

Dipl.-Ing. Stephan Beer, Paderborn

**Struktur und Eigenschaften  
neuentwickelter Mg-Mg<sub>2</sub>Si-  
Leichtbaulegierungen**

Reihe **5**: Grund- und Werkstoffe Nr. **389**

**Struktur und Eigenschaften neuentwickelter  
Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Leichtbaulegierungen**

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Stephan Beer**  
Diplom-Ingenieur  
aus Essen

Referent: Professor Dr.-Ing. P.R. Sahn  
Korreferent: Professor Dr.-Ing. G. Frommeyer

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1994

FORTSCHRITT-  
BERICHTE

**VDI**

Dipl.-Ing. Stephan Beer, Paderborn

# **Struktur und Eigenschaften neuentwickelter Mg-Mg<sub>2</sub>Si- Leichtbaulegierungen**

Reihe **5**: Grund- und Werkstoffe. Nr. **389**



**VDI** VERLAG

Beer, Stephan

## **Struktur und Eigenschaften neuentwickelter Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Leichtbau- legierungen**

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 389. Düsseldorf: VDI-Verlag 1995.  
150 Seiten, 82 Bilder, 10 Tabellen.

**Für die Dokumentation:** Magnesiumlegierungen — Mg<sub>2</sub>Si — Intermetallische Phasen — *Heterogene Keimbildung* — Kornfeinung — Mischkristallverfestigung — Festigkeit — Kriechen — Kolbenwerkstoff — Verbrennungsmotoren

In der vorliegenden Arbeit werden die Entwicklung und Charakterisierung einer Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung dokumentiert, die auf der dispersen Einbettung hoher Volumenanteile der intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si in einer Magnesiummatrix basiert. Der Zusatz *Seltener Erdmetalle bewirkt die heterogene Keimbildung und damit verbunden die feine Verteilung der korngeteilten Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite*. Die Magnesiummatrix wird durch Aluminiumzusatz mischkristallverfestigt. Die untersuchten Eigenschaften sind stark vom intermetallischen Phasengehalt abhängig. Mit zunehmendem Mg<sub>2</sub>Si-Anteil werden Härte, Elastizitätsmodul und Festigkeit der Legierung erhöht und der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient verringert. Demgegenüber sind eine Verringerung der Plastizität und der Wärmeleitfähigkeit festzustellen. Potenzielles Anwendungsgebiet ist der Automobilkolben eines Verbrennungsmotors. Der schmelzmetallurgisch hergestellte Werkstoff MgSi8 Al3 CoRE mit ca. 25 mol% Mg<sub>2</sub>Si weist im Vergleich zu einer konventionellen Al-Si-Kolbenlegierung teilweise verbesserte Eigenschaften bei einer gleichzeitigen Dichtereduzierung von 30% auf.

### **Die Reihen der FORTSCHRITT-BERICHTE VDI:**

- |  |   |
|--|---|
| 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente | 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik                                      |
| 2 Fertigungstechnik                      | 13 Fördertechnik  |
| 3 Verfahrenstechnik                      | 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik                                      |
| 4 Bauingenieurwesen                      | 15 Umwelttechnik  |
| 5 Grund- und Werkstoffe                  | 16 Technik und Wirtschaft   |
| 6 Energieerzeugung                       | 17 Biotechnik   |
| 7 Strömungstechnik                       | 18 Mechanik/Bruchmechanik   |
| 8 Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik | 19 Wärmetechnik/Kältetechnik  |
| 9 Elektronik                             | 20 Rechnerunterstützte Verfahren<br>(CAD, CAM, CAE, CAP, CAQ, CIM, ...) |
| 10 Informatik/Kommunikationstechnik      | 21 Elektrotechnik   |
| 11 Schwingungstechnik                    |   |

