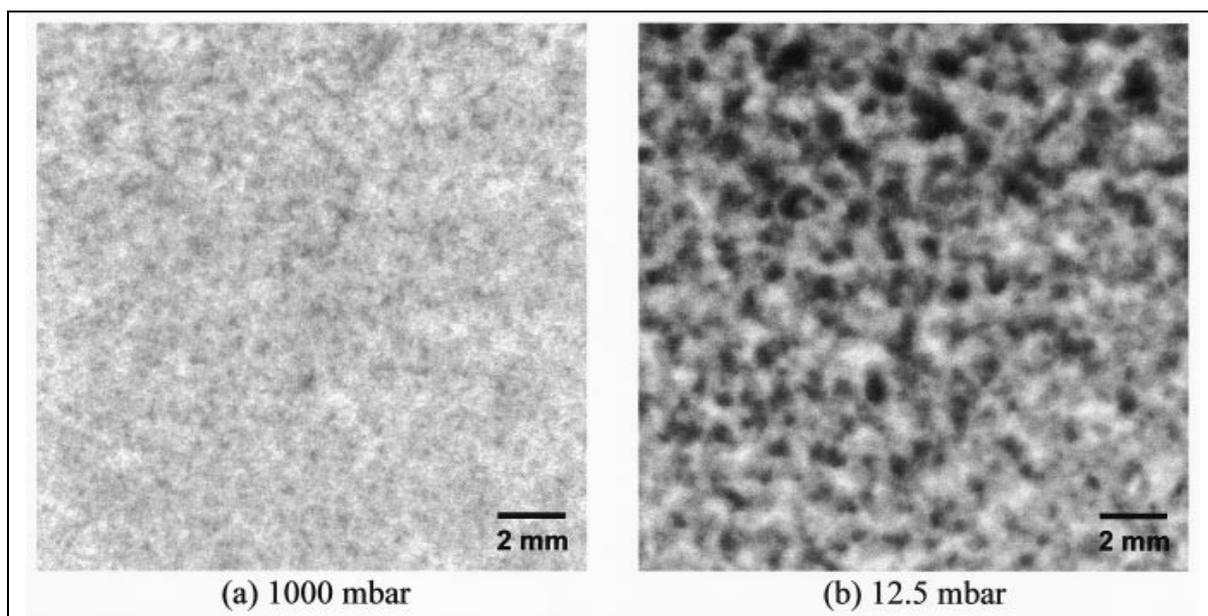


Abbildung 2.15: Röntgenographische Aufnahmen von bei verschiedenen Unterdrücken erstarrten Aluminiumproben mit hohem Wasserstoffgehalt. [72].

2.4.5. Eisenhaltige Phasen

Ein großer Teil der eisenhaltigen intermetallischen Phasen kann durch metallographische Präparation mit anschließender lichtmikroskopischer Betrachtung ohne Ätzbehandlung anhand ihrer Färbung und Morphologie im Gefüge erkannt werden. Die Phasenzusammensetzung sowie sehr feine im Eutektikum vor-

liegende Eisenphasen können in einem Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 2.16 bis Abbildung 2.19 zu sehen.

Alternativ können die Analyseverfahren TEM und Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) verwendet werden. Im Rahmen der Arbeit wurden diese Verfahren nicht angewendet, weshalb auf diese hier nicht weiter eingegangen wird.

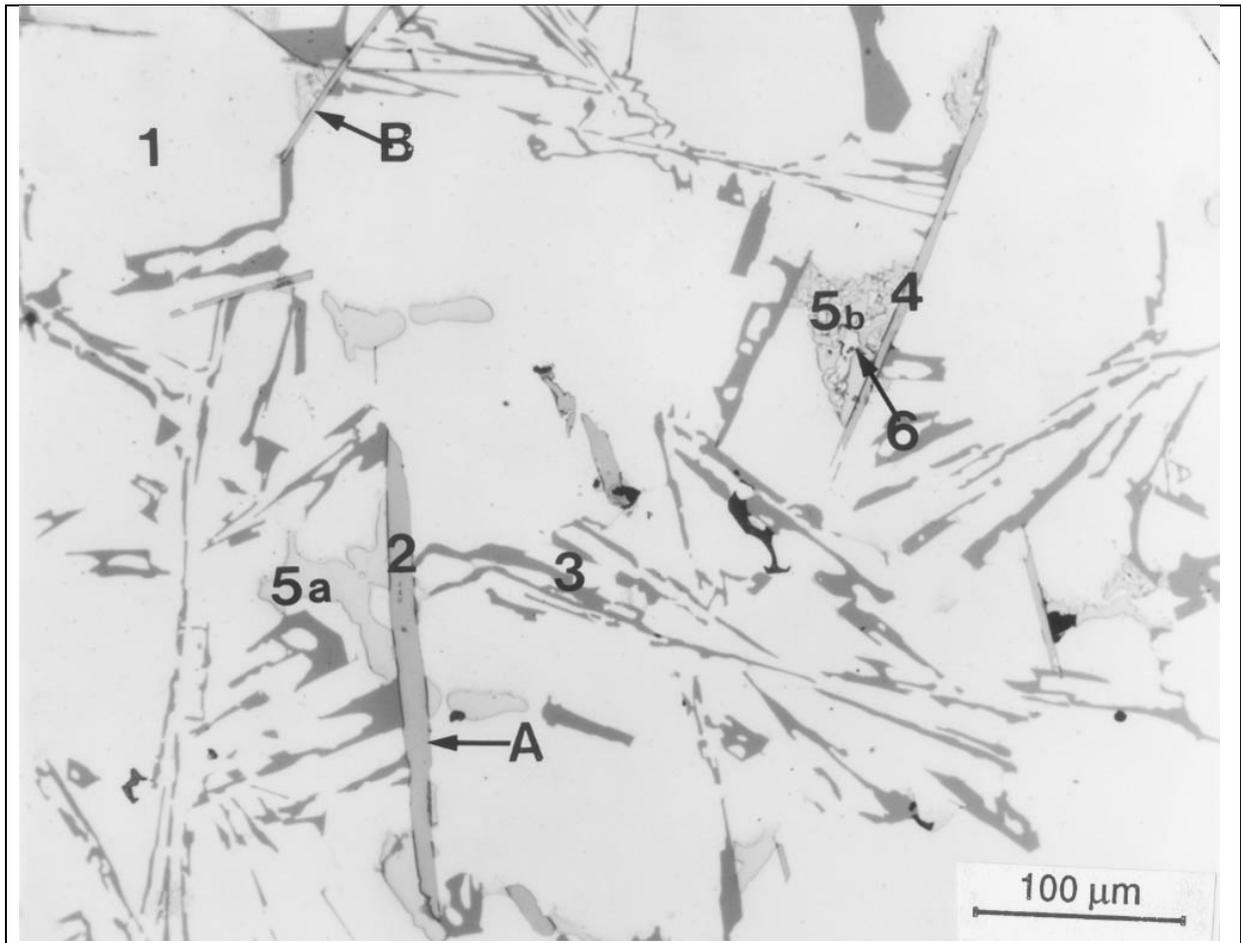


Abbildung 2.16: Mikrostruktur einer A319.2 im Gusszustand; 1) α -Al MK, 2) voreutektische β - Al_5FeSi , 3) eutektisches Silizium, 4) naheutektische β - Al_5FeSi , 5a) blockförmiges Al_2Cu , 5b) eutektisches $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$, 6) $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$ [9]

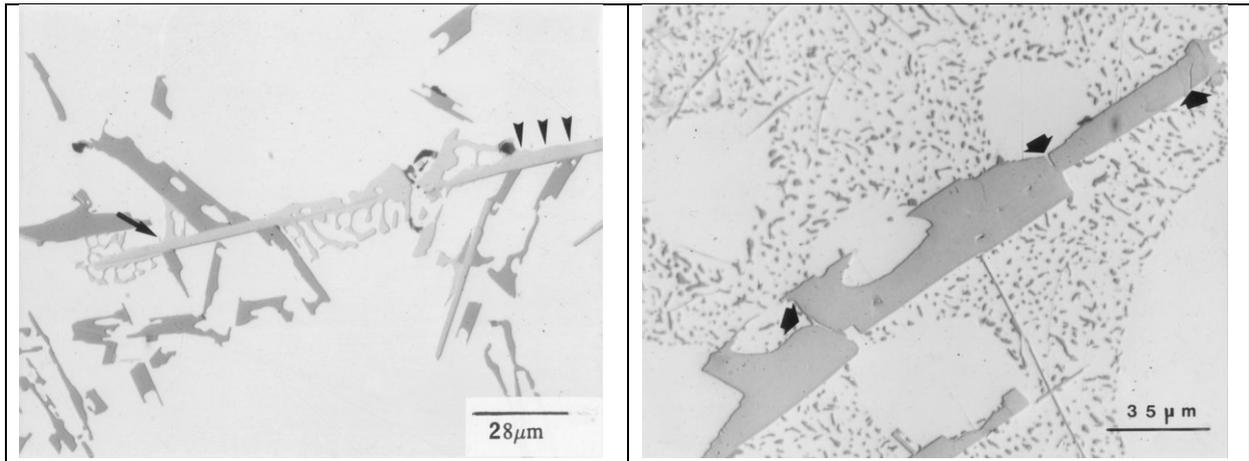


Abbildung 2.17: links: Mikrostruktur einer Al-6,5Si0,6Fe0,53Mg; gezeigt ist die naheutektische Phasenumwandlung einer plattenförmigen β -Al₅FeSi-Phasen in die chinesenschriftartige π -Al₈Mg₃FeSi₆-Phase; rechts: Fragmentierung einer voreutektischen β -Al₅FeSi-Phase in einer Sr-veredelten A319.2 [9]

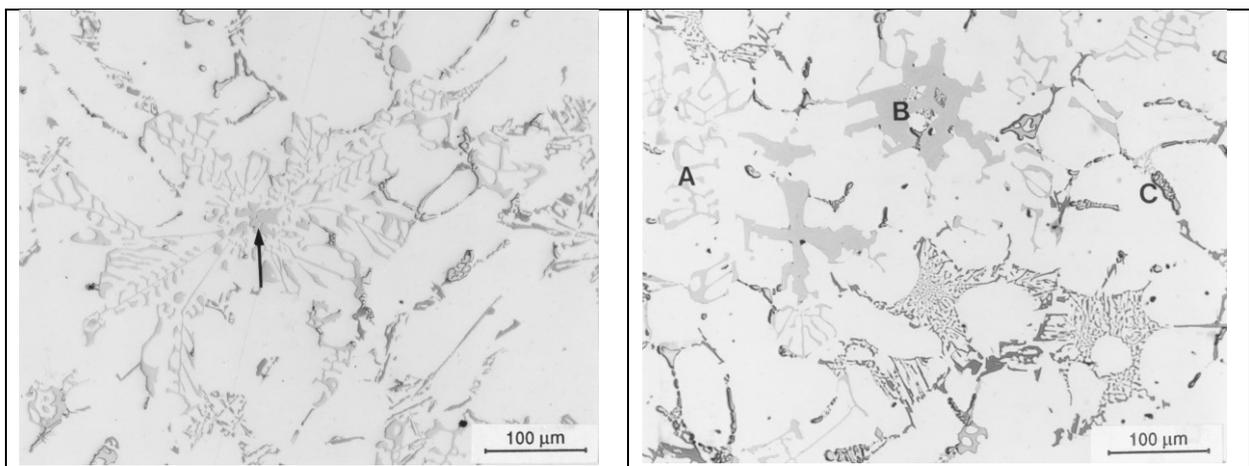


Abbildung 2.18: links: Mikrostruktur einer A319.1; der Pfeil markiert eine kompakte α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂-Phase (Sludge) von der schriftförmige α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂-Arme ausgehen; rechts: Mikrostruktur einer A319.1 + 0,5 Gew.-% Mg, mit den intermetallischen Phasen α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ chinesenschriftförmig (A) und kompakt (Sludge, B) und Al₂Cu (C) [9]

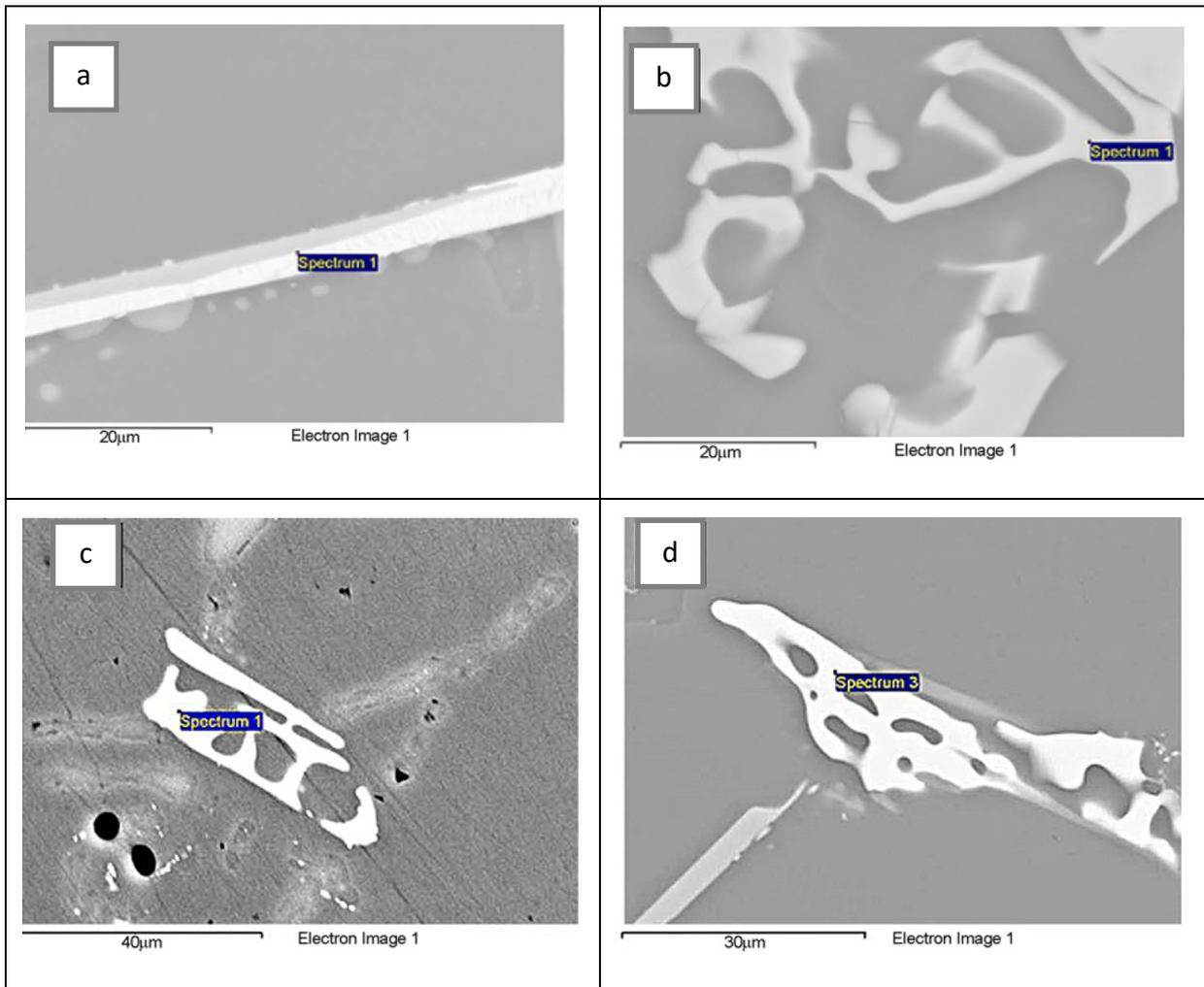


Abbildung 2.19: REM Aufnahmen der Phasen a) β - Al_5FeSi , b) α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ schriftförmig, c) π - $\text{Al}_3\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ und d) Al_2Cu [48]

2.5. Grundlagen der Funkenemissionsspektrometrie

Die Spektralanalyse dient der quantitativen Bestimmung von chemischen Elementen, Isotopen sowie Verbindungen. Die optische Emissionsspektrometrie (OES, Optical Emission Spectrometry, auch bekannt als Atomemissionsspektrometrie (AES)) stellt eine direkte Analysemethode zur photometrischen Messung emittierter Strahlung freier Atome dar. Diese Strahlung wird durch Interaktion des atomisierten Analysematerials mit einer Flamme oder einem Entladungsplasmas freigesetzt [73].

Eine typische Methode zur Plasmaerzeugung ist die Entladung eines Kondensators zur kurzzeitigen Funkenausbildung zwischen zwei Elektroden [74]. Bedingt durch das Auftreten einer Funkenentladung wird dieses Verfahren auch SD-OES (Spark Discharge OES) genannt [75]. Es ist ein schnelles Verfahren zur Analyse kompakter Proben mit nur geringem Aufwand zur Probenvorbereitung. Die Analyse findet

vorrangig unter Argon-Schutzgasatmosphäre statt [75, 76], wodurch auch die eingesetzte Wolframelektrode vor Erhitzen und Oxidation geschützt wird. Überdies ermöglicht diese Messbedingung eine Erfassung von Spektrallinien zwischen 130 und 190 nm, welche unter Normalbedingungen absorbiert werden [77-79].

Zunächst wird durch Anlegen eines Hochspannungsimpulses die Atmosphäre zwischen Probe und Elektrode ionisiert und niederohmig. Anschließend wird für 50 μ s bis 2 ms ein Stromimpuls ausgelöst. Hierdurch bildet sich ein 4000 bis 20.000 K heißes Plasma aus [79, 80]. Durch den lokal hohen Energieeintrag in die Probe werden Atome aus der Oberfläche herausgelöst und ins Plasma überführt. Dabei kann es zu einer Ionisierung der Atome kommen. Die im Plasma vorliegenden Atome und Ionen werden durch Anheben von Elektronen auf höhere Energieniveaus angeregt. Beim Rücksprung auf ihr Grundniveau wird eine für das Atom oder Ion charakteristische Wellenlänge emittiert. Die Intensität der Strahlung ist dabei proportional zur Anzahl der vorliegenden Atome oder Ionen [76, 77, 79, 80]. Nachdem über das Spülgas alle leitfähigen Brücken von Ionen ausgetragen wurden, kann eine neue Funkenentladung erfolgen, hierdurch ist die Prüffrequenz auf 200 bis 800 Hz begrenzt [80]. Die emittierte Strahlung wird im Spektrometer an einem konkaven optischen Gitter aufgeteilt und fällt auf die Fokalkurve (Rowland-Kreis). Die Elementlinien von Interesse werden über Austrittsspalte isoliert und die durchfallende Strahlung mittels eines Photomultipliers über die Messzeit integriert und als analoges, elektrisches Signal ausgegeben. Alternativ zu analogen Photomultipliern können digitale optische Sensoren (CCD, CMOS, Photodiodenarrays) an der Fokalkurve eingebaut werden und den gesamten Spektralbereich erfassen [77, 78, 80]. Der Aufbau eines Spektrometers ist exemplarisch in Abbildung 2.20 dargestellt.

Die Herausforderungen in der Nachweisgenauigkeit sind [80]:

- Starke Elementlinien werden oftmals von schwachen Linien anderer Elemente überlagert.
- Die Temperaturstrahlung kondensierender Metallpartikel und der heißen Probenoberfläche erzeugt ein kontinuierliches Grundstrahlungsniveau, welches die Messung überlagert.
- Temperaturschwankungen führen zu Schwankungen der kontinuierlichen Grundstrahlung.
- Es muss zwischen optimaler Materialverdampfung und optimaler Anregung ein Kompromiss aus Funkendauer und Stromverlauf gefunden werden.

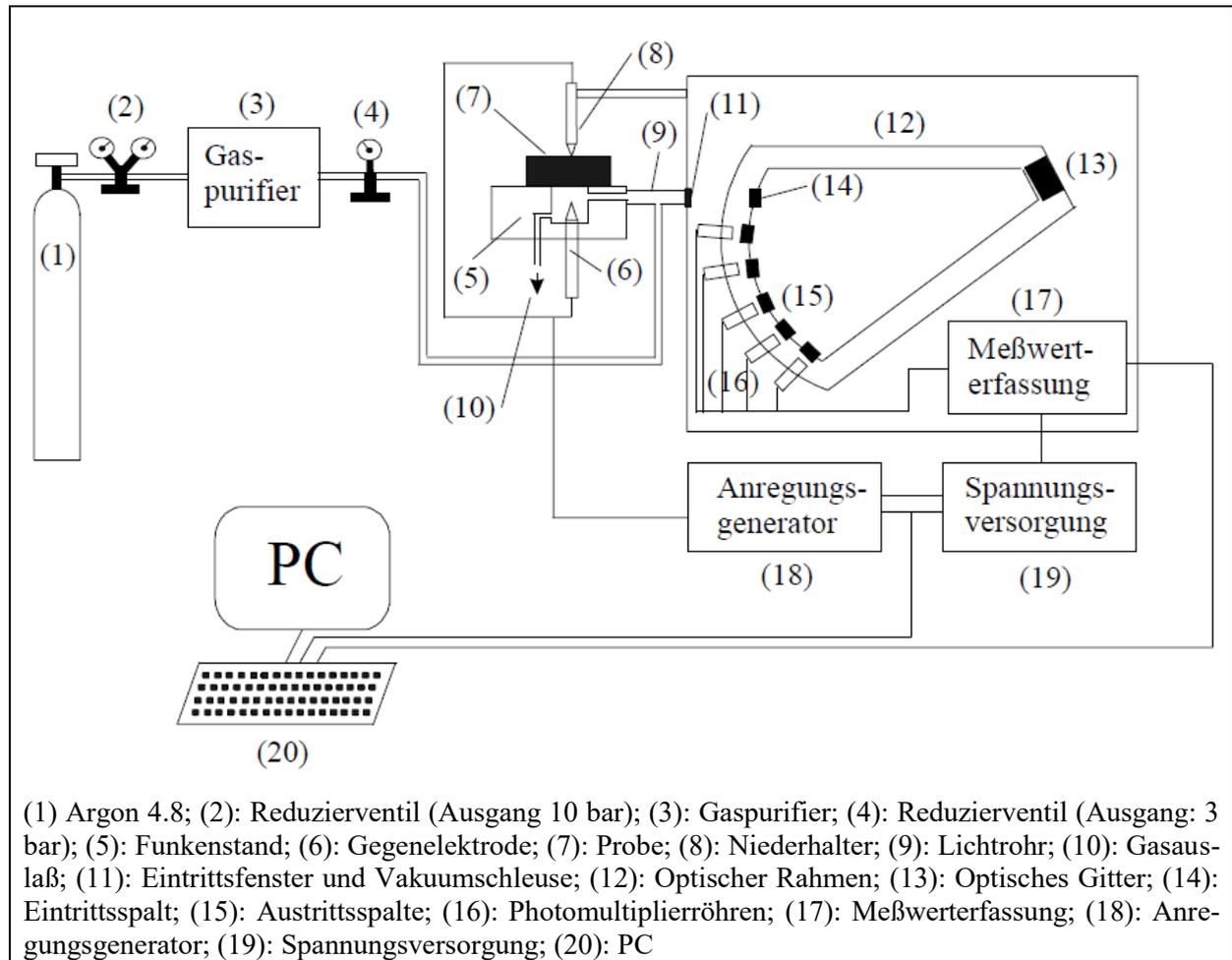


Abbildung 2.20: Schemazeichnung des Spektrometers OBLF QS 750 / QSG 750 [77]

Vor dem Analyseprozess werden die Proben durch Abdrehen oder Fräsen mechanisch vorbereitet, um eine plane Analysefläche zur Abdichtung gegen die Atmosphäre und eine geeignete Oberflächenrauigkeit zu erhalten. Zudem findet eine Homogenisierung der Probenoberfläche durch eine Vorfunkphase am Spektrometer statt, während der noch keine Daten aufgezeichnet werden. Anschließend erfolgt die Hauptfunkenphase und Datenauswertung.

Die über die Analyse abgetragene Materialmenge liegt im ein- bis zweistelligen Milligramm Bereich [75].

Weitergehende Informationen zur OES/AES und deren Aufbau ist im Fachbuch „Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse“ von Karl Slickers [79] im Detail aufbereitet.

2.5.1. Einzelfunkenauswertung mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES-PDA)

Seit einiger Zeit sind neben dem klassischen Spektrometer mit integraler Auswertung der Intensitäten je Kanal Geräte verfügbar, welche die resultierenden Intensitäten der einzelnen Funkenentladungen individuell verarbeiten und aufzeichnen können. Die Begrifflichkeit für diese Technologie ist nicht standardisiert, sodass je nach Entwickler verschiedene Bezeichnungen bekannt sind:

- PDA: Pulse-Diskriminanz-Analyse (engl.: Pulse Discrimination Analysis)
- SSE: Einzel-Funken-Auswertung (engl.: Single Spark Evaluation, Firma SPECTRO)
- G.I.S.S.: Kombination aus Einzelfunkenauswertung mit zeitaufgelöster Datenerfassung der einzelnen Entladungen (time-resolved spectroscopy: TRS) (engl. Gated Integration of Single Sparks, Firma OBLF)

Eine einzelne konzentrierte Funkenentladung führt an der Probenoberfläche zur Ausbildung eines Kraters mit umgebendem Wall, dessen Größe von der entladenen Energie abhängt. Eine exemplarische Untersuchung einer Funkenentladung zeigt bei einem Kraterdurchmesser von $\sim 20 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $12 \mu\text{m}$ einen Durchmesser vom Wall von $34 \mu\text{m}$ [81]. Die mittlere abgetragene Masse einer einzelnen Funkenentladung liegt bei ungefähr 60 ng (weiche Parameter $\sim 16 \text{ ng}$, harte Parameter $\sim 130 \text{ ng}$) und der sich ausbildende Brennpunkt zeigt eine Tiefe von $30\text{-}50 \mu\text{m}$ [79, 82].

Zur Erzeugung einer Funkenentladung wird eine hohe Spannung angelegt. In einem perfekt homogenen elektrischen Feld würde der Funke die Probe an der Stelle des kürzesten Abstands zur Elektrode treffen. Bedingt durch Defekte wie Einschlüsse und Oberflächenrauheiten ist dieser Idealfall nicht gegeben. Auf Grund von nichtmetallischen Einschlüssen bildet sich an der Grenzfläche zwischen Einschluss und Matrix eine erhöhte Feldliniendichte aus. An diesen Stellen mit erhöhter Feldliniendichte findet trotz größerem Abstand zur Elektrode die Funkenbildung statt [81].

Sofern der Einschluss kleiner als der halbe Kraterdurchmesser ist, kann durch eine Funkenentladung an der Grenzfläche der Einschluss vollständig ablatiert werden. Durch die erhöhte Feldstärke an diesen Grenzflächen und der daraus resultierenden erhöhten Trefferhäufigkeit folgt über den Analyseprozess eine Abnahme der Einschlusskonzentration an der Probenoberfläche. Sind die Partikeldurchmesser größer als der Krater, kann keine Information über deren Größe und Anzahl abgeleitet werden [81].

Der Verlauf der Entladungsintensitäten während einer Messung ist nicht für alle Elemente identisch. Der übliche Verlauf zeigt zunächst geringe Intensitätswerte, welche nach kurzer Zeit auf ein einheitliches höheres Niveau ansteigen. In Stahl zeigen die Elemente Al, Ti, Ca, Mn und S hingegen ein atypisches Verhalten mit hohen Intensitäten zum Analysenbeginn, welche nach kurzer Zeit abfallen. Dies lässt sich auf homogen gelöste und ungelöste Elemente in der Matrix zurückführen. Während der homogene Werkstoff das in Abbildung 2.21 a) dargestellte Verhalten mit geringer Ausgangsintensität aufweist, folgen ungelöste Elemente dem unter b) dargestellten Intensitätsverlauf [81]. Dies lässt sich mit der erhöhten Feldliniendichte an den Grenzflächen von Einschlüssen und dem Austrag der Einschlüsse über den Prozess erklären. Die erhöhte Feldliniendichte kann jedoch auch zu einer überproportionalen Analyse von Einschlüssen im Vergleich zum Werkstoff führen [78].

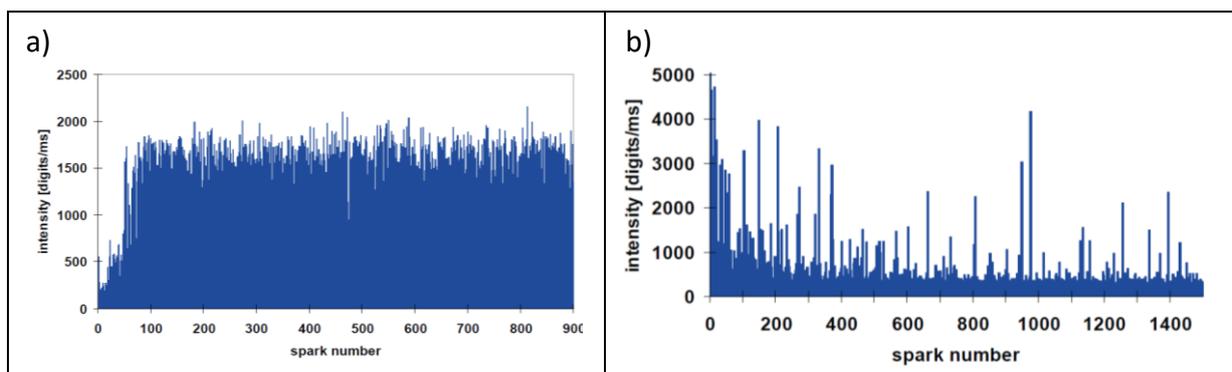


Abbildung 2.21: Intensitäten der Einzelfunken über ihrer Entladungsreihenfolge, a) ein in der Matrix gelöstes Element, b) ein ungelöstes Element [81]

Einfluss der Funkenentladung auf die Probenoberfläche

In Abbildung 2.22 ist der Einfluss einzelner Funkenentladungen auf eine polierte Stahlprobe zu sehen. Bereits nach einer einzelnen Funkenentladung ist in a) eine angegriffene Fläche von 2,5 x 2,0 mm zu erkennen, welche auf eine diffuse Entladung des Funkens zurückzuführen ist. Dies verdeutlicht, dass sich der Funke sowohl aufspaltet als auch auf der Oberfläche springt, anstatt eine auf einen Punkt konzentrierte Entladung auszubilden. Die bevorzugten Ansatzpunkte der Funkenentladung sind in b) an der Phasengrenzflächen Einschluss/Matrix zu sehen. Nach 1 + 5 + 15 Entladungen ist vorrangig der Einschluss angegriffen worden und bereits erheblich verändert. In c) sind die durch die Funken unterschiedlich umgeschmolzenen Bereiche zu erkennen. Einige von diesen weisen thermisch induzierte Risse auf. In d) ist die Probe nach weiteren 30 +100 Funkenentladungen zu sehen: Die Oberfläche ist gänzlich umgeschmolzen und vom Einschluss sind keine

Rückstände zu erkennen [77]. Am Oberflächenzustand ist zwischen einer Probe nach 500 und 5000 Entladungen kein erheblicher Unterschied zu erkennen [83].

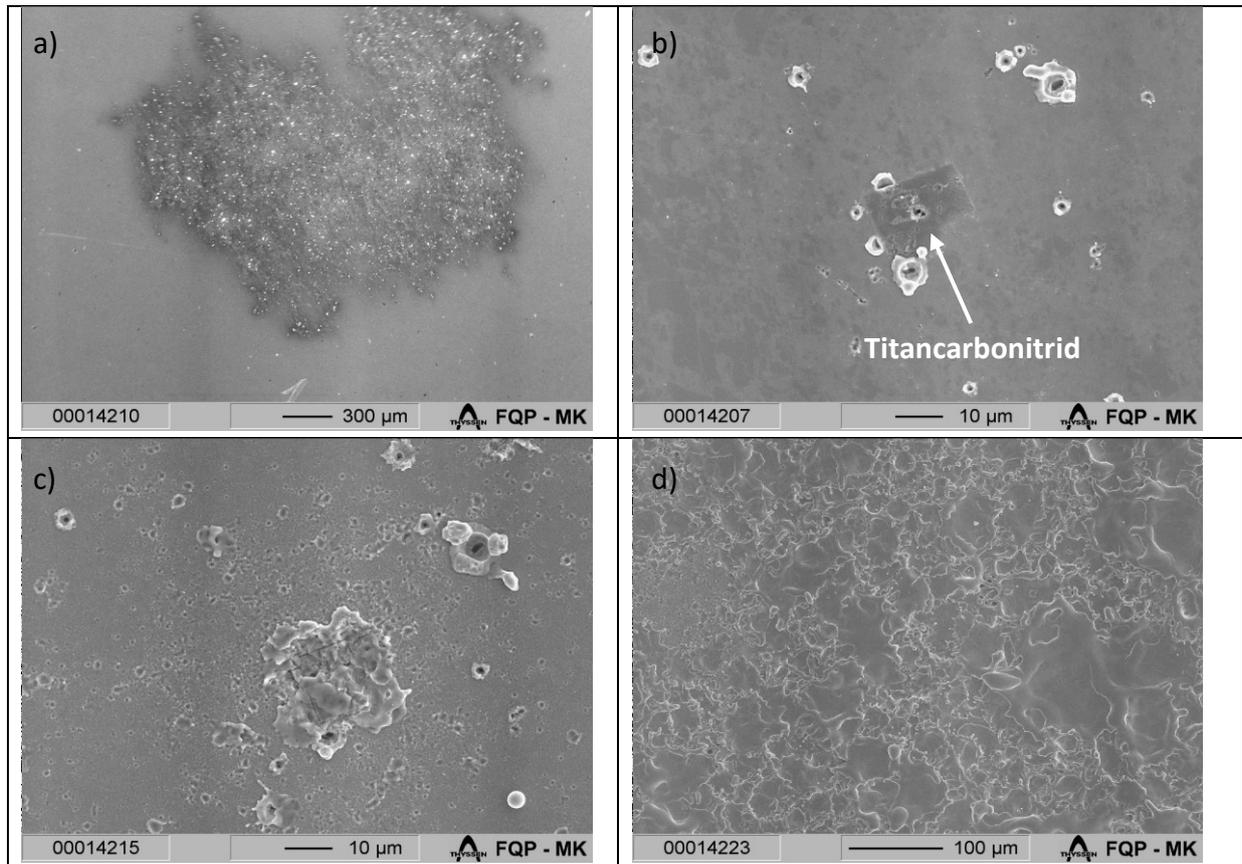


Abbildung 2.22: Einfluss der Anzahl der Funkenentladungen auf die Probenoberfläche; a) Probenfläche nach einer Funkenentladung; b) Vergrößerte Ansicht nach einer Funkenentladung; c) Ansicht nach 1 + 5 + 15 Entladungen; d) Ansicht nach 1 + 5 + 15 + 30 + 100 Entladungen [77]

Weist die Probe statt einer polierten eine raue Oberfläche auf, so findet ein sehr ähnliches Abfunkverhalten statt, bei dem jedoch der durch diffuse Entladungen betroffene Bereich kleiner ist und es im Prozess früher zur Ausbildung konzentrierter Funkenentladungen kommt [77].

Mit fortschreitender Analysezeit wird die Probenoberfläche homogenisiert. Dabei werden größere Einschlüsse zerteilt und stückweise abgetragen. Nach einigen hundert Funken stellt sich oftmals ein stationärer Zustand ein. Dieser kann ebenfalls zertrümmerte Einschlüsse enthalten, welche bedingt durch ihre kleinere Größe zu geringeren Signalstärken führen [78].

Mizukami et. al. [83] zeigen auf, dass durch den Abfunkprozess an einer Stahlprobe mit Titan-Einschluss der untersuchte Einschluss aus dem Gefüge abgetragen wird. Eine Untersuchung des Prozesses mittels Elektronenstrahlmikroanalyse und Elementmapping zeigt, dass sich auf der Probenoberfläche fein verteilte Titan-

Einschlüsse niederschlagen. Dies findet während der ersten Funkenentladungen statt. Wird dieser Effekt der anfänglichen Funkenentladungen vernachlässigt, so betrachtet die Analyse fälschlicherweise nicht die ursprünglichen Einschlüsse im Gefüge, sondern deren Rückstände (Abbildung 2.23). Es wird angenommen, dass nur ein Teil der aus der Oberfläche geschlagenen Atome des Einschlusses atomisiert und im Plasma der Analyse zugeführt werden und dass das restliche herausgelöste Material über die Probe verstreut wird [83].

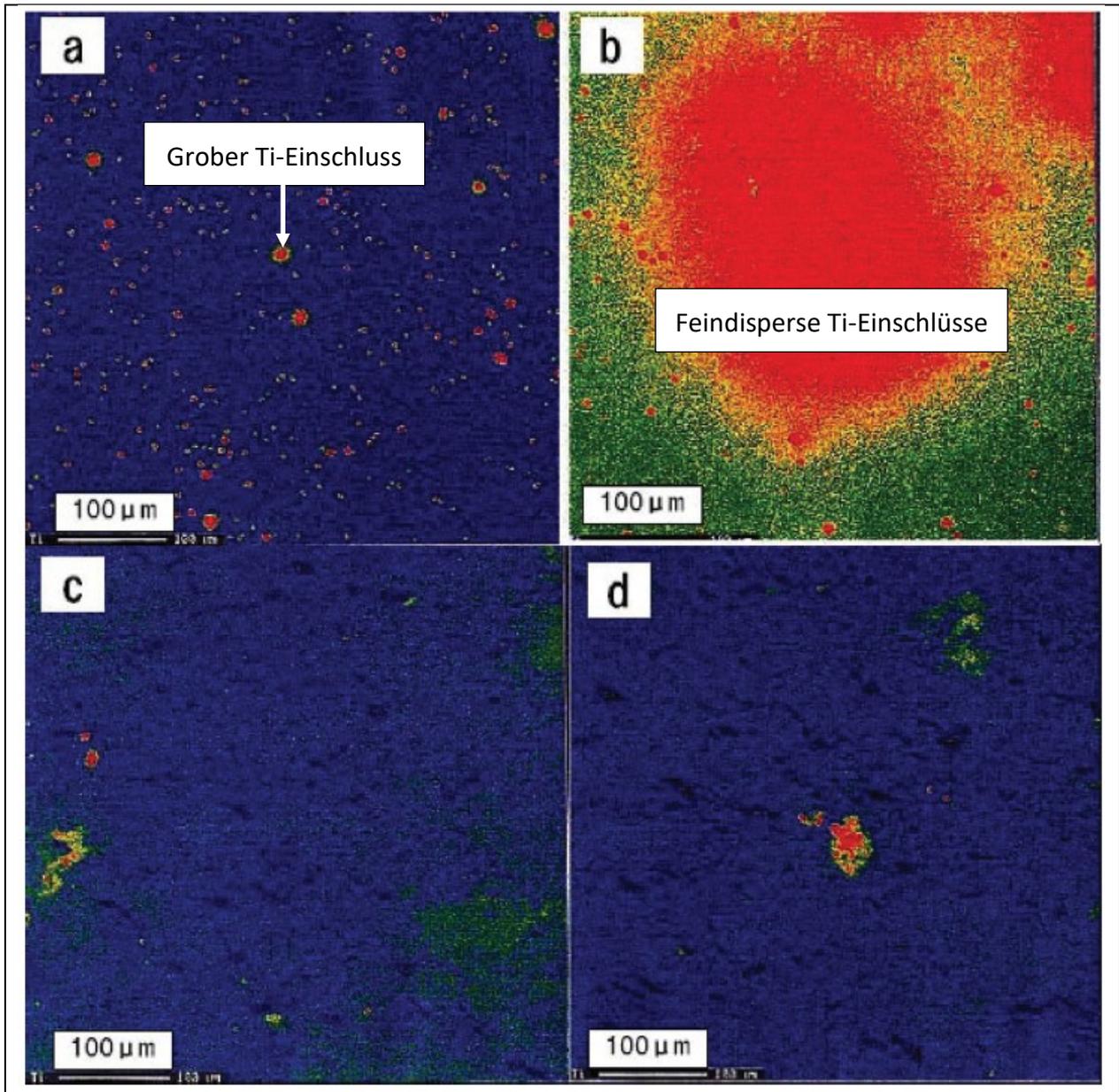


Abbildung 2.23: Elementmapping einer Elektronenstrahlmikroanalyse vom Kanal Ti für a) Ausgangszustand, b) 10 Entladungen, c) 500 Entladungen, d) 5000 Entladungen [83].

Auf ihren Ergebnissen resultierend stellen Mizukami et. al. [83] ein neuen Interpretationsansatz für die Häufigkeitsverteilung der Intensitätsmesswerte auf.

Die bisherige Interpretation ist, dass im Matrixwerkstoff gelösten Elemente durch die Gausskurve abgebildet werden und die Einschlüsse im Werkstoff für die höheren Intensitäten verantwortlich sind. Stattdessen wird ein neuer Ansatz zur Interpretation dargelegt (vgl. Abbildung 2.24), bei dem der Anteil der normalverteilten Daten die Summe aus gelösten Elementen in der Matrix und der fein versprengten Einschlüsse auf der Oberfläche ist.

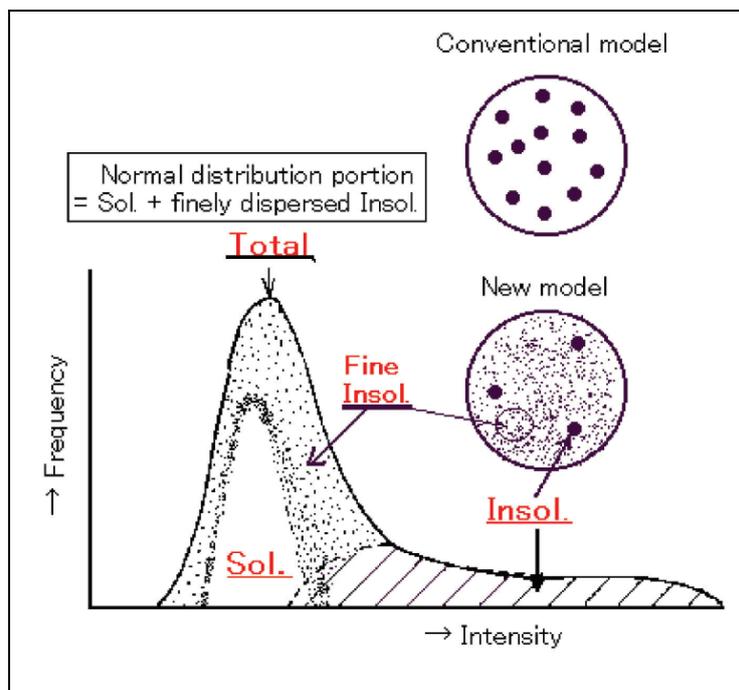


Abbildung 2.24: Neue Interpretation des PDA-Histogramms für gelöste und ungelöste Bestandteile [83].

Einen ähnlichen Ansatz verfolgt Weerts [84] der die Häufigkeitsverteilung als Summe der symmetrischen Normalverteilung um den Modalwert und einen durch Verunreinigungen bedingten Anteil zu erhöhten Intensitätswerten beschreibt. Aus dem Verhältnis des Flächenanteils der symmetrischen Normalverteilung und der Schiefen Gesamtfläche der Häufigkeitsverteilung definiert er den Kennwert K_{PDA} für den Reinheitsgrad des Stahls. Fronk [85] hat dieses Verfahren weiterentwickelt und zur Analyse großflächiger Seigerungsmessungen mittels des MAXILA-Systems verwendet. Dieses erlaubt durch Probenbewegung automatisiert Seigerungsprofile auf einem Probenquerschnitt von 300 x 300 mm zu bestimmen.

Vergleich zur Raster Laser Atomemissionsspektrometrie

Bei der laserinduzierten Spektralanalyse kann, im Gegensatz zur Funkenanalyse, die Position der Messung angesteuert werden. Dies erlaubt die Betrachtung der Probe entlang eines Rasters, wodurch ein gezielter Abgleich der Ergebnisse mit

metallographischen Ergebnissen möglich ist. Das Verfahren erlaubt eine Abtastung mit bis zu 1000 Hz bei einer Pulsenergie bis 2 mJ und einer Rasterweite von 5 μm [78]. Da es sich bei einem Laser nicht um eine „elektrische“ Strahlungsquelle handelt, kann dieses Verfahren leitende und nichtleitende Feststoffe ohne besondere Vorbereitung analysieren [79].

Der Vorteil einer gezielten Betrachtung des Gefüges über eine Messtrecke kann im Fall der OES-PDA durch eine kontinuierliche Verschiebung der Probe während der Messung teilweise ausgeglichen werden. Dieser Ansatz wurde durch Meilland [86] angewendet, um das Seigerungsverhalten innerhalb einer Stahlprobe zu charakterisieren (Abbildung 2.25). Mit diesem Verfahren konnte eine Fläche von 400 x 150 mm^2 untersucht werden.