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

© VDI-Verlag GmbH • Düsseldorf 1995

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-952X

ISBN 3-18-338905-3

Diese Seite enthält  
personenbezogene Daten und  
wurde daher nicht digitalisiert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	1
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b> . . . . .	17
<b>2. Stand der Entwicklungen von Magnesiumlegierungen</b> . . . . .	19
<b>3. Konstitution und Eigenschaften der intermetallischen Phase <math>Mg_2Si</math></b> . . . . .	24
3.1 Konstitution . . . . .	24
3.2 Kristallstruktur und Gleitsysteme . . . . .	25
3.3 Allgemeine Eigenschaften der stöchiometrischen Phase $Mg_2Si$ . . . . .	32
3.4 Vielkristallplastizität . . . . .	32
<b>4. Phasendiagramm Mg-<math>Mg_2Si</math></b> . . . . .	36
<b>5. Schmelzmetallurgische Legierungsherstellung</b> . . . . .	38
5.1 Metallurgische Grundlagen . . . . .	38
5.2 Mikroporositäten und Erstarrung . . . . .	40
<b>6. Ergebnisse und Diskussion</b> . . . . .	44
6.1 Strukturelle Charakterisierung der Mg- $Mg_2Si$ -Legierungen . . . . .	44
6.1.1 Kornfeinung der $Mg_2Si$ -Primärkristallite in der Magnesiummatrix . . . . .	46
6.1.2 Einfluß von Legierungselementen auf die Magnesiummatrix . . . . .	53
6.2 Sauerstoffanreicherungen an der Phasengrenze Mg- $Mg_2Si$ - AES-Untersuchungen - . . . . .	65

6.3	Physikalische Eigenschaften der Mg-Mg <sub>2</sub> Si-Legierungen . . . . .	68
6.3.1	Dichte . . . . .	68
6.3.2	Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten . . . . .	69
6.3.3	Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten . . . . .	72
6.4	Mechanische Eigenschaften der Mg-Mg <sub>2</sub> Si-Legierungen . . . . .	74
6.4.1	Elastizitätsmoduli . . . . .	74
6.4.2	Härte . . . . .	77
6.4.3	Festigkeit und plastische Verformung . . . . .	88
6.4.3.1	Zugversuche . . . . .	88
6.4.3.2	Druckversuche . . . . .	97
6.4.4	Kriechverhalten im einachsigen Druckspannungszustand . . . . .	101
6.4.4.1	Kriechmechanismen . . . . .	101
6.4.4.2	Kriechverhalten von Magnesium und Magnesiumlegierungen .	107
6.4.4.3	Kriechverhalten der Legierung MgSi <sub>8</sub> Al <sub>3</sub> CaRE . . . . .	110
6.4.4.4	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der kriechverformten Legierung MgSi <sub>8</sub> Al <sub>3</sub> CaRE . . . . .	118
6.4.5	Bruchzähigkeiten und Rißausbreitung . . . . .	123
6.4.5.1	Grundlagen zur Rißausbreitung in spröden Werkstoffen . . . .	123
6.4.5.2	Kritische Spannungsintensitätsfaktoren und Rißausbreitung der Mg-Mg <sub>2</sub> Si-Legierungen . . . . .	125
6.4.6	Thermoschockbeständigkeiten . . . . .	128
6.5	Heißgaskorrosionsverhalten . . . . .	130
7.	Schlußbetrachtung . . . . .	136
8.	Literaturverzeichnis . . . . .	140

## **Kurzfassung**

Notwendige Gewichtseinsparungen im Fahrzeugbau unterstreichen die Entwicklung innovativer Materialien mit verbesserten spezifischen Eigenschaften. Verbundwerkstoffe mit metallischer Matrix erzielen hohe Festigkeiten durch verstärkende Kohle- und keramische Fasern oder Partikel. Die relativ hohen Produktionskosten von Verbundwerkstoffen veranlaßten die Entwicklung eines schmelzmetallurgisch herzustellenden Legierungskonzeptes, welches auf der dispersen Verteilung hoher Volumenanteile der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$  in einer Magnesiummatrix basiert. Potentielles Anwendungsgebiet dieses innovativen Leichtbauwerkstoffes sind Kolben von Verbrennungsmotoren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Themen behandelt:

- \* Entwicklung einer schmelzmetallurgischen Herstellungstechnologie,
- \* grundlegende Untersuchungen zur Vielkristallplastizität der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$ ,
- \* Optimierung einer homogenen, feindispersen Verteilung und des  $Mg_2Si$ -Volumenanteils in der Magnesiummatrix,
- \* Verfestigung der Magnesiummatrix durch weitere Legierungselemente,
- \* Bestimmung thermophysikalischer und mechanischer Eigenschaften der  $Mg$ - $Mg_2Si$ -Legierungen und deren Korrelation mit der Mikrostruktur. In Ergänzung wurden Heißgaskorrosionsuntersuchungen durchgeführt.

### ***Schmelzmetallurgische Legierungsherstellung***

Ausgehend von den Elementen Magnesium und Silizium wurden die Phase  $Mg_2Si$  und die hypereutektischen  $Mg$ - $Mg_2Si$ -Legierungen im Induktionsofen unter Schutzgas (Argon 5.0) erschmolzen und in vorgewärmte Kokillen abgegossen. Der Kontakt der Schmelze mit der Atmosphäre ist wegen der hohen Sauerstoffaffinität des flüssigen Magnesiums zu unterbinden, da sich Sauerstoff an den Phasengrenzen Magnesiummatrix- $Mg_2Si$  anlagert. Diese Sauerstoffanreicherungen führen durch Herabsetzung der Grenzflächenenergie und der Adhäsionskräfte zu einem ausgeprägt interkristallinen Bruch und somit verringerten Festigkeiten.

### *Die intermetallische Phase Mg<sub>2</sub>Si*

Die Zintlphase Mg<sub>2</sub>Si kristallisiert im Antiflußspatgitter mit einem aus Siliziumatomen aufgebauten kfz-Gitter, in welchem die tetraedrischen Zwischengitterplätze von Magnesiumatomen besetzt sind (*Tabelle 1*). Sie bietet aufgrund ihrer niedrigen Dichte von 1,99 g/cm<sup>3</sup>, der hohen Härte von 460 HV und des relativ geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gute Voraussetzungen als Basis für einen Leichtbauwerkstoff mit hoher Warmfestigkeit. Die maximale Druckfestigkeit bei Raumtemperatur wurde im Rahmen einer früheren Forschungsarbeit zu 1670 MPa bestimmt [63].

Die Bindungsverhältnisse der Zintlphase Mg<sub>2</sub>Si sind durch hohe ionische und metallische Anteile gekennzeichnet. Die begrenzte Anzahl drei unabhängig aktivierbarer Gleitsysteme, die durch die dichtest gepackten kristallographischen Ebenen und Richtungen bestimmt sind, bedingt eine intrinsische Sprödigkeit bis zu der homologen Übergangstemperatur  $T_0$  von ca.  $0,45 T_m$  [62]. Zur Verifizierung von  $T_0$  wurden Druckversuche von Raumtemperatur bis 600 °C durchgeführt.

Bei Raumtemperatur ist polykristallines Mg<sub>2</sub>Si plastisch nicht verformbar. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Plastizität zwischen 450 und 500 °C von ca. 5 auf 10 % zu. Somit ist die von mehreren Parametern (z.B. Probengeometrie, Probenreinheit, Verformungsgeschwindigkeit) [67] beeinflusste Übergangstemperatur mit ca.  $0,45 T_m$  bestätigt. In fraktographischen Untersuchungen bei hochaufgelöster Betrachtung im TEM zeigt bei 500 °C plastisch verformtes Mg<sub>2</sub>Si im Vergleich zu bei 400 °C verformtem Material eine ausgeprägte Zunahme der Versetzungsdichte durch Aktivierung weiterer Gleitsysteme.

In der Vergangenheit durchgeführte Untersuchungen zur Duktilisierung der intermetallischen Phase im Temperaturbereich unterhalb  $T_0$  durch teilweise Substituierung der Elemente Magnesium oder Silizium durch deren homologe Elemente verliefen erfolglos [68-73]. Daher erfordern die unzureichenden Plastizitätseigenschaften zusammen mit der geringen spezifischen Wärmeleitfähigkeit von 8 W/mK die Einbettung der intermetallischen Phase in eine duktile, metallische Matrix mit hoher Wärmeleitfähigkeit.

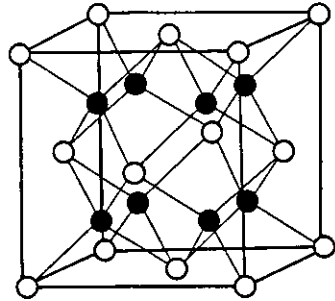
**Tabelle 1:** Ausgewählte Eigenschaften der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$ .