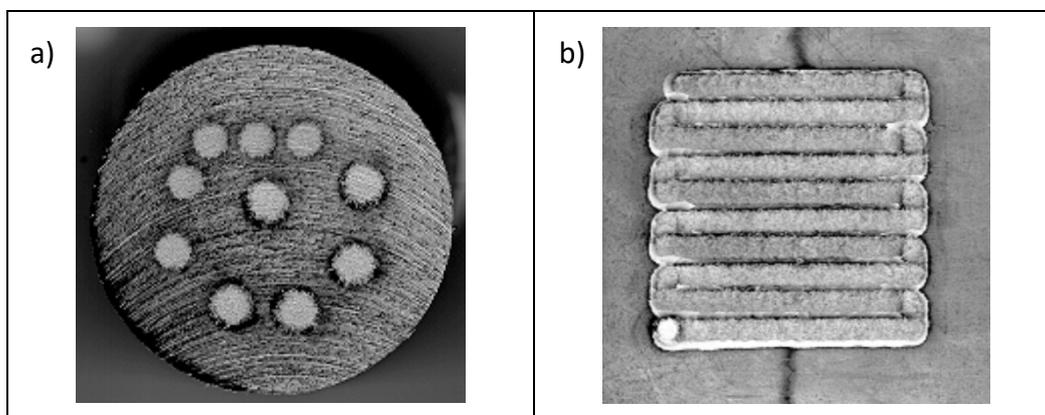


Abbildung 2.25: Stahlproben mit OES-PDA-Analysebereichen, a) separate Brennflecken, b) dynamische OES-PDA mit Analysespuren [86]

2.5.2. Auswertung von Messdaten der Einzelfunkenanalyse

Ein Kriterium zur Ermittlung der Reinheit von Stahl ist die Quotientenbildung aus der mittleren Intensität zu Beginn und am Ende der Analyse. Dies ist auf eine sinkende Anzahl an Einschlüssen über die Analysezeit und eine Homogenisierung der Probe zurück zu führen [78].

Bestimmung der Einschlussgröße

Zur Bestimmung der Partikelgröße ist es erforderlich, die Phasenzusammensetzung zu kennen und den entsprechenden Partikeln vollständig mit einer Funkenentladung zu vaporisieren. Durch die Entladung an Phasengrenzflächen können nur Einschlüsse bis zum halben Kraterdurchmesser, sogenannte Mikro-Einschlüsse, unterschieden werden. Größere Partikel, Makro-Einschlüsse, führen zu hohen Intensitätswerten, welche jedoch hinsichtlich der Partikelgröße nicht aussagekräftig sind. Der Kraterdurchmesser einer Funkenentladung liegt im Bereich von 20 bis 40 μm . Somit können maximal sphärische Partikel bis zu einem

Durchmesser von etwa 20 μm ausgewertet werden [81]. Der Minimale Einschlussdurchmesser ist abhängig vom Elementgehalt im Werkstoff und der Löslichkeit des Elements in der Matrix. Exemplarisch wurde dies von Meilland [86] für einen Stahl mit 280 ppm Al bestimmt. Für eine geringe Abtragsmenge und somit einem geringen Beitrag von Aluminium lag der minimale Partikeldurchmesser bei etwa 1,5 μm .

Verteilungsfunktion der Intensitätswerte

Ein Verfahren zur Visualisierung und zum Vergleich von Proben und Messreihen ist die Darstellung der Messdaten in einem Histogramm. Hier werden die Intensitätswerte in Klassen eingeteilt und die Häufigkeit der Zuordnung von Messdaten über die Klasse in einem Diagramm aufgetragen. Für eine homogene Probe ergibt sich eine statistisch normalverteilte Auftragung, die sogenannte Gaussverteilung (Abbildung 2.26 a)). Für inhomogene Proben kann der Verlauf des Histogramms als Summe mehrerer Gaussverteilungen beschrieben werden (Abbildung 2.26 b)), wodurch die Auswertung der Inhomogenität für die einzelnen Elemente ermöglicht wird und die Klassenhäufigkeiten bekannt sind [76, 81, 87]. Nach Definition eines kritischen Werts kann die Anzahl und Höhe der Einschlüsse ebenfalls aus den Daten der Häufigkeitsverteilung abgelesen werden [78].

Die Beschreibung der normalverteilten Häufigkeit der Zuordnungen zu den Klassen im Histogramm erfolgt mit Formel 2.3, einer Multiplikation der Gaussverteilung mit der Anzahl der Funkenentladungen Z .

$$f(x) = \frac{Z \cdot w}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Formel 2.3: Mit der Funkenanzahl normierte Gaussverteilung [81]

mit: Z : Anzahl der Funkenentladungen, w : Klassenbreite, σ : Standardabweichung, μ : Mittelwert, x : Intensitätswert

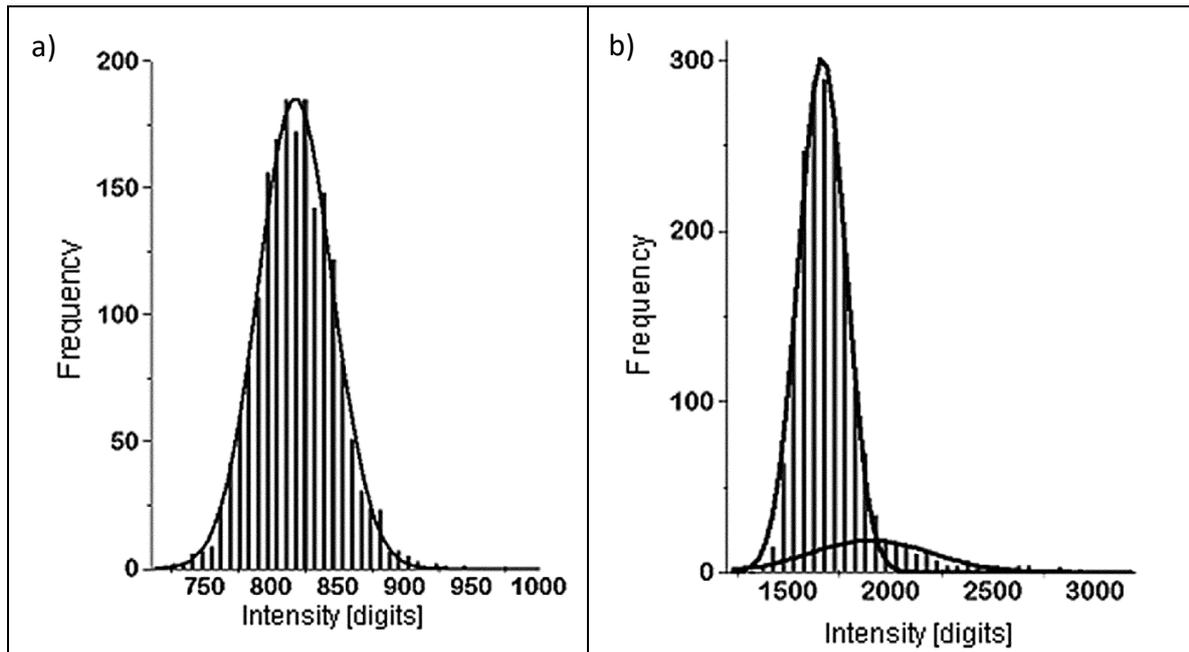


Abbildung 2.26: Histogramm der gemessenen Intensitätswerte im Aluminiumkanal a) einer Reineisenprobe, b) einer Reineisenprobe mit Schlackepulver [87]

Die Auswertung der Verteilungsfunktion kann über verschiedene Ansätze erfolgen:

- Summe von Gaussfunktionen [76, 82, 87]
- Betrachtung der Flächen zwischen x-Achse und der zweiten Ableitungen der logarithmischen Gaussfunktionen zum Histogramm [87]
- Näherung der Intensitätsverteilung über Verteilungsfunktionen (z.B. Burr, Dagum, Cauchy-Lorentz, Log-logistic, Frechet, Gauss) [82]

Übereinstimmende Ausreißer in mehreren Elementkanälen

Intensitäten außerhalb des Erwartungsbereichs, welcher oftmals als 2 bis 4 fache Standardabweichung um den Mittelwert der Verteilung definiert ist, werden als Ausreißer bezeichnet. Für die dreifache Standardabweichung ist bei normalverteilten Daten mit etwa 1,6 Ausreißern je 1000 Funken zu rechnen [82].

Die Auftragung der Messwerte des Matrixwerkstoffes über der Nummer der Funkenentladung zeigt ein normalverteiltes Grundniveau. Zusätzlich kann die Auftragung Ausreißer nach oben oder unten beinhalten. Ein Ausreißer zu hohen Intensitäten ist auf einen mit dieser Funkenentladung getroffenen Einschluss mit diesem Element zurückzuführen. Stimmt diese Beobachtung bei mehreren Elementkanälen zur selben Funkennummer überein, kann dies auf die vorliegende Phase hindeuten [81, 82, 87].

Korrelationsanalyse

Die Korrelationsanalyse beschreibt das Verhalten zweier Messgrößen zueinander. Beispiele für solche statistischen Analysemethoden sind:

- Korrelationskoeffizient nach Bravais und Pearson (engl. Pearsons product moment correlation coefficient), Formel 2.4
- Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (engl. Spearman's rho(ρ)), Formel 2.5
- Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall (engl. Kendall's tau (τ)), Formel 2.6

Der Vorteil der Rangkorrelationskoeffizienten gegenüber dem Korrelationskoeffizient nach Pearson liegt darin, dass sie für nichtlineare Zusammenhänge sowie nicht normalverteilte Daten anwendbar sind. Der Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall ist im Vergleich zu dem Verfahren nach Spearman weniger sensitiv für Ausreißer unter den Wertepaaren.

Nachfolgend sind die Formeln der verschiedenen Analysemethoden angegeben, für Messgrößen mit Messwerten: $X (x_1..x_n)$ und $Y = (y_1..y_n)$

$$\rho(XY) = \frac{Cov(X, Y)}{\sqrt{Var(X) Var(Y)}} \quad \text{Formel 2.4: Korrelationskoeffizient nach Pearson[88]}$$

Kovarianz: $Cov(X, Y)$, Varianz: $Var(X)$

$$\rho(XY) = 1 - \frac{6 \sum(d_i^2)}{n(n^2 - 1)} \quad \text{Formel 2.5: Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman}$$

Abweichungen: d , Anzahl Messungen: n

$$\tau(XY) = \frac{C - D}{C + D} \quad \text{Formel 2.6: Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall}$$

konkordante / diskordante Wertepaare: C / D

Eine mögliche Interpretation der Korrelationskoeffizienten ist:

- $\rho(XY) \approx 0$ kein (linearer) Zusammenhang
- $\rho(XY) > 0$ positive Korrelation, gleichgerichteter (linearer) Zusammenhang
- $\rho(XY) < 0$ negative Korrelation, gegengerichteter (linearer) Zusammenhang
- $|\rho(XY)| \leq 0,5$ schwache Korrelation
- $0,5 < |\rho(XY)| \leq 0,8$ mittlere Korrelation
- $|\rho(XY)| > 0,8$ starke Korrelation

Falk und Wintjens [76] zeigen bei ihrer Untersuchung in Stahl (Abbildung 2.27), dass die Korrelationswerte für zwei verschiedene Elemente klein ausfallen und

selbst die paarweise Korrelation derselben Elementlinie deutlich ungleich eins ist. Dies zeigt, dass im realen Anwendungsfall mit erheblichen Abweichungen von der idealen Interpretation zu rechnen ist.

Reference	Concentration ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	Element	Concentration ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	Correlation factor	RSD ratio (%)	RSD ($\rho = 0$) ^a (%)	RSD ($\rho = 0$) Ratio
Fe II 187.746 UV	> 99%	17.3	C I 165.812 UV	12	42.8	- 0.681	193.3	46.2	0.2
Fe I 360.886 A2	> 99%	18.3	A II 394.403 A1	25	63.5	- 0.019	84.1	66.1	0.8
Fe I 281.392 A1	> 99%	17.8	A II 394.403 A1	25	63.5	- 0.003	75.2	66.0	0.9
N I 149.262 UV	19	57.1	A II 394.403 A1	25	63.5	0.023	160.0	85.4	0.5
N I 149.262 UV	19	57.1	S I 180.731 UV	34	27.0	0.075	165.9	63.2	0.4
Fe II 187.746 UV	> 99%	17.3	N I 149.262 UV	19	57.1	0.085	57.9	59.7	1.0
O I 130.217 UV	540	53.0	A II 394.403 A1	25	63.5	0.185	71.3	82.7	1.2
Fe II 187.746 UV	> 99%	17.3	S I 180.731 UV	34	27.0	0.425	24.6	32.1	1.3
Fe I 281.392 A1	> 99%	17.8	Fe I 360.886 A2	> 99%	18.3	0.844	10.4	25.6	2.4
Fe II 273.074 A2	> 99%	14.6	Fe II 273.074 A1	> 99%	12.0	0.847	8.4	18.9	2.2
Fe I 281.392 A1	> 99%	17.8	Fe II 273.074 A1	> 99%	12.0	0.858	9.6	21.5	2.2
P I 178.287 UV	153	23.0	B I 182.640 UV	5	23.7	0.906	11.2	33.0	3.0

Sample: BS50C (pure iron); RN14 (low alloy steel)
 Source: C = 2.2 μF , L = 30 μH , R = 1 Ω , f = 300 Hz, t = 6 s

^aRSD($\rho = 0$)—expected RSD for the intensity ratio assuming statistically independent intensities.

Abbildung 2.27: Korrelation zwischen Elementlinien in Stahl [76]

Eine weitere Variante der Korrelation zwischen zwei Elementen liegt in der Auftragung der Intensität im Kanal 1 über der Intensität im Kanal 2 bei den jeweiligen elementspezifischen Funkenentladungen [77].

Automatische Klassifikationsverfahren

Bengtson et. al. [82] haben in ihrer Forschungsarbeit für Stahlwerkstoffe neben den vorab genannten Verfahren ebenfalls die nachfolgenden Clusterverfahren angewandt und gute Ergebnisse erhalten.

- Propabalistisches neuronales Netzwerk
- Support Vector Machine (SVM)
- Cluster-Algorithmen (K-means, Fuzzy C means, Self Organizing MAP (SOM))

Auf die Verfahren K-means und SOM wird im Kapitel 3.2.2 näher eingegangen.

Zwischenfazit

Für den Werkstoff Stahl wurden für einzelne Gefügebestandteile erfolgreich Auswertemethoden für die OES-PDA entwickelt. Dabei handelt es sich vielfach um Phasen mit sehr geringen Gefügeanteilen und Phasengrößen.

Die Vielfalt der betrachteten und entwickelten Analyseverfahren im Bereich der Stahlanalytik zeigt neben dem Interesse verschiedener Forschergruppen ebenfalls

die Herausforderung einer Entwicklung aussagekräftiger und robuster Analysemethoden. Die Ansätze der klassischen Analyseverfahren der deskriptiven Statistik werden als Anregung genutzt und ebenfalls in dieser Arbeit angewendet. Zusätzlich wird in der Anwendung automatisch arbeitender Klassifikationsverfahren ein großes Potential anerkannt, weshalb ebenfalls die selbstlernenden Cluster Algorithmen K-means und SOM betrachtet werden.

3. Statistische Analyseverfahren und Data-Mining

Der heutige Stand der Technik ermöglicht die Erfassung und Speicherung großer Datenmengen, die klassischerweise gezielt manuell, meist mit Verfahren der deskriptiven Statistik ausgewertet werden. Dies bedarf jedoch deutliches Vorwissen und führt zu einer subjektiven Auswahl der Daten. Alternativ werden neue Verfahren zur Datenauswertung für die Bereiche „Data Mining“, „Big Data“ und „Knowledge Discovery in Databases“ entwickelt.

Ziel dieser Verfahren ist die Gewinnung von Wissen über Zusammenhänge oder Prozesse aus großen Datenmengen, welches über das erste Grundverständnis hinausgeht. So können diese Verfahren zum Segmentieren von Daten, zum Klassifizieren von Ereignissen, zur Unterscheidung von Klassen und deren Merkmalen sowie zur Abhängigkeitsanalyse zwischen Variablen angewandt werden.

Der Wissensschaffungsprozess gliedert sich dabei in die folgenden grundlegenden Schritte [89]:

1. Schaffung des Grundverständnisses für die Problemstellung
2. Datenerfassung, -zusammenführung und Auswahl der zu betrachtenden Größen
3. Datenaufbereitung (Plausibilitätsprüfung, konstante Messgrößen, Rauschen, Umgang mit Ausreißern, Umgang mit fehlenden Daten, etc.)
4. Reduktion der Dimension
5. Anpassung der Zielsetzung auf die Analyse-Methode
6. Explorationsanalyse, Modellbildung und Festlegung der Hypothese
7. Data-Mining: statistische Analyseverfahren, Visualisierung der Eingangsdaten, nach Ordnungen und Zusammenhängen, Aufstellen von Klassifikationsregeln
8. Interpretation und Visualisierung der Ergebnisse, möglicherweise Iterationen zurück zu Schritt 1 bis 7
9. Anwendung des erlangten Wissens

In technischen Prozessen wird diese Form der Datenanalyse mit vielfältigen Zielsetzungen angewendet. Beispiele hierfür sind die Reduktion von Ausschuss, die Steigerung der Anlagenauslastung oder eine Reduktion der Kosten. Hierbei muss die Analyse meist prozessübergreifend erfolgen, um die Zusammenhänge vollständig zu erfassen und die Haupteinflussgrößen zu erkennen.

3.1. Deskriptive Statistik für die explorative Datenanalyse

Mit Hilfe von deskriptiver Statistik werden Messdaten aufbereitet, um sie dem Betrachter besser verständlich zu präsentieren. Dazu werden Daten graphisch oder tabellarisch dargestellt und beschreibende Kenngrößen ermittelt. Diese Aufbereitung ermöglicht es, einen ersten Eindruck zu erhalten und das Vorgehen für weitere Auswertungen zu bestimmen.

Der Begriff „explorative Datenanalyse“ wird vorrangig bei der Untersuchung von Daten verwendet, deren Zusammenhänge bislang nur unzureichend verstanden sind und somit noch „erkundet“ werden müssen. Verbreitete Darstellungsformen von Messdaten sind einerseits die Auftragung der Ausprägung der Messgröße über eine betrachtete Zeit, Strecke etc. und andererseits die Ermittlung der Häufigkeiten von Ausprägungen in Histogrammen.

Einige Ausprägungen der Messdaten können durch Kenngrößen beschrieben werden. Nachfolgend werden derartige Kenngrößen näher erläutert.

Mittelwert

Als Mittelwert wird zumeist das arithmetische Mittel bezeichnet. Das arithmetische Mittel ist definiert als:

$$\bar{x}_{arithmetisch} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

In dieser Arbeit wird diese Definition des Mittelwerts verwendet.

Median

Der Median beschreibt in einer sortierten Reihe von Werten den in der Mitte stehenden Wert. Für eine Reihe mit gerader Anzahl an Einträgen wird aus den beiden mittleren Werten das arithmetische Mittel verwendet. Die Definition ist somit wie folgt:

$$\bar{x}_{median} = \begin{cases} x_{\left(\frac{n+1}{2}\right)} & , n \text{ ungerade} \\ \frac{1}{2} \left(x_{\left(\frac{n}{2}\right)} + x_{\left(\frac{n+1}{2}\right)} \right) & , n \text{ gerade} \end{cases}$$

Quantil

Das Quantil beschreibt den Wert einer sortierten Verteilung, für den ein bestimmter Anteil der Werte kleiner ist. Welches Quantil gemeint ist, wird meist über eine prozentuale Angabe definiert. Bestimmte Formen von Quantilen sind das erste, zweite und dritte Quartil, welche die Quantile bei 25, 50 und 75 Prozent beschreiben. Der Median ist das Quantil bei 50 % der Daten. Der Quartilsabstand (IQR,

engl. interquartile range) umfasst die 50 Prozent der Messungen zwischen dem 1. und 3. Quartil.

$$\bar{x}_{\text{quantil } p} = \begin{cases} x_{[n \cdot p]} & , n \cdot p \text{ ungerade} \\ \frac{1}{2}(x_{(n \cdot p)} + x_{(n \cdot p + 1)}) & , n \cdot p \text{ gerade} \end{cases}$$

$$IQR = 3. \text{ Quartil} - 1. \text{ Quartil} = \bar{x}_{\text{quantil } 75\%} - \bar{x}_{\text{quantil } 25\%}$$

Varianz

Die Varianz ist ein Streumaß zur Beschreibung der Verteilung der Daten um den Mittelwert. Für diskrete Daten wird zur Bestimmung die Summe der quadratischen Abweichungen der Daten vom arithmetischen Mittel berechnet und durch die Datenanzahl geteilt. Für stetige Daten wird das Integral über das Produkt des mittleren quadratischen Abstands zum Erwartungswert und der Dichtefunktion der Verteilung gebildet.

$$Var(X) = \sum_{i=1}^n P(X = x_i) \cdot (x_i - \mu)^2$$

$$Var(X) = \int_a^b (x_i - \mu)^2 \cdot f(x) dx$$

Erwartungswert μ , Datengröße X , Dichtefunktion $f(x)$

Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ebenfalls eine Kenngröße zur Beschreibung der Streuung der Daten um einen Erwartungswert und ist definiert als die Quadratwurzel aus der Varianz.

$$\sigma_x = sd(X) = \sqrt{Var(X)}$$

Mittlere absolute Abweichung um den Median

Die mittlere absolute Abweichung um den Median (MAD, engl. Median Absolute Deviation) ist ein Kennwert zur Bestimmung der Streuung der Daten um den Median.

$$MAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}_{\text{median}}|$$

Schiefe

Die Schiefe (engl. Skewness) einer Verteilung gibt an, wie stark diese von einer symmetrischen Form abweicht.

$$v = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}_{arithmetisch}}{\sigma_X} \right)^3$$

Eine statistisch robuste Variante der Berechnung oder Abschätzung der Schiefe ist das ‚medcouple‘. Brys et al. [2] definieren diese Größe unabhängig von dem Moment 3. Ordnung und nutzen die Abweichung der linken und rechten Seite der Verteilung um den Median.

$$MC_n = \operatorname{med}_{x_i \leq m_n \leq x_j} h(x_i, x_j)$$

$$h(x_i, x_j) = \frac{(x_j - m_n) - (m_n - x_i)}{x_j - x_i}$$

Wölbung

Die Wölbung (engl. Kurtosis) beschreibt die Steilheit der Verteilungsfunktion und ist das zentrale Moment 4. Ordnung. Verteilungen mit geringer Wölbung streuen relativ gleichmäßig; bei Verteilungen mit hoher Wölbung resultiert die Streuung mehr aus extremen, aber seltenen Ereignissen.

$$w = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}_{arithmetisch}}{\sigma_X} \right)^4$$

Visualisierung von Daten

Die visuelle Aufbereitung ermöglicht in vielen Fällen bereits ohne weitergehende Statistik einen wertvollen Erkenntnisgewinn. Nachfolgend sind typische Darstellungsformen beschrieben:

Auftragung der Ausprägung über eine Erfassungsgröße (Zeit, Strecke, etc.)

Die Auftragung der Ausprägungen über der Zeit oder einer Strecke ist eine der meist verwendeten Darstellungsformen für erfasste Messdaten. Die Interpretation dieser Darstellung ist in den meisten Fällen intuitiv verständlich.

Darstellung von Häufigkeitsverteilungen

Aufgetragen wird die Anzahl der Ausprägungen über die Klassen der möglichen Ausprägungen. Diese Klassen beschreiben eine kontinuierliche Skala und überschneiden sich nicht. Die Breite der Klassen wird meist konstant gehalten. Für große Datenmengen und kontinuierliche Messwerte ermöglicht diese Darstellung die Näherung der Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Ausprägungen in den jeweiligen Klassen.

Die Verteilung der Ausprägungen über die Klassen kann in vielen Fällen annähernd über eine Verteilungsfunktion beschreiben werden. Verschiedene Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind: Gauss-, Gamma-, Weibull-, Cauchy-, Exponential-, Geometrische-, Poisson-, Log-Normal- oder die negative Binomialverteilung. Je nach Ursprung der betrachteten Daten ist eine Beschreibung der vorliegenden Häufigkeitsverteilung über eine dieser Verteilungsfunktionen mehr oder weniger geeignet.

Der Verlauf der Wahrscheinlichkeitsverteilungen kann über verschiedene Kenngrößen, wie beispielsweise die Schiefe und Wölbung der Verteilung oder die Varianz, quantifiziert werden.

3.2. Data-Mining zur Auswertung technischer Prozesse

Der Begriff Data-Mining beschreibt den teilweise oder vollständig automatisierten Prozess Muster in Daten zu erkennen. Die hierfür ausgewerteten Daten stehen stets in großer Menge zur Verfügung [90]. Data-Mining Verfahren sind Teil des größeren Prozesses der Wissensschaffung in Datenbanken (engl.: Knowledge Discovery in Databases). Ein Großteil der hierfür verwendeten Verfahren ist Bestandteil des maschinellen Lernens (engl.: machine learning) [90]. Durch die identifizierten Muster soll eine, oftmals auch ökonomische, Verbesserung des Prozesses ermöglicht werden.

3.2.1. Maschinelles Lernen

Die Wissenschaft des maschinellen Lernens beschreibt das automatisierte Erkennen von Zusammenhängen in Datenbeständen mit der Möglichkeit zur Vorhersage zukünftiger Dateneingänge. Es wird dabei zwischen vier verschiedenen Arten des maschinellen Lernens unterschieden: überwachtes Lernen („supervised learning“), Verstärkungslernen („reinforcement learning“), spielebasiertes Lernen („game theorie“) und nicht überwachtes Lernen („unsupervised learning“) [90, 91]. Nachfolgend sind die unterschiedlichen Ansätze kurz zusammengefasst:

Überwachtes Lernen

Der Maschine wird neben einer Sequenz von Eingangsdaten eine zugehörige Sequenz mit den gewünschten Zielwerten übermittelt [91]. Mit diesen Informationen erlernt die Maschine beispielsweise ein Modell, welches genutzt werden kann, um bei zukünftigen Eingängen einen Ergebniswert vorherzusagen.

Verstärkungslernen

Beim verstärkten Lernen (basierend auf dem Markov Decision Process, MDP) erzeugt die Maschine mögliche Aktionen, welche seine Umwelt beeinflussen. Diese Umwelt gibt nun eine skalare Belohnung bzw. eine Bestrafung an die Maschine zurück. Das Ziel ist es ein Vorgehen zu erlernen, welches über die Prozesszeit den Gewinn maximiert, bzw. die Bestrafung minimiert [91].

Spielebasiertes Lernen

Das spielebasierte Lernen verfolgt einen generalisierten Ansatz des Verstärkungslernens. Die aus den Eingängen generierten Aktionen führen dabei ebenfalls zu einer Bewertung in Form einer Belohnung. Ein bedeutender Unterschied liegt jedoch in der Umwelt, welche nicht auf einer statistischen Basis gründet, sondern selbst aus mehreren anderen lernenden Maschinen besteht, welche ebenfalls interagieren und hierfür belohnt werden. Das Ziel dieses Verfahrens ist, unter Berücksichtigung des gegenwärtigen Verhaltens der anderen Maschinen den eigenen Gewinn zu maximieren. Dies führt zu einem hochdynamischen Verhalten mit vielfachem Anpassen der Aktionen der unterschiedlichen Maschinen [91].

Nicht überwachtetes Lernen

Das nicht überwachte Lernen nutzt ausschließlich Eingangsdaten ohne Informationen bezüglich eines Zielwertes oder einer Belohnung durch die Umwelt. Die Entscheidungsfindung im Lernprozess basiert darauf, Muster in der Datenmenge zu erkennen und diese für eine Abschätzung zukünftiger Eingänge zu nutzen. Einfache Beispiel für nicht überwachtetes Lernen sind die Clusterbildung und die Dimensionsreduzierung [91].

3.2.2. Clusteranalyse

Clusterverfahren werden angewendet, wenn keine offensichtliche Gruppierung der Daten erkennbar ist, die Daten jedoch in Gruppen zusammenliegen, welche auch überlappen können. Dabei wird angenommen, dass diese Gruppenbildung nach einem Mechanismus erfolgt, den es zu verstehen gilt. Um die Cluster zu identifizieren, können unterschiedliche Methoden angewendet werden [90].

Eine der bekanntesten Analyse-Methoden ist das k-Means Verfahren. Dabei wird zu Beginn definiert, in welche Anzahl von Gruppen die Daten zu sortieren sind. Jede Gruppe startet mit einem zufälligen Wert der Analysedaten, welcher das Zentrum der Gruppe definiert. Anschließend wird jeder Datenpunkt dem Cluster mit dem geringsten euklidischen Abstand zugeordnet. Nun wird über alle Elemente der jeweiligen Gruppe das neue Zentrum bestimmt und die Zuordnung der Da-

tenpunkte zum am nächsten liegenden Zentrum beginnt erneut. Das Verfahren minimiert den quadratischen Abstand der Datensätze zu den Zentren der Gruppen und ist konvergiert, wenn zwischen zwei Iterationen kein Datenpunkt seine Gruppenzuordnung wechselt. Bedingt durch die zufällige Auswahl der Startwerte ergibt sich oft nur ein lokales Minimum. Eine erneute Berechnung mit anderen Startwerten kann zu einem besseren oder schlechteren Minimum führen [90]. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass die Anzahl der Gruppen vorab definiert werden muss. Der Anwender muss entsprechendes Vorwissen besitzen, um mit einer begründeten Wahl der Gruppenzahl das Ergebnis sinnvoll interpretieren zu können. Für eine gute Übereinstimmung zwischen Datenzugehörigkeit und Datenzuordnung durch den Algorithmus müssen die Cluster zudem ähnlich große Datenmengen umfassen und wenige Ausreißer beinhalten [92].

Die Selbstorganisierende Karte (SOM) ist eine Sonderform eines künstlichen neuronalen Netzes und wird zum Beispiel in der Robotik und in der Prozesskontrolle verwendet, um Strukturen in Daten zu erkennen und um semantisch Informationen zu verarbeiten [93].

In einer SOM werden die Datenknoten des neuronalen Netzwerks in der Art trainiert, dass ähnliche Eingangssignale auf der Karte nahe zueinander sortiert werden, sodass eine topologische Merkmalskarte erzeugt wird. Die Eingangsdaten sind über eine Gewichtung mit allen Knoten des neuronalen Netzwerks verbunden. Mittels Iterationsschritten werden die jeweiligen Gewichte, je nach Ähnlichkeit des Knotenpunkts, zum Signal angepasst.

Bei einer SOM werden alle Datensätze einer vorab definierten Anzahl an Gruppen zugeordnet.

Weitere Verfahren der Clusteranalyse sind beispielsweise das Entscheidungsbaumverfahren und dessen Erweiterung zum Random Forest sowie künstliche neuronale Netze. Diese Verfahren wurden im Verlauf der Arbeit nicht tiefergehend angewendet, weshalb sie an dieser Stelle nicht genauer beschrieben werden.

4. Methoden und Anlagen

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit verwendeten Proben und Prozesse sowie die Methoden der Auswertung dargestellt.

4.1. Probenherstellung

Nachfolgend ist der Prozess der Probenherstellung aufgezeigt. Dabei werden die Zusammensetzungen der verwendeten Werkstoffe benannt.

4.1.1. Festlegung der Gießformen und Formenbau

Die verwendete Gießform ist ein in Aluminium gefertigtes Modell mit vier konischen Zylindern mit 1° Formschräge. Die Höhe der Probenstäbe beträgt 250 mm, der Durchmesser an der dünnsten Stelle liegt bei 40 mm (Abbildung 4.1). Der Aufbau erlaubt es in einem Versuchsdurchlauf vier Probekörper mit jeweils acht Probelagen zu erzeugen, wodurch für die Analytik ausreichend vergleichbare Proben zur Verfügung stehen. Die Schichtdicke der Proben resultiert aus dem Abstand der Trennschnitte von 30 mm, die Probenlage ist in Abbildung 4.1 markiert.

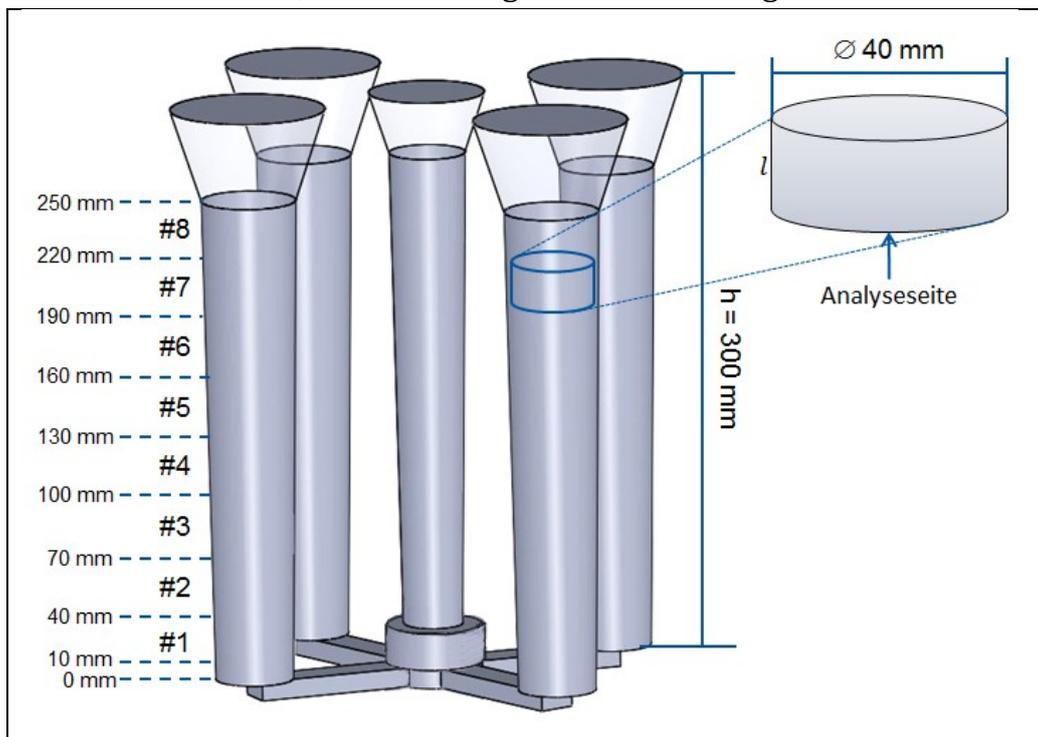


Abbildung 4.1: Modell des Versuchsaufbaus, für vier zylindrische Sandguss-Proben mit jeweils acht Probelagen, Formschräge 1° , optional mit/ohne Gießfilter vor den Läufen

Der Formenbau erfolgt mit bentonitgebundenem Quarzsand. Der Sand wird in einem Kollergang (SJM-05, GF) gemischt. Unter Wasserzugabe wird eine

Verdichtbarkeit des Sandes von etwa 55 % eingestellt. Der Unterkasten beinhaltet die Läufe, der Oberkasten die restliche Kavität.

4.1.2. Werkstoffzusammensetzung

Die Probenherstellung erfolgt unter Nutzung der in Tabelle 4.1 beschriebenen Legierungen. Es werden die in Tabelle 4.2 benannten Einsatzstoffe zur Gattierung und Schmelzmodifikation eingesetzt.

Die Herstellung der AlSi8Cu3-Modifikationen mit verschiedenen Eisen- und Mangangehalten erfolgt in einem EMA Induktionsofen für etwa 20 kg Aluminium.

Die Entgasungsbehandlung und Schmelzetemperierung vor dem Abguss findet in einem Widerstandsschmelzofen mit einem A20 Tiegel mit 7 kg Fassungsvermögen statt.

Tabelle 4.1: Eingesetzte Aluminiumlegierungen, mittlere Elementanteile in Gew.-%

Al: Rest	Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Ti	B
EN AW-6060	0,92	0,406	0,01	0,248	0,042	0,013	<0,0003
AlSi7Mg0,3	6,73	0,364	0,0043	0,0945	0,0172	0,0942	0,0014
AlSi8Cu3	7,97	0,349	3,01	0,4	0,29	0,14	<0,0003
AlSi9Mg	9,38	0,386	0,003	0,133	0,0024	0,0488	0,0002
AlSi11Mg	11,11	0,364	0,0047	0,113	0,0090	0,0455	0,0002

Tabelle 4.2: Eingesetzte Zuschläge und Modifikatoren

Zuschlag	Form	Zusammensetzung [Gew.-%]
Al	Vollmaterial	Al > 99,8
AlTi5B1	Vorlegierung	Ti 5 B 1 Al Rest
AlFe10	Vorlegierung	Al 88,6 Fe 11,4
AlSi50	Vorlegierung	Al 50 Si 50
FeSi75	Vorlegierung	Fe 25 Si 75
98,5 Mn		Mn > 98,5
Cu	Drahtabschnitte	Cu > 99,9
Fe	Pulver Korngröße 100 – 160 µm	Fe > 99,9

4.1.3. Entgasung der Schmelze

Zur Entgasung der Schmelze wird im widerstandsbeheizten Tiegelofen eine Graphitlanze in die Schmelze eingetaucht. Über diese wird Argon Gas in die Schmelze eingeleitet. Der Volumenstrom wird so niedrig eingestellt, dass Turbulenzen durch die aufsteigenden Gasblasen nach Möglichkeit unterbunden werden. Ein Entgasungszyklus dauert etwa 15 Minuten. Anschließend wird der Erfolg über eine Messung des Dichte-Indexes verifiziert. Ist das Ergebnis nicht im Zielbereich von unter 3 %, wird die Schmelze einer erneuten Entgasung unterzogen.

4.2. Werkstoffanalytik

Die Kontrolle der Werkstoffzusammensetzung erfolgt mittels klassischer Funkenemissionsspektrometrie (Spectro SPECTROMAXx), als Mittelwert von drei bis fünf Analysepunkten.

Die eingestellten Gefügestände in den Gusskörpern werden durch metallographische Werkstoffanalyse mit anschließender Auflichtmikroskopie kontrolliert. Hierzu werden mit Hilfe einer Nasstrennmaschine (ATM Brillant 260 E) Proben aus den Gusstücken entnommen und kalt eingebettet. Proben für eine spätere Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie werden in elektrisch leitendem Material (Demotec 70) eingebettet. Die Präparation der Proben erfolgt an halbautomatischen Schleif- und Polierautomaten (ATM Saphir 550).

Zur chemischen Bestimmung der Gefügebestandteile findet eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) im REM statt. Zudem wird im REM die Beeinflussung der Oberflächentopographie und Gefüge durch Funkenentladungen bestimmt.

4.3. Funkenspektrometrie mit Einzelfunkenanalytik

Durch die Industriepartner werden die erzeugten Probekörper an drei verschiedenen Funkenspektrometern mit Einzelfunkendatenerfassung untersucht. Zum Einsatz kommen die Geräte QSG 750-II der Fa. OBLF Gesellschaft für Elektronik und Feinwerktechnik mbH, SPECTROLAB LAVM12 der Fa. SPECTRO Analytical Instruments GmbH und Q8 Magellan der Fa. Bruker Corporation.

Für die weitere Auswertung werden die Intensitätsmesswerte aller ausgelösten Funkenentladungen für jeden Messkanal zur Verfügung gestellt.

4.4. Statistische Datenanalyse

Zur statistischen Datenauswertung wird auf die freie Software R zurückgegriffen [94]. Das in der Arbeit erstellte Skript nutzt verschiedene frei zugängliche Programmbibliotheken zur Anwendung graphischer oder mathematischer Operationen und Analyseverfahren, zum Beispiel die ggplot2-Bibliothek [95], welche eine Vielzahl möglicher Visualisierungen von Daten beinhaltet.

5. Experimentelle Arbeiten / Werkstoffanalytik

Die Anforderungen an die Proben sind hinsichtlich geometrischer Gesichtspunkte minimal. Sie müssen ausreichend groß sein, um eine Funkenanalyse in sechs vergleichbaren Positionen zu ermöglichen und ein einfaches Handling zu gewährleisten. Je Abguss sollten ausreichend Proben unter denselben Bedingungen gefertigt werden, um Analysen an drei unabhängigen Spektrometern durchzuführen sowie eine zusätzliche Werkstoffanalyse zu ermöglichen.

Die Proben werden bei den Spektrometer-Hersteller OBLF Gesellschaft für Elektronik und Feinwerktechnik mbH, Fa. SPECTRO Analytical Instruments GmbH und Fa. Bruker Corporation abgefunkt, wobei die folgenden Gerätetypen zum Einsatz kommen: QSG 750-II, SPECTROLAB LAVM12 und Q8 Magellan.

Hinsichtlich der Gefügeausbildung sind die Anforderungen an die Gussproben deutlich höher. Im reproduzierbaren Prozessablauf sind Bauteile zu fertigen, welche die zu untersuchenden Phasen in ausreichender Konzentration und Größe homogen verteilt im Gefüge aufweisen.

Unter Berücksichtigung eines geringen Bearbeitungsaufwands, konstanter Bedingungen für mindestens vier Proben und hinblickend auf die Gefügeausbildung wird die Fertigung von Proben im Sandguss gewählt. Die Prozessbeschreibungen zur Einstellung der verschiedenen Gefüge sind in den folgenden Unterkapiteln näher beschrieben.

In Tabelle 5.1 sind die im Versuchsbetrieb zu fertigenden Proben hinsichtlich des Werkstoffs, der verwendeten Modifikatoren, der gewählten Prozessparameter und der abgezielten Gefügestände zusammengefasst. Dabei wurden 54 Abgüsse durchgeführt und über 1200 Proben gefertigt. Neben den Laborproben werden zusätzlich seitens der Industrie bereitgestellte Proben für die Untersuchung verwendet. Dabei handelt es sich um Werkstoffproben, die im Betrieb gezielt zur Einschlussbestimmung gesucht wurden. Diese Proben stammen aus Versuchsschmelzen, Ausschussbauteilen oder dem Einsatzmaterial und repräsentieren in keiner Weise die Gussqualität der Hersteller oder ihrer Produkte.