**Kristallstruktur**

- Antiflußpat ( $CaF_2$ ) - Gitter
- kubisch flächenzentriert
- Pearson Symbol
- Raumgruppe

C1  
cF12  
Fm3m

● Mg  
○ Si



- Gitterkonstante a = 0,6338 nm [52]  
a = 0,6351 nm [53]

**Thermodynamische Daten**

- Schmelztemperatur  $T_m = 1085 \text{ °C}$  [45]
- Schmelzenthalpie  $\delta H_f^0 = 80 \text{ kJ/mol}$  [64]
- spezifische Wärmekapazität (RT)  $c_p = 73,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  [50]
- Mg - Dampfdruck (bei  $T_m$ )  $P_{Mg} = 450 \text{ mbar}$  [65]

**Thermophysikalische Eigenschaften**

- Dichte (theoretisch)  $\rho_{\text{theor.}} = 1,988 \text{ g/cm}^3$  [65]
- (experimentell)  $\rho_{\text{exp.}} = 1,88 \text{ g/cm}^3$  [63]
- Wärmeleitfähigkeit (RT)  $\lambda = 8,0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [66]
- linearer, thermischer Ausdehnungskoeffizient (RT)  $\alpha = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [63]

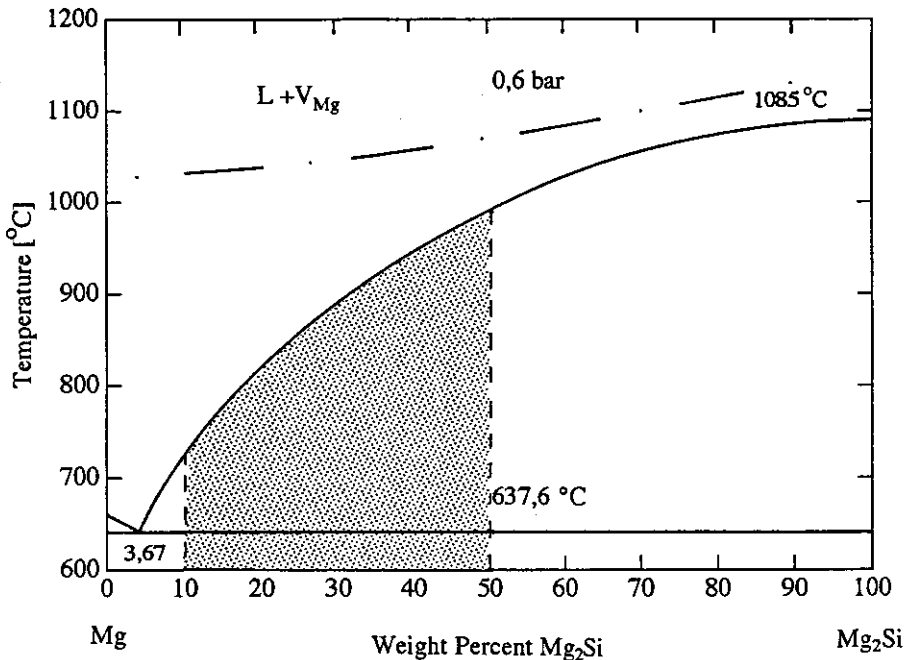
**Mechanische Eigenschaften**

- Härte  $HV_{0,3} = 460 \pm 25$  [63]
- Elastizitätsmodul (RT)  $E = 120 \text{ GPa}$  [63]
- Druckfestigkeit (RT)  $\sigma_{Dmax} = 1670 \text{ MPa}$  [63]
- spröd-duktil
- Übergangstemperatur  $T_0 = 0,45 T_m \text{ [°C]} \approx 490 \text{ °C}$  [62]

**Gefügeoptimierung der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen**

**Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite in der Magnesiummatrix**

Das Streben nach geringer Dichte verbunden mit den konstitutionellen Randbedingungen des binären Systemes Mg-Mg<sub>2</sub>Si (*Bild 1*), wie z.B. die starke Magnesiumabdampfung während der schmelzmetallurgischen Herstellung der Legierung bei hohen Mg<sub>2</sub>Si-Gehalten, sowie die bevorzugt dendritische Morphologie der primär erstarrenden intermetallischen Phase grenzen den Bereich der hypereutektischen Legierungen auf maximal 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si ein.

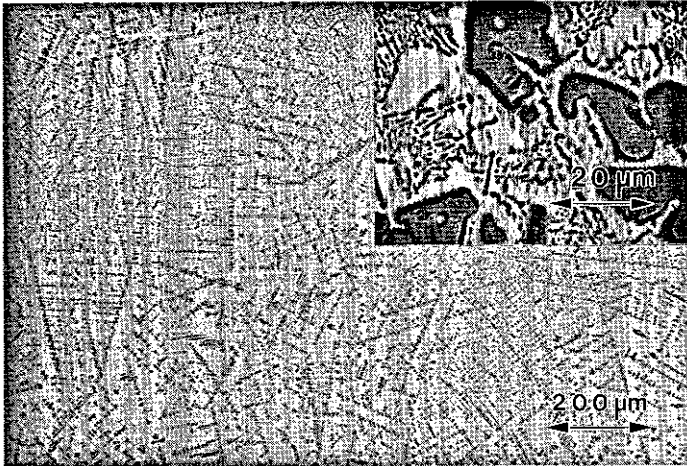


**Bild 1:** Phasendiagramm Mg-Mg<sub>2</sub>Si mit der 0,6 bar-Siedelinie des Magnesiums. Der schraffierte Bereich kennzeichnet das untersuchte Konzentrationsintervall.

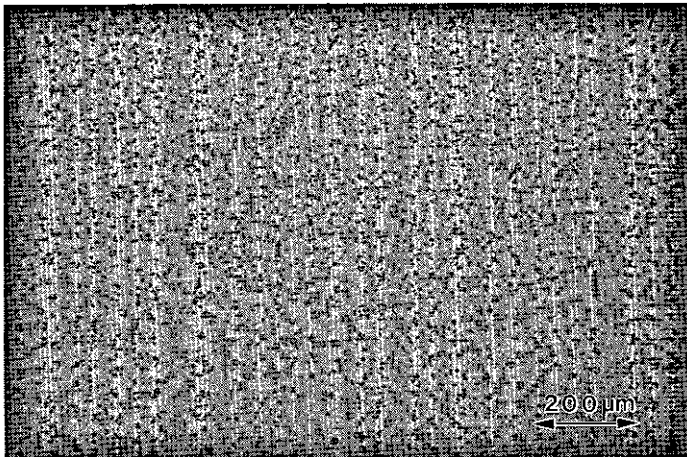
**Bild 2** zeigt die typische Mikrostruktur einer schmelzmetallurgisch hergestellten hypereutektischen Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung mit 20 mol% Mg<sub>2</sub>Si. Das Gefüge ist von der inhomogenen Verteilung der primär erstarrenden Mg<sub>2</sub>Si-Dendriten in der Magnesiummatrix geprägt. Das magnesiumreiche, irregulär erstarrende Eutektikum besteht aus facettierten Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen in nichtfacettierter Magnesiummatrix ("chinese script") [91]. Die hohe Schmelzentropie der intermetallischen Phase führt zu der Ausbildung der facettierten Morphologie [90]. Mit zunehmendem Gehalt an intermetallischer Phase formieren sich größere Dendriten, die entlang der bevorzugten [100]-Orientierung wachsen. Die mittleren Dendritenarmabstände  $l_d$  und die Kristallitgröße der intermetallischen Phase sind von der lokalen Erstarrungszeit abhängig. Da die dendritische Mikrostruktur eine Verringerung der Duktilität sowie Erhöhung der Reißempfindlichkeit des Werkstoffes hervorruft, sind zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften die inhomogene Verteilung und die dendritische Ausbildung der intermetallischen Phase zu vermeiden.

Zur Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite wurden unter dem Aspekt der Epitaxie verschiedene chemische Elemente, Boride und Karbide getestet. Durch den Zusatz von ca. 1 Gew.% Phosphor spheroidisieren die primären Mg<sub>2</sub>Si-Kristalle. Die mittels EDX- und WDX-Analysen nachgewiesene Phosphoranreicherung im Zentrum der Kristalle zeigte, daß in der Schmelze gebildetes Magnesiumphosphid (Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>) die Kornfeinung bewirkt. Unter Berücksichtigung des hohen Phosphordampfdruckes bei der Liquidustemperatur der Legierung sowie der gesundheitlichen Gefährdung bei erhöhter Phosphorkonzentration in der Atmosphäre [93] war die Substitution des Phosphors durch einen nichtphosphorhaltigen Kornfeiner unabdingbar.