Der prinzipielle Prozessablauf ist zum einfachen Verständnis in Abbildung 5.1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5.1: Versuchsplan Probenherstellung

Typ		Modifikation	Prozessparameter	Einzustellendes Gefügemerkmal	Probennummern #
Titanboride	EN AW-6060	100 g/kg AlTi5B1	Gießtemperatur: 720 °C	TiB2 - Cluster	15_001 bis 15_032
		50 g/kg AlTi5B1	Gießtemperatur: 720 °C	TiB2 - Cluster	15_033 bis 15_064 15_804 bis 15_822
		50 g/kg AlTi5B1	Abstehdauer 6 Stunden, 730 °C, Probennahme durch Abschöpfen in eine Spektrometerekokille	Schwereseigerung	15_804 bis 15_822
	AISI7Mg0,3	50 g/kg AlTi5B1	Gießtemperatur: 720 °C	TiB2 - Cluster	15_492 bis 15_509
		25 g/kg AlTi5B1	Gießtemperatur: 720 °C	TiB2 - Cluster	15_510 bis 15_527
Eisenphasen	AISI9Mg	0,01 Gew.-% Mn 1,29 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 740 °C	β -Al ₅ FeSi	14_040 bis 14_068
		0,01 Gew.-% Mn 0,41 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 740 °C	β -Al ₅ FeSi	14_069 bis 14_103
	AISI8Cu3	M1 0,29 Gew.-% Mn 0,41 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 720 °C	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	14_262 bis 14_328 15_379 bis 15_410
		M2 0,01 Gew.-% Mn 0,93 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 720 °C	β -Al ₅ FeSi	14_329 bis 14_392
		M3 0,27 Gew.-% Mn 0,93 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 720 °C	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ , β -Al ₅ FeSi	14_393 bis 14_456 15_419 bis 15_451
		M4 0,6 Gew.-% Mn 0,82 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 740 °C	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	15_166 bis 15_229
		M5 0,01 Gew.-% Mn 0,27 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 740 °C	β -Al ₅ FeSi	15_230 bis 15_293 15_315 bis 15_346
M6 0,065 Gew.-% Mn 0,09 Gew.-% Fe	Gießtemperatur: 725 °C	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂	15_452 bis 15_459 15_460 bis 15_491		
Oxide	EN AW-6060	Mechanisches Rühren	5 x 1 Minute Rühren bei 850 °C Gießtemperatur: 730 °C	Oxidhäute	15_090 bis 15_092 15_297 bis 15_299
		Induktives Rühren	3 x Überhitzen auf 1000 °C, Gießtemperatur: 730 °C	Oxidhäute	15_081 - 15_083; 15_087 - 15_089; 15_294 - 15_296; 15_303 - 15_305
		Umfüllen	50 cm Fallhöhe, Gießtemperatur 730 °C	Oxidhäute	15_099 - 15_101 15_312 - 15_314 AlSi9Mn (15_065-15_080)
		Druckluft-Spülgasbehandlung	2 Minuten Spülbehandlung, Gießtemperatur: 730 °C	Oxidhäute	15_084 - 15_086; 15_347 - 15_378; 15_694 - 15_789
		Eingießen von Aluminiumoxid-Sand	Gießtemperatur: 730 °C	Kompakte Oxideinschlüsse	15_093 bis 15_098 15_306 bis 15_311
	Al 99,8	Eingießen von Al-Spänen	Gießtemperatur: 750 °C	Oxidhäute	15_801 bis 15_803
		Schmelzen von Al-Spänen	Gießtemperatur: 750 °C	Oxidhäute	15_790 bis 15_800

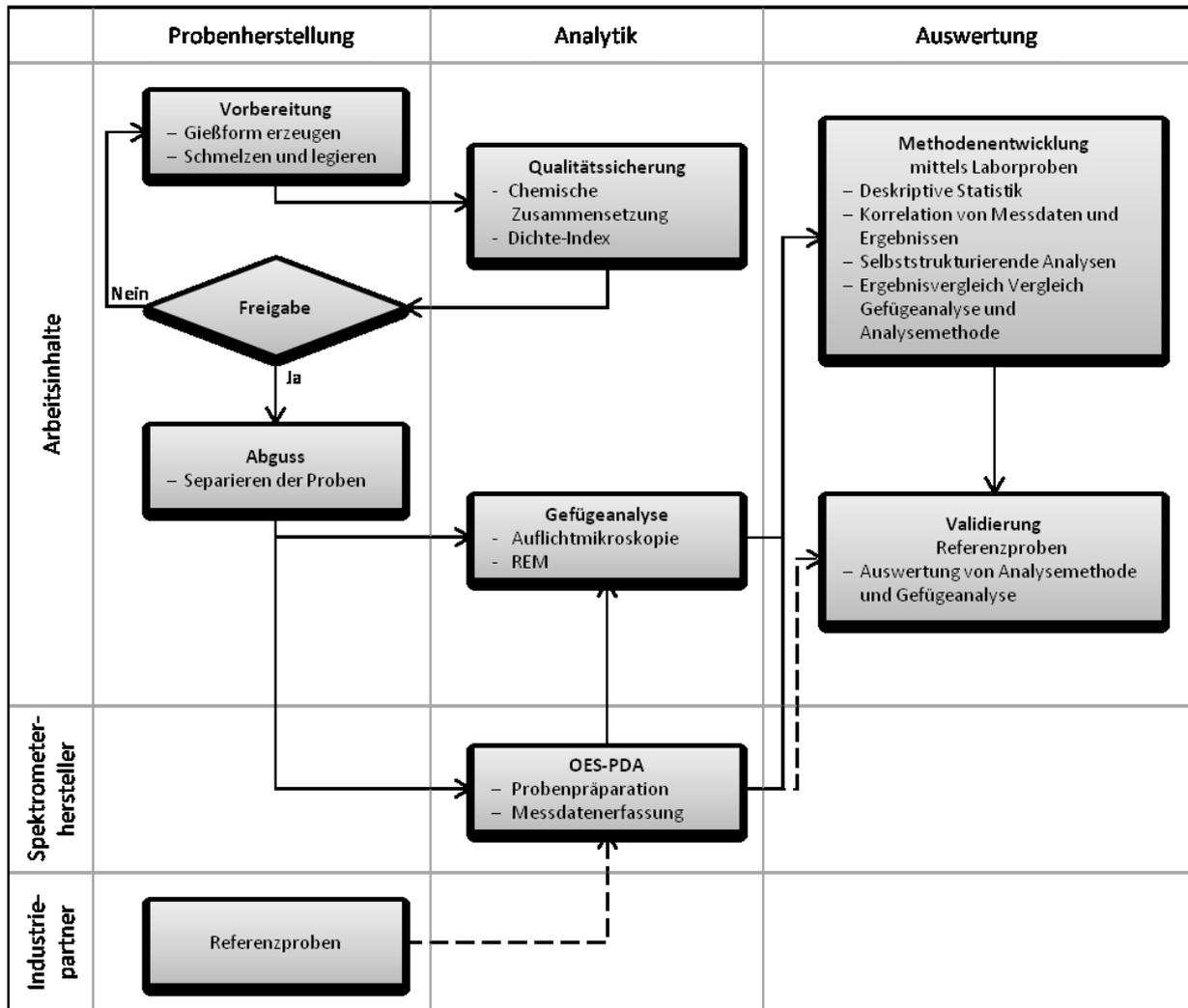


Abbildung 5.1: Darstellung der Prozessfolge

5.1. Probenherstellung

Die Probenfertigung erfolgt mittels bentonitgebundener Quarzsandformen, der Aufbau ist im Kapitel 4.1 beschrieben. Nachfolgend wird das Vorgehen der einzelnen Versuche näher erläutert.

5.1.1. Herstellung TiB₂-Proben

Im Widerstandsofen werden 8 kg EN AW-6060 bzw. AlSi7Mg0,3 erschmolzen und ein Dichteindex unter 2 % eingestellt. Anschließend wird die Vorlegierung des Typs AlTi5B1 in der benötigten Menge hinzu chargiert und in die Schmelze eingerührt. Nach einer Wartezeit von etwa 30 Minuten erfolgt der Abguss in die vorbereiteten Formen. In Tabelle 5.1 sind die vergossenen Modifikationen dargestellt.

Abstehversuch

Zur Beurteilung der Verteilung der TiB_2 -Cluster im Tiegel und der Beurteilung der Agglomeration und des Absetzverhaltens werden 8 kg EN AW-6060 in einem Widerstandsofen erschmolzen und 50 g/kg der Vorlegierung AlTi5B1 zulegiert. Das Material wird kurz eingerührt. Anschließend wird die Schmelze für sechs Stunden bei 725 °C gehalten, bevor der Tiegel vorsichtig in Spektrometer-Kokillen leer geschöpft wird.

5.1.2. Einbringung von Oxideinschlüssen

Zur Bereitstellung von Proben mit Oxideinschlüssen werden verschiedene Verfahren getestet, welche im Folgenden erläutert werden. Der Abguss in die Sandgussformen erfolgt jeweils ohne Gießfilter.

a) Mechanisches Einrühren der Oxidhaut

Die EN AW-6060 wird induktiv aufgeschmolzen und auf 850 °C überhitzt. Nach Abstellen des Induktionsofens wird die Schmelze mit einem geschliffenen Rührstab eine Minute lang intensiv durchmischt. Anschließend wird das Aluminium wieder auf 850 °C erwärmt. Dieser Rührprozess wird fünfmal wiederholt, bevor bei 730 °C in einer offenen Grünsandform abgegossen wird.

b) Induktives Einrühren der Oxidhaut

Die EN AW-6060 wird induktiv aufgeschmolzen und unter sehr hoher Leistung bis auf 1000 °C überhitzt. Dabei kommt es zur Ausbildung eines sehr spitzen Schmelzekegels im Tiegel. Die sich ausbildende Strömung soll die Oxidhaut der Oberfläche ins Innere ziehen. Es folgt das Abstehen der Schmelze auf 700 °C. Die starke Überhitzung wird dreimal durchgeführt, der Abguss erfolgt nach Abkühlen auf 730 °C in eine offene Grünsandform.

c) Einrühren der Oxidhaut durch Umfüllen

Nach induktivem Aufschmelzen einer EN AW-6060 und Überhitzen auf 850 °C wird das Material aus 50 cm Höhe in einen zweiten, auf 450 °C vorgeheizten Tiegel umgefüllt. Nach Erwärmen auf 730 °C erfolgt der Abguss in eine offene Grünsandform.

d) Spülgasbehandlung mit Druckluft

Die EN AW-6060 wird in einem Widerstandsofen aufgeschmolzen und die Schmelze mit Druckluft für zwei Minuten gespült. Der Abguss erfolgt in zwei Gruppen, einmal mit und einmal ohne Entgasung der Schmelze mit Argon. Im Fall der Entgasung wird ein Dichteindex unter 2 % eingestellt. Der Abguss erfolgt bei 720°C in eine offene Grünsandform.

e) Einbringung externer Oxide in Form von Al_2O_3 Sand

Nach induktivem Aufschmelzen einer EN AW-6060 und Überhitzen auf 800 °C werden 10 Gew.-% Al_2O_3 Sand mit einer Korngröße von 30 bis 70 μm zugegeben. Die Zugabe des Sandes erfolgt nach zwei Varianten: Einerseits wird der auf der Oberfläche aufgestreute Sand eingerührt, andererseits wird der einzubringende Sand in Aluminiumfolie eingewickelt und mit einer Tauchglocke in die Schmelze gegeben. Der Abguss erfolgt bei 730 °C in eine offene Grünsandform.

f) Einbringung externer Oxide (flüssig)

Nach Aufschmelzen von Reinaluminium (99,8) in einem Widerstandsofen und Überhitzung auf 750 °C werden 10 Gew.-% Aluminiumspäne (99,8) zugegeben. Der Abguss erfolgt bei 730 °C in eine offene Grünsandform.

g) Einbringung externer Oxide (teilflüssig)

Nach Aufschmelzen von 220 g Reinaluminium (99,8) im Wärmebehandlungsofen bei 750 °C werden 75 g auf 200°C vorgewärmte Aluminiumspäne (99,8) zugegeben. Die Komponenten werden zu einer teilflüssigen Masse durchmischt und in eine kleine Masselkokille überführt.

h) Aufschmelzen von Al (99,8) Spänen

Bei diesem Verfahren werden Reinaluminiumspäne (99,8) in einem Tiegel zur thermischen Analyse bei 750 °C in einem Wärmebehandlungsofen aufgeschmolzen. Zur Durchbrechung der Oxidhüllen wird im Tiegel umgerührt. Anschließend folgt die Erstarrung im Tiegel.

5.1.3. Herstellung Eisenphasen

Die Herstellung der Legierungen mit den angestrebten Elementgehalten an Eisen und Mangan bedarf der Erzeugung entsprechenden Vorlegierungsmaterials. Dieses Vormaterial wird in einem 20 kg Aluminium fassenden Induktionsofen bei 800 °C erschmolzen. Die Gattierungen sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.2: Gattierung der Legierungsmodifikationen für das Vormaterial

#	Modifikation			Gattierung in Gew.-%										
	Fe Gew.-%	Mn Gew.-%	Mn/Fe	AlSi9Mg	AlSi8Cu3	A356	M5	AlFe10	AlSi50	FeSi75	Mn	Cu	Fe	
-	1,29	0,01	0	99,96										0,25
-	0,41	0,01	0	99,79										1,20
M1	0,41	0,29	0,75		100									
M2	0,93	0,01	0			86,84		6,94	3,13				3,10	
M3	0,93	0,27	0,33		94,85			4,23	0,61				0,31	
M4	0,82	0,6	0,78		95,80			3,09		0,43	0,43	0,24		
M5	0,27	0,01	0			95,78			0,58	0,65		3,00		
M6	0,09	0,065	0,67				93,20			3,40		0,33		

Zur Probenherstellung werden 8 kg des Vorlegierungsmaterials in einem Widerstandsofen erschmolzen und ein Dichte-Index unter 2 % eingestellt. Der Abguss erfolgt bei 725 °C in die Grünsandformen.

5.2. Spektralanalyse mit Einzelfunkenerfassung

In einem Abguss werden vier gleiche zylindrische Gussteile erzeugt, aus denen die Proben zur Spektralanalyse herausgetrennt werden. Damit sind je Versuch alle Probenlagen vierfach verfügbar und gleichartige Proben können an den verschiedenen Funkenspektrometern analysiert werden. Dies dient der Entwicklung eines robusten Auswertungsverfahrens, welches unabhängig von der Anlagentechnik eines bestimmten Herstellers ist.

Die Proben werden direkt vor der Analyse in den Laboren der Spektrometerhersteller präpariert. Dies umfasst einen Dreh- oder Fräsprozess sowie die Reinigung der Oberfläche.

Die Festlegung der initialen Einstellung der Prozessparameter erfolgt durch die Anlagenhersteller auf Basis ihrer Erfahrungen mit einer ersten Probenserie. Anschließend werden die Prozessparameter für Folgeprüfungen konstant gehalten. Nur im Fall zusätzlicher Parameterstudien wird von diesen abgewichen. Die erfassten Intensitätswerte sind vom jeweiligen Detektor und der gemessenen Wellenlänge abhängig. Die Messwerte werden unverarbeitet in Form eines digitalen Messschriebs zur weiteren Auswertung zur Verfügung gestellt.

6. Optische Werkstoff-Analytik

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Begutachtung von Gefügen mittels optischer Verfahren. Diese Untersuchungen bilden die Referenz, mit welcher die Ergebnisse der statistischen Methoden verglichen werden, und ermöglichen die Interpretation der Ergebnisse.

Die Auswertung des Gefüges einer Gusstraube hinsichtlich des Dendritenarmabstandes (DAS) zeigt, dass die Proben über den Querschnitt (Abbildung 6.1) eine konstante Größe aufweisen. Eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Proben ist nicht zu erkennen. Der mittlere DAS an den Analysepositionen liegt bei etwa $60\ \mu\text{m}$. Es zeigt sich ein leichter Einfluss der Stabhöhe und des damit verbundenen unterschiedlichen Zylinderdurchmessers: An der untersten Probe (nahe am Anschnitt, $\varnothing\ 40\ \text{mm}$) beträgt der DAS $58\ \mu\text{m}$ (± 5), auf halber Stabhöhe liegt er bei $60\ \mu\text{m}$ (± 5) und an der oberen Position (nahe am Speiser, $\varnothing\ 50\ \text{mm}$) bei $65\ \mu\text{m}$ (± 6). Von Innen nach Außen zeigt sich ein DAS von $68\ \mu\text{m}$ (± 7) bis $56\ \mu\text{m}$ (± 5). Proben aus unterschiedlichen Stäben weisen bei selber Position sehr ähnliche Gefügeausbildungen auf, was für eine gute Vergleichbarkeit spricht, sodass eine vergleichende Auswertung der verschiedenen Stäbe möglich ist und die Ergebnisse der unterschiedlichen Spektrometer vergleichbar sind. Zudem zeigt die metallographische Auswertung an einer Probe ein repräsentatives Abbild für alle vier Zylinderproben des Abgusses.

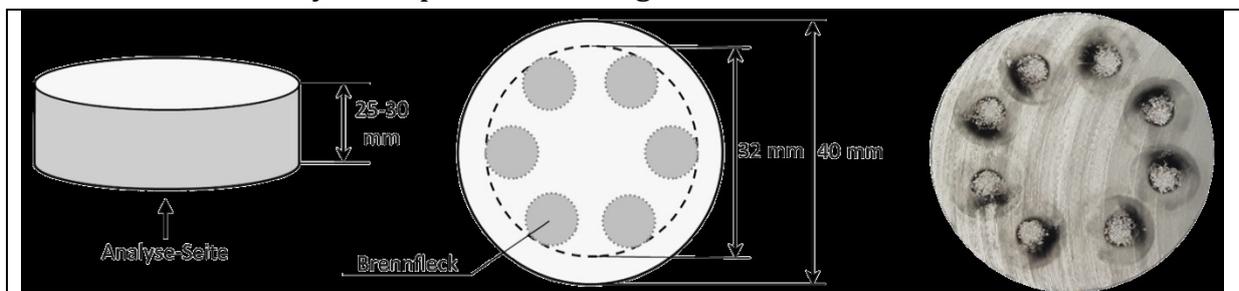


Abbildung 6.1: Darstellung der Spektrometerproben; je Probe werden fünf bis acht Analysen durchgeführt.

6.1. Proben mit TiB_2 -Phasen

Bedingt durch die geringe Größe der einzelnen TiB_2 -Partikel ($< 2\ \mu\text{m}$) ist der Anspruch an die bildgebenden Verfahren zur Phasenbestimmung sehr hoch. Da die klassische Auflichtmikroskopie eine maximal 1000-fache Vergrößerung ermöglicht, wird zur Identifikation der Bestandteile der TiB_2 -Cluster eine zusätzliche Untersuchung am REM mit EDX durchgeführt.

6.1.1. Metallographie

Die metallographische Auswertung der mit AlTi5B1 legierten Proben zeigt vereinzelte Cluster mit kleinen dunklen Phasen (vgl. Abbildung 6.2). Die unterschiedlichen Farbgebung der vorliegenden Partikel weisen auf verschiedene im Cluster vorliegende Phasen hin. Eine präzise Identifikation der Phasengröße, -form oder -zusammensetzung ist mittels Auflichtmikroskopie nicht möglich.

Bedingt durch die geringe Partikelgröße und der damit einhergehenden kleinen betrachteten Gefügeanteile zur Phasenbestimmung, ist die Analysefläche nicht repräsentativ für die Verteilung von TiB_2 -Phasen im Gefüge. Eine quantitative Bestimmung des Phasenanteils am Gefüge ist daher nicht möglich.

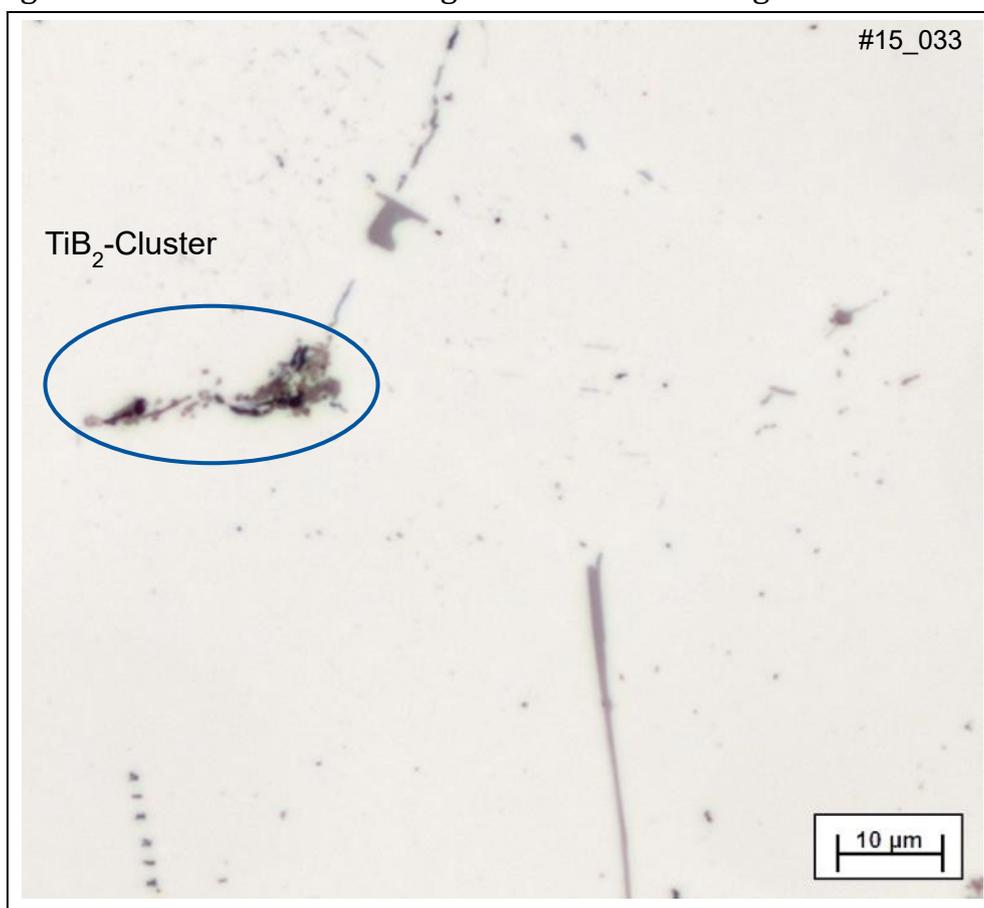


Abbildung 6.2: 1000-fache Vergrößerung Position 1, EN AW 6060 50g/kg AlTi5B1

Die präparierten Schlibfbilder der oberen drei Viertel Tiegelinhalt des Abstehver- suchs zeigen keinen deutlichen Unterschied in der Häufigkeit und Größe von TiB_2 - Clustern (Abbildung 6.3). Die Proben aus dem Bodensatz weisen ein abweichendes Gefüge auf, in dem sowohl große Al_3Ti -Phasen als auch große Anteile TiB_2 -Cluster vorliegen.

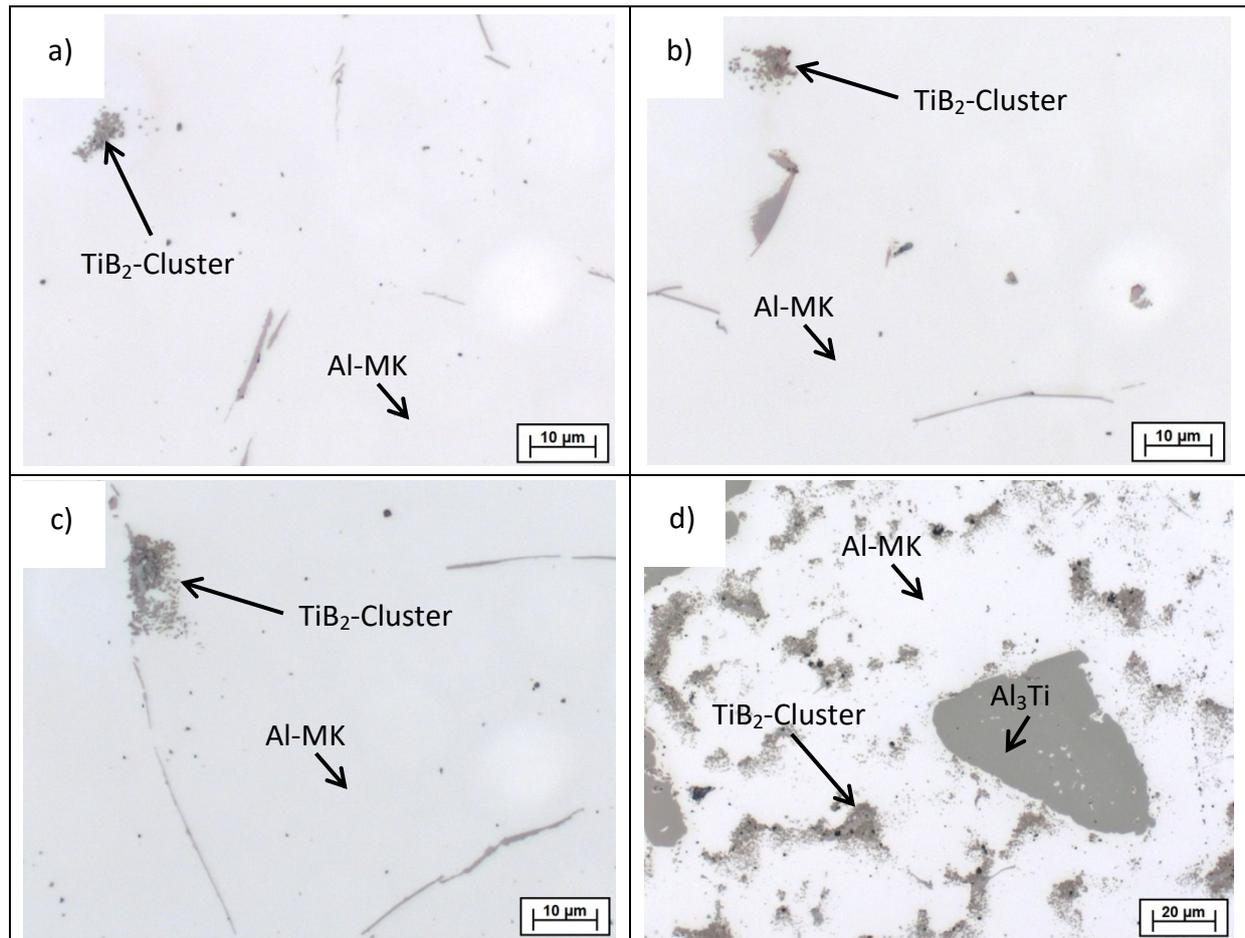


Abbildung 6.3: EN AW-6060 + 50 g/kg AlTi5B1, Abstehevversuch nach 6 h bei 725°C; abgeschöpftes Probenmaterial beim Tiegefllstand a) ~100 %, #15_806, b) ~66 %, #15_811, c) ~33 %, #15_816, d) Bodensatz, #15_822

6.1.2. EDX-Analyse

In Abbildung 6.4 ist das Gefüge einer EN-AW 6060 bei 10.000-facher Vergrößerung im REM dargestellt. Der Bildausschnitt zeigt einen im Lichtmikroskop als TiB_2 -Cluster identifizierten Ausschnitt des Werkstoffs. Die Geometrie der Bestandteile gibt bereits Hinweise auf verschiedene Phasen im Werkstoff. So zeigen sich Titanboride meist hexagonal und die $\beta-Al_5FeSi$ -Phase plattenförmig. Die geringe Phasengröße ermöglicht keine exakte Bestimmung der Zusammensetzungen über die EDX-Analyse, da durch die ausgeprägte Anregungsbirne neben und unter den Phasen befindliches Gefüge in die Messung einbezogen wird. Nach der Formel von Castaing ist bei den gewählten Parametern von einer Anregungstiefe von etwa 2,5 μm auszugehen. Unter Kenntnis dieser Messgenauigkeit können die vorliegenden Phasen bestimmt werden.

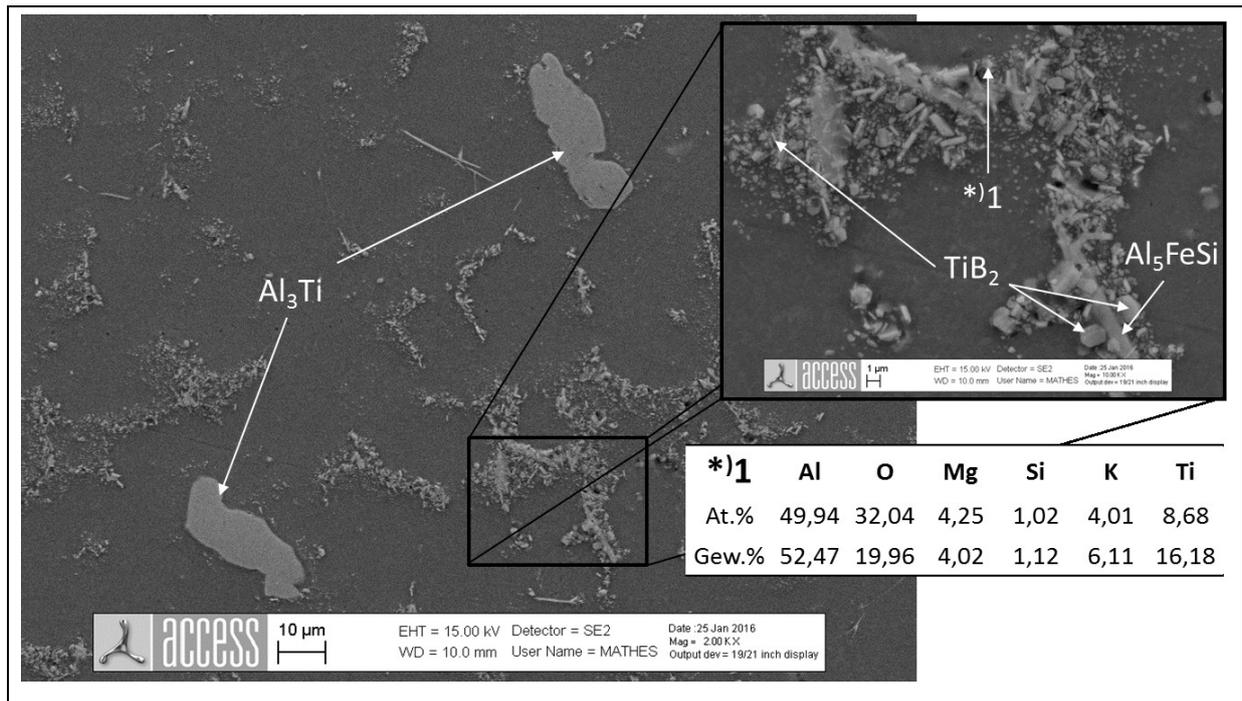


Abbildung 6.5: REM EDX Analyse einer Probe vom Bodensatz des Abstehevversuchs einer EN AW-6060 + 50 g/kg AlTi5B1 nach 6 h bei 725 °C, #15_822

6.2. Proben mit oxidischen Einschlüssen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Einbringung von homogen im Gefüge verteilten Oxideinschlüssen getestet (vgl. Kapitel 5.1.2). Die Ergebnisse der Versuche werden nachfolgend für die jeweiligen Methoden betrachtet.

a) Mechanisches Einrühren der Oxidhaut

Durch die intensive mechanische Rührung der Schmelze bildet sich auf dem Probenmaterial eine dicke Schicht Krätze aus. Eine metallographische Untersuchung der abgekrätzten Aluminiumschmelze zeigt vereinzelte und inhomogen verteilte Oxide (Abbildung 6.6). Mit diesem Vorgehen konnten keine homogen verteilten Oxide oder Oxidbänder im Gefüge eingestellt werden. Des Weiteren ist die Reproduktion der Durchrührung bei manueller Führung des Rührers kaum möglich.

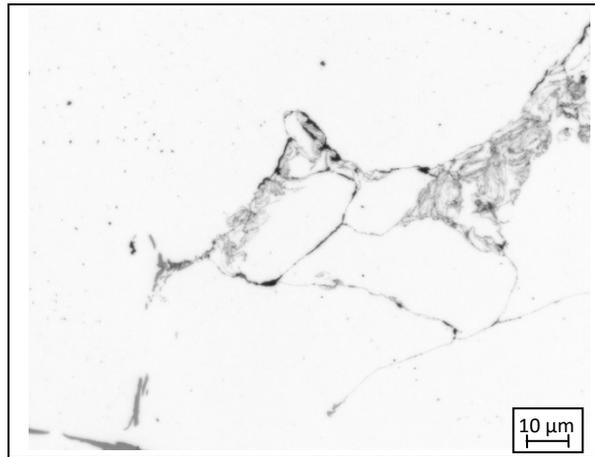


Abbildung 6.6: Oxideinschluss in einer EN AW-6060 bei 1000-facher Vergrößerung im Auflichtmikroskop nach mechanischem Einrühren der Oxidhaut, #15_090

b) Induktives Einrühren der Oxidhaut

Durch induktives Einrühren bildet sich auf der Schmelzbadoberfläche eine leicht verstärkte Krätzeschicht aus. Schliffbilder des abgekrätzten Legierungsmaterials sind sehr ähnlich zu Fall a). Das Vorgehen ist reproduzierbar, das Ergebnis entspricht jedoch nicht der Zielsetzung.

c) Einrühren der Oxidhaut durch Umfüllen

Einrühren einer Oxidhaut durch Umfüllen wird bereits in der Arbeit von Farhoodi [96] beschrieben, welcher hierdurch Proben mit erhöhtem Bifilm-Index erzeugt. Die metallographische Präparation zeigt wenige eingebrachte Oxidbänder. Eine Auswertung am REM oder des Bifilm-Index analog zum Vorgehen von Farhoodi ist nicht erfolgt. Die Reproduzierbarkeit der Probenherstellung wurde nicht überprüft. In Abbildung 6.7 ist ein metallographischer Schliff einer AlSi9Mn bei 1000-facher Vergrößerung dargestellt. Die Oxidbänder liegen jeweils benachbart zu Volumendefiziten.

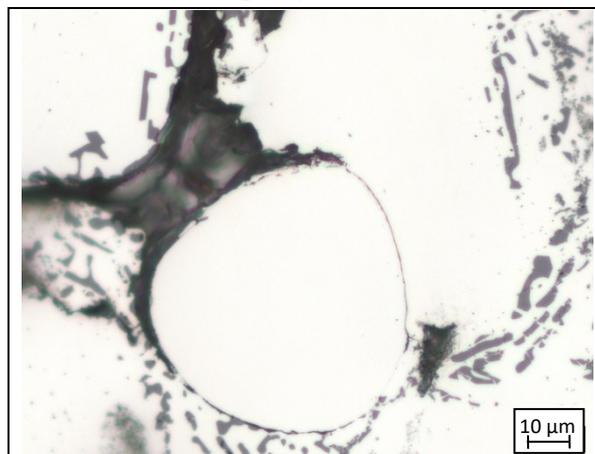


Abbildung 6.7: Schliffbild einer AlSi9Mn bei 1000-facher Vergrößerung im Auflichtmikroskop nach einem Umfüllversuch mit 50 cm Fallhöhe, #15_072

d) Spülgasbehandlung mit Druckluft

Durch die zweiminütige Spülgasbehandlung der Schmelze im 2,5 kg Aluminium fassenden Tiegel bildet sich eine ausgeprägte Krätzeschicht. Für die metallographische Auswertung werden kleine Laborproben ohne vorheriges Abkrätzen der Schmelze abgegossen. Im Auflichtmikroskop ist eine sehr hohe Dichte von Oxidbändern im Gefüge zu sehen, wie in Abbildung 6.8 dargestellt. Zudem weist das Gefüge eine starke Porosität auf, welches für eine Auswertung am Spektrometer unerwünscht ist.

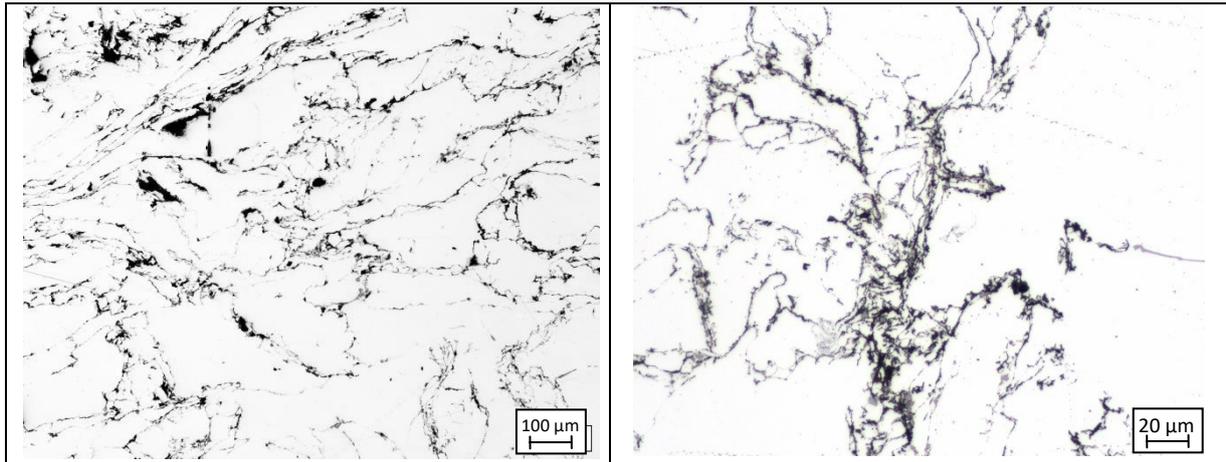


Abbildung 6.8: EN AW-6060 nach zwei Minuten langer Spülgasbehandlung mit Druckluft ohne Abkrätzen, links: 100-fache Vergrößerung, rechts: 500-fache Vergrößerung im Auflichtmikroskop, #15_084.

Eine Wiederholung des Versuchs mit 7 kg Schmelze und einer Entgasungsbehandlung mit Argon zur Reduktion des Dichteindex auf unter zwei Prozent führt zu einer erheblichen Reinigung der Schmelze. Im metallographischen Schliffbild zeigen sich kaum Oxidbänder.

e) Einbringung externer Oxide über Al₂O₃ Sand

Unabhängig von der Einbringungsmethode ist keine Benetzung der Al₂O₃-Partikel durch die Schmelze zu erkennen. Infolgedessen weisen die Proben im Schliffbild bis auf Ausnahmen (Abbildung 6.9) keine Einschlüsse auf.

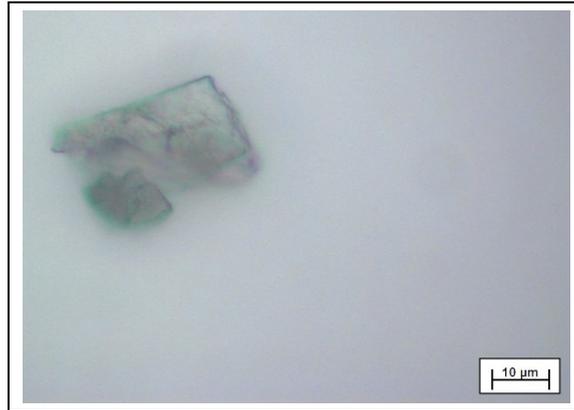


Abbildung 6.9: Al_2O_3 -Sandeinschluss in einer EN AW-6060 bei 1000-facher Vergrößerung, #15_096

f) Einbringung externer Oxide (flüssig)

Eine Zuführung von Aluminiumspänen in flüssiges Aluminium zeigt in metallographischen Schliffbildern keine Oxideinschlüsse im Werkstoff. Die Oxidhüllen wurden entweder beim Abkrätzen nahezu vollständig entfernt oder sind für die Betrachtung im Lichtmikroskop zu dünn.

g) Einbringung externer Oxide (teilflüssig)

Das Einrühren der Aluminiumspäne in eine kleine Menge Aluminiumschmelze überführt diese in den teilflüssigen Zustand, wodurch eine Separation zwischen Oxidhäuten und flüssigem Metall unterbunden wurde. Im metallographischen Schliffbild (Abbildung 6.10) weist das Gefüge wenige Oxidstrukturen auf, Oxidhäute der eingebrachten Späne sind nicht klar zu erkennen. Die Darstellung des Gefüges unter polarisiertem Licht zeigt zwei Arten von Körnern, eine mit und die andere ohne Dendritenarme. Die Körner mit Dendritenarmen resultieren aus dem Erstarrungsvorgang der Schmelze während des Einrührens der Späne. Die Oxidhäute sollten daher zwischen Körnern mit und ohne Dendritenarmen liegen.

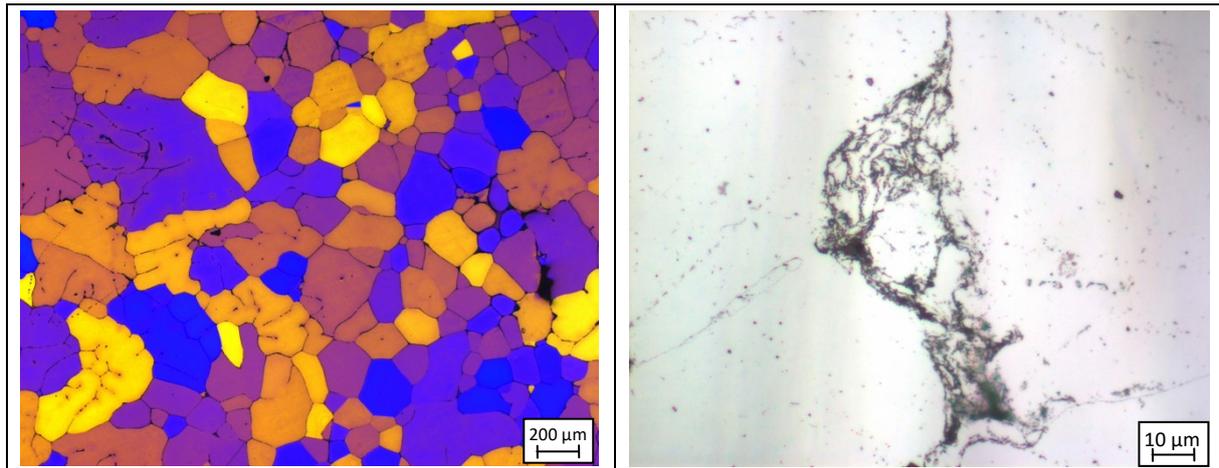


Abbildung 6.10: Schliffbilder im Auflichtmikroskop einer Probe aus 99,8 Al-Schmelze und Al(99,8) Spänen, links: Farbgeätzt im polarisierten Licht bei 50-facher Vergrößerung, #15_802 rechts: Oxideinschluss im Gefüge bei 1000-facher Vergrößerung, #15_803

h) Aufschmelzen von Al(99,8)-Spänen

Nach dem Aufschmelzen von Al(99,8)-Spänen liegen die Partikel bei 750 °C voneinander isoliert und eingehüllt von der Oxidhaut vor. Mechanisches Durchrühren führt zu einer dicken Krätzeschicht. Das metallographische Schliffbild zeigt wenige Oxideinschlüsse auf, diese liegen in Verbindung mit Porosität vor (Abbildung 6.11).

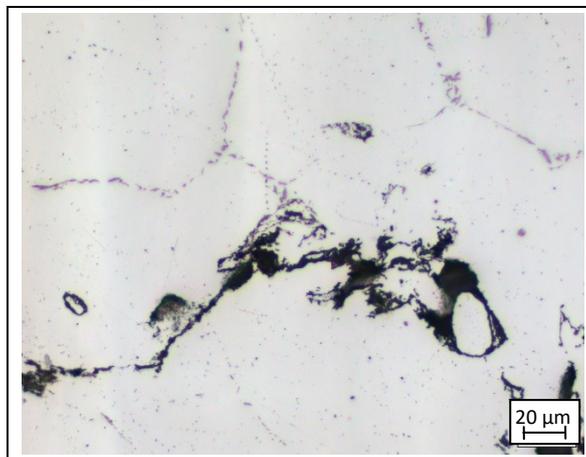


Abbildung 6.11: Schliffbild eingeschmolzener Al (99,8) Späne bei 500-facher Vergrößerung, #15_800

6.3. Proben mit Eisenphasen

Eisenhaltige Phasen können anhand ihrer Größe, Geometrie und Färbung gut in metallographisch präparierten Proben im Auflichtmikroskop analysiert werden. Die chemische Zusammensetzung der Phasen ist daraus nicht ersichtlich. Zu ihrer Bestimmung wird eine EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

6.3.1. Metallographie

Die metallographische Präparation der Proben erfolgt mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 1000. Anschließend werden die Probe mit 9 μ und 3 μ Diamantsuspension poliert. Die Endpolitur erfolgt mit einer Silica-Suspension mit 0,02 μ m Partikelgröße. Im Auflichtmikroskop sind viele der Phasen anhand ihrer Farbe und Morphologie zu unterscheiden. Die Bestätigung der Phasen und die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgt mittels REM EDX. In Abbildung 6.12 ist exemplarisch das Gefüge einer AlSi8Cu3 mit 0,93 Gew.-% Eisen und 0,27 Gew.-% Mangan dargestellt. Die EDX-Analyse im REM zeigt im Gefüge die eisenhaltigen Phasen α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ und β -Al₅FeSi sowie Al₂Cu und Al₆Mg₃Cu₃Si₂ (Q-Phase) (Tabelle 6.1). Das Gefüge weist eine hohe Anzahl plattenförmiger β -Al₅FeSi-Phasen auf, deren Länge bis auf wenige Ausnahmen im Bereich von 45-75 μ m liegt. Die α -Fe-Phase ist im Gefüge sowohl in der verzweigten Chinesenschriftform als auch als kompakte Phase vorhanden.

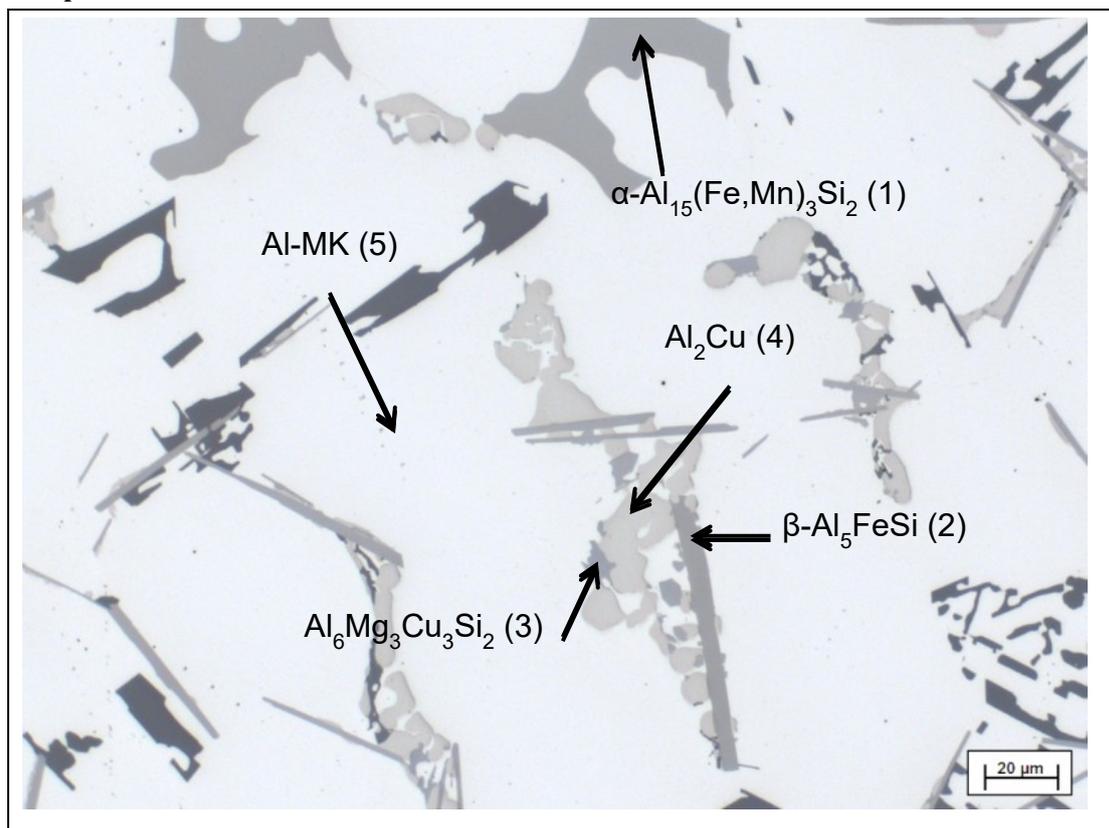


Abbildung 6.12: Metallographischer Schliff einer AlSi8Cu3 (0,93 Fe, 0,27 Mn, Sandguss) mit Beschriftung der im EDX bestimmten Phasen bei 500-facher Vergrößerung, #14_449

Tabelle 6.1: Chemische Analyse der Phasen aus Abbildung 6.12 mittels REM EDX an den mit Pfeilen markierten Stellen

Spektrum [At.-%]	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Phase
1	71,3	11,83	9,11	6,22	0,16	1,38	α -Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂
2	65,85	19,81	11,88	2,01	0,2	0,24	β -Al ₅ FeSi
3	42,07	14,13	0	0	20,65	23,15	Al ₆ Mg ₃ Cu ₃ Si ₂
4	64,16	0,9	0,06	0,01	0,35	34,52	Al ₂ Cu
5	97,59	1,19	0,06	0,05	0,5	0,6	Al-MK

6.3.2. EDX-Analyse

Mittels der REM-EDX-Untersuchung kann die chemische Zusammensetzung der Phasen im Gefüge ausgewertet werden. In Abbildung 6.13 ist ein Ausschnitt einer AlSi8Cu3 (0,93 Fe, 0,27 Mn) mit mehreren Analysespektren abgebildet. Das Ergebnis der Messung zeigt in Tabelle 6.2 die Zusammensetzung der Phasen. Die Spektren 13 und 15 bis 19 zeigen eine α -Fe-Phase mit Al₁₅(Fe_(2-2,3), Mn_(0,97-1,2))Si_(2,3-2,4), das Spektrum 14 eine Zusammensetzung von Al₁₈(Fe_{1,65},Mn_{0,7})Si₂ und die Spektren 20 und 21 zeigen eine Al_(1,8-2,4)Cu.