Zusätze an Seltenen Erdmetallen (RE), wie z.B. Cer und Neodymium, führen zu der Ausscheidung feiner nadel- oder plattenförmiger hochschmelzender Silizide, die eine heterogene Keimbildung der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite bewirken (**Bild 3**). Die infolge der heterogenen Keimbildung verringerte Unterkühlung [94] führt zu einer Inhibierung der dendritischen Mikrostruktur. So resultiert beispielsweise der Zusatz von ca. 0,1 At.% RE in einer homogenen Verteilung der korngefeinten intermetallischen Phase bei Kristallitgrößen von ca. 20 µm. Die facettierten Primärkristallite scheiden sich in der korngefeinten Legierung mit annähernd perfekten {111}-Habitusflächen aus (**Bild 4**). Eine weitere Verbesserung der Kornfeinung läßt sich durch zusätzlich ca. 0,5 Gew.% Kalzium erzielen, wobei blockförmige Ca<sub>2</sub>Si-Silizide als heterogene Keime für die intermetallische Phase fungieren. Ca. 0,1 Gew.% Kalzium lösen sich in der Magnesiummatrix und verfestigen den Mischkristall.



**Bild 2:** Lichtoptische Gefügeaufnahme der Legierung  $Mg_{80}(Mg_2Si)_{20}$ . Die primär kristallisierende  $Mg_2Si$ -Phase scheidet sich bevorzugt dendritisch in der magnesiumreichen eutektischen Matrix aus. In dem Ausschnitt ist das magnesiumreiche, irregulär erstarrende Eutektikum aus facettierten  $Mg_2Si$ -Lamellen in nichtfacettierter Magnesiummatrix gezeigt.



**Bild 3:** Lichtoptische Makroaufnahme der mit 0,1 At.% Neodymium und 0,5 Gew.% Kalzium korngefeinerten Legierung mit ca. 25 mol%  $Mg_2Si$ .



**Bild 4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $Mg_2Si$ -Primärkristalliten mit oktaedrischem Habitus.

#### ***Einfluß von Legierungselementen auf die Magnesiummatrix***

Die in **Tabelle 2** aufgelisteten Elemente wurden unter Berücksichtigung der Kriterien der Mischkristall- und Ausscheidungshärtung in den genannten Konzentrationen zur Verfestigung der Magnesiummatrix untersucht.

Viele potentielle Legierungselemente wie z.B. Wismut, Lithium, Mangan, Strontium und Yttrium neigen zur Silizidbildung und scheiden sich in Form grober nadel- oder plattenförmiger Silizide aus (**Bild 5**), wodurch die Duktilität der Legierung stark verringert wird. Wismut-, Blei-, Gallium-, Silber- und Zinnzusätze verschlechtern bereits in geringen Konzentrationen aufgrund mikrogalvanischer Effekte die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes. Das Auftreten der jeweiligen intermetallischen Phase verstärkt diese Auswirkung.

Aluminium ist bis ca. 3 Gew.% in der Magnesiummatrix löslich und trägt vollständig zur Mischkristallhärtung bei. Bei höheren Aluminiumgehalten scheidet sich an den Korngrenzen der aluminiumhaltigen Magnesiummatrix die Phase  $Mg_{17}Al_{12}$  aus. Eine

**Tabelle 2:** Max. Löslichkeit in Magnesium, eutektische Temperatur, Atomradius und untersuchter Konzentrationsbereich der zulegierten Elemente.

Element	max. Löslichkeit [At.%]	eutekt. Temp. [°C]	Atomradius [pm]	unters. Konz.bereich [Gew.%]
Al	11,8	437	143,2	2 - 6
Bi	1,12	553	154,5	1 - 5
Ca	0,82	516,5	197,4	0,1 - 1,5
Cu	0,013	485	127,8	0,5 - 5
Ga	3,14	422,7	122,1	0,5 - 5
Li	17	588	152	3 - 8
Mn	0,996	650	136,7	0,1 - 1
Pb	7,75	466,2	175,0	1 - 5
Sn	3,35	561	140,5	0,5 - 5
Sr	0,03	585	215,1	0,1 - 0,5
Y	4	567	177,6	1 - 3
Zn	2,4	340	133,5	0,5 - 3



**Bild 5:** Lichtoptische Gefügeaufnahme der Legierung  $Mg_{75}(Mg_2Si)_{25}$  mit 1 Gew.% Mangan. Wismut, Lithium, Mangan, Strontium und Yttrium scheiden sich in Form grober nadel- oder plattenförmiger Silizide aus, die in einer stark verringerten Duktilität resultieren.

Wärmebehandlung (dreistündiges Lösungsglühen bei 490 °C; Wasserabschreckung; vierstündiges Auslagern bei 220 °C) resultiert in einer dispersen Ausscheidung feiner  $Mg_{17}Al_{12}$ -Phasen in der Matrix (*Bild 6*).

Kalzium löst sich zu ca. 0,1 Gew.% in der Magnesiummatrix. Bei höheren Zusätzen scheiden sich blockförmige Silizide ( $Ca_2Si$ ) aus, die als heterogene Keime für die  $Mg_2Si$ -Kristallite fungieren. Kupferzusätze bewirken die Ausbildung eines ausgeprägten ternären Eutektikums aus  $Mg_2Cu$ , Mg und  $Mg_2Si$  mit einer Härte von ca. 130 HV<sub>0,3</sub>, *Bild 7*. Mit zunehmendem Kupfergehalt ist daher eine Härtesteigerung zu verzeichnen. Gleichzeitig verschlechtern bereits geringe Gehalte an Eisen, Kupfer oder Nickel stark die Korrosionsbeständigkeit der Legierung.

Zinkzusätze bis 0,5 Gew.% lösen sich vollständig in der Magnesiummatrix. Bei höheren Gehalten scheidet sich die Phase MgZn entlang der Magnesiumkorn Grenzen aus, die wegen des geringen Schmelzpunktes von 340 °C zu beschleunigten Diffusionsvorgängen oberhalb 150 °C und daher zu verringerten Festigkeiten führt.

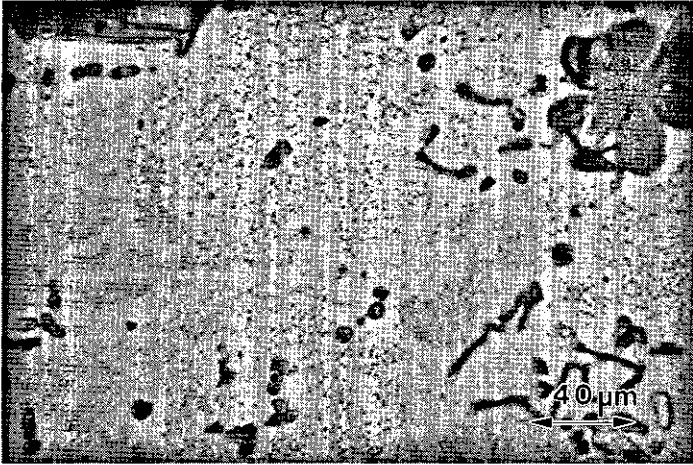
Zusammenfassend ist festzuhalten, daß von den untersuchten Elementen einzig der Aluminiumzusatz zu einer beträchtlichen Mischkristallverfestigung der Magnesiummatrix führt.

### *Eigenschaften der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen*

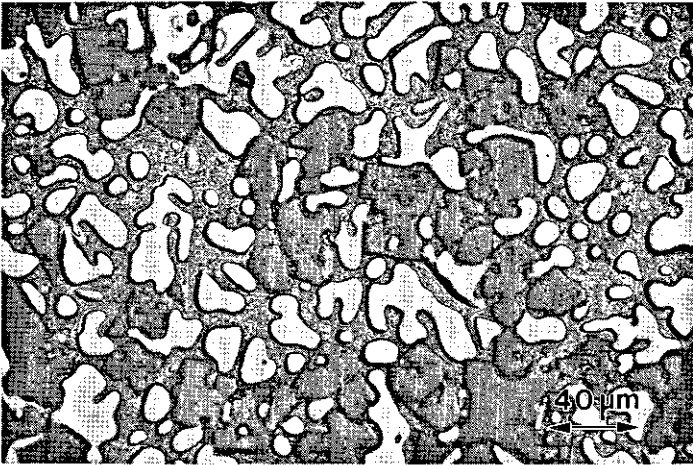
Nach Auswertung der Gefügebeeinflussung durch die verschiedenen Legierungselemente wurde der Einfluß von Aluminium-, Kupfer- und Zinkgehalten auf Härte und Festigkeit der Legierung eingehend untersucht.