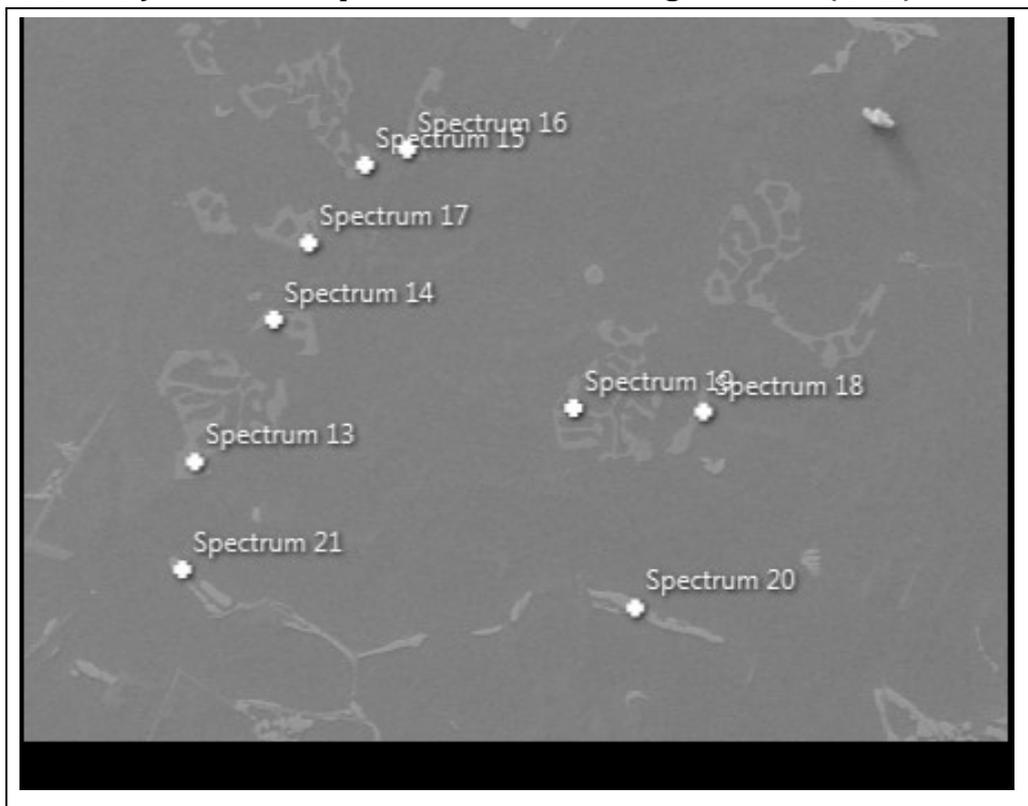


Abbildung 6.13: REM-EDX Analyse einer AlSi8Cu3 (0,93 Fe, 0,27 Mn), #14_449

Tabelle 6.2: Chemische Zusammensetzung der Analysepunkte aus Abbildung 6.13

Spectrum [At.-%]	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Mg	0,10	0,25	0,20	0,20	0,31	0,10	0,15	0,48	0,44
Al	70,59	79,10	71,06	71,39	71,22	70,79	70,90	63,83	70,18
Si	11,16	8,65	11,36	11,11	11,35	11,64	11,16	0,91	0,32
Mn	5,65	2,94	4,84	4,63	4,91	5,54	4,45	0,10	0,00
Fe	9,98	7,28	10,68	10,81	10,51	9,60	10,92	0,06	0,10
Cu	2,51	1,79	1,86	1,86	1,70	2,34	2,41	34,62	28,95

Die Auswertung der Gefüge zeigt für die β -Al₅FeSi-Phasen in einem Mn-freien Werkstoff eine Zusammensetzung von Al₅FeSi_(1,3-1,5). In den Modifikationen mit gezielter Mn-Zugabe weist die im Lichtmikroskop optisch gleich erscheinende β -Fe-Phase ebenfalls Mangananteile auf. Die Zusammensetzung liegt im Bereich Al₅(Fe_(0,8-0,92),Mn_(0,15-0,22))Si_(1,45-1,6).

6.4. Zwischenfazit Gefügeauswertung

Die optische Begutachtung der untersuchten Gefüge bildet die Referenz, mit welcher die Ergebnisse der statistischen Methoden verglichen werden. Die verwendete Gussteilgeometrie eines Zylinders mit Formschräge weist eine vergleichbare Gefügeausbildung über die einzelnen Probenlagen aus.

Titanboride

Die zu identifizierenden Titanboride, mit ihrer Größe unterhalb 2 μ m und deren Cluster mit bis zu 30 μ m Ausdehnung, sind nur bei hoher Vergrößerung im Auflichtmikroskop zu identifizieren. Eine Auswertung der Homogenität der Verteilung über den Probenquerschnitt oder eine Quantifizierung des Gefügeanteils konnte nicht erfolgen. Es wurde jedoch ersichtlich, dass diese Phasen im Gefüge verteilt vorliegen und dass davon auszugehen ist, dass durch den Vorgang der Spektralanalyse auf der Fläche einer einzelnen Funkenanalyse Titanboride und/oder deren Cluster vorliegen.

Oxide

Die prozesssichere Vermeidung von Oxiden ist anspruchsvoll. Dabei zeigen die Versuche, dass eine kontrollierte Einbringung und homogene Verteilung von Oxiden ebenfalls herausfordernd ist. Es wurden verschiedene Verfahren getestet und bewertet. Dabei wurden Gefüge mit erheblich unterschiedlichen Oxidprägungen erzeugt. Eine besondere Schwierigkeit lag hier ebenfalls in der gezielten Homogenität der Verteilung: Diese konnte nicht sichergestellt werden. Die optische Untersuchung der Proben gibt Hinweis auf die Ausprägung der Oxidbeladung des Gefüges. Damit ist eine Bewertung der Ergebnisse der Spektralanalyse möglich,

auch wenn die Verfahren keine gleichbleibende Probenqualität hinsichtlich der Oxid ausprägung erzeugen. Vielmehr können durch die bekannten Unterschiede in der Oxidbelastung die untersuchten Verfahren kritischer bewertet werden.

Zur Herstellung von Referenzproben mit gezielten Oxidgehalten sind daher nicht getestete Herstellungsverfahren von großem Interesse. In zukünftigen Arbeiten könnten Referenzproben mit homogener Oxidverteilung durch heißisostatisches Pressen oder generative Fertigungsverfahren erzeugt werden. Als besonderer Vorteil dieser Verfahren wird angesehen, dass im pulverförmigen Ausgangsmaterial die Verteilung der Oxide eingestellt werden kann und diese bei der Verarbeitung voraussichtlich erhalten bleibt.

Eisenphasen

Die optische Auswertung der Proben mit den eisenhaltigen Phasen β -Al₅FeSi und α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ bestätigt, dass sowohl die Phasenausprägungen als auch deren homogene Verteilung im Gefüge mit dem ausgewählten Herstellungsprozess gezielt eingestellt werden können. Die chemische Analyse der Phasen im REM mittels EDX liefert dabei mit den Elementgehalten von Fe und Mn eine der Kerninformationen für die weitere Methodenentwicklung zur Analyse und Unterscheidung der eisenhaltigen Phasen.

7. Einzel Funken Spektrometrie

Die Werkstoffanalyse mittels Funkenemissionsspektrometrie basiert auf dem im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, welches durch die Entladung von Funken am Aufschlagsort Oberflächenmaterial abträgt und atomisiert. Die daraus resultierende Beeinflussung des Werkstoffs und die Analyse der Messdaten sind nachfolgend näher betrachtet.

7.1. Werkstoffbeeinflussung durch Funkenspektrometrie

Im Verlauf der Analyse werden durch die Funkenentladungen eine Vielzahl lokaler Aufschmelz- und Erstarrungsvorgänge an der Oberfläche der Probe hervorgerufen. Dabei wird einerseits die Oberfläche in ihrer Struktur verändert, andererseits der Randbereich des zugrundeliegenden Gefüges beeinflusst.

7.1.1. Strukturelle Oberflächenbeeinflussung

Zu Beginn des Analysevorgangs sind die Bedingungen in der Analysekammer noch nicht hinreichend, um konzentrierte Funkenentladungen auszubilden. Die entstehenden diffusen Entladungen führen zu einer großflächigen Oberflächenbeeinflussung.

sung, welche als raue Oberflächenstruktur zu erkennen ist (vgl. Abbildung 7.1 a)). Die diffuse Funkenentladung entsteht vermutlich durch einen wandernden und sich aufteilenden Funken. Neben der recht einheitlich erzeugten Oberflächenrauheit sind bereits zu Beginn vereinzelt größere Umschmelzkrater zu erkennen, deren Anzahl die Zahl der ausgelösten Funkenentladungen überschreitet. In diesem frühen Stadium der Analyse können die Krater in der Oberfläche noch einzeln betrachtet und ihre Größe bestimmt werden. Mit Voranschreiten der Analyse steigen die Durchmesser der als Krater zu erkennenden Schmelzebäder. Es ist davon auszugehen, dass die sich entladende Energie auf einzelne oder wenige Punkte fokussiert ist. Während der ersten 20 Entladungen zeigen sich die lokalen Krater der Schmelzebäder bis zu einem Durchmesser von etwa 20 μm (vgl. Abbildung 7.1 b)). Nach 500 Entladungen überdecken sich die Schmelzebäder vielfach, die einzelnen Durchmesser sind nur teilweise zu identifizieren und erstrecken sich über 100 bis 200 μm (vgl. Abbildung 7.1 d)).

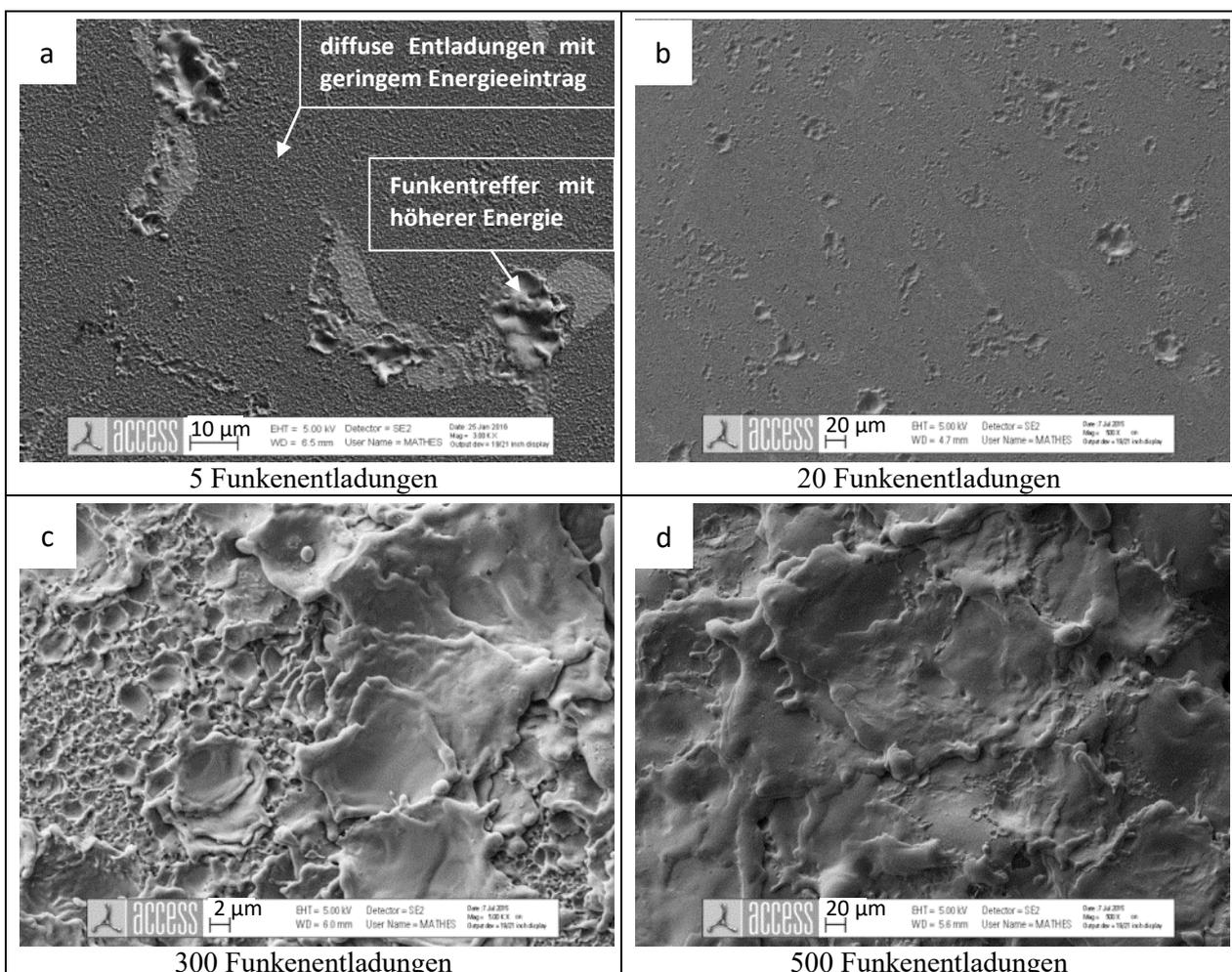


Abbildung 7.1: Oberflächenbeeinflussung einer AlSi8Cu3 in der Anfangsphase der OES PDA bei unterschiedlicher Entladungsanzahl; a) 3.000-fache Vergrößerung (#15_331), b)

500-fache Vergrößerung (#15_331), c) 5000-fache Vergrößerung (#15_315), d) 500-fache Vergrößerung (#15_315)

In Abbildung 7.2 zeigt sich die durch eine einzelne diffuse Entladung beeinflusste Oberfläche einer AlSi8Cu3-Probe. In der Abbildungsmitte liegt eine Siliziumphase, welche durch die diffuse Entladung nicht direkt getroffen wurde. Lokal aufgeschmolzenes Material an der Phasengrenze wurde aufgeworfen und ist auf der Si-Phase erstarrt.

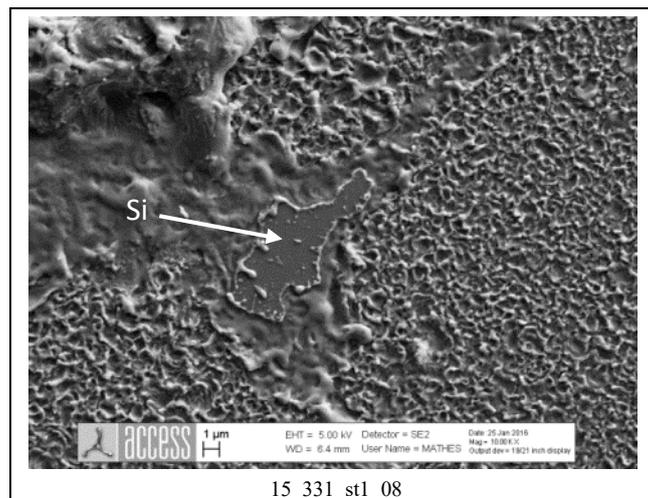


Abbildung 7.2: Oberfläche einer AlSi8Cu3 bei 10.000-facher Vergrößerung nach einer diffusen Funkenentladung, #15_331

Die durch eine Funkenentladung abgetragene bzw. ablatierte Masse ist sehr gering und messtechnisch nicht einzeln zu erfassen. Mittels einer Summenbetrachtung mehrerer Analysevorgänge kann über eine gravimetrische Bestimmung des Gesamtmassenverlustes auf die mittlere abgetragene Masse einer einzelnen Entladung geschlossen werden. Am Spektrometer vom Typ SPECTROLAB LAVM11 erfolgt die Messung mit einer Aluminium-Rekalibrationsprobe Typ RA19/7, welche mit Parameter 702 und einer Funkenfolgefrequenz von 100 Hz mit 60.000 Funken beaufschlagt wurde. Mittels einer klimatisiert stehenden Laborwaage wird ein Masseverlust von 0,0019 g ermittelt. Dies entspricht einer ablatierten Masse von $31,7 \pm 2$ ng je einzelner Funkenentladung. Laut der Hersteller liegen die Geräte QSG 750-II und Q8 Magellan bei den gewählten Parametern bei ähnlichen Werten. Abhängig vom Spektrometer werden je Einzelmessung zwischen 2380 und 4001 Funkenentladungen ausgelöst, was einem Materialabtrag zwischen 75,4 µg bis 127 µg entspricht.

7.1.2. Gefügebeeinflussung

Die durch den Entladungsvorgang in die Probenoberfläche eingebrachte Energie führt zu einem Aufschmelzen und Atomisierung eines Teils des Legierungsmaterials und damit einem Austrag des Materials aus der Oberfläche. Das aufgeschmolzene Material erstarrt zwischen den einzelnen Funkenentladungen. Weitere Entladungen im selben Bereich führen zu mehrfachem Aufschmelzen, welches in Abbildung 7.1 c) bis d) gut zu erkennen ist. Der Querschliff durch den Brennfleck einer AlSi8Cu3 (Abbildung 7.3) zeigt den Einfluss der Schmelzbadausbildung auf das Gefüge. An der Oberfläche bildet sich eine Umschmelzzone aus, welche lokal durch das Grundgefüge unterbrochen ist. Die Ausbildung der Umschmelzzone variiert und ist teils über 50 µm dick. Neben der Umschmelzzone sind vielfach oberflächennahe Risse im Gefüge zu sehen, welche durch thermische Spannungen hervorgerufen wurden. Die gegenüber dem Aluminium Mischkristall abweichende Farbgebung deutet auf eine von der Grundmatrix abweichende chemische Zusammensetzung hin. Die EDX Analyse zeigt eine von den lokal aufgeschmolzenen Phasen abhängige und inhomogene Zusammensetzung.

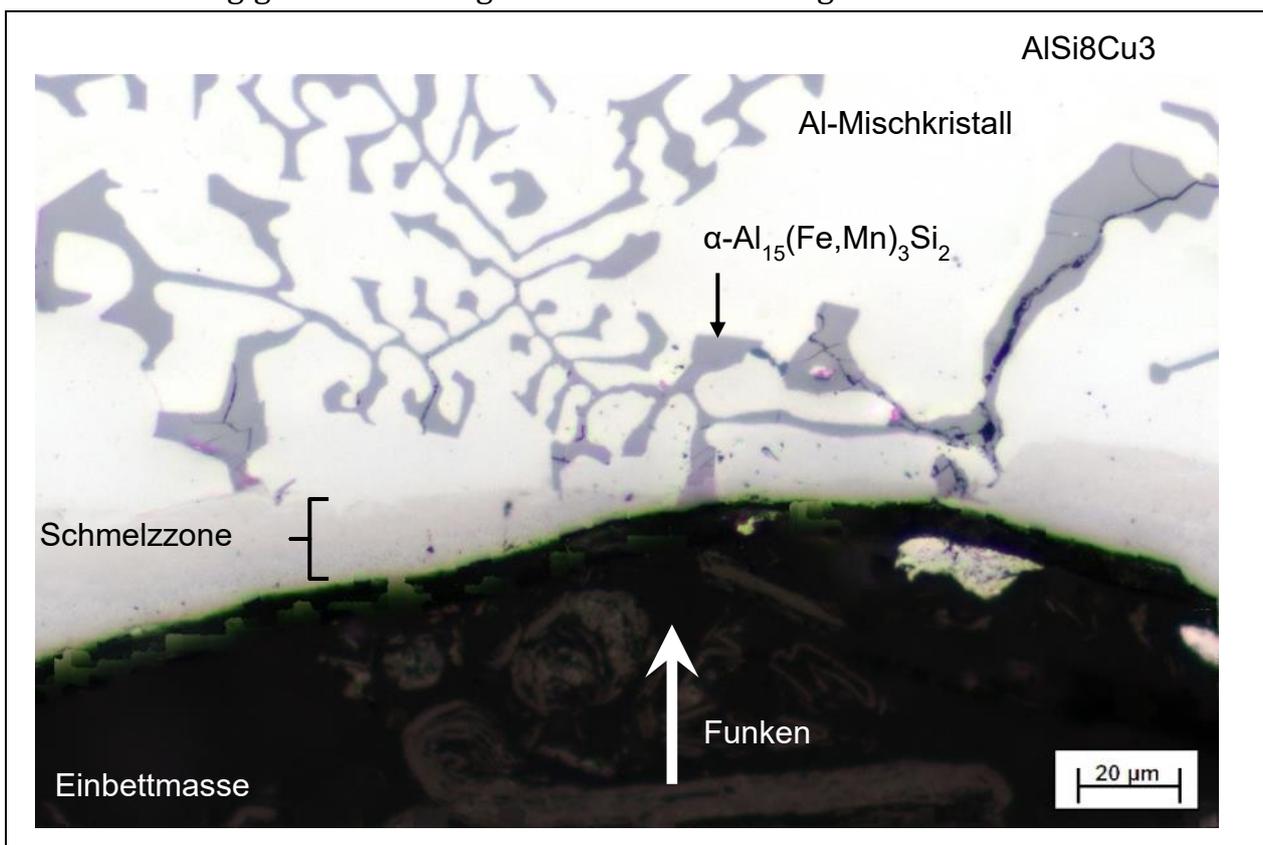


Abbildung 7.3: Ausbildung einer Umschmelzzone an einer AlSi8Cu3 im Querschnitt des Brennflecks, #15_208

In der ersten Phase der Spektralanalyse wird durch die diffuse Ausbildung der Funken ein Großteil der Analysefläche in der Oberflächenstruktur beeinflusst. Wie Abbildung 7.4 zeigt, ist die Einwirktiefe dieser diffusen Funken sehr gering. Es findet keine Ausbildung einer ausgedehnten Umschmelzzone statt. Die verschiedenen Phasen liegen an der Oberfläche getrennt voneinander vor und können differenziert untersucht werden (vgl. Tabelle 7.1).

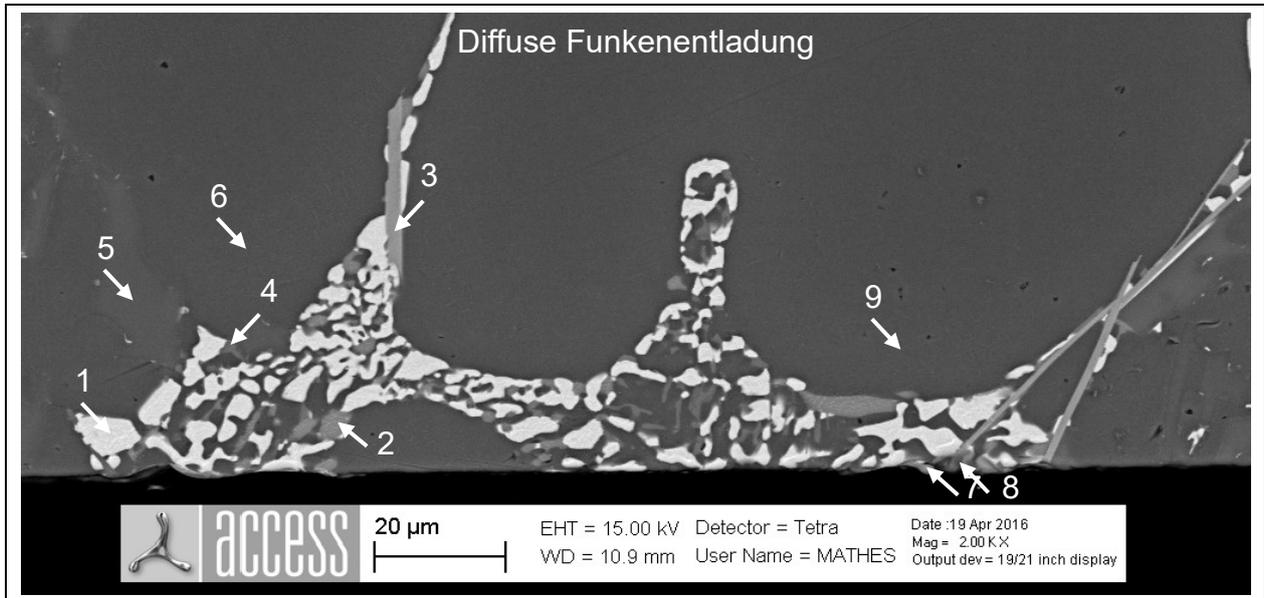


Abbildung 7.4: EDX-Analysen einer AlSi8Cu3 (0,43 Fe, 0,02 Mn) Probe im Bereich diffuser Funkenentladungen. Die chemischen Analysen der Positionen 1-9 sind in Tabelle 7.1 dargestellt, #15_316

Tabelle 7.1: Chemische Analyse der Gefügepositionen in Abbildung 7.4

Position	Atom %						
	Al	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	C
1	61,0	0,7	0	29,3			9,2
2	22,9	31,7	0	10,1	35,3		
3	70,4	17,7	10,6	0,4		0,8	
4	84,3	10,0	0,3	2,0	3,4		
5	2,2	97,8					
6	97,1	0,8	0,1	1,4	0,6		
7	78,4	5,3	3,3	9,4	3,6		
8	68,2	1,1	24,7	1,4	4,7		
9	97,5	0,9		1,6			

Position	Massen %						
	Al	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	C
1	45,4	0,6	0	51,0			3,0
2	20,5	29,6	0	21,4	28,5		
3	62,1	16,2	19,4	0,9		1,5	
4	81,8	10,1	0,6	4,6	3,0		
5	2,2	97,9					
6	95,2	0,9	0,1	3,3	0,6		
7	67,5	4,7	5,9	19,0	2,8		
8	54,3	0,9	39,9	2,5	3,3		
9	95,4	0,9		3,7			

Durch Funkentreffer mit höherem Energieinhalt wird mehr Material in der Randzone erwärmt und es bilden sich die dargestellten Umschmelzzonen aus. Eine Bestimmung der lokalen Zusammensetzungen dieser Zonen ist in Abbildung 7.5 und Tabelle 7.2 erfolgt. Die dargestellten Analysen auf einer Probe wurden mit 200 bzw. 500 Funkenentladungen beaufschlagt. Die ausgebildeten Umschmelzzonen und deren chemische Zusammensetzungen zeigen deutlich, dass Phasen im Gefüge, die nicht durch eine einzelne Funkenentladung vollständig atomisiert werden, zu einem homogenisierten Umschmelzbad führen.

In Tabelle 7.2 sind die chemischen Zusammensetzungen der Messpunkte in Abbildung 7.5 zusammengefasst. Messpunkt 1 liegt auf der Grundmatrix, welche aus 97,2 Gew.-% Aluminium mit 0,6 Gew.-% Silizium und 2,2 Gew.-% Kupfer aufweist. Innerhalb der Umschmelzzone zeigt Messstelle 2 angrenzend an eine β -Al₅FeSi-Phase eine Zusammensetzung von 88,2 Gew.-% Aluminium mit 9,1 Gew.-% Silizium 0,35 Gew.-% Eisen und 2,39 Gew.-% Kupfer. Der Messpunkt 3 liegt ebenfalls in der Umschmelzzone und ist etwa 30 μ m von der β -Al₅FeSi-Phase entfernt. Hier werden 87,5 Gew.-% Aluminium mit 6,86 Gew.-% Silizium 0,5 Gew.-% Eisen und 5,1 Gew.-% Kupfer gemessen. Dies resultiert entweder aus dem Abtrag einer ähnlichen Phase aus dem Gefüge, die nicht im Schlibbild sichtbar ist, oder zeigt, dass sich der homogenisierte Umschmelzbereich der β -Fe-Phase an Messpunkt 2 über den überspannten Bereich hin erstreckt. Die Ausbildung der Umschmelzzonen in

Abbildung 7.5 b) und c) weisen ebenso eine Vermischung der Gefüge auf. Dabei schwanken die chemischen Zusammensetzungen innerhalb der Umschmelzzone um mehrere Gewichtsprozent.

Die Zusammensetzung der Schmelzbäder einer Probe ist dabei nicht gleich, sondern abhängig von den lokal vorliegenden Phasen im Gefüge.

Ausgehend von einem Gefüge mit Umschmelzzone ablatieren weitere Funkenentladungen nicht zwangsläufig das Grundgefüge und die darin befindlichen Einschlüsse, sondern liefern vielfach die Analyse des homogenisierten Schmelzbad. Dabei wird am Analysepunkt ein neues Schmelzbad erzeugt, welches zu einer erneuten Ausweitung der Umschmelzzone führen kann.

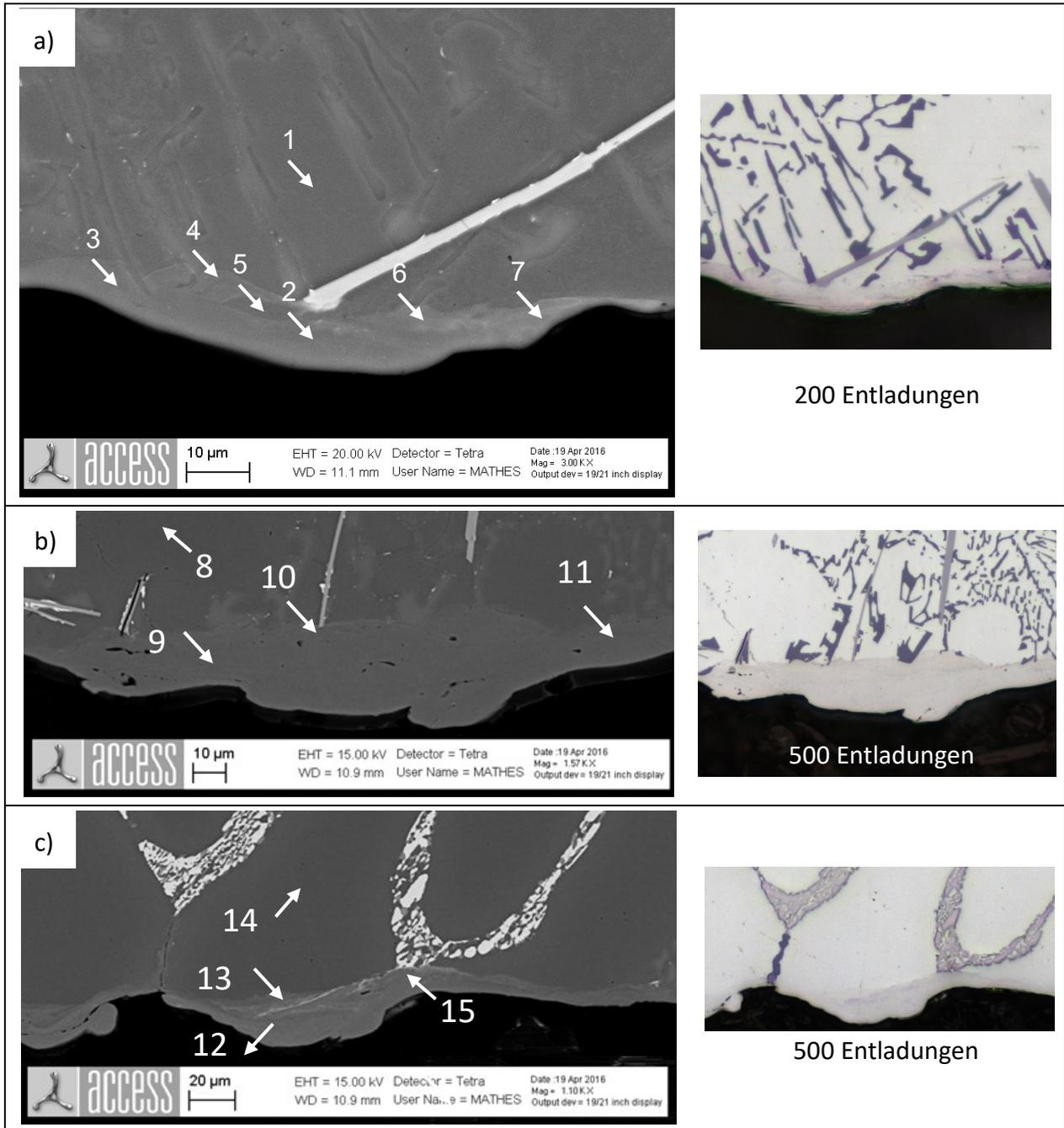


Abbildung 7.5: EDX-Analysen und lichtmikroskopische Aufnahme der Umschmelzzonen von drei Brennflecken auf Probe #15_316, AlSi8Cu3

Tabelle 7.2: Chemische Analyse der Gefügepositionen in Abbildung 7.5

Position	Atom %					
	Al	Si	Fe	Cu	Mg	O
1	98,48	0,6	0	0,92		
2	89,93	8,86	0,17	1,04		
3	89,25	9,57	0,12	1,06		
4	60,9	7,66	0,3	1,14		
5	96,97	1,87	0,12	1,03		
6	92,03	5,24	0,24	2,5		
7	90,68	6,83	0,24	2,26		
8	97,08	1,37	0	0,5		1,05
9	90,05	7,22	0,27	1,73	0,72	
10	87,69	8,25	0,35	1,75	0,71	1,26
11	90,82	7,2	0,16	1,82		
12	89,83	4,21	0,07	4,51	1,37	
13	87,31	3,49	0	7,23	1,97	
14	98,15	1,43	0	0,41	0	
15	90,38	5,1	0,07	3,37	1,08	

Position	Massen %					
	Al	Si	Fe	Cu	Mg	O
1	97,24	0,61	0	2,15		
2	88,2	9,05	0,35	2,39		
3	87,53	9,77	0,25	2,45		
4	88,96	7,8	0,61	2,63		
5	95,44	1,92	0,25	2,39		
6	88,61	5,25	0,47	5,66		
7	87,53	6,86	0,47	5,14		
8	96,79	1,42	0	1,17		0,62
9	87,55	7,31	0,54	3,97	0,63	
10	84,55	8,37	0,71	4,01	0,62	0,73
11	88,24	7,28	0,32	4,16		
12	84,56	4,12	0,15	10,01	1,16	
13	79,56	3,31	0	15,51	1,62	
14	97,55	1,48	0	0,96	0	
15	86,28	5,07	0,14	7,58	0,93	

7.1.3. Zwischenfazit Werkstoffbeeinflussung durch Funkenspektrometrie

Es wurde dargestellt, dass bereits während der Startphase der Spektralanalyse, noch bevor es zur Ausbildung konzentrierter Funkenentladung kommt, eine erhebliche Änderung der Oberflächentopologie und des Gefüges erfolgt. Durch die Ausbildung homogener Schmelzebäder und der darauffolgenden Messungen an diesen entspricht die durch eine Funkenentladung ablatierte Elementmasse nicht notwendigerweise einem ursprünglichen Gefügebestandteil. Daher kann selbst bei einem Treffer mit Zusammensetzung eines gesuchten Einschlusses nicht sicher auf die Phasengröße geschlossen werden. Zudem wird durch die Homogenisierung des Werkstoffs das Grundniveau der Intensität der beteiligten Elemente angehoben, wodurch die Auswertung von Ausreißern aus dem Grundniveau, zur Bestimmung von Einschlüssen oder Phasen, verfälscht wird.

Zu Beginn der Analyse sind die Abfunkbedingungen nicht stabil, demgegenüber ist der Einfluss vorheriger Umschmelzeffekte am geringsten. Mit fortschreitender Analyse ist mit einer Ausweitung der Umschmelzzone zu rechnen. Zur Bestimmung von Einschlüssen und Phasen ist daher die Einfunkzeit, welche die ersten 300 bis 500 Funkenentladungen umfasst, von großer Bedeutung. Diese Messdaten sollten nicht generell verworfen werden, vielmehr sollte die Analyse die teilweise diffuse Ausbildung der Funkenentladung berücksichtigen.

7.2. Datenaufbereitung

Am Spektrometer werden die wellenlängenspezifischen Lichtintensitäten der jeweiligen Elemente über individuelle Detektoren bestimmt. Die dabei erzeugten Rohdaten sind ohne weiteres Prozesswissen nicht zu interpretieren. Im Weiteren wird dargelegt, wie die Eingangsdaten für den Analyseprozess aufbereitet werden.

7.2.1. Umgang mit unvollständigen Datensätzen und negativen Werten

Die Eingangsdaten werden nach dem Einlesen auf Vollständigkeit und Sinnhaftigkeit geprüft. Fehlende Werte in einem Datensatz behindern die weitere Auswertung. Unvollständige Datensätze können gänzlich aus der Analyse gestrichen werden. Alternativ kann fehlenden Einträgen ein fester Wert zugeordnet werden. Da die Analyse eines betrachteten Kanals meist unabhängig von fehlenden Werten in anderen Kanälen ist, kann in diesem zur Vervollständigung der Intensitätswert null eingefügt werden.

Bedingt durch Ungenauigkeiten in der Analyseapparatur, beispielsweise durch elektronisches Rauschen, kann ein Messwert einen negativen Wert annehmen. Negative Intensitätswerte sind inhaltlich nicht zu interpretieren, da keine negativen Elementgehalte im Werkstoff vorliegen können. Diese negativen Zahlen behindern, ebenso wie fehlende Daten, die Anwendung verschiedener mathematischer Operationen und werden auf den Wert null gesetzt. Der Annahme folgend, dass nur sehr geringe Elementkonzentrationen durch elektrisches Rauschen negative Werte annehmen können, ist der Fehler durch diese Anpassung zu vernachlässigen

7.2.2. Zusammenstellung der Analysedaten aus den Rohdaten

Im Fall der integralen Auswertung der Spektralanalyse hinsichtlich der Gewichtsanteile der Elemente sind im Spektrometer zur Normierung gerätespezifische Kalibrierungskurven hinterlegt. Diese werden durch bekannte Referenzproben am individuellen Gerät bestimmt. Der Verlauf dieser Kalibrierungskurven wird im gültigen Messbereich der Kalibrierung als linear angenommen. Außerhalb dieses

Elementbereichs ist der Intensitätsverlauf jedoch nichtlinear. Da die Elementgehalte der zu untersuchenden Phasen bei der Einzelfunkenauswertung diesen Gültigkeitsbereich bei weitem überschreiten, können die bekannten Kalibrierungskurven nicht zur Einzelfunkenauswertung herangezogen werden.

Die Messdaten basieren, wie beschrieben, auf den detektierten Lichtintensitäten, welche in ihrer Größenordnung von der jeweiligen Wellenlänge und dem eingesetzten Detektor abhängen. Für Analysen, die sich ausschließlich auf einen Element-Kanal beziehen, ist dies hinreichend. Ein Vergleich verschiedener Elemente sowie die Erzeugung von Abhängigkeiten und Verknüpfungen wird hierdurch jedoch erschwert. Zu diesem Zweck werden die Eingangsdaten einer Normierung unterzogen. Es wurden zwei Varianten der Normierung angewendet: einerseits basierend auf der maximalen Intensität im Messkanal und andererseits auf Basis einer Ausreißerprüfung.

Normierung auf den maximalen Intensitätswert

Alle Messwerte werden im Zahlenraum zwischen null und eins entsprechend ihres Werts normiert. Dabei errechnet sich die normierte Intensität für den n -ten Messwert im Kanal X aus der Division des Messwerts vom Kanal X bei der Funkenentladung n durch den Maximalwert im Kanal X :

$$\text{normierte Intensität } [X]_n = \frac{[X]_n}{\text{Maximum}(X)}$$

Normierung mittels Ausreißerprüfung

Über eine Ausreißerprüfung wird ein Kennwert der Datenverteilung ermittelt, welcher durch die Normierungsfunktion auf den Wert eins gesetzt wird. Die Berechnung erfolgt dabei analog der Normierung auf den maximalen Intensitätswert:

$$\text{normierte Intensität } [X]_n = \frac{[X]_n}{\text{Kennwert}}$$

Dieser Kennwert der Datenverteilung resultiert beispielsweise aus dem Zentrum und der Breite der Verteilung. Als Beispiel wird hier die verbreitete Form mit Median und z -facher Standardabweichung im Kanal X angeführt:

$$\text{normierte Intensität } [X]_n = \frac{[X]_n}{\text{Median}(X) + z \cdot \text{Standardabweichung}(X)}$$

Die zweifache Standardabweichung entspricht einem Wertebereich von 95 %, die dreifache Standardabweichung 99,7 % einer Wertemenge. Daher werden für z

meist Werte zwischen zwei und drei verwendet. Eine weitere Beschreibung des Datenzentrums kann über den arithmetischen Mittelwert \bar{x} erfolgen. Eine Alternative zur Ermittlung einer Spreizung der Verteilung ist die Bestimmung der Quartile.

Bei Anwendung dieser Normierung werden Messwerte im Bereich von null bis eins als Funkenentladungen interpretiert, die im Matrixwerkstoff aufgetroffen sind. Werte größer als eins gelten als Hinweise auf Phasen oder Einschlüsse im Gefüge.

7.3. Methoden der Datenanalyse

Nachfolgend werden die Identifikationsmethoden hinsichtlich der drei betrachteten Gefügebestandteile TiB_2 , Oxid-Einschlüsse und der Eisenphasen $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ beschrieben.

7.3.1. Identifikationsmethode für TiB_2 Phasen

In der Funkenemissionsspektroskopie weisen Messdaten mit besonders hohen Intensitäten auf Phasen im Gefüge hin, welche einen im Vergleich zur Matrix hohen Anteil am jeweiligen Element aufweisen. Zur Identifikation von TiB_2 -Phasen werden daher die Messdaten der Elementkanäle von Titan und Bor einer Prüfung auf Ausreißer unterzogen.

Die Normierung der Messdaten der Kanäle von Titan und Bor erfolgt mittels eines Kennwerts der Verteilung, welcher als Grenzwert zur Unterscheidung von Matrixmaterial und Phasen verwendet wird. Als Ausreißer werden dabei diejenigen Datenpunkte bezeichnet, welche einen Intensitätswert größer einem definierten Grenzwert aufweisen.

Nachfolgend sind verschiedene Methoden zur Bestimmung des Grenzwerts aufgelistet, wobei die Methoden 2, 3, 4 und 6 in der weiteren Analyse einander gegenüber gestellt werden:

1. Grenzwert = Mittelwert(X) + $z \cdot$ Standardabweichung (X)
2. Grenzwert **SD** = Median(X) + $z \cdot$ Standardabweichung (X)
3. Grenzwert **MAD** = Median(X) + $z \cdot$ MAD (X)

MAD: Absolute Abweichung um den Median

(engl.: Absolute Deviation Around the Median)

$MAD = b \cdot M_i(|x_i - M_j(x_j)|)$, mit $b = 1,4826$ für normalverteilte Daten

[1]

4. Grenzwert **IQR** = Median(X) + $z \cdot$ IQR (X)
- IQR: Quartilabstand zwischen 1. und 3. Quartil*

(engl.: Interquartile Range)

$$IQR = \text{quantile}\left(X, \frac{3}{4}\right) - \text{quantile}\left(X, \frac{1}{4}\right)$$

$$5. \text{ Grenzwert} = \text{quantile}\left(x, \frac{3}{4}\right) + z \cdot IQR(X)$$

$$6. \text{ Grenzwert } \mathbf{SK_IQR} = \text{Median}(X) + z \cdot IQR \cdot \exp(b \cdot MC[X])$$

MC: Medcouple, Robustes Maß für die Schiefe einer Verteilung

$$MC_n = \text{med}_{x_i \leq m_n \leq x_j} h(x_i, x_j) \rightarrow -1 \leq MC_n \leq 1 [2]$$

Graphisch ist die Bestimmung der Ausreißer einer Verteilung in Abbildung 7.6 dargestellt. Liegt bei einer bestimmten Funkenentladung sowohl ein Ausreißer im Elementkanal von Titan als auch in dem von Bor vor, ist durch diese Funkenentladung eine titan- und borhaltige Phase getroffen worden. In dieser Arbeit wird dabei von der Phase TiB_2 - bzw. einem TiB_2 -Cluster ausgegangen.

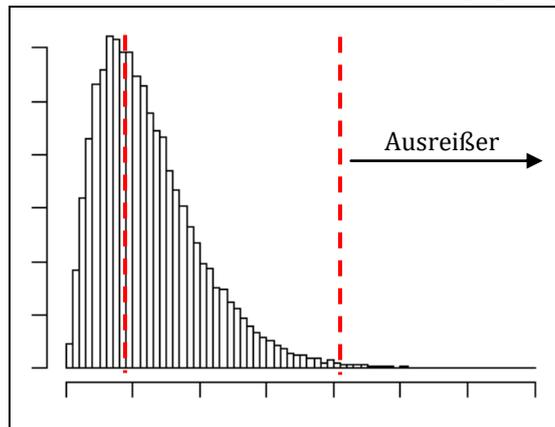


Abbildung 7.6: Skizze einer Häufigkeitsverteilung mit Zentrum der Verteilung an der linken roten Linie. Die rechte Linie zeigt den Grenzwert des Entscheidungskriteriums für Ausreißer zur rechten Seite und den übrigen Messwerten zur linken Seite.

7.3.2. Identifikationsmethode für Oxide

Bei Betrachtung der Intensitätsmesswerte je Kanal über der Funkennummer zeigt der typische Verlauf für die meisten Elemente ein geringes Intensitätsniveau während der Einfunkphase mit steigendem Intensitätsniveau im stabilen Zustand.

Für das Element Sauerstoff ist ein gegenläufiger Intensitätsverlauf in Abbildung 7.7 zu erkennen. Zu Beginn der Messung liegt ein hohes Intensitätsniveau vor, welches nach der Anfangsphase auf ein erheblich geringeres Grundniveau absinkt. Im stabilen Zustand sind zudem Ausreißer ersichtlich.

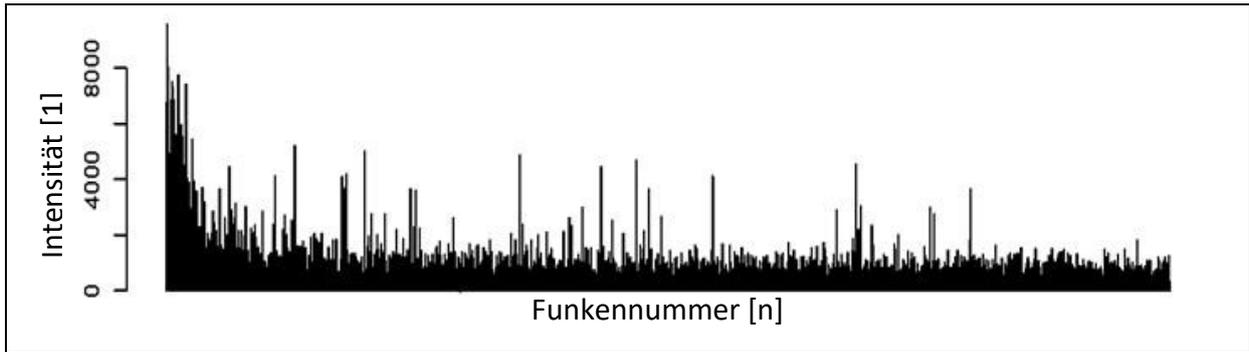


Abbildung 7.7: Auftragung der gemessenen Intensität am Sauerstoffkanal über der Funkennummer

Das hohe Ausgangsniveau der Sauerstoffintensität kann auf verschiedene prozessbedingte Einflüsse zurückgeführt werden. Sofern bei der Probenpräparation oder der Überführung der Probe in die Analyse Sauerstoff Zutritt zur Oberfläche hat, bildet sich eine Oxidschicht aus, welche zu Beginn der Analyse abgetragen werden muss. Des Weiteren wird in der Anfangsphase im Funkenstand befindlicher Restsauerstoff atomisiert.

Es muss somit eine Methode entwickelt werden, um zwischen prozessbedingtem und im Probenmaterial zu detektierendem Sauerstoff zu unterscheiden.

Um den bei der Analyse einer Aluminiumprobe systembedingten Sauerstoffanteil isoliert zu betrachten, wurde das im Folgenden vorgestellte Vorgehen entwickelt. Für dieses Verfahren wird eine Aluminiumprobe der Firma Hydro Aluminium mit einer Reinheit von 99,999 Gew.-% Aluminium genutzt. Diese Aluminiumprobe zeichnet sich durch sehr geringe Gehalte an Begleitelementen und Oxiden aus (vgl. Abbildung 7.8).

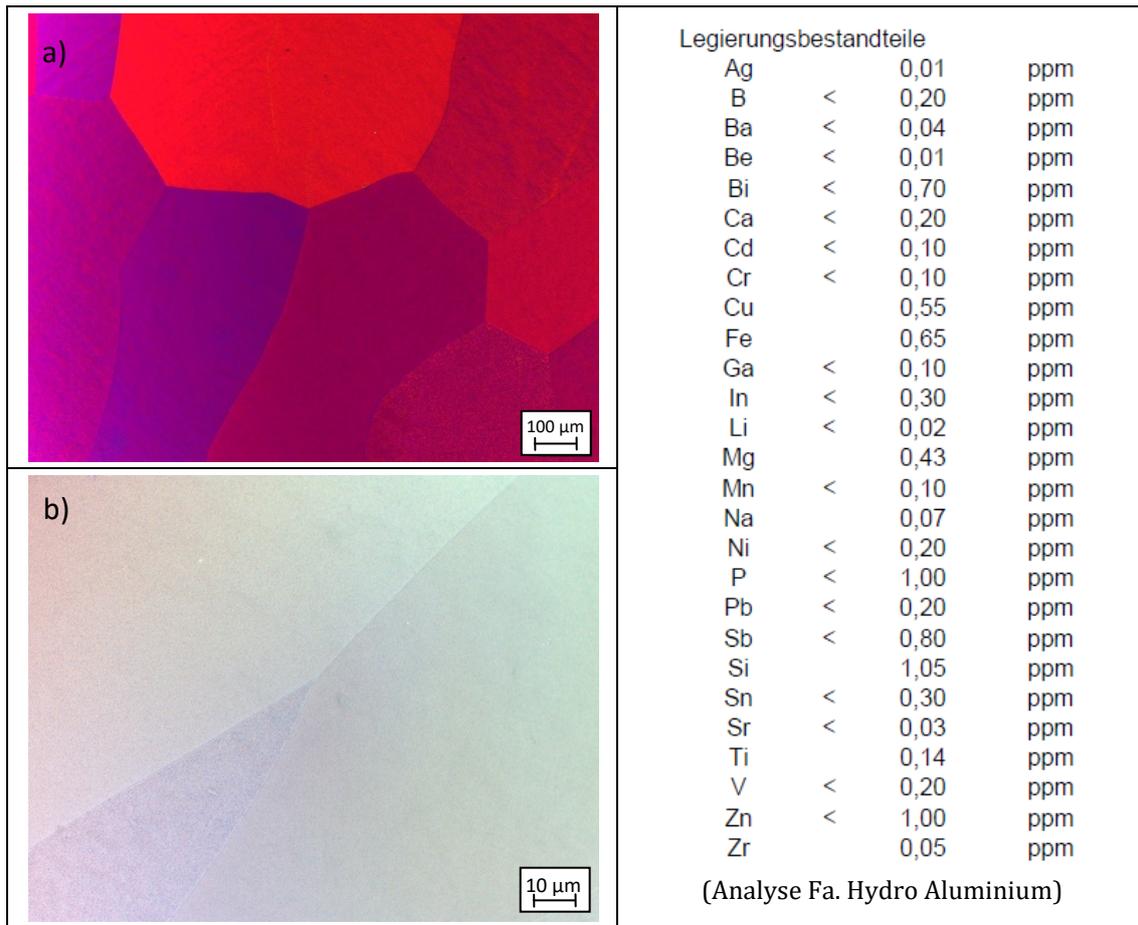


Abbildung 7.8: Lichtmikroskopische Gefügedarstellung von Aluminium mit einer Reinheit von 99,999% mit Angabe der Gehalte an Begleitelementen; a) Visualisierung der Korngrenzen bei polarisiertem Licht und 100-facher Vergrößerung; b) Vergrößerte Darstellung einer Korngrenze bei 1000-facher Vergrößerung, #15_871.

Die Einzelfunkenauswertung der Intensitätsmesswerte im Sauerstoffkanal dieser Probe mit außerordentlich hoher Reinheit weist den in Abbildung 7.9 a) dargestellten Intensitätsverlauf auf. Die detektierten Intensitäten am Sauerstoffkanal werden nicht auf den Werkstoff, sondern die Messmethode zurückgeführt. Diese Probe wird für die weiteren Untersuchungen als Referenz für den Messfehler herangezogen. Hierzu wird der mittlere Verlauf am Sauerstoffkanal der Reinaluminiumprobe als Null-Intensität definiert. Dieser Null-Intensitätsverlauf muss für jedes Spektrometer individuell ermittelt werden.

Für Folgeanalysen erfolgt eine Bereinigung der Messdaten im Sauerstoffkanal über eine Subtraktion der Null-Intensität von den Messwerten bei selber Funkennummer. Wie in Abbildung 7.9 b) dargestellt, liegt nun das Grundniveau der Messung der hochreinen Al99,999 Probe um Null mit einer erhöhten Streuung zu Beginn der Analyse. Bedingt durch diese erheblichen Intensitätsschwankungen müssen die Funkenentladungen in der Anfangsphase kritisch betrachtet oder verworfen

werden. Nach der Kalibration über die Null-Intensität erfolgt die weitere Datenanalyse entsprechend der für Titan und Bor beschriebenen Identifikation von Ausreißern. Funkennummern von Ausreißern werden als Funkenentladungen gewertet, welche eine sauerstoffreiche Phase, in diesem Fall ein Oxid, getroffen haben.

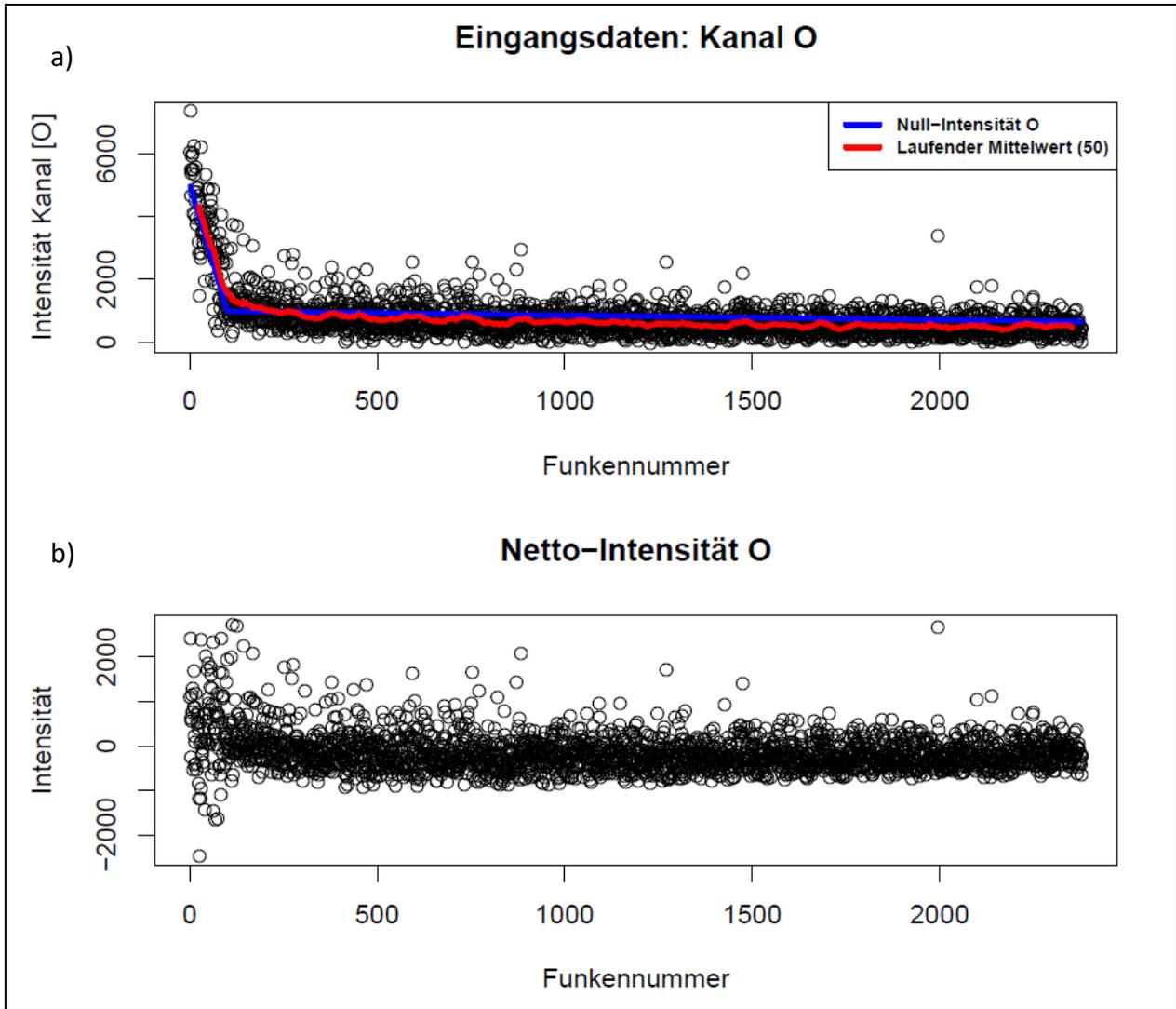


Abbildung 7.9: a) Auftragung der gemessenen Intensität am Sauerstoffkanal einer hochreinen Aluminiumprobe über der Funkennummer; als blaue Linie ist der mittlere Intensitätsverlauf eingezeichnet, welcher als Null-Intensität für den Sauerstoffkanal definiert wird, in rot ist als Referenz der laufende Mittelwert über 50 Messungen eingetragen, b) Auftragung der gemessenen Sauerstoffintensität, abzüglich der Null-Intensität, über der Funkennummer.

Zur Quantifizierung der Probenverunreinigung und dem Vergleich zwischen den Proben wird neben der Bestimmung der Anzahl an Ausreißern die Abweichung zur Null-Intensität berechnet. Hierzu werden als Kennwerte die maximale Abwei-

chung, die prozentuale Abweichung und die mittlere prozentuale Abweichung mit Standardabweichung herangezogen.

7.3.3. Identifikationsmethode für Eisenphasen

Bedingt durch die geringe Löslichkeit von Eisen im Aluminium-Mischkristall gibt der integrativ gemessene Elementgehalt einen klaren Hinweis auf das Vorliegen eisenhaltiger Phasen. Mit steigendem Eisengehalt nehmen Größe beziehungsweise Anzahl eisenhaltiger Phasen im Gefüge zu. Bei den untersuchten Werkstoffen liegt der Elementgehalt an Eisen erheblich höher als die Gehalte an Titan und Bor. Auch sind die Eisenphasen im Flächenanteil des Gefüges erheblich größer.

Bei der Funkenemissionsspektrometrie trifft daher ein bedeutender Anteil der Funkenentladungen auf eisenhaltige Phasen. Infolgedessen ist das mittlere Intensitätsniveau im Eisenkanal hoch. Treffer auf Eisenphasen sind daher nicht nur als Ausreißer zu erkennen, sondern ein bedeutender Bestandteil der Häufigkeitsverteilung. Damit sind die bislang genutzten Ausreißertests zur Phasendetektion nicht aussagekräftig.

Zusätzlich zur Identifikation von eisenhaltigen Phasen, liegt das Ziel in der Unterscheidung der Phasen $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$. Die Definition von Kriterien zur Phasenbestimmung kann somit auf den Intensitäten der Elemente Eisen, Mangan und Silizium und deren Verhältnis basieren. Von besonderer Bedeutung für die Ausbildung der Phasenmodifikation ist dabei das Verhältnis von Mangan zu Eisen.

Die Intensitätsmesswerte in den betrachteten Elementkanälen Eisen, Mangan und Silizium unterscheiden sich in ihren Wertebereichen um Größenordnungen. Ohne eine Normierung der Messdaten sind deren Messwerte nicht sinnvoll miteinander ins Verhältnis zu setzen. Die Normierung der Einzelintensitäten erfolgt über eine Division der Einzelintensität durch die Summe aus dem Median der Messdaten und der dreifachen Standardabweichung. Damit liegen 99,7 % der Werte im Bereich von Null bis Eins. Diese Berechnung erfolgt für alle betrachteten Elementkanäle und Brennflecken.

Eine Bestimmung des Massenverhältnisses von Mangan zu Eisen kann wegen der fehlenden Ausgleichsfunktionen noch nicht für einzelne Funkenentladungen erfolgen. Als Näherung werden Vergleichsmessungen am jeweiligen Spektrometer mit bekannten Elementgehalten durchgeführt. Dabei werden die mittleren Intensitätsverhältnisse von Mangan zu Eisen gegen deren Verhältnis der Massenanteile aufgetragen (vgl. Abbildung 7.10). Um eine Ausscheidung von Eisen in Form der β -Modifikation weitestgehend zu unterbinden, ist ein Mangan zu Eisen Verhältnis

von mindestens 0,5 erforderlich. Im industriellen Einsatz wird oftmals ein Verhältnis von 0,7 eingestellt, um den Gefügeanteil der β -Phase wirkungsvoll und prozesssicher zu minimieren. Das Elementverhältnis von 0,5 trennt in der Abbildung 7.10 den roten Bereich der β -Modifikation vom grünen Bereich der α -Modifikation. Auf der x-Achse ist logarithmisch das am Spektrometer gemessene Intensitätsverhältnis von Mangan- zu Eisenintensität aufgetragen. Die y-Achse zeigt das Verhältnis der bekannten Gewichtsanteile der Elemente Mangan zu Eisen.

Aus diesem Zusammenhang lässt sich für die verschiedenen Kombinationen der Spektralkanäle für die Elemente Eisen und Mangan ein Verrechnungsfaktor definieren, der einem bestimmten Mangan zu Eisen Verhältnis entspricht. In der weitergehenden Analyse wurde der Verrechnungsfaktor für ein Verhältnis der Gewichtsanteile von 0,7 gewählt, dieses ist mit der grünen Linie in Abbildung 7.10 markiert.

Zur Berücksichtigung des Verhältnisses von Mangan zu Eisen in der Bewertung der eisenhaltigen Phasen wird für jede Funkenentladung das Intensitätsverhältnis aus dem Mangan- und Eisen-Messwert mit dem Spektrometer- und kanalspezifischen Verrechnungsfaktor_(0,7) multipliziert und anschließend ebenfalls über Median und dreifache Standardabweichung normiert.

Damit liegen für die weitere Auswertung die vier normierten Datensätze der Kanäle „Fe“, „Mn“, „Si“ und „Mn/Fe“ im selben Wertebereich vor und können miteinander verglichen und verrechnet werden. Zudem sind nun Messungen der verschiedenen Spektrometer miteinander vergleichbar.

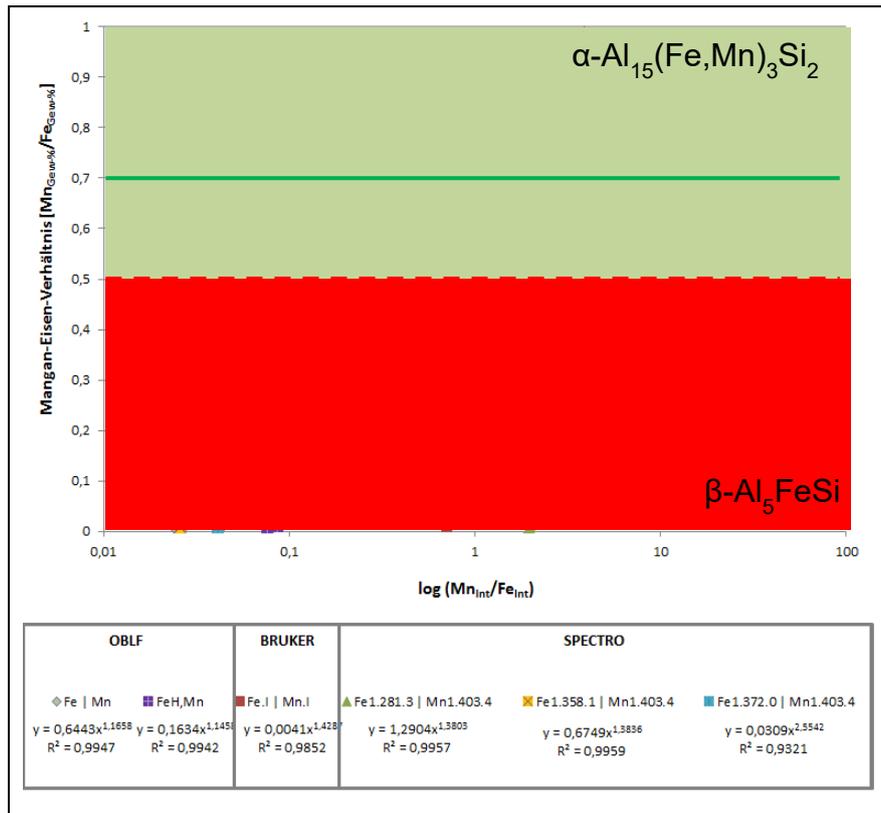


Abbildung 7.10: Logarithmische Auftragung der Mn/Fe-Verhältnisse der bekannten Gewichtsprozent über dem gemessenen Intensitätsverhältnis der Referenzproben

Für die verwendeten Spektrometer und Elementkanäle fanden die in Tabelle 7.3 aufgeführten Verrechnungsfaktoren_(0,7) Anwendung. Deren Ermittlung erfolgte über den in Abbildung 7.10 dargestellten Zusammenhang.

Tabelle 7.3: Verrechnungsfaktor für ein Mn/Fe-Verhältnis der Gewichtsanteile von 0,7

Spektrometer	OBLF		BRUKER	SPECTRO		
Kanalkombination	Mn/Fe	Mn/FeH	Mn.I/Fe.I	Fe1.281.3 Mn1.403.4	Fe1.358.1 Mn1.403.4	Fe1.372.0 Mn1.403.4
Verrechnungsfaktor _(0,7)	1,07371	3,55996	3,39276	36,51567	0,64204	1,02674

Die normierten Daten der Kanäle „Fe“, „Mn“, „Si“ und „Mn/Fe“ sind in einer üblichen zweidimensionalen Darstellung durch die vier veränderlichen Größen nur schwierig gemeinsam und zugleich übersichtlich visualisierbar.

Die vier veränderlichen Größen spannen einen vierdimensionalen Raum auf mit den Achsen: „Fe“, „Mn“, „Si“ und „Mn/Fe“. Werden zwei Variablen konstant gehalten, können die beiden anderen als zweidimensionale Darstellung verständlich visualisiert werden. Um eine Übersichtskarte für das Vorliegen der Eisenphasen zu erzeugen, werden mehrere quasibinäre Schnitte aneinander gesetzt. Die hieraus resultierende Karte lässt sich 2-dimensional abbilden. Eine fortlaufende Bezeich-

nung der Diagrammachsen ist durch die aneinander liegenden zweidimensionalen Schnitte nicht möglich. Die Koordinatenwerte sind in Form von "Heatmaps" in Abbildung 7.12 dargestellt und werden im Weiteren näher erläutert. Zur Visualisierung und Auswertung sind die Messwerte in diskrete Gruppen zusammengefasst, wobei ein dimensionsloses Raster mit Abstand 0,1 verwendet wird. Die in der Darstellung aufgeführten Punkte werden im Weiteren als Knotenpunkte bezeichnet. Die Darstellung umfasst die Wertebereiche von Null bis Eins, welches einer Zuordnung von 99,7% der Daten berücksichtigt. Werte größer Eins werden dem Koordinatenpunkt von Eins zugeschrieben.

Zur Auswertung einer Messung werden für jede Funkenentladung die quadratischen Abweichungen der vier normierten Intensitätswerte zu den Koordinatenwerten der Knotenpunkte berechnet. Die Funkenentladung wird dem Knotenpunkt mit minimaler Abweichung zugeordnet. An diesem Knotenpunkt wird über eine Zählgröße die Anzahl der zugeordneten Funkenentladungen summiert. In Abbildung 7.11 ist eine derartige Karte dargestellt. Jeder Knotenpunkt beinhaltet fünf Werte: vier für die Koordinaten und eine fünfte Zahl zur Angabe der Häufigkeit der Zuordnung von Funkenentladungen zu diesem Koordinatenpunkt. Leere Felder der Karte entsprechen einer theoretischen chemischen Zusammensetzung, welche in der Analyse nicht gemessen wurde.

Abbildung 7.12 zeigt über den Farbwert in a) bis d) den steigenden Wertebereich für die Elemente des Koordinatensystems an. Diese Darstellungsform wird als Heatmap bezeichnet. Werte größer eins werden auf den Wert eins gesetzt, um die Darstellung zu vereinfachen. Dieses Vorgehen ist dadurch legitimiert, dass in der Interpretation der normierten Intensitätswerte ab einem Wert von eins mit einem Phasentreffer zu rechnen und eine Unterscheidung zu größeren Werten nicht erforderlich ist.

Abbildung 7.12 e) zeigt den Bereich mit erhöhtem Eisen- und Siliziumgehalt, welcher gleichzeitig wenig Mangan und ein geringes Verhältnis von Mangan zu Eisen aufweist. Dieser Bereich entspricht dem Kartenraum mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der β -Phase. Abbildung 7.12 f) stellt den Bereich mit hohem Gehalt an Eisen, Mangan und einem Mangan zu Eisen-Verhältnis $> 0,5$ bei moderaten Siliziumanteilen dar. Dieser entspricht somit dem Kartenraum mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen der α -Phase. Das Mangan zu Eisen-Verhältnis wird ab 0,5 berücksichtigt, da dieses Verhältnis ebenfalls in der EDX Analyse der α -Phase nachgewiesen wurde.

Da Silizium nicht nur Bestandteil der α - und β -Phasen ist, sondern ebenfalls als eigener Gefügebestandteil vorliegt, sind hohe Werte im Si-Kanal kein phasenspezifisches Kriterium.

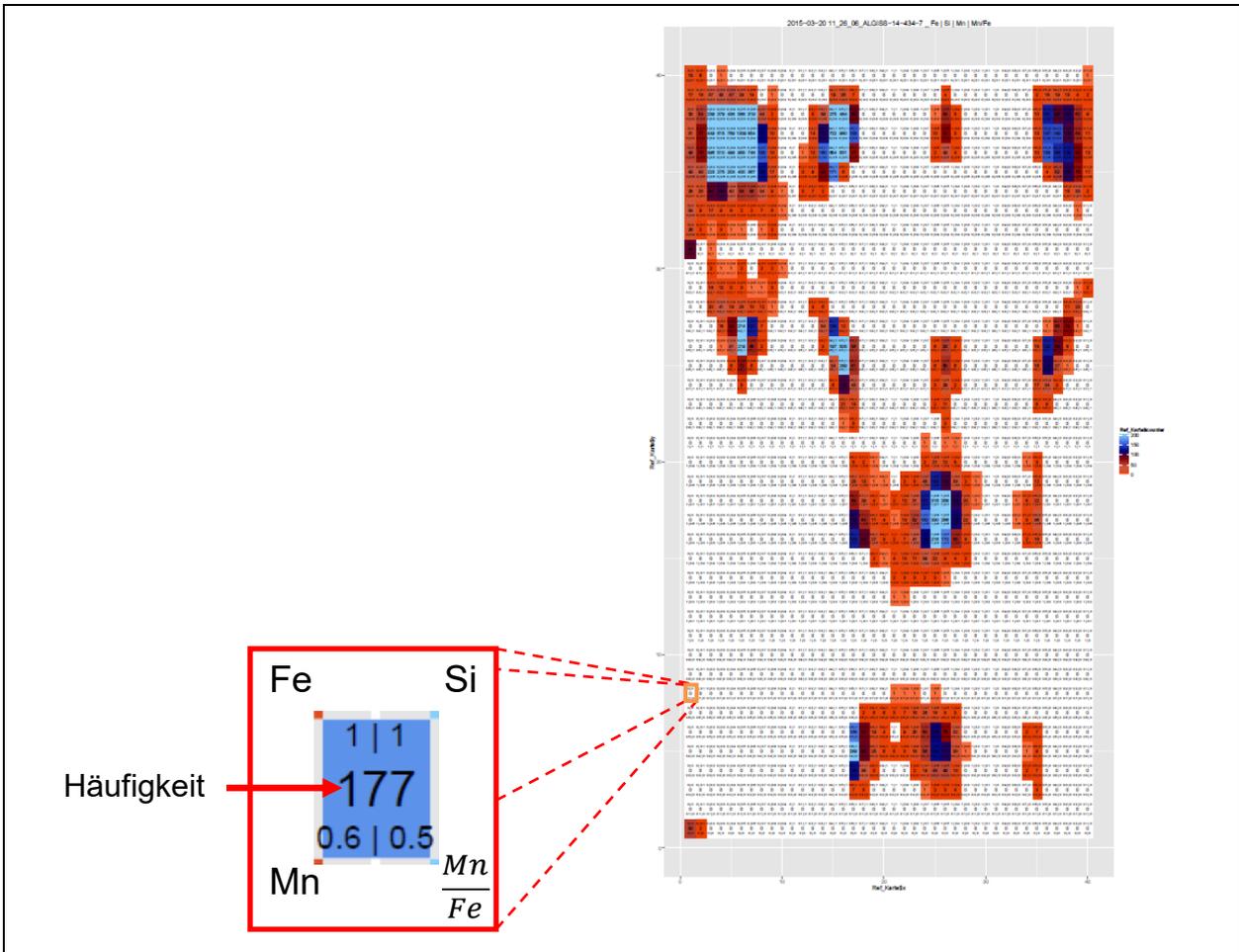


Abbildung 7.11: Häufigkeitszuordnung einer Probenanalyse auf einer Karte mit quasibinären Schnitten im vierdimensionalen Raum der Kanäle Fe, Si, Mn, und Mn/Fe.

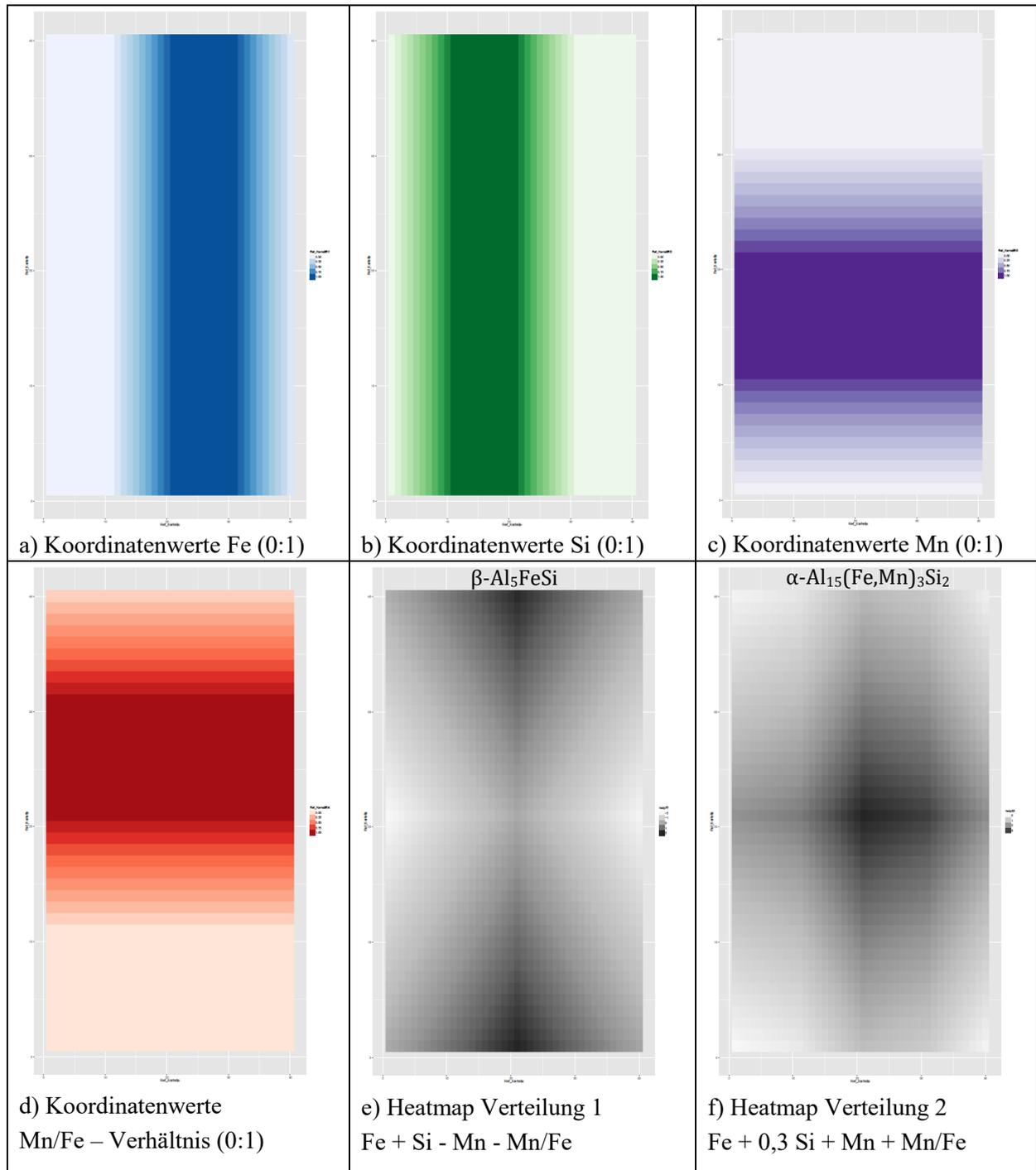


Abbildung 7.12: Visualisierung der Koordinatenwerte zwischen null und eins in Form von Heatmaps; mit zunehmender Farbintensität steigt der Wert der Variablen a) Fe-Intensität b) Si-Intensität c) Mn-Intensität d) Mn/Fe-Verhältnis. Die Darstellungen e) und f) zeigen Variablenkombinationen zur Interpretation der Ergebnisräume hinsichtlich der Eisenphasen. Die Farbintensität steigt mit der Übereinstimmung der Elementverhältnisse zur α - und β -Phase.

7.4. Auswertung der Datenanalyse

Wie beschrieben, werden abhängig von der zu identifizierenden Phase unterschiedliche Auswertungsroutinen angewendet. Die durch diese Methoden generierten Ergebnisse werden nachfolgend für die betrachteten Phasentypen individuell betrachtet.

7.4.1. TiB_2 -Phasen

Die Identifikation von TiB_2 -Phasen mittels einer Ausreißeranalyse kann durch die Darstellung der Intensitätsverläufe über den Funkennummern visualisiert werden. In Abbildung 7.13 sind die Elementintensitäten für Titan und Bor eines Brennflecks einer Probe aufgetragen. Die rote Linie markiert exemplarisch den Wert des Unterscheidungskriteriums „Median + 2,5-fache Standardabweichung“. Unterhalb dieser Grenze werden Messwerte als Matrixmaterial und oberhalb als Phase bewertet. Beim Erscheinen eines Ausreißers in den Kanälen Ti und B bei übereinstimmender Funkennummer wird, wie bereits diskutiert, an dieser Position von einer TiB_2 -Phase bzw. einem TiB_2 -Cluster ausgegangen. Eine alternative Darstellungsform der Daten ist ein Histogramm, vergl. Abbildung 7.14, in dem sich die Verteilung der Häufigkeiten einfacher erfassen lässt. Aus dem Histogramm ist erkennbar, ob die Daten einer Normalverteilung folgen oder eine schiefe Verteilung vorliegt. In Abbildung 7.14 ist das Unterscheidungskriterium ebenfalls über eine rote Linie visualisiert. Aus der Häufigkeitsverteilung kann je Kanal die Anzahl der Ausreißer abgelesen werden. Eine Übereinstimmung in den Funkennummern ist hier allerdings nicht ersichtlich.

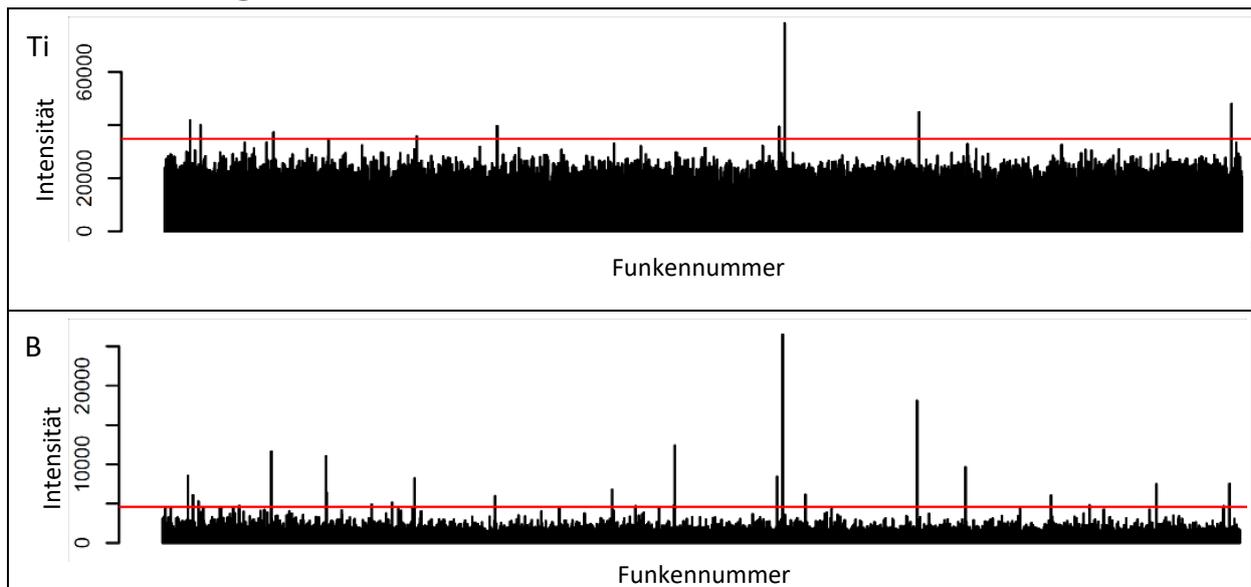


Abbildung 7.13: Intensität der einzelnen Funken der Kanäle Titan und Bor entlang der Analyse (Probe #15_035)

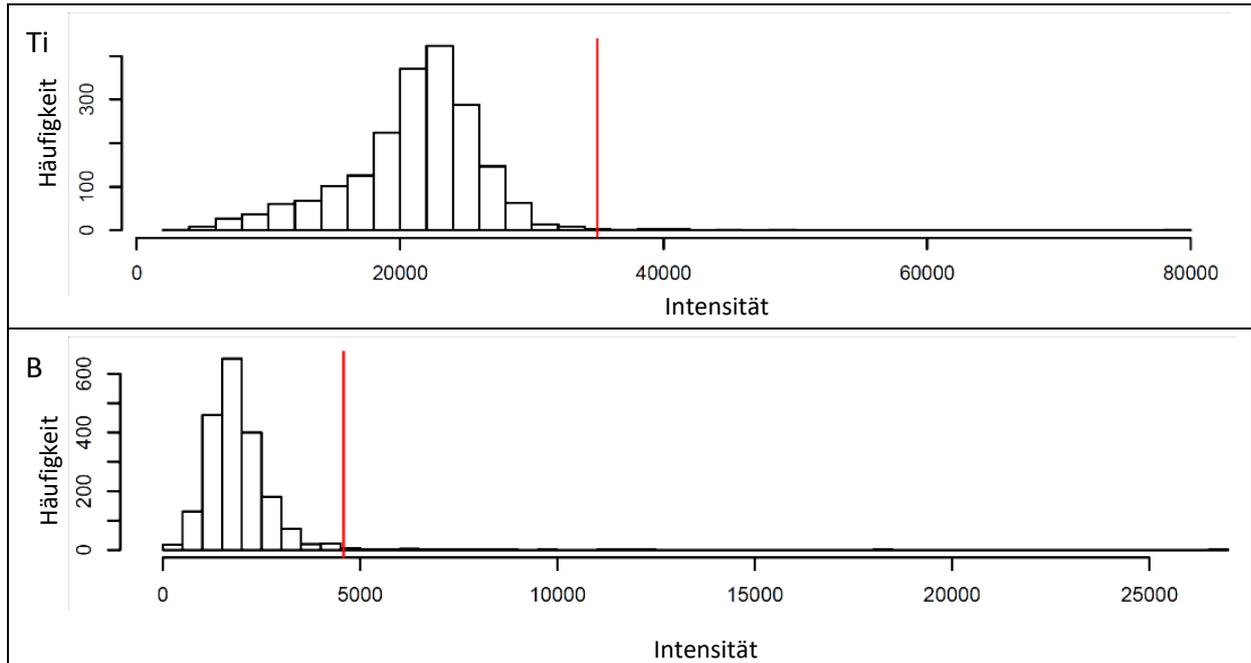


Abbildung 7.14: Häufigkeitsverteilung der Intensitäten der Kanäle Titan und Bor für eine Analyseposition an Probe #15_035. Die rote Linie markiert den Intensitätswert „Median + 2,5-fache Standardabweichung“ und beschreibt mit steigender Intensität den Übergang von im Mischkristall gelösten zu als Ausscheidung interpretierten Atomen.

In den Analysen weist der Bor-Kanal meist deutlich mehr Ausreißer als der Titan-Kanal auf, dies spiegelt sich in den Häufigkeitsverteilungen wieder. So zeigt der Bor-Kanal in Abbildung 7.14 eine leicht linksschiefe Verteilung mit Median bei etwa 10% des Intensitätsspektrums. Im Titan-Kanal liegt eine rechtsschiefe Verteilung mit Median bei etwa 30% des Intensitätsspektrums.

Dies erklärt sich durch die im Gefüge vorliegenden Phasen und zugegebenen Elementgehalte. In der Vorlegierung AlTi5B1 liegt Titan neben der Phase TiB₂ auch in Form von Al₃Ti vor, sodass ein Überschuss an Titan im Gefüge zu finden ist. Demzufolge treffen mehr Funken titanhaltige Phasen als solche mit Bor. Für Titan wird der Grenzwert hinsichtlich TiB₂ durch diese zweite titanhaltige Phase weniger eindeutig. Es ist davon auszugehen, dass ebenfalls im Bereich unterhalb des Kennwertes titanhaltige Phasen analysiert werden.

Einfluss der Zugabemenge Kornfeinungsmittel AlTi5B1

Bei Probenmaterial, dem kein Kornfeinungsmittel zugesetzt wurde, ermittelt die angewendete Methode keine übereinstimmenden Ausreißer, welche auf Titanboride deuten würden. Dies entspricht der Erwartungshaltung.

Entgegen der Erwartungshaltung zeigt sich bei steigender Zugabemenge an Kornfeinungsmittel AlTi5B1 keine markante Zunahme der ausgewerteten Anzahl

an detektierten Titanboriden. Wie in Abbildung 7.15 zu sehen ist, zeigen Proben einer EN AW-6060 bei Zugabemengen von 50 und 100 g/kg Schmelze im Mittel ähnliche Anzahlen von Ausreißern in den Elementkanälen Titan und Bor. Selbiges Verhalten ist bei den Proben aus dem Werkstoff AlSi7Mg0,3 bei Zugabemengen von 25 und 50 g/kg Schmelze zu sehen.

Die Größe der zugesetzten Titanboride ist abhängig vom Einsatzmaterial und ändert sich nicht deutlich über die Prozesszeit oder den zugegebenen Elementgehalt. Aufgrund der geringen Größe ($< 2 \mu\text{m}$) der Titanboride werden diese durch eine Funkenentladung vollständig abgetragen. Funkentrefter auf Titanborid-Phasen atomisieren somit dieselbe Menge Titan und Bor unabhängig vom Elementgehalt im Werkstoff. Damit verschiebt sich die Häufigkeitsverteilung mit steigender Anzahl an Titanboriden im Gefüge nicht zu höheren Intensitätswerten.

Die atomisierte Menge an Titan und Bor kann steigen, sofern die Funkenentladung nicht nur eine einzelne Titanborid-Phase, sondern einen Cluster trifft und mehrere Titanboride einen Anteil an der atomisierten Masse haben.

Einfluss der Legierung

Demgegenüber zeigt sich in Abbildung 7.15 ein erheblicher Einfluss der Legierung auf die Anzahl der detektierten TiB_2 -Phasen. So weist die Knetlegierung EN AW-6060 bei einer Zugabe von 50 g AlTi5B1 je kg Schmelze etwa die doppelte Anzahl an ausgewerteten TiB_2 -Phasen gegenüber der AlSi7Mg0,3-Legierung auf. Ob dies auf den unterschiedlichen Anteil von Legierungs- oder Begleitelementen der beiden Werkstoffe zurückzuführen ist, wurde in diesem Rahmen nicht untersucht.

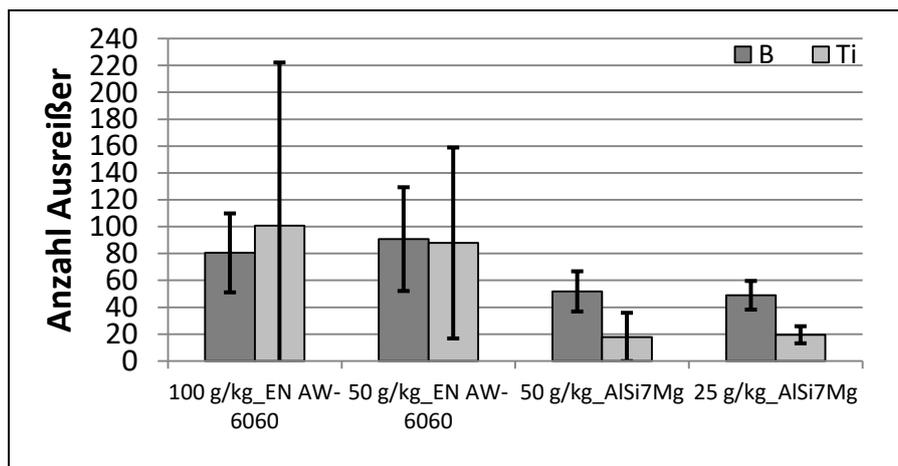


Abbildung 7.15: Darstellung der mittleren Anzahl detektierter Ausreißer (\pm Standardabweichung), an den Kanälen Titan und Bor von 34 Proben mit jeweils 5 Messstellen, aufgetragen über die Zugabemenge an AlTi5B1 zu den Werkstoffen EN AW-6060 und AlSi7Mg0,3.

Einfluss der Wellenlänge vom Messkanal

Ein weiterer Einfluss auf die Detektionshäufigkeit liegt in der Auswahl der verwendeten Wellenlänge des Messkanals. In Abbildung 7.16 sind jeweils sieben Messstellen der Proben #15_018 (100 g/kg) und #15_050 (50 g/kg) im Werkstoff EN AW-6060 hinsichtlich der Anzahl übereinstimmender Ausreißer im Titan- und Bor-Kanal abgebildet. Um eine möglichst sensible Kombination der Kanäle hinsichtlich der Detektion von Titanboriden zu identifizieren, sind die verschiedenen Kombinationen der Titan-Kanäle (337,3, 365,4 und 498,2 nm) und Bor (182,6 249,7 nm) abgebildet.

Es zeigt sich eine deutliche Schwankung zwischen den einzelnen Messstellen einer Probe. Die Verhältnisse zwischen den Messstellen bleiben unabhängig von den ausgewerteten Wellenlängen der Elementkanälen bestehen.

Die Probe #15_018 mit Zugabe von 100 g AlTi5B1 je kg Schmelze zeigt bei der Wellenlänge 249,7 nm höhere Anzahlen an Ausreißern als bei 182,6 nm. Die Titan-Kanäle weisen dabei keinen erheblichen Einfluss auf.

Bei Probe #15_050 mit einer Zugabemenge von 50 g/kg ist kein Einfluss der Wellenlänge in den Messkanälen für Bor oder Titan ersichtlich.

Daraus wird abgeleitet, dass für geringere Zugabemengen von Kornfeinungsmittel der Messkanal von Bor bei 249,7 nm sensibler für die Bestimmung von Titanborideinschlüssen arbeitet als der Kanal bei 182,6 nm. Der Einfluss im Titan-Kanal ist sehr gering. Da bei der Wellenlänge von 337,3 nm die höchsten Werte erzielt wurden, wird dieser Kanal zur Auswertung empfohlen.

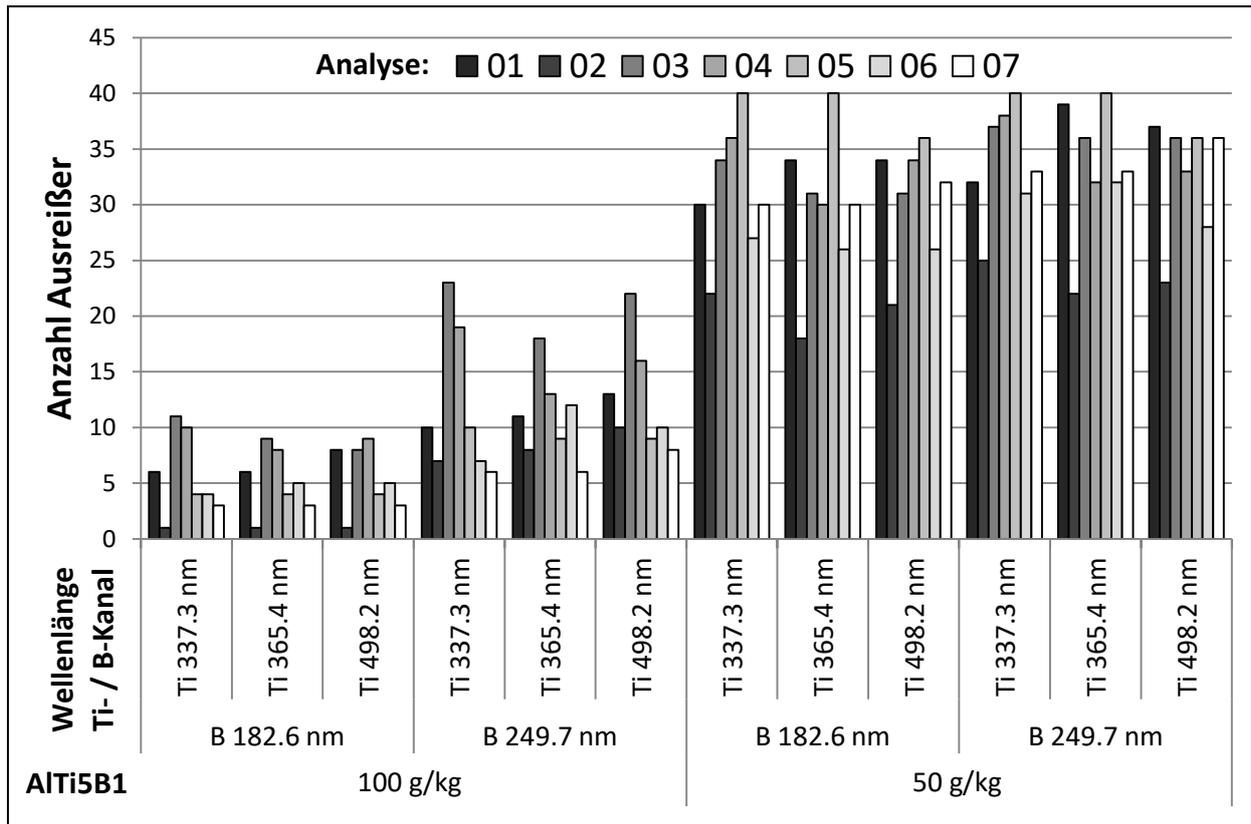


Abbildung 7.16: Darstellung der Anzahl übereinstimmender Ausreißer in den Elementenkanälen Titan und Bor bei selber Funkenentladung, in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Messkanäle. Die Auftragung zeigt die Proben #15_018 (100 g/kg) und #15_050 (50 g/kg) im Werkstoff EN AW-6060 mit jeweils 7 Messstellen.

Einfluss der Grenzwertbestimmung

Es wurden die in Kapitel 7.3.1 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Grenzwertes zwischen Matrix und Phasentreffer mit den folgenden Parametern angewendet:

1. Grenzwert **SD** = $Median(X) + 2,5 \cdot Standardabweichung(X)$
2. Grenzwert **MAD** = $Median(X) + 2,5 \cdot MAD(X)$
3. Grenzwert **IQR** = $Median(X) + 1,5 \cdot IQR(X)$
4. Grenzwert **SK_IQR** = $Median(X) + 1,5 \cdot IQR \cdot exp(3,5 \cdot MC[X])$

Die Auswertung mittels dieser unterschiedlichen Kriterien ist in Abbildung 7.17 exemplarisch durch die Proben a) #15_827 und b) #15_837 mit jeweils fünf Messstellen dargestellt. Die Probe #15_827 zeigt sich nahezu frei von TiB₂-Phasen, an Messstelle 1 weist sie eine erhöhte Konzentration von TiB₂-Phasen oder eines TiB₂-Clusters auf, an den Messstellen 2 bis 5 werden keine TiB₂-Phasen detektiert.

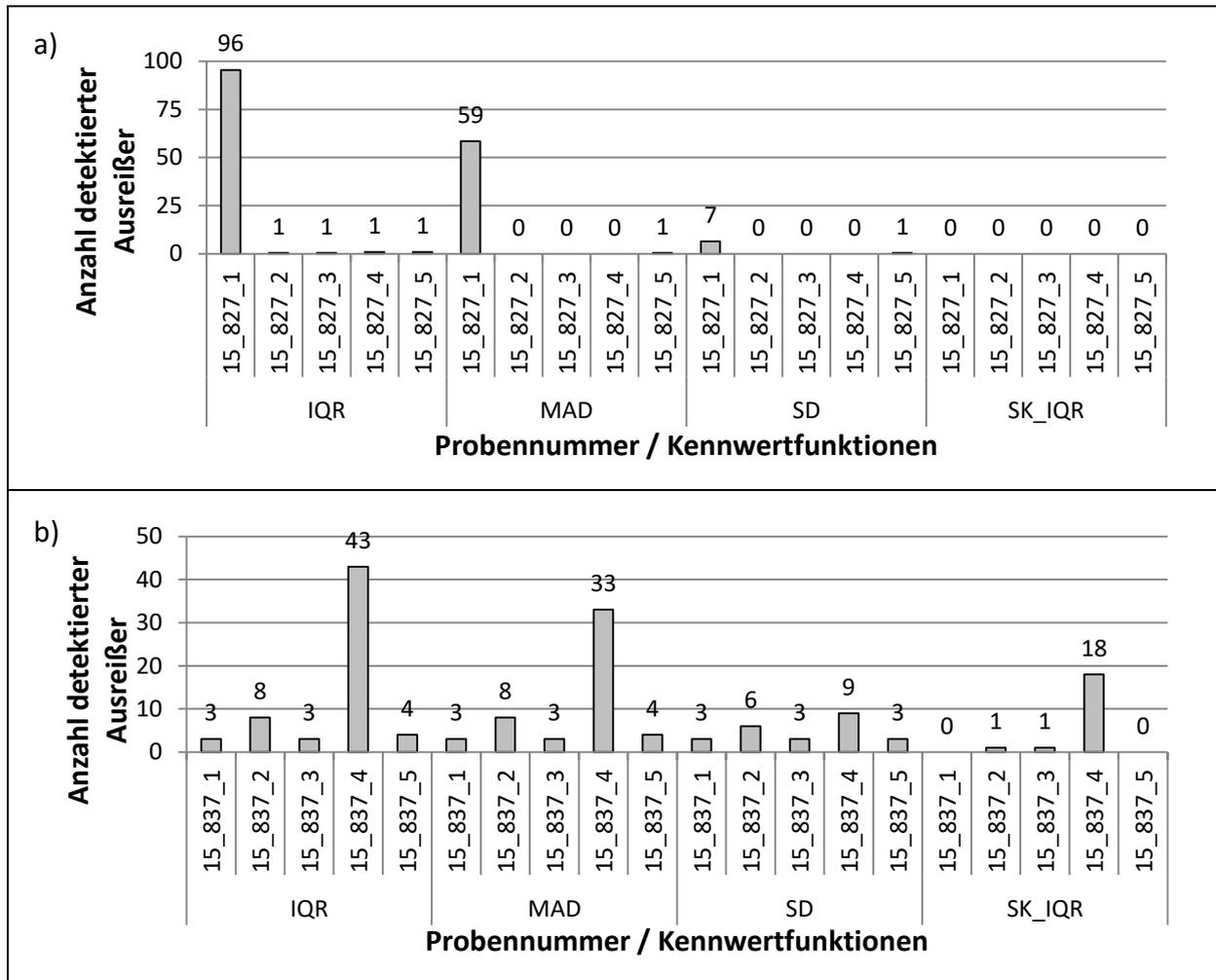


Abbildung 7.17: Vergleich der Kennwertmethoden **IQR**, **MAD**, **SD** und **SK_IQR** zur Bestimmung der Phase TiB_2 mittels des jeweiligen Kennwerts. a) $AlSi_{12}Cu_4Ni_2Mg$, b) $AlSi_7Cu_3$

Bei den gewählten Parametern zeigt sich ein erheblicher Unterschied in der Sensibilität der Kriterien für Ausreißer. Während die Verfahren **IQR** und **MAD** 96, beziehungsweise 59 übereinstimmende Ausreißer in den Kanälen Titan und Bor anzeigen, weist die Kriteriumsbestimmung über die Standardabweichung nur eine geringe Anzahl von sieben Übereinstimmungen auf. Das Verfahren **SK_IQR** erkennt in diesem Fall keine Übereinstimmungen und auch keinen Unterschied zwischen den fünf Messstellen. Ein Vergleich weiterer Proben mit homogenerer TiB_2 -Verteilung bestätigt die deutlich höhere Sensitivität der Verfahren **IQR** und **MAD** gegenüber den Methoden **SD** und **SK_IQR** bei Anwendung der benannten Parametrierung. In Abbildung 7.17 b) zeigen die Verfahren **IQR**, **MAD** und **SD** an den Messungen 1, 2, 3 und 5 ähnliche niedrige Häufigkeitszahlen zwischen 3 und 8 an. Bei Messung 4 treten im Verfahren **IQR** 43, **MAD** 33, **SK_IQR** 18 und bei **SD** nur neun Ausreißer auf.

Aus dem Verhältnis der detektierten Häufigkeiten der Messstellen mit geringer gegenüber denen mit hoher Anzahl wird geschlossen, dass die Kriterien **IQR** und **MAD** für die Grenzwertbestimmung von TiB_2 -Phasen bei den gewählten Parametern besser geeignet sind als die Verfahren **SD** und **SK_IQR**.

Zwischenfazit

TiB_2 -Phasen können über eine Auswertung von Ausreißern der Intensitätsverteilung bei derselben Funkenentladung erkannt und von Proben ohne Zugabe von Kornfeinungsmittel unterschieden werden. Damit ist das Verfahren qualitativ geeignet TiB_2 -Phasen zu bestimmen.

Es wurde im untersuchten Bereich keine positive Abhängigkeit der Häufigkeit der detektierten Phasen zum Elementgehalt bzw. der Zugabemenge an Kornfeinungsmittel erkannt. Demgegenüber zeigt sich ein großer Einfluss des Werkstoffs auf die bestimmte Phasenhäufigkeit. Damit ist diese Methode noch nicht für eine quantitative Auswertung des TiB_2 -Gehalts geeignet ist. Es bleibt zu prüfen, ob für geringe TiB_2 -Konzentrationen innerhalb eines Werkstoffs oder einer Werkstoffgruppe eine positive Korrelation zwischen Phasenhäufigkeit und detektierter Häufigkeit gefunden werden kann, um über eine Kalibrierung mit einer bekannten Probe eine indirekte Quantifizierung zu ermöglichen.

Ein Vergleich der betrachteten Methoden zur Grenzwertbestimmung zeigt eine höhere Sensibilität für die Verfahren **IQR** und **MAD** im Vergleich zu **SD** und **SK_IQR**. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die jeweils verwendeten Parameter und deren Einfluss auf die Sensibilität nicht im Einzelnen untersucht wurden.

7.4.2. Oxide

Eine direkte Identifikation von Oxiden über eine Ausreißeranalyse der Messdaten ist bedingt durch systembedingte Sauerstoffverunreinigungen an der Probenoberfläche und im Funkenstand nicht möglich. Dies wird anhand der in Abbildung 7.18 abgebildeten Verläufe der Sauerstoff-Messintensitäten verschiedener Proben nachfolgend dargelegt.

Erste Phase

Die gemessene Intensität am Sauerstoffkanal zeigt während der ersten 150 bis 300 Entladungen ein sehr hohes Niveau, welches im Normalfall anschließend auf ein deutlich niedrigeres Grundniveau absinkt. Dies zeigt sich in den Analysen 1) bis 4) in Abbildung 7.18.

In der ersten Phase wird Restsauerstoff in der Funkenkammer sowie die oxidierte Oberfläche der Probe analysiert. Dabei treffen die Funken jeweils oxidhaltiges Material, wodurch viel Sauerstoff atomisiert und detektiert wird.

Grundniveau

Nach der ersten Phase sinkt das Intensitätsniveau drastisch ab. Daraus ist ersichtlich, dass die Probenoberfläche und der Funkenstand größtenteils von anhaftendem Sauerstoff befreit wurden.

Ausreißer zu hohen Intensitäten werden als Treffer von Oxiden im Werkstoff interpretiert.

Dies Auswertungen 1) bis 4) in Abbildung 7.18 zeigen, dass das Intensitätsniveau der ersten Phase im Wertebereich der Ausreißer der weiteren Analyse liegt, beziehungsweise diese übertrifft. Sofern die Messdaten der ersten Phase nicht verworfen werden, überlagern diese die Auswertung der Ausreißer, wobei einerseits der Grenzwert zur Bestimmung zu höheren Intensitäten verschoben wird und andererseits die Anzahl der Ausreißer stark beeinflusst wird.

Die Probe 5) in Abbildung 7.18 weist einen deutlich abweichenden Intensitätsverlauf auf. Das Probenmaterial mit einem Anteil von 2 bis 3 Gew.-% kompakter MgAl_2O_4 -Oxide beinhaltet einen unüblich hohen Anteil oxidischer Phasen. Im Gegensatz zu den vier anderen Proben liegt das Grundniveau auch nach dem Einfunken auf einem sehr hohen Intensitätslevel, welches der Einfunkphase entspricht, bzw. diese überragt. Dies zeigt, dass ein Großteil der Funkenentladungen sauerstoffhaltiges Material trifft. Eine auf Ausreißern basierende Auswertung kann damit keine Informationen zum Gehalt an Oxiden liefern. Da sich zu Beginn auf dem Probenmaterial und im Funkenstand zusätzlicher Sauerstoff befindet, erscheint die gemessene Intensität an Sauerstoff in der ersten Phase unterrepräsentiert. Unter Berücksichtigung der diffusen Funkenentladung in der Anfangsphase der Analyse (vgl. Kapitel 7.1) ist verständlich, dass in der ersten Phase vorrangig an der Oberfläche anhaftender Sauerstoff abgetragen wird und der Grundwerkstoff einen geringen Anteil hat. Das sehr hohe Intensitätsniveau dieser Probe zeigt auf, dass im Verlauf der Messung dauerhaft mindestens so viel Sauerstoff atomisiert und angeregt wird wie in der ersten Phase.

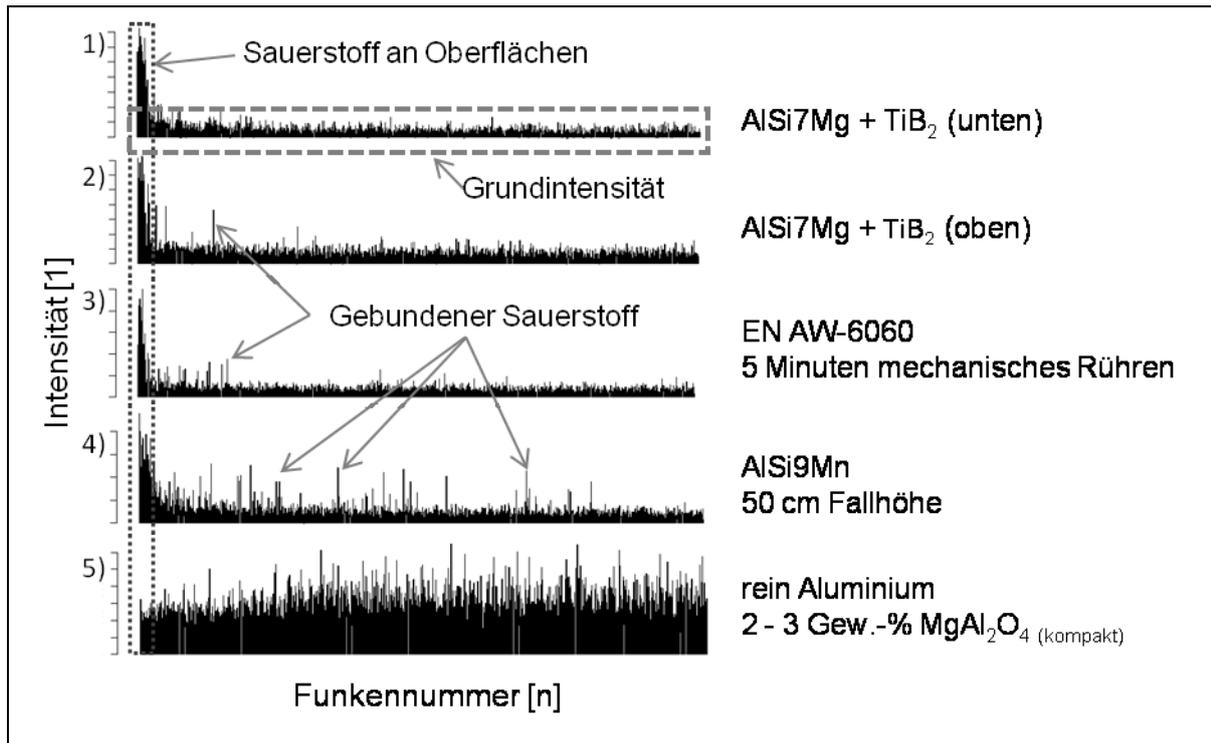


Abbildung 7.18: Darstellung der Intensitätsmesswerte im Sauerstoffkanal über der Funkennummer für verschieden stark mit Oxiden verunreinigte Proben.

Umgang mit Messdaten

In der ersten Phase wird je Funkenentladung weniger Material aus der Oberfläche atomisiert und angeregt als im späteren Analyseverlauf. Dieses Phänomen ist neben der Verunreinigung im Funkenstand und von der Probe Grund dafür, dass oftmals bei Einzelfunkenauswertungen die ersten 300 bis 500 Entladungen verworfen werden.

Im hier betrachteten Fall zeigt sich, dass bereits nach etwa 150 Entladungen der Großteil des systembedingten Sauerstoffs aus der Analyse ausgetragen wurde. Nach dem Einfunken ist die Probenoberfläche umgeschmolzen. Werden die ersten 300 bis 500 Entladungen unbeachtet verworfen, können relevante Informationen zum Oxidgehalt verloren gehen.

Es wird daher der Ansatz verfolgt, die erste Phase mit zu berücksichtigen. Für die Auswertung ist daher der systembedingte Sauerstoffanteil zu identifizieren und die Messung hiervon zu bereinigen.

Bestimmung der Sauerstoffverunreinigung im Messsystem

Zur Ermittlung des prozessbedingten Sauerstoffanteils werden Aluminiumproben hoher Reinheit (Al5N: 99,999 Gew.-% Aluminium) an den jeweiligen Spektrome-

tern analysiert. Diese Proben sind nahezu frei von Verunreinigungen und Oxiden, weshalb der Intensitätsverlauf im Sauerstoffkanal auf den systembedingten Sauerstoffgehalt zurückgeführt wird (vgl. Abbildung 7.9).

Es zeigt sich, dass auch nach der ersten Phase signifikante Sauerstoffintensitäten gemessen werden und dieses Grundniveau zudem über den Analyseprozess in seiner Intensität leicht sinkt. Während der ersten 150 Funkenentladungen werden die Messstelle und das Messsystem von einem großen Teil Sauerstoff bereinigt. Eine weitere Beeinflussung kann auf verschiedenen Ursachen beruhen, Sauerstoff in der Umschmelzzone, verbliebenen Sauerstoff an der Probenoberfläche sowie Sauerstoffreste in Funkenstand oder Gasatmosphäre. Um die Analyse von diesem Messfehler zu bereinigen, werden die Messdaten weiterer Analysen, wie in Kapitel 7.3.2 beschrieben, durch Subtraktion um den mittleren Intensitätswert der Funkennummer der Reinaluminium-Referenzprobe reduziert. Die bereinigten Sauerstoffintensitätswerte werden im Weiteren als Nettointensität bezeichnet.

Ausreißerbestimmung mittels Nettointensität

Eine Auswertung der Nettointensität erfolgt mit Hilfe des Ausreißerkriteriums Median + 2,5-fache Standardabweichung. Die Anzahl der als oxidische Treffer interpretierten Entladungen je Brennfleck ist in Abbildung 7.19 für verschiedene Probegruppen sowie Referenzproben aus der Industrie dargestellt.

Die hoch reine Referenzprobe Al5N, einige der Oxid-verunreinigten EN AW-6060, die EN AW-6060 Probe mit Titanborid nach sechs Stunden Abstehtzeit und die Probe mit 2-3 Gew.% $MgAl_2O_4$ liegen auf gleichem Niveau. Dies zeigt, dass mit dieser Methode die verschiedenen Proben nicht miteinander verglichen werden können, da sich Proben mit stark unterschiedlicher Oxidbelastung in diesem Ergebnis kaum unterscheiden.

Eine Unterscheidung für Proben derselben Legierung und mit geringem Verunreinigungsgrad könnte möglich sein. So zeigen die unterschiedlichen Proben vom Typ EN AW-6060 abhängig von der Art der Einbringung der Oxide deutliche Unterschiede.

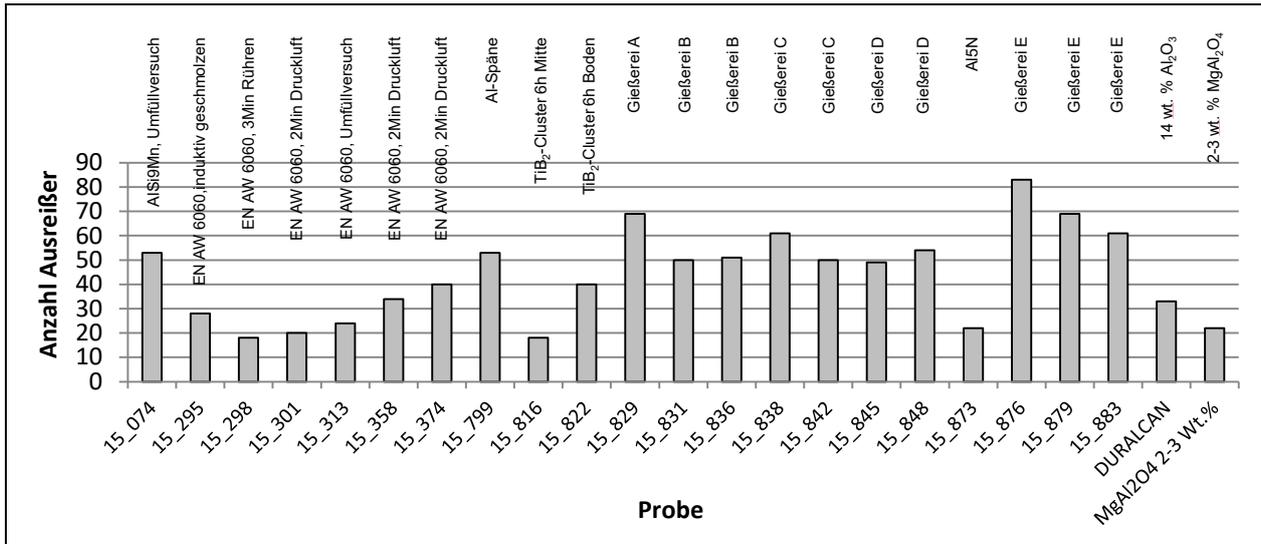


Abbildung 7.19: Mittlere Anzahl an Ausreißern im Sauerstoffkanal je Brennfleck von Labor- und Referenzproben; *Grenzwert SD* = Median (X) + 2,5 · Standardabweichung (X)

Mittelwert der Nettointensität

Die mittlere Nettointensität im Sauerstoffkanal und die Standardabweichung sind für diese Proben in Abbildung 7.20 dargestellt. Während sich aus der mittleren Intensität keine Information auf die Häufigkeit oder Größe von oxidischen Einschlüssen gewinnen lässt, wird diese im Spektrometer zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts verwendet. Damit ist sie ein Indikator für den generellen Sauerstoff- bzw. Oxidgehalt im Gefüge und eine vergleichbare Größe zwischen den Proben. In Abbildung 7.20 wird deutlich, dass saubere Proben eine geringe und stärker mit Oxiden verunreinigte Proben eine höhere mittlere Intensität aufweisen.

Am Beispiel zweier Proben aus demselben Gießlauf eines Gussteils wird die Schwäche der Ausreißerbewertung in Abbildung 7.19 deutlich: Die Probe 15_838 zeigt in Abbildung 7.20 eine erheblich geringere mittlere Intensität im Vergleich zur Probe 15_842, was sehr gut mit lichtmikroskopischen Aufnahmen korreliert. Probe 15_838 weist keine besondere Verunreinigung auf, während in 15_842 größere Oxideinschlüsse vorliegen. Dies ist aus der Ausreißerbewertung in Abbildung 7.19 nicht ersichtlich, es zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten in der Anzahl der Ausreißer.

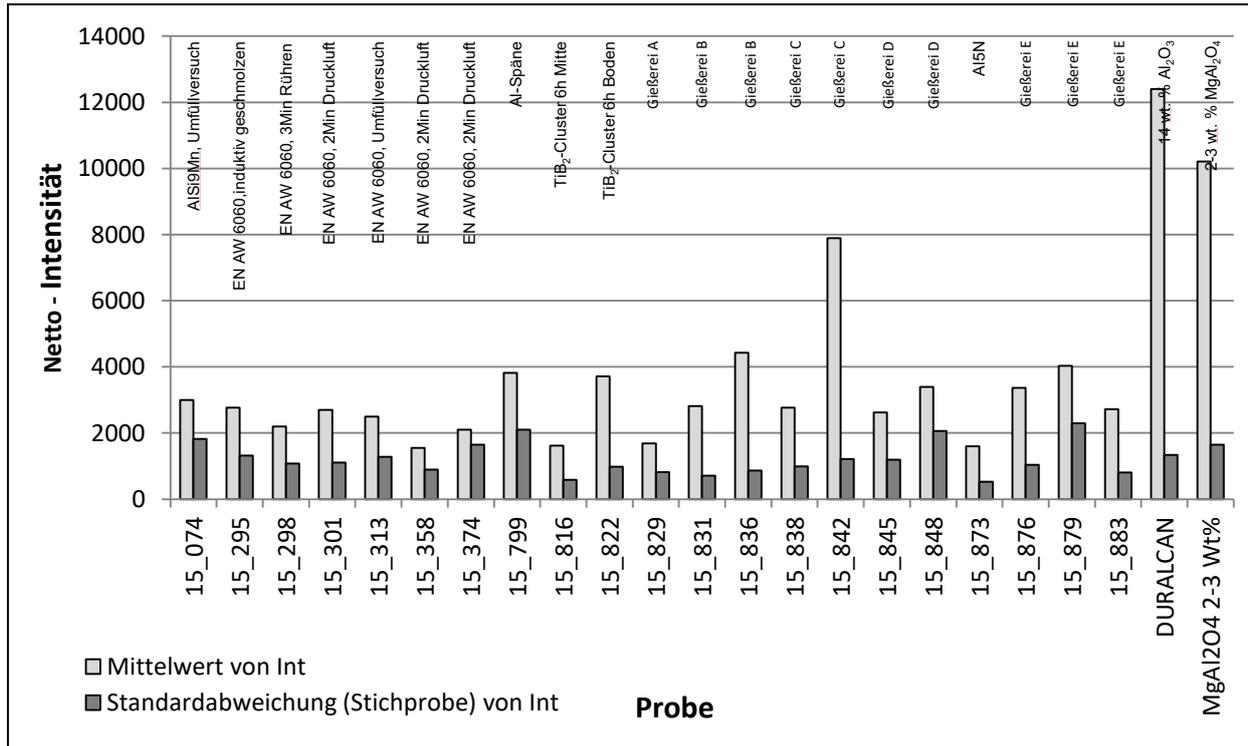


Abbildung 7.20: Mittlere Intensität und Standardabweichung im Sauerstoffkanal, von Labor- und Referenzproben

Oxidbestimmung mittels prozentualer Abweichung

Eine Auswertung der einzelnen Intensitäten kann über eine prozentuale Abweichung der Nettointensität der jeweiligen Funkennummer von der Nullintensität erfolgen. Vorteil dieser prozentualen Betrachtung ist eine Vergleichbarkeit trotz unterschiedlicher Intensitätsniveaus der verschiedenen verwendeten Spektrometer. Die in Abbildung 7.21 dargestellten Werte sind am selben Spektrometer ermittelt. Die Referenzprobe zur Ermittlung der Nullintensität zeigt eine prozentuale Abweichung zur selbigen von durchschnittlich 74 % mit maximalen Ausschlägen bis etwa 500 %. In Abbildung 7.21 b) ist eine saubere Gussprobe mit sehr wenigen einzelnen Oxiden untersucht. Die mittlere prozentuale Abweichung von der Nullintensität über die Brennflecken liegt bei 62 %. Der Großteil der Ausschläge liegt im Bereich von 200 bis 500 %, einzelne Ausschläge erreichen bis 1200 %.

Die Probe in Abbildung 7.21 c) ist aus einem Gießlauf eines Bauteils aus AlSi7Cu3 entnommen und weist ausgeprägte Oxidbänder auf. Hier liegt die mittlere Abweichung bei 442 %, Ausschläge reichen bis 1600 %.

Unter der Annahme der Vergleichbarkeit wird das 99,7 % Intervall der Referenzprobe in Abbildung 7.21 a) als sauberes Gefüge ohne Oxideinschlüsse bewertet. Dies entspricht einem Grenzwert der prozentualen Abweichung von etwa 200 %. Der Wertebereich zwischen 200 % und 500 % wird als unklare Zone, mit erhöhter

Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen kleiner Oxide oder eines Oxidfilms betrachtet. In der lichtmikroskopischen Auswertung dieser Proben konnten keine Oxide detektiert werden. Der Wertebereich oberhalb von 500 % deutet auf Oxidtreffer hin, welche ebenfalls bei einer lichtmikroskopischen Untersuchung zu erkennen sind.

Unter Anwendung dieses Vorgehens weisen diese Proben die in Tabelle 7.4 dargestellten Häufigkeiten auf. Für die sauberen Proben sind die Werte durch die Lichtmikroskopie nachvollziehbar. Einzelne Funkenentladungen atomisieren bereits das oxidische Material größtenteils/vollständig und tragen den Sauerstoff aus der Probe aus. Es erfolgt keine bedeutende Anreicherung von Sauerstoff in der Umschmelzzone. Bei der dritten Probe zeigt die Lichtmikroskopie, dass die vorliegenden Oxidbänder mehrlagig, gefaltet und ausgedehnt im Gefüge vorliegen. Durch einzelne Funkenentladungen werden die Oxide nicht vollständig atomisiert. Es bildet sich eine Umschmelzzone mit erhöhtem Sauerstoffanteil aus. Weitere Funkenentladungen treffen die Umschmelzzone, dies zeigt sich im erheblich höher liegenden Grundniveau der Messintensität. Von den Messwerten ausgehend ist anzunehmen, dass Treffer der sauerstoffhaltigen Umschmelzzone hinsichtlich der prozentualen Abweichung im Bereich zwischen 200 % bis mindestens 500 % liegen.

Dieses Vorgehen erlaubt eine bessere Quantifizierung der Oxidtreffer als die in Abbildung 7.19 dargestellte Bestimmung der mittleren Anzahl an Ausreißern. Mangels eines Messverfahrens zur Bestimmung der Anzahl an Oxiden kann das Ergebnis des neuen Analysevorgangs nicht quantitativ überprüft und nur durch die metallographische Präparation mit Bewertung am Lichtmikroskop qualitativ bestätigt werden.

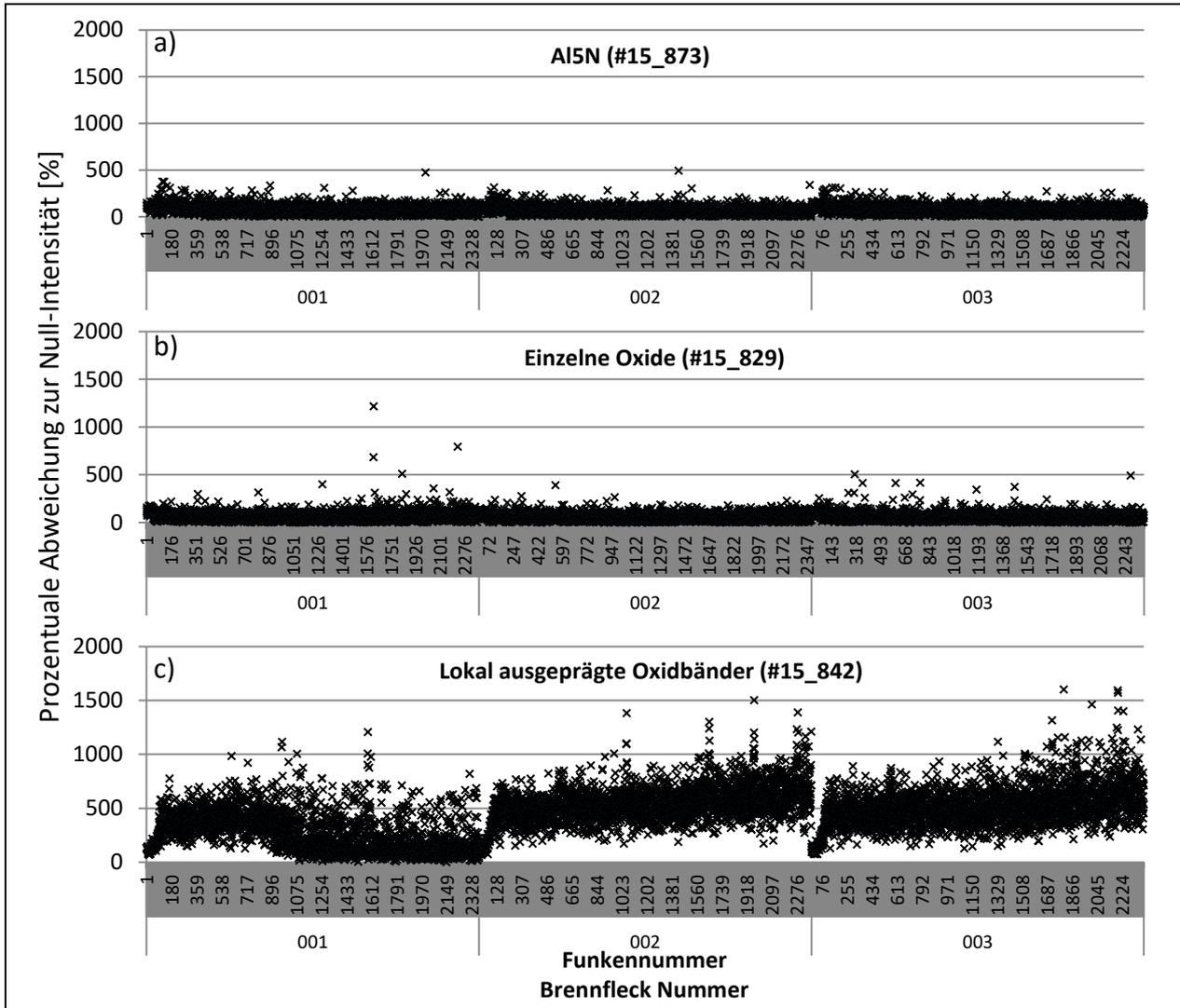


Abbildung 7.21: Darstellung der prozentualen Abweichung der Netto-Intensität von der Nullintensität am Sauerstoffkanal an drei Brennflecken für die Proben #15_873 a) 99,999 % Aluminium, #15_829 b) Kolbengusslegierung (z.B. AlSi12Cu4Ni2Mg), #15_842 c) AlSi7Cu3

Tabelle 7.4: Auswertung der Häufigkeiten der in Abbildung 7.21 dargestellten Funkenentladungen

Funkenzahl \ Probe	#15_873 Al5N	#15_829 Einzelne Oxide	#15_842 Ausgeprägte Oxidbänder
Ausgelöste Funkenentladungen	7137	7137	7137
Prozentuale Abweichung 200 bis 500 %	103	60	3091
Prozentuale Abweichung > 500 %	0	5	2832

Zwischenfazit

Die Bestimmung von Sauerstoff mittels Funkenemissionsspektrometrie mit Einzelfunkenauswertung zeigt eine starke Beeinflussung der Messdaten durch den Ana-

lyseprozess. Der Einfluss durch Fremdsauerstoff an der Probenoberfläche oder im Spektrometer musste ermittelt und die Messungen um diesen Fehler bereinigt werden. Hierzu konnte Aluminium mit einer Reinheit von 99,999 % erfolgreich eingesetzt werden.

Eine Auswertung der Oxidbelastung der Proben mittels einer Ausreißerprüfung erwies sich als unzuverlässig für ähnliche Proben selber Legierung und als fehlerhaft im Vergleich verschiedener Proben mit unterschiedlichen Legierungen oder deutlich unterschiedlichen Oxidgehalten.

Über eine Referenzierung der Messdaten auf die Nullintensität und der Ermittlung der prozentualen Abweichung konnte ein Vergleichsmaß ermittelt werden, dessen Ergebnis eine quantifizierbare Auswertung der einzelnen Funkenentladungen erlaubt. Eine prozentuale Abweichung der Netto-Einzelfunkenintensität zur Nullintensität von größer 500 % wurde als Kriterium definiert, um Oxidtreffer zu bestimmen. Ein optischer Vergleich zur metallographischen Auswertung am Lichtmikroskop stimmt qualitativ mit der Analyse überein. Ein quantitativer Vergleich war mangels einer alternativen Methode zur Quantifizierung der Oxidbelastung nicht möglich.

7.4.3. Eisenphasen

Zur Visualisierung der Elementverhältnisse und der Phasenbestimmung wurde in Kapitel 7.3.3 eine Karte quasibinärer Schnitten für die vier Variablen „Fe“, „Mn“, „Si“, „Mn/Fe“ vorgestellt.

In Abbildung 7.22 sind die Einzelfunkenanalysen an sieben Messstellen der Probe #14_361 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung der Legierung entspricht einer AlSi_8Cu_3 mit einem hohen Eisengehalt von 0,96 Gew.-% und einem geringen Anteil an Mangan von 0,01 Gew.-%. Diese Probe weist im Schliffbild ausgeprägte eisenhaltige Phasen in Plattenform vom Typ $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ auf.

Basierend auf der Elementverteilung der Karte (vgl. Heatmaps Abbildung 7.12) sind die Phasenräume der eisenhaltigen Phasen $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ und $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ durch schwarze Rahmen markiert. Wie in Kapitel 6.3.2 dargestellt, wurden für die $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ -Phase zwei Zusammensetzungen nachgewiesen, eine mit und eine ohne Mangan. Diese spiegelt sich in den beiden Phasenräumen der Karte wider. Das obere Feld der $\beta\text{-Fe}$ -Phase beinhaltet Mangan, während das untere Feld die manganfreie Phase beschreibt.

Die in Abbildung 7.22 dargestellte Probe #14_361 weist kaum Mangan auf. Dies zeigt sich ebenfalls in der Zuordnung von Werten zur eisenhaltigen Phase der $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ -Modifikation ohne Mangan. In Abbildung 7.23 a) ist demgegenüber die Probe #15_206 mit 0,82 Gew.-% Eisen und 0,6 Gew.-% Mangan dargestellt. Diese

weist mit einem Mn/Fe-Verhältnis von 0,73 in der lichtmikroskopischen Analyse ausschließlich die $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ -Modifikation auf. Die Phasenzuordnung über die Karte folgt dieser Bewertung weitestgehend: 5806 Entladungen werden der $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ -Phase zugeordnet, 77 Entladungen der $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ -Phase. Dies kann einerseits durch Treffer auf Grenzflächen mit weiteren Phasen oder die Umschmelzzone zurückgeführt werden. Ebenfalls ist bekannt, dass bei einem Mangan zu Eisen-Verhältnis von 0,73 metallografisch vereinzelt $\beta\text{-Fe}$ -Phasen im Gefüge nachgewiesen werden können.

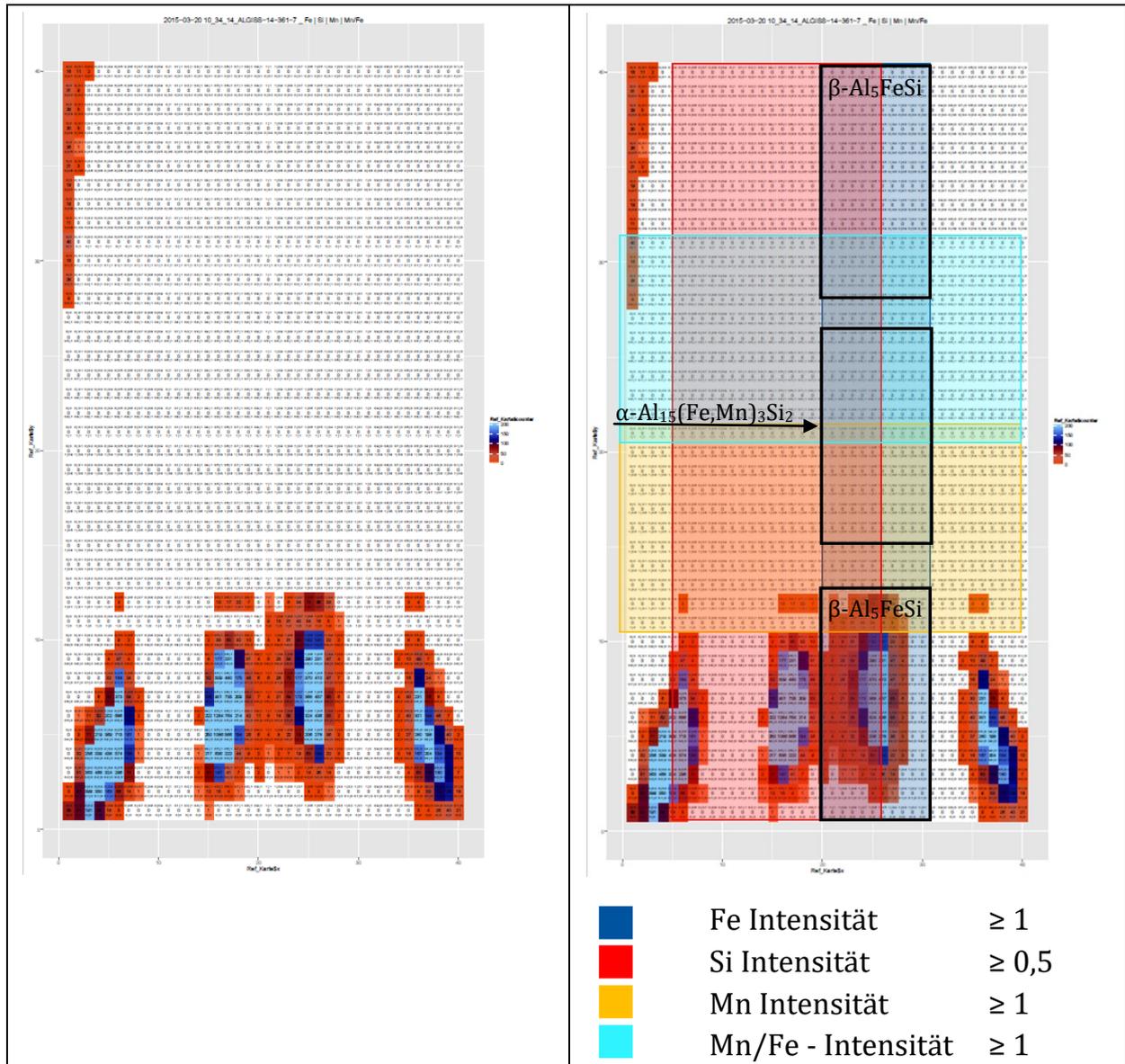


Abbildung 7.22: Visualisierung der Einzelfunkenanalysen der Probe #14_361 aus dem Werkstoff AlSi8Cu3 mit 0,96 Gew.-% Fe, 0,01 Gew.-% Mn und einem Mn/Fe-Verhältnis von 0,01, in der rechten Darstellung sind zusätzlich durch schwarze Rahmen die Phasenräume für die Eisenhaltigen Phasen $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ und $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2$ markiert.

In Abbildung 7.23 b) ist die Probe #14_434 dargestellt. Mit einem Eisengehalt von 0,93 Gew.-% und nur 0,27 Gew.-% Mangan ist ein Verhältnis von 0,29 eingestellt. Im Schlibfbild zeigt das Gefüge eine gemischte Phasenverteilung von α - und β -AlFeSi-Phasen. Die Auswertung bestimmt 3138 Zuordnungen zur α - und 1121 zur β -AlFeSi-Phase, was eine gute Übereinstimmung zur Schlibfbildanalyse belegt.

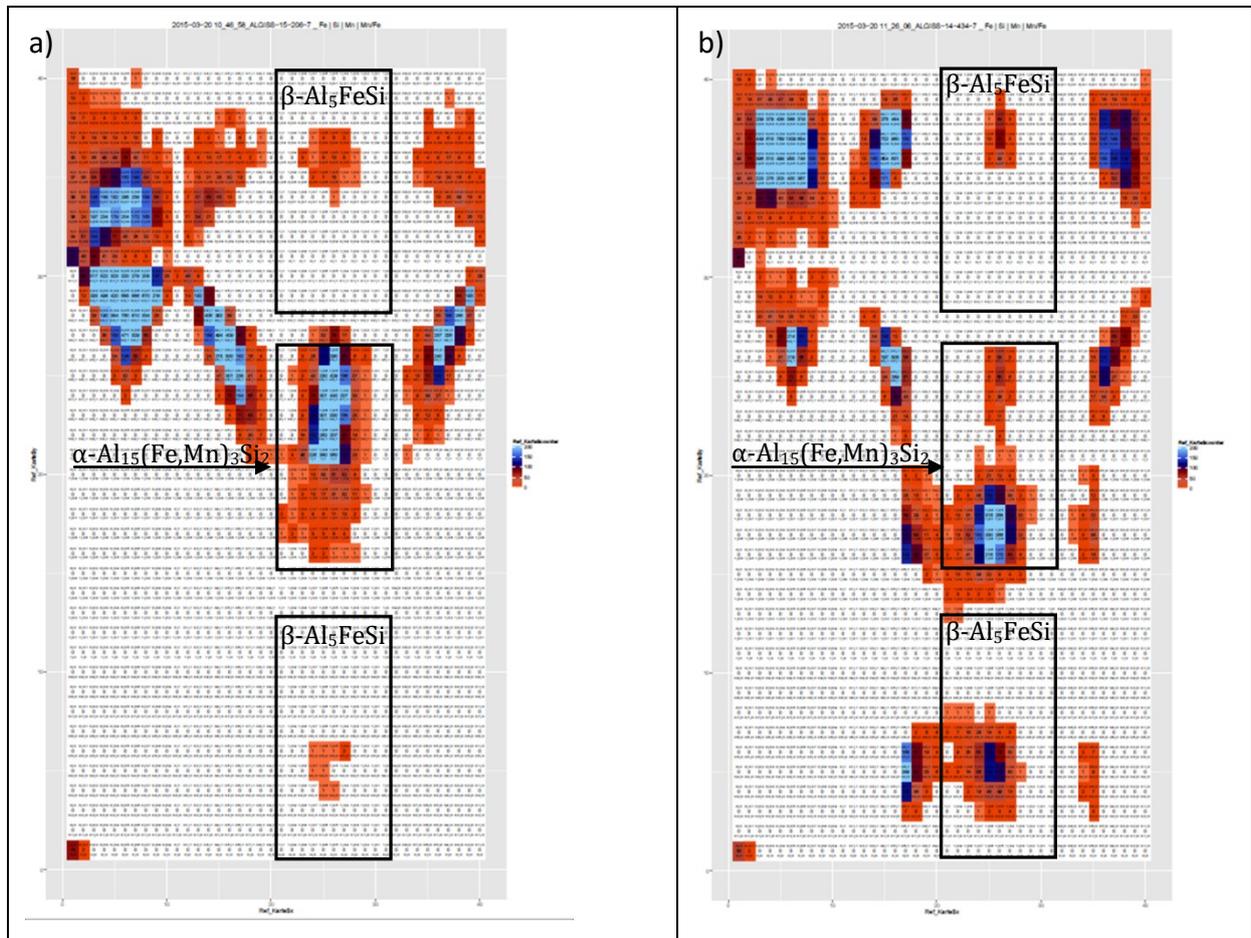


Abbildung 7.23: Visualisierung der Einzelfunkenanalysen von zwei Proben aus AlSi8Cu3, a) #15_206: 0,82 Gew.-% Fe, 0,6 Gew.-% Mn, Mn/Fe Verhältnis = 0,73; b) #14_434: 0,93 Gew.-% Fe, 0,27 Gew.-% Mn, Mn/Fe Verhältnis = 0,29

In der industriellen Anwendung ist besonders der Fall eines hohen Mn/Fe Verhältnisses von Bedeutung. Die Ausbildung der β -AlFeSi-Phasen im Gefüge soll vermieden werden, daher müssen bereits geringe Anteile dieser Modifikation im Werkstoff bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden seitens Gießerei E Proben mit vorrangig α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂-Modifikation zur Verfügung gestellt. Die Proben weisen ein Mn/Fe Verhältnis zwischen 0,655 und 0,845 auf. Die Gefüge sind in Abbildung 7.24 dargestellt. In allen Proben kann die α -Modifikation nachgewiesen werden, deutlich ausgebildete β -AlFeSi-Phasen sind jedoch nur in Abbildung 7.24

a) mit einem Mn/Fe Verhältnis von 0,655 ersichtlich. Die Visualisierung der Einzelfunkenanalyse ist in Abbildung 7.25 dargestellt. Die Zusammenfassung der zugeordneten Häufigkeiten sind in Tabelle 7.5 beschrieben.

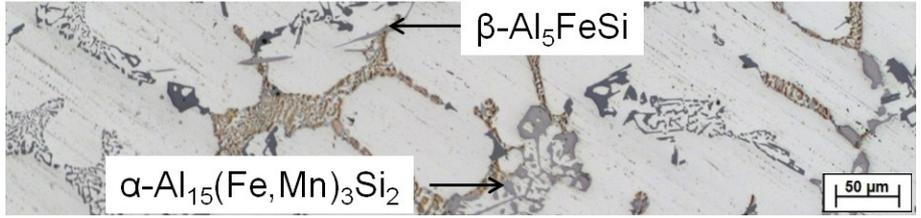
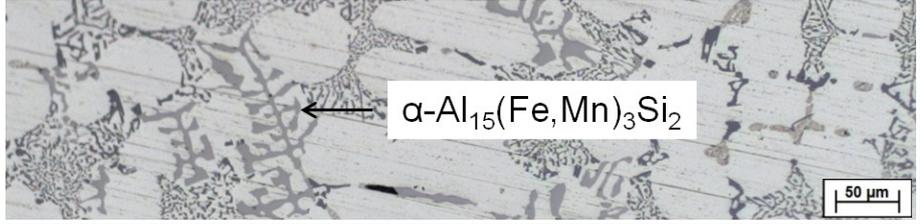
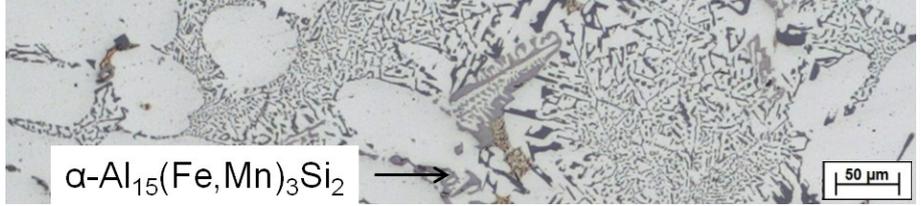
<p>a) #15_875 Fe: 0,25 Gew.-% Mn: 0,16 Gew.-% Mn/Fe: 0,655</p>	
<p>b) #15_880 Fe: 0,42 Gew.-% Mn: 0,3 Gew.-% Mn/Fe: 0,728</p>	
<p>c) #15_882 Fe: 0,38 Gew.-% Mn: 0,32 Gew.-% Mn/Fe: 0,845</p>	

Abbildung 7.24: Industrieproben der AlSi8Cu3 mit geringen Phasenanteilen β -Al₅FeSi

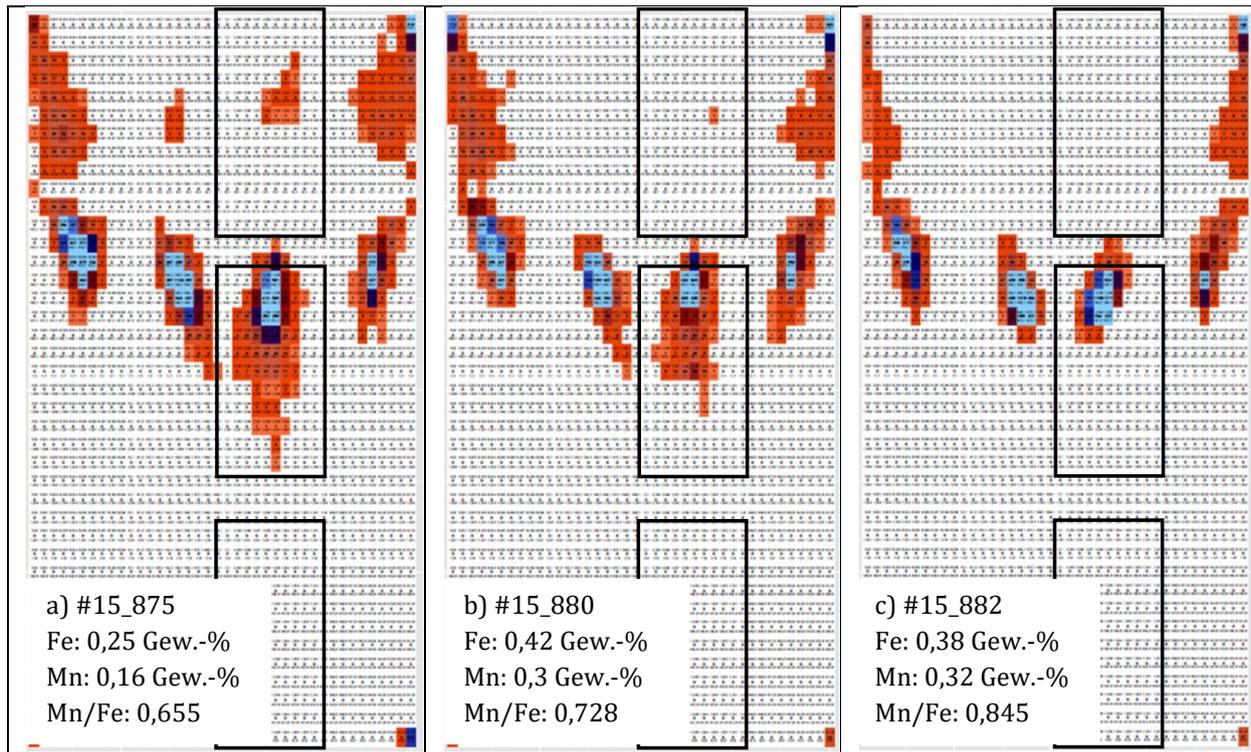


Abbildung 7.25: Visualisierung Einzel Funkenanalysen der Industrieproben einer AlSi8Cu3 mit geringen Phasenanteilen β -Al₅FeSi

Tabelle 7.5: Bestimmung der Phasenanteile der α - und β -Fe-Phasen für die Industrieproben mit hohem Mn/Fe-Verhältnis; Spektrometer QSG 750-II (Fe-Kanal: FeH)

Probe	a) #15_875 Mn/Fe:0,655	b) #15_880 Mn/Fe:0,728	c) #15_882 Mn/Fe: 0,845
Funkenentladungen	14274	11895	11895
α-Modifikation	3498	2824	4970
β-Modifikation	21	1	0
Anteil α	24,5 %	23,7 %	41,8 %
Anteil β	0,15 %	8 10^{-5}	0 %
β / α	0,6 %	0,04 %	0 %

Das Ergebnis der Messung am QSG 750-II in Tabelle 7.5 entspricht dem visuellen Eindruck der Lichtmikroskopie Während bei Probe #15_875 noch 21 β -AlFeSi-Phasen detektiert werden, sind in den Proben #15_880 und #15_882 mit 1 und 0 Zuordnungen ebenso wie in der Metallographie keine nennenswerten Anteile der β -AlFeSi-Phase zu bestimmen. Ob die Empfindlichkeit ausreichend ist, um kleinste β -Al₅FeSi-Phasen im Gefüge ihrem Anteil entsprechend zu detektieren, ist unklar und bedarf einer weitergehenden Untersuchung. Einerseits werden bei sehr dünnen β -Fe-Phasen große Anteile benachbarter Gefügebestandteile bei der Funkenentladung mit atomisiert, andererseits wurde diesbezüglich keine detaillierte Be-

trachtung der minimalen Phasengröße durchgeführt und das Analyseverfahren diesbezüglich auch nicht optimiert. Hier wären weitere REM-Untersuchungen und Beprobungen erforderlich. Die sehr gute Übereinstimmung zur lichtmikroskopischen Analyse zeigt das Potential der Einzelfunkenspektrometrie auf, auch Phasen mit hohen Phasenanteilen am Gefüge zu bestimmen und zu unterscheiden.

Die Analyse derselben Proben am Spektrometer Q8 Magellan zeigt eine erheblich stärkere Konzentration auf kleine Bereiche der Karte. Dies resultiert in einer anderen Auswertung der Häufigkeiten (siehe Tabelle 7.6). Mit einer Zuordnung von 50 bis 80 % der Funkenentladungen zur α -Fe-Phase wird deutlich, dass die Auswertung erheblich durch die Umschmelzzone beeinflusst wird. Mit steigendem Anteil an Eisen und Mangan im Gefüge wachsen ebenfalls die Anteile der Zuordnung zur α - und β -AlFeSi-Phase an. Das Verhältnis dieser Phasen zueinander verringert sich mit dem steigenden Mn/Fe Verhältnis. Während an diesem Gerät der Unterschied der Mangan- zu Eisengehalte scheinbar feiner aufgelöst wird, sind die Zahlenwerte der Ergebnisse nicht intuitiv mit der Beobachtung am Lichtmikroskop gleichzusetzen. Die Phasenanteile der α - und β -AlFeSi-Phase liegen erheblich höher und das Verhältnis zueinander ist im Gefüge nicht in dieser Form zu beobachten. Wie zuvor gilt hier auch, dass der Anteil der β -AlFeSi-Phase durch Treffer auf Phasengrenzflächen und der Umschmelzzone überbewertet sein kann.

Tabelle 7.6: Bestimmung der Phasenanteile der α - und β -Fe-Phasen für die Industrieproben mit hohem Mn/Fe – Verhältnis; Spektrometer Q8 Magellan.

Probe	a) #15_877 Mn/Fe:0,655	b) #15_878 Mn/Fe:0,728	c) #15_881 Mn/Fe: 0,845
Funkenentladungen	15000	15025	15025
α-Modifikation	7681	11033	11884
β-Modifikation	1142	1490	14360
Anteil α	51,2 %	73,4 %	79,1 %
Anteil β	7,6 %	9,9 %	9,6 %
β / α	14,9 %	13,5 %	12,1 %

Bedingt durch einen Geräte austausch zwischen Kalibrierung und Probenanalyse können für diese Auswertung die Messdaten vom SPECTROLAB LAVM12 nicht verwendet werden. Der durch die Kalibrierung ermittelte Verrechnungsfaktor ist daher nicht passend zu den Messdaten der Industrieproben und die Auswertung erzeugt keine sinnvollen Ergebnisse.

Einfluss der Wellenlänge im Messkanal

Vor diesem Wechsel des Messgerätes wurden am SPECTROLAB LAVM12 verschiedene Laborproben untersucht. In Abbildung 7.26 ist die Bestimmung der Anteile an α - und β -AlFeSi-Phasen für Eisenkanäle verschiedener Wellenlängen dargestellt. Mit steigendem Verhältnis von Mangan zu Eisen zeigt sich zwischen 0,04 und 0,3 das Auftreten der α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ Phase im Gefüge. Mit weiterhin steigendem Mn/Fe-Verhältnis sinkt der Anteil an β -Al₅FeSi ab. Besonders im Bereich geringer β -Anteile zeigt sich abhängig von der Wellenlänge am Eisenkanal ein deutlicher Unterschied in der Häufigkeit der Zuordnung zur β -Al₅FeSi-Phase. Demnach ist die Wellenlänge von 281,3 nm sensibler hinsichtlich der Zuordnung zur β -Al₅FeSi-Phase als die Wellenlängen bei 358,1 oder 372,0 nm.

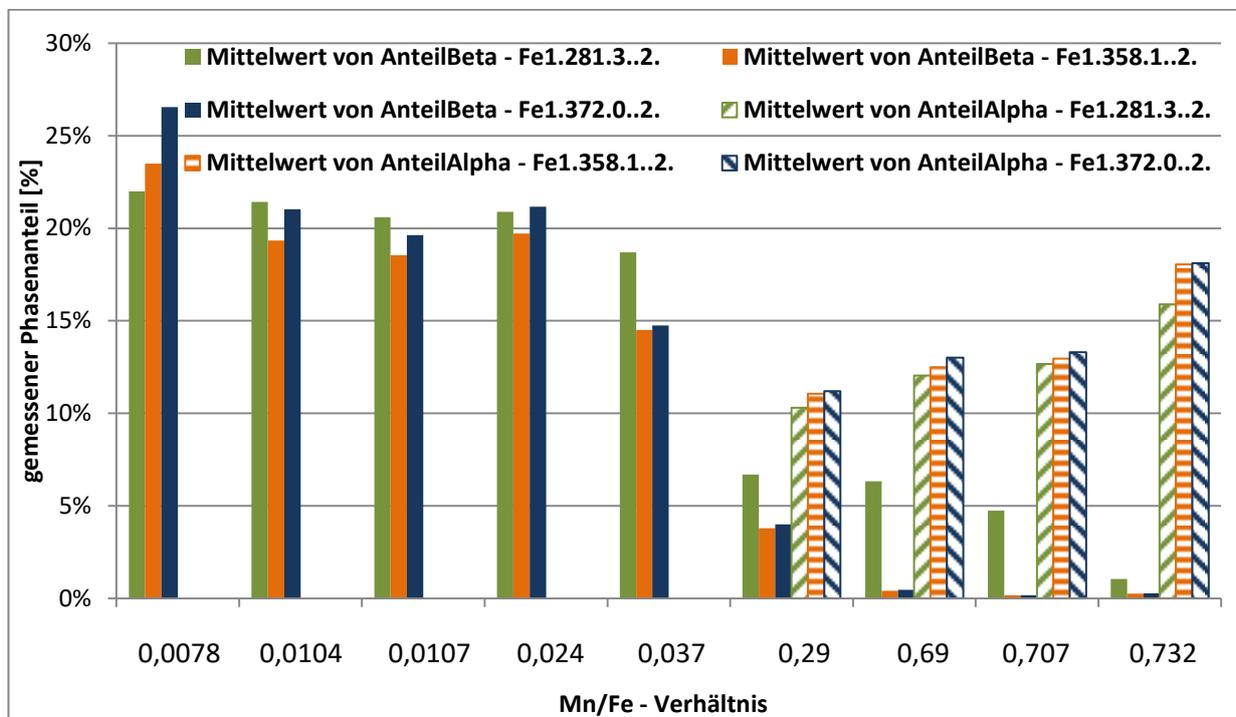


Abbildung 7.26: Visualisierung der mittleren Anteile an α und β -Fe-Phasen für die verschiedenen Wellenlängen im Eisenkanal am Spektrometer SPECTROLAB LAVM12.

Zwischenfazit

Die dargestellte Methode einer Zuordnung von Messdaten über Kalibrierung und Ermittlung der kleinsten quadratischen Abweichung zu Referenzpunkten ermöglicht einerseits eine grafische Darstellung und andererseits eine Identifizierung und Unterscheidung der Phasen α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ und β -Al₅FeSi. Dabei konnte am Beispiel der Proben in Abbildung 7.22 und Abbildung 7.23 dargestellt werden, dass eine qualitative Beschreibung der Phasenanteile der α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂- und β -Al₅FeSi-Phase und ein Vergleich zwischen Proben verschiedener Mn/Fe-

Verhältnisse möglich ist. Die Quantifizierung ist dabei erheblich durch das eingesetzte Spektrometer sowie die Gefügeveränderung im Analyseprozess beeinflusst. Zur Anwendung des Verfahrens ist zudem eine Kalibrierung am jeweiligen Spektrometer erforderlich, um die Messintensitäten der Mangan- und Eisen-Kanäle ins Verhältnis setzen zu können.

Die Bestimmung der β -AlFeSi-Phasen mit geringem Gefügeanteil ist durch zwei Gesichtspunkte herausfordernd: Einerseits ist die Trefferwahrscheinlichkeit gering, andererseits wird durch die Grenzflächentreffer und die sich im Prozess bildende Umschmelzzone der Unterschied zur α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ in der chemischen Zusammensetzung stark verringert. Dies führt zu ungenauen Messergebnissen, welche im Grenzbereich zwischen den beiden Phasen zugeordnet sind. Die quantitative Bewertung dieser Daten ist daher mit einem Fehler verbunden, dessen Größe bislang nicht ermittelt wurde.

7.5. Anwendung von Data Mining-Methoden zur Bestimmung von Phasen oder Einschlüssen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zur Datenauswertung Verfahren und Visualisierungsmethoden der deskriptiven Statistik und einfache statistische Vorgehen angewendet. Da bei der Probenanalyse meist mehrere Brennflecken erzeugt werden, wird eine große Datenmenge erzeugt. Dies legt eine Auswertung mittels Data Mining-Methoden nahe.

Für die Anwendung von Methoden der Verfahrensgruppe des überwachten Lernens (supervised learning) oder des verstärkten Lernens (reinforcement learning) sind bekannte Daten für das Training der Modelle erforderlich. Dies erfordert im vorliegenden Fall die Bereitstellung einer Datengrundlage mit Zuordnung der Intensitätsmesswerte der betrachteten Kanäle zu bekannten Phasen. Diese Datenbasis ist nicht verfügbar, weshalb die Gruppe der nicht überwachten Lernverfahren (unsupervised learning) betrachtet wird. Wie der Name vermuten lässt, sind für diese Methoden keine Testdaten mit bekanntem Ergebnis erforderlich.

Die betrachteten Methoden des *k-Means-Algorithmus* und der *selbststrukturierenden Karte* sind Verfahren zur Identifizierung von Gruppen in Daten. In diesem Anwendungsfall besteht die Zielsetzung darin, dass die einzelnen Gruppen jeweils einem Gefügebestandteil zugeordnet werden können und somit also die gruppierten Daten das Gefüge im Brennfleck der Probe widerspiegeln. Für die Gruppen werden dabei synonym die Begriffe Klasse und Cluster verwendet.

7.5.1. Anwendung des k-Means-Algorithmus

Eine Variante zur Identifizierung von Gruppen in großen Datenmengen bietet der k-Means-Algorithmus. Dabei werden die Datenpunkte einer im Vorfeld festgelegten Anzahl von Klassen zugeordnet. Im Ausgangszustand beinhaltet jede Klasse ein zufälliges Zentrum. Im Verlauf der Analyse werden die Daten entsprechend ihrem euklidischen Abstand dem nächstgelegenen Zentrum zugeordnet. Alle Daten mit Zuordnung zum selben Zentrum gehören zur jeweiligen Klasse. Durch die Datenzuordnung verschiebt sich das Zentrum der Klasse und wird neu berechnet. Anschließend werden die Datenpunkte wiederum der Klasse mit geringstem euklidischem Abstand zugeordnet.

Durch mehrfache Iteration und neue Zuordnung wechseln Datenpunkte die Zugehörigkeit zu den Klassen und die Zentren verschieben sich so lange, bis das Verfahren konvergiert ist und kein Datenpunkt von einer Iteration zur Nächsten die Klasse wechselt.

Das Ergebnis ist aussagefähig, wenn die zugeordneten Datenpunkte der jeweiligen Klasse einem einzelnen Phasentyp des Gefüges entsprechen. Da die Klassenanzahl durch den Benutzer vorgegeben wird, muss dieser auf Basis von Vorwissen oder der Ergebnislage die Anzahl sinnvoll wählen bzw. anpassen.

Der k-Means-Algorithmus erfordert zudem ähnlich große Klassen in den Eingangsdaten. Dies entspräche einem Gefüge, dessen Bestandteile zu gleichen Anteilen vorliegen. Dies ist im Fall der betrachteten Proben nicht zu gewährleisten, wobei der Fehler für Proben mit eisenhaltigen Phasen am geringsten ausfallen sollte. Daher werden diese Proben im Weiteren betrachtet.

Zur Visualisierung werden die berücksichtigten Variablen paarweise gegenübergestellt und die Datenpunkte im Diagramm der Gruppenzugehörigkeit entsprechend eingefärbt. Angewendet wurde die k-Means-Methode im Statistikprogramm R aus der Bibliothek *stats*.

Exemplarisch ist in Abbildung 7.27 a) das Analyseergebnis von Probe #14_291, einer AlSi_8Cu_3 mit einem Mn zu Fe Verhältnis von 0,7 abgebildet, wobei von fünf Gruppen ausgegangen wurde. Vergleichend ist in Abbildung 7.27 b) derselbe Datensatz auf acht Gruppen verteilt dargestellt.

Zur Unterscheidung der $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ - und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ -Phase werden die Intensitäten der Elementkanäle für Eisen, Mangan, Silizium sowie das Mn/Fe Verhältnis herangezogen. Eine mehrfache Iteration führt dabei zur Identifikation eines lokalen Minimums, im dargestellten Fall wurden 50 Iterationen durchgeführt. Durch mehrfache Berechnung mit zufälligen Startwerten zeigte sich im Ergebnis der Methode das gleiche Minimum.

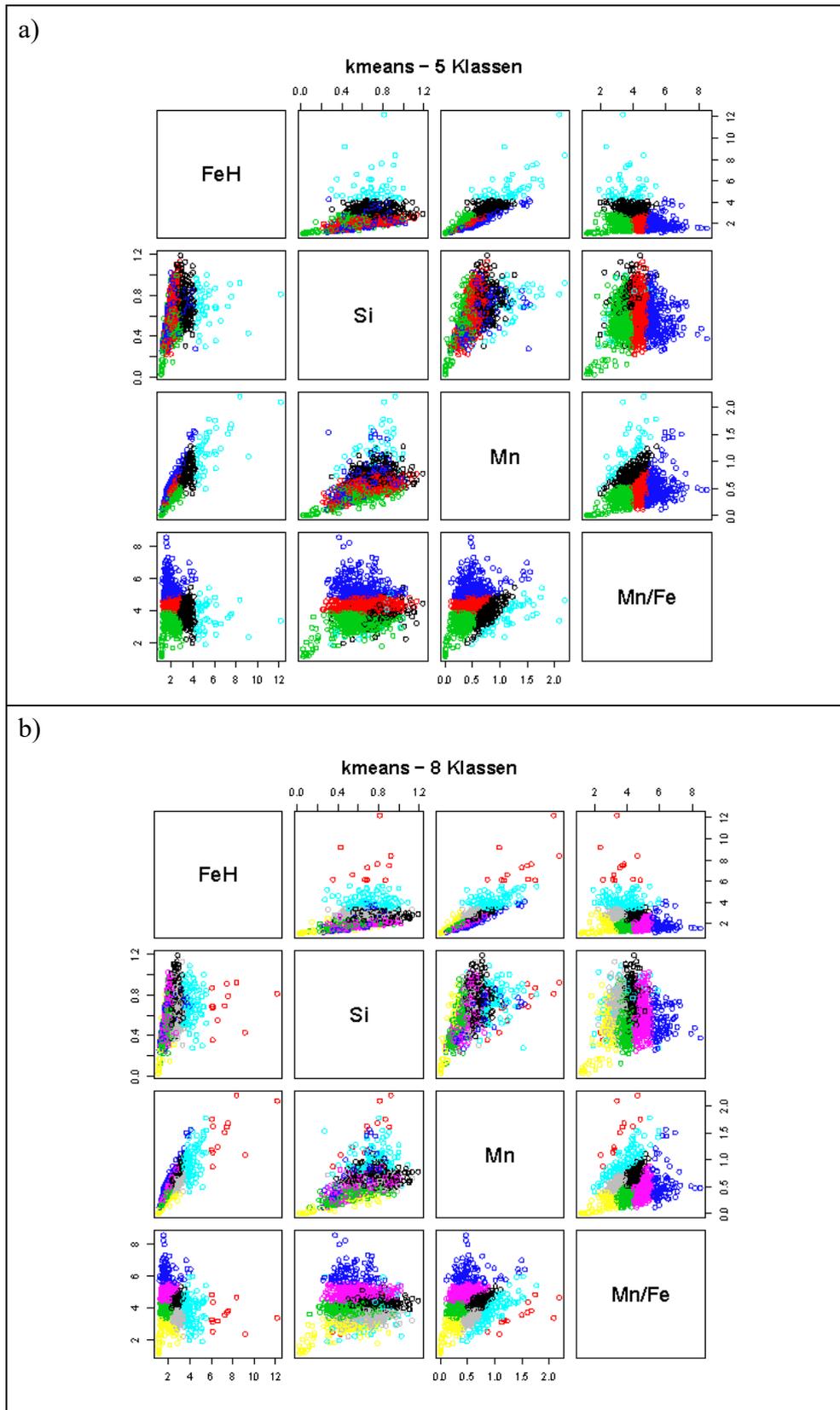


Abbildung 7.27: k-Means Gruppierung einer Spektralanalyse der Probe #14_291: AlSi8Cu3 mit 0,41 Gew.-% Fe und 0,29 Gew.-% Mn, a) 5 Klassen; b) 8 Klassen. Jede Klasse ist mit einer eigenen Farbe dargestellt

Die in Abbildung 7.27 dargestellte Probe #14_291 zeigt durch das hohe Mn/Fe Verhältnis von 0,7 in der Metallographie vorrangig die Ausbildung der α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂-Phase. Diesem Phasentyp sollte eine Klasse entsprechen, welche hohe Gehalte an Mangan und Eisen sowie ein hohes Mn/Fe Verhältnis aufweist.

In Abbildung 7.27 a) sind fünf Klassen unterschieden: Hohe Gehalte an Eisen und Mangan weist die hellblaue Klasse auf, das höchste Mn/Fe-Verhältnis die dunkelblaue Klasse. Bei einer Unterteilung in acht Klassen zeigt die rote Klasse hohe Gehalte an Eisen und Mangan, wobei die dunkelblaue Klasse ein hohes Mn/Fe-Verhältnis aufweist. In beiden Abbildungen ist keine eindeutige Zuordnung zu treffen, ebenso führt die Erhöhung der Klassenzahl zu deutlich unterschiedlichen Anzahlen Zuordnungen zu der Klasse mit höchstem Mn/Fe-Verhältnis. Sofern dies die als α -Fe-Phase zu interpretierende Klasse darstellt, unterscheiden sich die Ergebnisse erheblich. Die Herausforderung liegt darin festzulegen, wie viele Klassen für die Beschreibung des Gefüges erforderlich sind. Ebenso muss davon ausgegangen werden, dass, abhängig vom Werkstoff und der Anzahl der vorliegenden Phasen im Gefüge, unterschiedliche Randbedingungen gewählt werden müssen. Dies erschwert eine Anwendung für eine autonom laufende Analyse, insbesondere für unbekannte Werkstoffe oder Variationen der Legierungszusammensetzung. Für weitergehende Anwendungen muss ein entsprechendes Bestimmungskriterium für die Anzahl der Klassen festgelegt werden.

Der Anforderung einer ausgewogenen Datenmenge, um Klassen ähnlicher Größe identifizieren zu können, ist bei unbekanntem Werkstoff, insbesondere mit kleinen Phasen bzw. bei geringem Gefügeanteil, nicht gerecht zu werden.

7.5.2. Selbststrukturierende Karte

Eine selbststrukturierende Karte, auch SOM (self organizing map) genannt, erstellt eine zweidimensionale grafische Darstellung einer mehrdimensionalen Datenmenge. Ähnlich dem k-Means-Algorithmus werden die Datenpunkte einer bestimmten Anzahl von Klassen zugeordnet, welche im Vorfeld festgelegt werden. Im Verlauf der Analyse werden die Daten entsprechend ihrer „Ähnlichkeit“ den Klassen zugeordnet, wodurch eine Clusterbildung und Unterteilung der Daten erfolgt. Zur Erstellung dieser SOM wurde in dem Statistikprogramm R die Bibliothek *Kohonen* [93] eingebunden und angewendet.

In Abbildung 7.28 a) ist eine SOM derselben Probe #14_291 einer AlSi8Cu3 abgebildet, wie bei der Betrachtung des k-Means-Algorithmus in Abbildung 7.27. Zur Unterscheidung der α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂- und β -Al₅FeSi-Phase werden die Intensitäten der Elementkanäle für Eisen, Mangan, Silizium sowie das Mn/Fe Verhältnis herangezogen, welches einer vierdimensionalen Datenmenge entspricht. Die Dar-

stellung zeigt eine Aufteilung in fünf farbige Bereiche. Jedem Wertezentrum ist dabei über die Grundfarbe die Gruppenzugehörigkeit abzulesen. Zur leichteren Interpretation der Gruppen ist über ein Tortendiagramm im Knotenpunkt die Gewichtung der vier Variablen abzulesen, wobei ein großes Tortenstück einem hohen Wert entspricht.

Durch diese SOM wird jeder Datensatz einem der Cluster zugeordnet. Für die β - Al_5FeSi -Phase müsste eine Klasse einen geringen Mangangehalt und ein geringes Mn/Fe-Verhältnis bei gleichzeitig hohem Eisengehalt aufweisen. In Abbildung 7.28 a) entspricht dies der roten Gruppe. Für die Zuordnung der α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ -Phase sind sowohl hohe Gehalten an Mangan und Eisen als auch deren Verhältnis zu erwarten, welches durch die blaue und orange Gruppe abgedeckt wird.

In Abbildung 7.28 b) ist für dieselben Eingangsdaten die Analyse ein zweites Mal durchgeführt und visualisiert. Es zeigen sich erhebliche Unterschiede im Ergebnis durch die zufällige Wahl der Startpunkte.

Das Verfahren eignet sich zur Visualisierung und Clusterbildung für mehrdimensionale Messdaten. Bedingt durch die zufällige Wahl der initialen Startwerte der Gruppen zeigen sich für mehrfache Auswertungen derselben Eingangsdaten erhebliche Unterschiede in den Ergebnissen. Sowohl die Lage als auch die Größe der Gruppen variiert, sodass eine Schlussfolgerung auf die vorliegenden Phasen fragwürdig ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die SOM zur Phasenbestimmung nicht in die Anwendung gebracht werden. Für eine weitergehende Methodenbildung könnte diese jedoch als vielversprechender Ausgangspunkt und als Inspiration herangezogen werden.

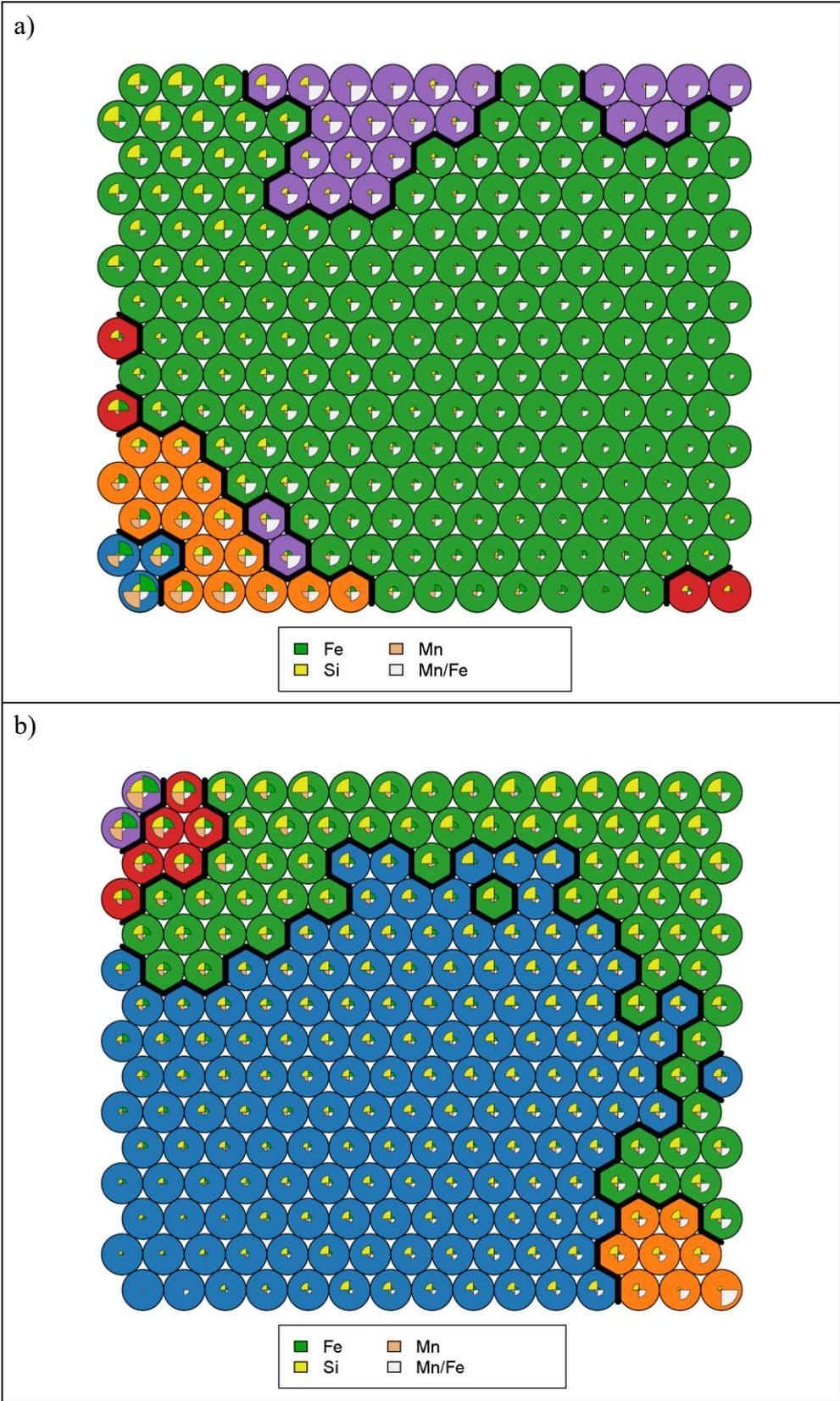


Abbildung 7.28: SOM einer Spektralanalyse der Probe #14_291: $AlSi_8Cu_3$ mit 0,41 Gew.-% Fe und 0,29 Gew.-% Mn, a) 1. Berechnung, b) 2. Berechnung

8. Fazit

Die Gefügeausbildung hat einen erheblichen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften und wird dabei maßgeblich durch den Verarbeitungsprozess beeinflusst. Die in dieser Arbeit erzeugten Proben zur Werkstoffbeurteilung wurden im Sandgussverfahren hergestellt. Die metallographische Untersuchung der Proben belegt qualitativ deren Homogenität in der Phasenverteilung und damit deren Eignung zur Untersuchung der Zielsetzung.

Durch den Analyseprozess der OES-PDA erfolgt eine erhebliche Beeinflussung der Probenoberfläche bei zusätzlicher Ausbildung einer inhomogenen Umschmelzzone, deren Zusammensetzung eine Folge der Mischung der benachbart vorliegenden Gefügebestandteile ist.

Auswertung von Titanboriden

Hinsichtlich der Auswertung von Titanboriden im Werkstoff zeigt sich das Verfahren der Ausreißerbestimmung mit übereinstimmenden Funkennummern für Titan und Bor als angebracht. Ein Vergleich der betrachteten Methoden zur Grenzwertbestimmung zeigt für die gewählten Parametereinstellungen eine höhere Sensibilität für die Verfahren **IQR** und **MAD** im Vergleich zu **SD** und **SK_IQR**. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Quantifizierung erheblich von der Wahl des Verfahrens und der Parameter abhängt, weshalb die Ergebnisse nur qualitativ und Vergleichend verwendet werden können.

Auswertung von Oxiden

Die Auswertung der Oxidbelastung erfordert eine vorherige Bestimmung des Messfehlers für Sauerstoff. Hierzu wurde eine hochreine Aluminiumprobe herangezogen, deren mittlerer Intensitätsverlauf als neue Nullintensität definiert wird. Die Bestimmung der prozentualen Abweichung jeder Funkenentladung zu dieser Nullintensität ermöglicht die Festlegung eines Kriteriums zur Bestimmung von Oxiden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die erhebliche Streuung der Messdaten zu unscharfen Grenzen führt, welche hier auf die prozentualen Abweichungen von 200 und 500 % gerundet festgelegt wurden.

Auswertung von α - und β -AlFeSi

Die dargestellte Methode einer Zuordnung von Messdaten über die Elementintensitäten von Eisen, Mangan, Silizium und dem Verhältnis aus Mangan zu Eisen ermöglicht eine Unterscheidung der beiden Phasentypen α - und β -AlFeSi. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das quantifizierte Verhältnis der Phasen nicht den realen

Phasenanteilen am Gefüge entspricht. Diese Auswertung wird in erheblichem Maße durch die ausgeprägte Umschmelzzone beeinflusst. Der Vergleich verschiedener Proben miteinander zeigt jedoch dieselben Tendenzen wie die metallographische Auswertung.

Data Mining mittels selbstlernender Algorithmen

Die selbstlernenden Analysemethoden aus dem Bereich Data Mining zeigen sich als Verfahren mit viel Potential: Im betrachteten Fall konnten jedoch die erforderlichen Randbedingungen nicht hinreichend erfüllt werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Motivation dieser Arbeit ist die methodische Erweiterung der Aussagekraft der Spektralanalyse für Aluminiumgusslegierungen, wodurch neben der chemischen Analyse des Werkstoffs ebenfalls im Gefüge vorliegende Phasen bestimmt werden können. Hierfür werden die Spektrometer der Typen QSG 750-II, SPECTROLAB LAVM12 und Q8 Magellan eingesetzt.

Da die Gefüge technischer Aluminiumlegierungen eine Vielzahl unterschiedlicher Phasen aufweisen, konzentriert sich diese Arbeit auf drei verschiedene Bestandteile: Titanboride, Aluminiumoxide und die Unterscheidung der eisenhaltigen Phasen $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$. Diese Gefügebestandteile sind einerseits von hoher Bedeutung für die Werkstoffeigenschaften von Aluminiumlegierungen, gleichzeitig sind diese sehr unterschiedlich in ihrer Gefügeausprägung und Häufigkeit, wodurch die entwickelten Methoden auf in dieser Arbeit nicht berücksichtigte Phasen übertragen werden können.

Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Methoden entwickelt werden, um mittels OES-PDA (optischer Emissionsspektrometrie) folgende Phasen und Einschlüsse in Aluminiumlegierungen zu bestimmen: Titanboride, Aluminiumoxide und die eisenhaltigen Phasen $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ und $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$.

Dabei sollen die erarbeiteten Methoden ohne Eingriff des Bedieners automatisch im Spektrometer ablaufen können, welches mit einem entsprechenden Anspruch an Wiederholgenauigkeit und Prozessstabilität einhergeht.

Dabei ist außerdem auf die Übertragbarkeit der Methoden und Ansätze auf weitere Phasen, Einschlüsse und Legierungen zu achten.

Schwerpunkte

Der Fokus der Arbeit gliedert sich in vier nachfolgenden Bereiche:

1. Beurteilung des Einflusses der OES-PDA auf das Gefüge der Probe.
2. Entwicklung einer Analysemethode für Titanboride
3. Entwicklung einer Analysemethode für Oxide
4. Entwicklung einer Analysemethode für die eisenhaltigen Phasen $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ und $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und deren Unterscheidung

Bei der Entwicklung der Analysemethoden wurden neben den Standardverfahren der deskriptiven Mathematik ebenfalls selbstlernende Algorithmen aus dem Bereich der Data-Mining Methoden betrachtet. Aufgrund der grundlegenden Unterschiede werden die Data-Mining Verfahren nachfolgend separat betrachtet.

9.1. Zusammenfassung

9.1.1. Werkstoffbeeinflussung durch OES-PDA

Die Probenoberfläche zeigt mit den ersten diffusen Funkenentladungen der OES-PDA eine vollflächige Oberflächenbeeinflussung ohne Ausbildung einer Umschmelzzone. Mit steigender Funkennummer konzentriert sich die Energieentladung auf kleinere Flächen (Abbildung 7.1). Es wird mehr Material aufgeschmolzen und ablatiert. Nach 300 bis 500 Entladungen ist ein stabiler Zustand erreicht und Querschliffe im Gefüge zeigen eine ausgeprägte Umschmelzzone. Die chemische Analyse mittels REM-EDX zeigt dabei eine homogenisierte Zusammensetzung benachbarter Phasen, wobei die Umschmelzzone in ihrer Zusammensetzung inhomogen ist.

Diese Zone beeinflusst den Analysevorgang erheblich, insbesondere für Phasen, welche nicht mit einem Funkentreffer vollständig atomisiert, sondern gemeinsam mit Matrixmaterial aufgeschmolzen werden und erstarren. Ein Großteil der Funkenentladungen im Analysevorgang atomisiert ebenfalls Material der Umschmelzzone, wodurch die scharfe Trennung in der chemischen Zusammensetzung zwischen Aluminiummatrix und Phase verloren geht.

Die Bestimmung der abgetragenen Masse je Funkenentladung liegt im Mittel bei $31,7 \pm 2$ ng und einem Kraterdurchmesser von etwa 20 μm .

9.1.2. Titanboride

Titan und Bor sind in Aluminiumlegierungen in Spuren vorhanden und werden den Legierungen meist in Form einer Vorlegierung zugesetzt. Dabei ist der Volumenanteil der titan- und borhaltigen Phasen am Gefüge sowie deren Größe sehr niedrig.

Die Bestimmung von Titanborid-Phasen im Gefüge erfolgt über die Auswertung von besonders hohen Intensitätsmesswerten zur selben Funkenentladung in den Elementkanälen von Titan und Bor. Die Festlegung eines besonders hohen Intensitätswertes resultiert aus der Anwendung von Ausreißertests. Dabei wird ein Ausreißer als Treffer einer Phase mit besonders hohem Elementgehalt bewertet.

Die Anzahl der detektierten Titanboride zeigt sich stark abhängig vom angewendeten Verfahren zur Bestimmung der Ausreißer sowie der Parameterwahl. Die in Kapitel 7.3.1 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Grenzwertes zwischen Matrix und Phasentreffer werden mit den folgenden Parametern angewendet:

1. Grenzwert **SD** = $\text{Median}(X) + 2,5 \cdot \text{Standardabweichung}(\text{Messwert}[X])$
2. Grenzwert **MAD** = $\text{Median}(X) + 2,5 \cdot \text{MAD}(\text{Messwert}[X])$
3. Grenzwert **IQR** = $\text{Median}(X) + 1,5 \cdot \text{IQR}(\text{Messwert}[X])$

$$4. \text{ Grenzwert } \mathbf{SK_IQR} = \text{Median}(x) + 1,5 \cdot \text{IQR} \cdot \exp(3,5 \cdot \text{MC}[X])$$

Für die unterschiedlichen Probekörper konnte in Abbildung 7.17 gezeigt werden, dass die Kriterien **IQR** und **MAD** für die Grenzwertbestimmung von TiB₂-Phasen, bei den gewählten Parametern mehr übereinstimmende Ausreißer im Titan- und Bor-Kanal als die Verfahren **SD** und **SK_IQR** gemessen haben.

9.1.3. Oxide

Die Oxidation von Aluminium ist durch die hohe Affinität zu Sauerstoff kaum zu unterbinden. Die Bestimmung oxidischer Einschlüsse mittels OES-PDA ist besonders herausfordernd. Einerseits sind die beteiligten Elemente Aluminium und Magnesium Bestandteil einer Vielzahl von Phasen im Werkstoff, andererseits ist der ermittelte Messwert im Sauerstoffkanal nicht allein auf das Gefüge zurückzuführen, sondern durch systembedingten Sauerstoff überlagert. Verunreinigungsquellen umfassen Restsauerstoff in der Gasatmosphäre, anhaftenden Sauerstoff im Funkenstand und an der Probenoberfläche sowie die Oxidation der präparierten Probenoberfläche.

Die Ermittlung des systembedingten Fehlers erfolgt mit Hilfe einer hochreinen 99,999 % Aluminiumreferenzprobe, deren geglätteter Intensitätsverlauf als neue Nullintensität definiert wird. Zur Analyse wird anschließend die Differenz aus Messdaten und Nullintensität herangezogen, diese wird als Nettointensität bezeichnet.

Die Bewertung des Oxidgehalts im Gefüge erfolgt über eine Auswertung der prozentualen Abweichung der Nettointensität von der Nullintensitätslinie (vgl. Abbildung 7.21). Basierend auf der bekannten Reinaluminiumreferenzprobe wird das untere 99,7 % Intensitätsintervall als sauberes Gefüge ohne Oxideinschlüsse definiert. Dies entspricht einem Grenzwert der prozentualen Abweichung von Nettointensität von der Nullintensität um 200 %. Der Wertebereich zwischen 200 % und 500 % wird als unklare Zone mit erhöhter Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines kleinen Oxidfilms, Nanooxiden oder einer Umschmelzzone eines Oxids mit geringem Sauerstoffanteil betrachtet. Der Wertebereich oberhalb von 500% zeigt Oxidtreffer auf, welche ebenfalls durch eine lichtmikroskopische Untersuchung identifiziert werden können und zu Umschmelzonen mit signifikantem Sauerstoffanteil führen (Tabelle 7.4).

9.1.4. Eisenphasen

Die EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop zeigt für manganhaltigen Modifikationen der AlSi8Cu3 für die β -Al₅FeSi-Phasen in Teilen eine Substitution des Eisens durch Mangan. Bei einer gemessenen Zusammensetzung von

$\text{Al}_5(\text{Fe}_{(0,8-0,92)}, \text{Mn}_{(0,15-0,22)})\text{Si}_{(1,45-1,6)}$ sind unter dem Lichtmikroskop noch keine Veränderungen der Morphologie im Vergleich zur manganfreien Legierungen zu sehen. Daraus folgend kann eine Unterscheidung der α - und β -Fe-Phasen nicht allein auf die detektierte Anwesenheit von Mangan in einer eisenhaltigen Phase zurückgeführt werden.

Die Auswertung der Messdaten erfolgt über eine Bewertung der normierten Lichtintensitäten der Kanäle „Fe“, „Mn“, „Si“ und dem Verhältnis „Mn/Fe“. Dabei basiert das Mn/Fe Verhältnis auf einer Normierung unter Berücksichtigung bekannter Referenzproben.

Die auf diesen vier Datenreihen basierende Auswerterroutine ermittelt die minimale quadratische Abweichung jeder Funkenentladung zu einem Raster und gruppiert die Daten entsprechend. Die grafische Darstellung dieser vierdimensionalen Zuordnung erfolgt über eine zweidimensionale Visualisierung entsprechend Abbildung 7.11. Definierte Bereiche des Rasters werden dabei den zu identifizierenden Phasen zugeordnet (vgl. Abbildung 7.22).

9.1.5. Data Mining mittels selbstlernender Algorithmen

Im vorliegenden Anwendungsfall liegt keine Datenbasis mit bekanntem Ergebnis zum Anlernen eines Algorithmus vor, weshalb zwei Verfahren aus der Gruppe der nicht überwachten Lernverfahren betrachtet werden.

k-Means-Methode

Für eine gute Auswertung sollte die Anzahl der vorhandenen Gruppen bekannt sein, die Datenmenge der einzelnen Gruppen in den Ausgangsdaten bereits gleichmäßig verteilt sein und die Daten sollten möglichst frei von Ausreißern sein. Im untersuchten Anwendungsfall kann den geforderten Randbedingungen nur bedingt entsprochen werden. Am nächsten liegend sind die Proben mit eisenhaltigen Phasen.

Der Algorithmus arbeitet stabil und bei mehrfacher Anwendung wurden über die Iterationen dieselben Ergebnisse in der Clusterbildung erzielt. Die Interpretation der Ergebnisse ist jedoch nicht eindeutig, ebenso wie die Wahl der Gruppenanzahl.

Selbststrukturierende Karte

Das Verfahren reduziert mehrdimensionale Daten über ein neuronales Netzwerk auf zwei Dimensionen. Bedingt durch die zufällige Wahl der initialen Startwerte ergeben sich im dargestellten Anwendungsfall auf Messdaten der Spektralanalyse bei mehrfacher Anwendung unterschiedliche Ergebniskarten. Dabei unterscheiden

sich diese Cluster sowohl in der Lage als auch der Größe, sodass eine Schlussfolgerung auf die vorliegenden Phasen fragwürdig ist.

9.2. Zielerreichung

9.2.1. Titanboride

Die vorgestellte Methode zur Bestimmung von Titanboriden über eine Auswertung der Ausreißer im Messsignal erlaubt eine qualitative Ermittlung dieser Phasenbestandteile im Werkstoff.

Eine quantitative Bestimmung unabhängig vom Werkstoff ist mit der vorgestellten Methodik bislang nicht möglich. So zeigten zum Teil Proben mit höheren Zugaben der Elemente Titan und Bor in der Analyse geringere Häufigkeiten als Proben mit geringeren Gehalten.

Unter Berücksichtigung bekannter Referenzproben derselben Legierung ist eine Identifizierung kritischer Proben vermutlich möglich. Hierzu sind über diese Arbeit hinausgehende Untersuchungsreihen zu empfehlen.

Die Analysemethode mittels Ausreißerbestimmung ist unabhängig vom Anwender und bei Anwendung auf dieselben Messdaten wiederholgenau. Die Reproduzierbarkeit für mehrere Einzelmessungen an derselben Probe ist von der Homogenität des Probenmaterials abhängig.

Eine Übertragbarkeit der Methode auf andere Gefügebestandteile ist gegeben, sofern diese ebenfalls nur zu einem sehr geringen Anteil im Werkstoff vorliegen und als Ausreißer im Messsignal zu interpretieren sind.

9.2.2. Oxide

Die Bestimmung von Oxiden im Gefüge mittels einer hochreinen Referenzprobe ermöglicht eine Bewertung der probenspezifischen Sauerstoffgehalte. Diese Auswertung kann nach der Analyse der Referenzprobe am jeweiligen Spektrometer automatisiert und benutzerunabhängig erfolgen.

Der Vergleich zur metallographischen Auswertung am Lichtmikroskop zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung. Die Methode liefert einen quantifizierten Wert für Oxidtreffer. Dieser entspricht dabei nicht der Anzahl oder Größe der Oxide im Gefüge, sondern ist als Vergleichsgröße verschiedener Proben zu verwenden.

9.2.3. Eisenphasen

Im Ergebnis zeigt das Vorgehen eine sehr gute Übereinstimmung für die Laborproben mit der metallographischen Auswertung, welche die drei Gruppen aus-

schließlich β -Fe-Phasen, ausschließlich α -Fe-Phasen und den Grenzbereich mit viel α - und β -Fe-Phasen abbilden.

Die kritischen Industrieproben weisen mit einem hohen Mn/Fe Verhältnis zwischen 0,65 und 0,85 vorrangig die α -Fe-Phase auf. Die Differenzierung zwischen den Proben ist mit dem Verfahren möglich. Die Bestimmung der Phasenanteile in α und β ergibt für die verschiedenen Spektrometer jedoch unterschiedliche Werte (vgl. Tabelle 9.1). Beide Geräte bestimmen dabei mit steigendem Mn/Fe-Verhältnis ein sinkendes Verhältnis der β - / α -Phase.

Tabelle 9.1: Auswertung der α - und β -Fe-Phasenanteile der Industrieproben an den Spektrometern QSG 750-II (Fe-Kanal: FeH) und Q8 Magellan

Gerät	Probe	a) #15_875 Mn/Fe:0,655	b) #15_880 Mn/Fe:0,728	c) #15_882 Mn/Fe: 0,845
QSG 750-II	Anteil α	24,5 %	23,7 %	41,8 %
	Anteil β	0,15 %	8 10^{-5}	0 %
	β / α	0,6 %	0,04 %	0 %
Q8 Magellan	Anteil α	51,2 %	73,4 %	79,1 %
	Anteil β	7,6 %	9,9 %	9,6 %
	β / α	14,9 %	13,5 %	12,1 %

Das entwickelte Verfahren ist damit als qualitatives Verfahren zur Unterscheidung der α - und β -Fe-Phasen geeignet, nicht jedoch zur quantitativen Bewertung der Gefügeanteile oder Phasengröße.

Nachdem am jeweiligen Spektrometer Referenzproben untersucht wurden und der Faktor für das Mangan zu Eisenverhältnis ermittelt wurde, erfolgen weitere Analysen automatisch und reproduzierbar. Einer Übertragbarkeit der Methodik auf andere Gefügebestandteile steht nichts entgegen.

9.3. Mehrwert für Wissenschaft und Praxis

Die entwickelte Analysemethode soll Aluminium verarbeitenden Betrieben und Institutionen als kostengünstige und zeitneutrale Unterstützung der Qualitätskontrolle dienen.

Das Verfahren kann und soll die metallographische Gefügeauswertung nicht ersetzen, sondern liefert ein zusätzliches Werkzeug, um sehr schnell erste Gefügeinformationen zu erhalten. Damit kann die Probenanzahl zur Qualitätskontrolle deutlich gesteigert werden, während die metallographische Werkstoffprüfung entlastet wird, indem nur noch auffällige Proben der OES-PDA sowie ein reduzierter Stichprobenumfang präpariert werden.

Hierzu ist es erforderlich für die zu untersuchenden Legierungszusammensetzungen bekannte Proben zur Referenzierung des Spektrometers zu erzeugen. Anschließend kann das Vorgehen die bestehenden Qualitätssicherungssysteme ergänzen und unterstützen.

9.4. Weitere Forschung und Ausblick

Umschmelzzone

Die Ausbildung von Aufschmelz- und Erstarrungsvorgängen kann systembedingt nicht unterbunden werden. Um den Einfluss dieser Umschmelzzone zu reduzieren und die Messempfindlichkeit für im Gefüge vorliegende Phasen zu erhöhen, könnte die Probe während des Analyseprozesses kontinuierlich bewegt werden, um neues, nicht umgeschmolzenes Probenmaterial der Analyse zur Verfügung zu stellen. Dabei gilt es zu beachten, ob die Funkenausbildungen bevorzugt an den Grenzflächen eines bestimmten Phasentyps auftreten. In diesem Fall kann es zu einer erhöhten Messhäufigkeit dieser Phase führen.

Als weiteren Vorteil ermöglicht eine Verschiebung die Auswertung größerer Oberflächen, wodurch mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit Einschlüsse mit geringer Häufigkeit im Werkstoff gefunden werden, beispielsweise Oxideinschlüsse in sauberen Werkstoffen.

Massengehalte je Funkenentladung

Die vorgestellten Methoden basieren auf einer Auswertung der gemessenen Lichtintensitäten je Kanal. Für eine Bestimmung der Massenanteile der jeweiligen Elemente sind die bislang verwendeten Standardisierungsproben der Spektrometer nicht hinreichend. Diese decken hinsichtlich vieler Legierungselemente nur geringe Elementkonzentrationen ab, welche zwar für den Werkstoff im Ganzen ausreichend sind, jedoch hinblickend auf die Elementgehalte der einzelnen Phasen deutlich zu niedrig sind. Bedingt durch die Nichtlinearität ist eine Extrapolation der bisherigen Referenzkurven nicht möglich. Es ist daher erforderlich zusätzliche Proben zur Standardisierung der OES-PDA zu erzeugen. Ein möglicher Herstellungsweg für derartige Proben liegt in der Nutzung der Pulvermetallurgie. Diese ermöglicht die Herstellung homogenen Materials mit Elementzusammensetzungen, welche über die Schmelzmetallurgie teilweise nicht zu erzeugen sind.

Eine auf Massegehalten basierende Auswertung sollte viele Vorteile hinsichtlich Robustheit, Aussagekraft und Übertragbarkeit auf unterschiedlichste Legierungen hervorbringen.

10. Abkürzungsverzeichnis

Eigenschaften

A	Bruchdehnung
EN	Elektronegativität nach Pauling
Gew.-%	Gewichtsprozent
M	molare Masse
R _m	Zugfestigkeit
R _{p0,2}	Streckgrenze
ρ	Dichte

Chemische Elemente

Al	chemisches Element: Aluminium
B	chemisches Element: Bor
Cl	chemisches Element: Chlor
Cu	chemisches Element: Kupfer
Fe	chemisches Element: Eisen
H	chemisches Element: Wasserstoff
Mg	chemisches Element: Magnesium
Mn	chemisches Element: Mangan
N	chemisches Element: Stickstoff
O	chemisches Element: Sauerstoff
RE	Metalle der Seltenen Erden (auch REE: Rare Earth Elements)
Si	chemisches Element: Silizium
Sr	chemisches Element: Strontium
Ti	chemisches Element: Titan
Zn	chemisches Element: Zink

Gefügebegriffe

α-Fe-Phase	Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂
β-Fe-Phase	Al ₅ FeSi

Al-MK	Aluminium Mischkristall
DAS	sekundärer Dendritenarmabstand (λ_2 , engl.: SDAS)
PBV	Pilling-Bedworth-Verhältnis
SF	Sludge-Faktor

Analyseverfahren

AES	Atom-Emissions-Spektralanalyse
EDX	energiedispersiver Röntgenspektroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
G.I.S.S.	Gated Integration of Single Sparks
LiMCA	Liquid Metal Cleanliness Analyzer
OES	Optical Emission Spectrometry
PDA	Pulse-Diskriminanz-Analyse
PoDFA	Porous Disc Filtration Apparatus
REM EDX.....	Rasterelektronenmikroskop
SD-PDA	Spark Discharge OES
SOM	Self Organizing Map
SSE	Single Spark Evaluation
TEM.....	Transmissionselektronenmikroskopie

Wärmebehandlung

F	Wärmebehandlung: Gusszustand
T6	Wärmebehandlung: vollständige Aushärtung
T7	Wärmebehandlung: überaltert

11. Literaturverzeichnis

1. Davenport, K. *Machine Learning and Statistics Blog - Absolute Deviation Around the Median*. 2016 [cited 2016; Available from: <http://kldavenport.com/absolute-deviation-around-the-median/>].
2. Brys, G., M. Hubert, and A. Struyf, *A Robust Measure of Skewness*. Journal of Computational and Graphical Statistics, 2004. **13**(4): p. 996-1017.
3. Atkinson, H.V. and G. Shi, *Characterization of inclusions in clean steels: a review including the statistics of extremes methods*. Progress in Materials Science, 2003. **48**(5): p. 457-520.
4. Kammer, C., *Aluminium Taschenbuch*. 2009, Düsseldorf Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH.
5. Kuß, H.-M., *Vergleich von funkenemissionsspektrometrischen Methoden zur Bestimmung von Einschlüssen in Stahlmatrix*. 2000: Universität-Gesamthochschule Duisburg, OE; Thyssen Krupp Stahl, Duisburg, OE : GDMB-Informationsgesellschaft.
6. Allred, A.L., *Electronegativity values from thermochemical data*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1961. **17**(3): p. 215-221.
7. Kammer, D.C., *Aluminium-Taschenbuch - Bd. 1. Grundlagen und Werkstoffe*. Band 1, ed. ü.A. 1998. 1995: Aluminium-Zentrale Düsseldorf.
8. *Standard Guide for Evaluating Metals for Oxygen Service*. 2014, ASTM International.
9. Samuel, F.H., et al., *Effect of Mg and Sr additions on the formation of intermetallics in Al-6 Wt pct Si-3.5 Wt pct Cu-(0.45) to (0.8) Wt pct Fe 319-type alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998. **29**(12): p. 2871-2884.
10. Zolotarevsky, V.S., N.A. Belov, and M.V. Glazoff, *Casting Aluminum Alloys*. 1st ed. 2007, Oxford: Elsevier.
11. Franke, S., *Taschenbuch der Gießereipraxis 2013*. 2012, Berlin: Schiele & Schön.
12. Kammer, C., *Aluminium-Taschenbuch*. 2002, Düsseldorf Aluminium-Verlag.
13. Shaha, S.K., et al., *Effect of solidification rate and loading mode on deformation behavior of cast Al-Si-Cu-Mg alloy with additions of transition metals*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **636**: p. 361-372.
14. Cao, X. and J. Campbell, *The nucleation of Fe-Rich phases on oxide films in Al-11.5Si-0.4Mg cast alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003. **34**(7): p. 1409-1420.
15. Easton, M. and D. StJohn, *Grain refinement of aluminum alloys: Part I. the nucleant and solute paradigms—a review of the literature*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999. **30**(6): p. 1613-1623.
16. Johnsson, M., L. Backerud, and G.K. Sigworth, *Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys*. Metallurgical Transactions A, 1993. **24**(2): p. 481-491.
17. Easton, M. and D. StJohn, *Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999. **30**(6): p. 1625-1633.

18. Iqbal, N., et al., *The role of solute titanium and TiB₂ particles in the liquid–solid phase transformation of aluminum alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **386**(1–2): p. 20-26.
19. Zhang, Y. and N. Ma, *The critical effect of Fe on the grain refinement of aluminium via Al-5Ti-1B addition*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016. **117**(1): p. 012005.
20. Youssef, Y.M., R.J. Dashwood, and P.D. Lee, *Effect of clustering on particle pushing and solidification behaviour in TiB₂ reinforced aluminium PMMCs*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005. **36**(6): p. 747-763.
21. Eisaabadi B, G., et al., *The effect of remelting on the melt and casting quality in Al-7%Si-Mg castings*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **605**: p. 203-209.
22. Haberl, K., P. Schumacher, and B. Stauder, *Melt Quality of Aluminium-Alloys – Characterisation for Improvement*. BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 2010. **155**(11): p. 493-498.
23. Campbell, J., *An overview of the effects of bifilms on the structure and properties of cast alloys*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006. **22**(2).
24. Dispinar, D. and J. Campbell, *Effect of casting conditions on aluminium metal quality*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **182**(1–3): p. 405-410.
25. Liu, S.-G., et al., *Characteristics of mold filling and entrainment of oxide film in low pressure casting of A356 alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **626**: p. 159-164.
26. Campbell, J., *Castings Practice: The Ten Rules of Castings*. 2004.
27. Magnusson, T. and L. Arnberg, *Density and solidification shrinkage of hypoeutectic aluminum-silicon alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001. **32**(10): p. 2605-2613.
28. Belov, N.A., A.A. Aksenov, and D.G. Eskin, *Iron in Aluminum Alloys: Impurity and Alloying Element*. Advances in Metallic Alloys, ed. D.G.E. J.N. Fridlyander. Vol. 2. 2002, London, UK: Taylor & Francis.
29. Taylor, J.A., *The Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys*, in *35th Australian Foundry Institute National Conference*. 2004, Australian Foundry Institute (AFI) Brisbane, Australia. p. 10.
30. Bäckerud, L., G. Chai, and J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*. Vol. 2 - Foundry Alloys. 1990: AFS / Skanuminium.
31. Mondolfo, L.F., *Aluminum Alloys Structure & Properties*. 1976, London, UK: Butterworths & Co (Publishers) Ltd.
32. Zaharov, A.M., Gul'din, I.T., Arnol'd, A.A., Matsenko, Yu.A., *Izv. AN SSSR, Metally*. 1989(4): p. 214-218.
33. Zak, H., Tonn, B. . *Effect of alloying elements on iron-containing intermetallics in Al-Si-Mg-Cu 319 and 380 alloys*. in *ICAA 11, 11th International Conference on Aluminium Alloys, Their Physical and Mechanical Properties 2008*. Aachen, DE: Wiley-VCH.
34. Moustafa, M.A., *Effect of iron content on the formation of β -Al₅FeSi and porosity in Al-Si eutectic alloys*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(1): p. 605-610.

35. Centre technique des industries de la, f., *Metallographic atlas of cast aluminium alloys*. 1989, Sèvres: Editions techniques des industries de la fonderie.
36. Mbuya, T.O., B.O. Odera, and S.P. Ng'ang'a, *Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys: literature review*. International Journal of Cast Metals Research, 2003. **16**(5): p. 451-465.
37. MSIT Materials Science and International Team, G.G., *Landolt-Börnstein New Series IV/11A2. Ternary Alloy Systems - Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data: Light Metal Systems, Part 2: Selected Systems from Al-Cu-Fe to Al-Fe-Ti* ed. G. Effenberg. Vol. Part 2. 2005: Springer Berlin Heidelberg New York.
38. Shabestari, S.G. and S. Ghodrat, *Assessment of modification and formation of intermetallic compounds in aluminum alloy using thermal analysis*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **467**(1–2): p. 150-158.
39. Dinnis, C.M., J.A. Taylor, and A.K. Dahle, *As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys*. Scripta Materialia, 2005. **53**(8): p. 955-958.
40. Cao, X. and J. Campbell, *Morphology of β -Al₅FeSi Phase in Al-Si Cast Alloys*. Materials Transactions, 2006. **47**(5): p. 1303-1312.
41. Ghomashchi, M.R., *Intermetallic Compounds in an Al-Si Alloy Used in High Pressure Die Casting*. Z. Metallkunde, 1987. **Band 78**(Heft 11): p. 784-787.
42. Seifeddine, S., S. Johansson, and I.L. Svensson, *The influence of cooling rate and manganese content on the β -Al₅FeSi phase formation and mechanical properties of Al-Si-based alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **490**(1–2): p. 385-390.
43. Ravi, M., et al., *The effect of mischmetal addition on the structure and mechanical properties of a cast Al-7Si-0.3Mg alloy containing excess iron (up to 0.6 Pct)*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002. **33**(2): p. 391-400.
44. Kim, H.Y., et al., *Effects of Mn on the crystal structure of α -Al(Mn,Fe)Si particles in A356 alloys*. Journal of Crystal Growth, 2006. **291**(1): p. 207-211.
45. Ferraro, S., A. Bjurenstedt, and S. Seifeddine, *On the Formation of Sludge Intermetallic Particles in Secondary Aluminum Alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015. **46**(8): p. 3713-3722.
46. Timpel, M., *Einfluss von Strontium auf die Mikrostruktur von Aluminium-Silizium Legierungen*, in *Institut für Angewandte Materialforschung 2012*, Helmholtz Zentrum Berlin.
47. Fachausschuss „Leichtmetallguss“, P 220, in *Bestimmung des Dendritenarmabstandes für Gussstücke aus Aluminium-Gusslegierungen*. 2011, Bundesverband der deutschen Gießerei-Industrie (BDG). p. 10.
48. Ceschini, L., et al., *Microstructure, tensile and fatigue properties of the Al-10%Si-2%Cu alloy with different Fe and Mn content cast under controlled conditions*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(15–16): p. 5669-5679.
49. Dighe, M.D. and A.M. Gokhale, *Relationship between microstructural extremum and fracture path in a cast Al-Si-Mg alloy*. Scripta Materialia, 1997. **37**(9): p. 1435-1440.
50. Lee, C., *Effect of Ti-B addition on the variation of microporosity and tensile properties of A356 aluminium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2016. **668**: p. 152-159.

51. Gökelma, M., Morscheiser, J., Badowski, M., Dang, T., Brun, P. Le, Tewes, S. , *Observation on inclusion settling by LiMCA and PoDFA analysis in aluminium melts*. International Aluminium Journal, 2015. **91**(4): p. 56-61.
52. Gökelma, M.F., K. B., *Bath Movement Effect on Agglomeration of Inclusions in Aluminium Melts*, in *17th International Metallurgy & Materials Congress*. 2014: Istanbul, Turkey
53. Eisaabadi B, G., et al., *Effect of oxide films, inclusions and Fe on reproducibility of tensile properties in cast Al–Si–Mg alloys: Statistical and image analysis*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **558**: p. 134-143.
54. Wang, Q.G., et al., *Oxide films, pores and the fatigue lives of cast aluminum alloys*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006. **37**(6): p. 887-895.
55. Serrano-Munoz, I., et al., *Influence of surface and internal casting defects on the fatigue behaviour of A357-T6 cast aluminium alloy*. International Journal of Fatigue, 2016. **82, Part 3**: p. 361-370.
56. Dispinar, D. and J. Campbell, *Use of bifilm index as an assessment of liquid metal quality*. International Journal of Cast Metals Research, 2006. **19**(1): p. 5-17.
57. Dispinar, D. and J. Campbell, *Critical assessment of reduced pressure test. Part 1: Porosity phenomena*. International Journal of Cast Metals Research, 2004. **17**(5): p. 280-286.
58. Dispinar, D. and J. Campbell, *Porosity, hydrogen and bifilm content in Al alloy castings*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(10–11): p. 3860-3865.
59. Ma, Z., et al., *A study of tensile properties in Al–Si–Cu and Al–Si–Mg alloys: Effect of β -iron intermetallics and porosity*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **490**(1–2): p. 36-51.
60. KG, R.A.G.C., *Primary aluminium Casting alloys*. 06/2015, Rheinfelden Alloys GmbH & Co. KG.
61. DIN, D.N., *DIN EN ISO/IEC 17025*, in *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005)*. 2005, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
62. Metan, V., et al., *Grain size control in Al–Si alloys by grain refinement and electromagnetic stirring*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **487**(1–2): p. 163-172.
63. Xiaoming Wang, Q.H. *Grain Refinement Mechanism of Aluminum by Al-Ti-B Master Alloys*. in *TMS - Light Metals 2016*. 2016. Wiley.
64. Levich, V.G., *Physicochemical hydrodynamics*. 1962: Prentice-Hall.
65. Liu, L. and F.H. Samuel, *Assessment of melt cleanliness in A356.2 aluminium casting alloy using the porous disc filtration apparatus technique: Part I Inclusion measurements*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(22): p. 5901-5925.
66. Carmen STANICĂ, P.M., *ALUMINUM MELT CLEANLINESS PERFORMANCE EVALUATION USING PoDFA (POROUS DISK FILTRATION APPARATUS) TECHNOLOGY* U.P.B. Sci. Bull., Series B, 2009. **71**(4): p. 107-114.

67. Cao, X., *Pressure filtration tests of liquid Al–Si cast alloys: II. Best-fitted equations for filtrate weight versus filtration time curves*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **403**(1–2): p. 94-100.
68. Guthrie, R.I.L. and M. Li, *In Situ detection of inclusions in liquid metals: Part II. Metallurgical applications of LiMCA systems*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001. **32**(6): p. 1081-1093.
69. Currie, A.C., S.M. Millman, and S. Johnstone, *DEVELOPMENT OF AN ULTRASONIC LIQUID STEEL INCLUSION MONITOR*. AIP Conference Proceedings, 2010. **1211**(1): p. 1051-1058.
70. Kurban, M., Sommerville, I. D., Mountford, N. D. G., Mountford, P. H., *AN ULTRASONIC SENSOR FOR THE CONTINUOUS ONLINE MONITORING OF THE CLEANLINESS OF LIQUID ALUMINUM*, in *TMS Light metals 2005: proceedings of the technical sessions presented by the TMS Aluminum Committee at the 134th TMS annual meeting*. 2005: San Francisco, California. p. 945-950.
71. Haberl K., S.P., Geier G., *Die Eignung des Unterdruckdichtetests zur Bestimmung der Schmelzereinheit von Aluminiumlegierungen*. Giesserei-Rundschau 2008. **55**(Heft 5/6): p. 100-104.
72. Fox, S. and J. Campbell, *Visualisation of oxide film defects during solidification of aluminium alloys*. Scripta Materialia, 2000. **43**(10): p. 881-886.
73. DIN, D.N., *DIN 51009*, in *Optische Atomspektalanalyse – Allgemeine Grundlagen und Begriffe*.
74. DIN, D.N., *DIN 51008-1*, in *Optische Emissionsspektrometrie (OES) Teil 1: Begriffe für Systeme mit Funken und Niederdruckentladungen*.
75. Zschunke, A., *Reference Materials in Analytical Chemistry: A Guide for Selection and Use*. 2000: Springer Berlin Heidelberg.
76. Falk, H. and P. Wintjens, *Statistical evaluation of single sparks*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1998. **53**(1): p. 49-62.
77. Niederstraßer, J., *Funkenspektrometrische Stickstoffbestimmung in niedriglegierten Stählen unter Berücksichtigung der Einzelfunkenspektrometrie in Fakultät für Naturwissenschaften 2002*, Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg: online.
78. Horst Mittelstädter, G.M., Cetin Nazikkol, *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Vol. Band 1*.
79. Slickers, K., *Die automatische Atom-Emissions-Spektalanalyse*. 1992: Brühl.
80. Joosten, H.-G., *Vorrichtung und Verfahren zur Analyse metallischer Proben*, S.A. Instruments, Editor. 2005: Germany. p. 19.
81. Analysis, S.A.I.G.-A.M. *Detection and Analysis of Inclusions Using SPECTROLAB's (LAVM11) Single Spark Evaluation Technology*. Background and Physics of the Technology.
82. A. Bengtson, M.S., H.-U. Schmitz, A. Pissenberger, M. Schuller,, et al., *Process-based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (Ramsci) 2010*, Swerea KIMAB AB, Sweden: Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012.

-
83. Kazumi Mizukami, M.S., Wataru Ohashil, Kaoru Mizuno, Masaharu Tsuji, *Identification of Acid-soluble Components and Acid-insoluble Inclusions in Spark OES Pulse-height Distribution Analysis*, in *Nippon Steel Technical Report*. 2011, Nippon Steel.
 84. Weerts, H., ; Senk,Dieter, *Online-Bestimmung des Stahl–Reinheitsgrads mittels Einzelfunkenspektrometrie (PDA-OES) im Rahmen der Pfannenmetallurgie*, in *27. Aachener Stahlkolloquium*. 2012, Printproduction M. Wolff: Aachen. p. 175-186.
 85. Fronk, S.H., Hai Thong; Senk, Dieter, *Aktuelle Methoden für die Bestimmung von Seigerungsphänomenen und dem Reinheitsgrad in Stahlproben; 1. Aufl.*, in *30. Aachener Stahlkolloquium*. Mainz: Aachen. p. 172-184.
 86. Meilland, R., *Routine optical emission spectrometry method for the rapid assessment of steel cleanness*.
 87. Kuss, H.-M., et al., *Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002. **374**(7): p. 1242-1249.
 88. Rooch, A., *Grundlagen der Statistik*, in *Statistik für Ingenieure*. 2014, Springer. p. 71-155.
 89. Usama M. Fayyad, G.P.-S., Padhraic Smyth, *From Data Mining to Knowledge Discovery in Databases*. *AI Magazine*, 1996. **Band 17**(Nr. 3): p. 37-54.
 90. Witten, I.H., E. Frank, and M.A. Hall, *Data Mining: Practical Machine Learning Tools and Techniques, Third Edition*. 2011: Morgan Kaufmann Publishers Inc.
 91. *Advanced Lectures on Machine Learning*. Vol. 3176. 2004: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
 92. Anil K. Jain, R.C.D., *Algorithms for Clustering Data*. 1988: Prentice-Hall International.
 93. Kohonen, T., *The self-organizing map*. *Proceedings of the IEEE*, 1990. **78**(9): p. 1464-1480.
 94. Foundation, T.R. *The R Project for Statistical Computing*. 2015; Available from: <https://www.r-project.org/>
 95. Wickham, H., *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. 2009: Springer-Verlag New York.
 96. Batool Farhoodi, R.R., Mohammad-Hasan Ghanaatian, *Role of Double Oxide Film Defects in the Formation of Gas Porosity in Commercial Purity and Sr-containing Al Alloys*. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2014. **30**(2): p. 154-162.

12. Lebenslauf

Persönlich Daten:

Name: Olaf Middelmann
Geburtsdaten: 08.07.1984 in Köln
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet

Ausbildung:

08/94 - 06/03 Hochschulreife, Otto-Hahn-Gymnasium Bensberg
10/03 - 09/05 Studium der Werkstoffinformatik, RWTH Aachen University
10/05 - 10/10 Studium der Metallurgie und Werkstofftechnik RWTH Aachen University, Abschluss: Diplom

Berufliche Tätigkeiten:

11/10 - 06/16 Wissenschaftlicher Angestellter am Gießerei-Institut der RWTH Aachen University
09/16 - 09/18 Projektleiter, KSM Castings Group GmbH, Hildesheim
seit 10/18 Teamleiter Prozess- und Werkstoffentwicklung, KSM Castings Group GmbH, Hildesheim

13. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- [1] **O. Middelman, T. Burbach, E. Wüller, A. Bührig-Polaczek.** Prozessbedingte Eigenschaften von im Gas-Differenzdruckverfahren mit dynamischer Druckkontrolle hergestellten langfaserverstärkten AMCs. Schriftenreihe Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen; 41; S. 109-118, Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde (18, 2011, Chemnitz) ISBN- 978-3-00-033801-4, 2011
- [2] **O. Middelman, U. Vroomen, A. Bührig-Polaczek.** Detektion von eisenhaltigen Phasen in Aluminiumlegierungen mittels Einzelfunkenspektrometrie. Gießereitechnisches Doktorandenseminar, VDI-Tagung Gießtechnik im Motorenbau, S. 61-76, ISBN- 9783944722252, 09.02.2015
- [3] **A. Bührig-Polaczek O. Middelman, E. Schaberger-Zimmermann, D. Senk.** Defekt - und Mikrostrukturanalyse mittels Einzelfunkenspektrometrie und erweiterter Gefügeanalyse. 59. Österreichischen Gießerei-Tagung 2015, Plenarvortrag, 23./24. April 2015
- [4] **G. Zimmermann, O. Middelman, F. Feikus, B. Pustal, A. Bührig-Polaczek.** Unterscheidung der eisenhaltigen Phasen α -Al₁₅(Fe, Mn)₃Si₂ und β -Al₅FeSi in Aluminiumlegierungen mittels Einzelfunkenspektrometrie. Giesserei-Verlag GmbH Düsseldorf, Giesserei / Special 2018, S. 22-29, ISSN- 0016-9765, 2018
- [5] **G. Zimmermann, O. Middelman, B. Pustal, A. Bührig-Polaczek.** Nachweis von Eisenphasen in technischen Aluminiumlegierungen mittels OES-PDA unter Verwendung des Schätzungsmaximierungsalgorithmus. Giesserei-Verlag GmbH Düsseldorf, Giesserei / Special 2/2020, S. 36-42, 2020

14. Abstract EN

The motivation for this work is the methodical extension of spectral analysis, to additionally determine present phases in the microstructure. In this thesis the three phase types titanium borides, aluminum oxides and AlFeSi phases are considered. With regard to the ferrous phases, the differentiation between the α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂ and β -Al₅FeSi modification is the main focus.

Samples for spectral analysis are produced in sand casting process. Spectral analysis is performed using the QSG 750-II, SPECTROLAB LAVM12 and Q8 Magellan at the manufacturers facilities. The measured intensities of the element channels were used for method development. Metallographic evaluations serve to control the cast microstructure and to evaluate the influence of the analysis process. Using a scanning electron microscope (REM-EDX) the microstructural constituents are determined.

The analysis process of OES-PDA shows a massive influence on the sample surface condition and microstructure. Remelting zones show inhomogeneous compositions based on the mixture of adjacent phases.

With regard to the evaluation of titanium borides in the material, the procedure of outlier determination with matching spark numbers for titanium borides is appropriate. A comparison of the considered methods for limit value determination shows a higher sensitivity for the procedures IQR and MAD in comparison to SD and SK_IQR. While quantification depends strongly on the choice of method and parameters.

The evaluation of the oxide load requires a prior determination of the measurement error for oxygen. A high-purity aluminum sample was used to define a new zero intensity level. The determination of the percentage deviation of each spark discharge to this zero intensity allows for the definition of a new criterion for the determination of oxides.

To distinguish between the two phase types α - and β -AlFeSi the presented method relies on the element intensities of iron, manganese silicon and the ratio of manganese to iron; calculating the minimum squared deviation to defined phase regions. The quantified ratios of these phases do not correspond to the real phase fractions of the microstructure because of a strong influence by the remelting zone. However, the comparison of different samples shows the same tendencies as the metallographic evaluation.

The self-learning analysis methods from the field of data mining show themselves to be methods with great potential, but in the studied case the necessary boundary conditions could not be sufficiently fulfilled in order to obtain reliable results.

The presented methods successfully extend the functional range of OES PDA.

15. Abstract DE

Ziel der Arbeit ist die methodische Erweiterung der Spektralanalyse, um im Gefüge befindliche Phasen zu bestimmen. Es werden die drei Phasentypen Titanboride, Aluminiumoxide und AlFeSi-Phasen betrachtet, wobei die Unterscheidung zwischen der Modifikation $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ und $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ für die Fe-Phasen im Vordergrund steht. Die im Sandgussverfahren hergestellten Proben werden mit den Spektrometern QSG 750-II, SPECTROLAB LAVM12 und Q8 Magellan durch die Anlagenhersteller abgefunkt. Die gemessenen Intensitäten der Elementkanäle werden für die Methodenentwicklung verwendet. Metallographische Auswertungen dienen der Kontrolle des Gussgefüges und der Beurteilung des Einflusses des Analyseprozesses. Zudem werden im Rasterelektronenmikroskop (REM EDX) die vorliegenden Phasen bestimmt.

Der Analyseprozess OES-PDA zeigt einen erheblichen Einfluss auf die Oberfläche und die Mikrostruktur der Probe. Die Umschmelzzonen zeigen inhomogene Zusammensetzungen, basierend auf der Mischung benachbarter Gefügebestandteile. Im Hinblick auf die Bewertung von Titanboriden im Material ist das Verfahren der Ausreißerbestimmung mit übereinstimmenden Funkenzahlen für Titan und Bor geeignet. Ein Vergleich der betrachteten Methoden zur Grenzwertbestimmung zeigt eine höhere Empfindlichkeit für die Verfahren IQR und MAD im Vergleich zu SD und SK_IQR. Die Quantifizierung hängt dabei stark von der Wahl der Methode und Parameter ab. Die Bewertung der Oxidbelastung erfordert eine vorherige Bestimmung des Messfehlers für Sauerstoff. Eine hochreine Aluminiumprobe wurde verwendet, um als neues Nullintensitätsniveau definiert zu werden. Die Bestimmung der prozentualen Abweichung jeder Funkenentladung von dieser Nullintensität ermöglicht die Definition eines neuen Kriteriums zur Bestimmung der Oxidbelastung. Zur Unterscheidung der beiden Phasentypen α - und β -AlFeSi stützt sich das vorgestellte Verfahren auf die Elementintensitäten von Eisen, Mangan, Silizium und das Verhältnis von Mangan zu Eisen. Die Auswertung basiert auf der Berechnung der minimalen quadratischen Abweichung zu definierten Phasenbereichen. Die quantifizierten Verhältnisse der Phasen entsprechen aufgrund eines starken Einflusses der Umschmelzzone nicht den realen Phasenanteilen der Mikrostruktur. Der Vergleich verschiedener Proben zeigt jedoch die gleichen Tendenzen wie die metallographische Bewertung.

Die selbstlernenden Analysemethoden des Data Mining zeigen großes Potential. Im untersuchten Fall konnten die notwendigen Randbedingungen jedoch nicht ausreichend erfüllt werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen.

Zusammenfassend erweitern die vorgestellten Methoden erfolgreich den Funktionsumfang der OES PDA.