Zur Ermittlung des optimalen intermetallischen Phasenanteils wurden temperaturabhängige thermophysikalische und mechanische Eigenschaften als Funktion des intermetallischen Phasenanteils bestimmt. Die Legierungen wurden mit RE- und Kalziumzusätzen korngefeint. *Tabelle 3* zeigt zusammenfassend die qualitative Auswirkung eines zunehmenden  $Mg_2Si$ -Anteils auf die untersuchten Eigenschaften.

Durch steigenden  $Mg_2Si$ -Gehalt erhöht sich die Dichte des Werkstoffes nur wenig von 1,74 g/cm<sup>3</sup> für reines Magnesium auf beispielsweise ca. 1,8 g/cm<sup>3</sup> bei einem Zusatz von 25 mol%  $Mg_2Si$  (*Bild 8*). Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der Legierung wird mit steigendem  $Mg_2Si$ -Gehalt wegen des niedrigen Ausdehnungs-



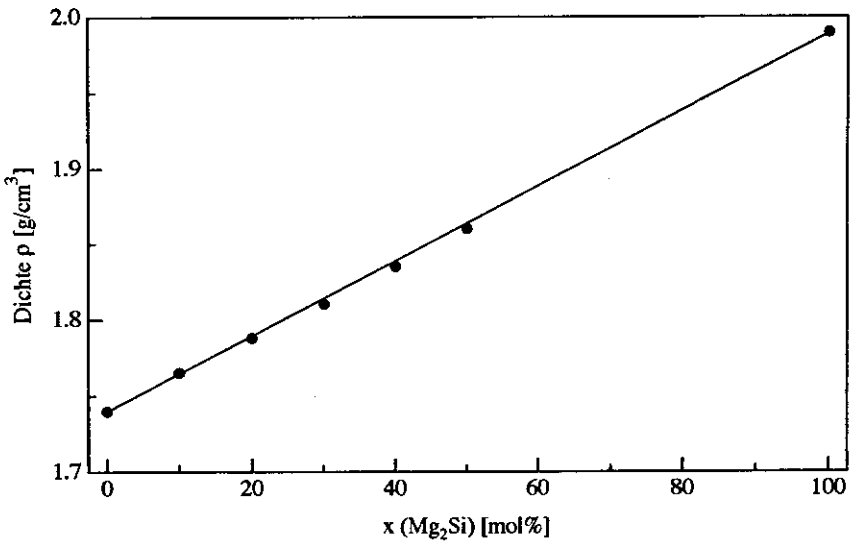
**Bild 6:** Lichtoptische Gefügeaufnahme der wärmebehandelten Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit 6 Gew.% Aluminium. In der Magnesiummatrix scheiden sich feinverteilt Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Phasen aus.



**Bild 7:** Lichtoptische Gefügeaufnahme der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit 3 Gew.% Kupfer. Das entlang der Magnesiumkorn Grenzen sich ausgebildete ternäre Eutektikum (Mg<sub>2</sub>Cu, Mg, Mg<sub>2</sub>Si) bewirkt eine Erhöhung der Härte und eine Erniedrigung der Duktilität.

**Tabelle 3:** Qualitative Beeinflussung der untersuchten Eigenschaften durch zunehmenden  $Mg_2Si$ -Anteil in der Legierung.

Eigenschaften	Auswirkung durch steigenden $Mg_2Si$ -Gehalt
Dichte [ $g/cm^3$ ]	↑
Therm. Ausdehnung [ $10^{-6}K^{-1}$ ]	↓
Elastizitätsmodul [GPa]	↑
Härte [HB]	↑
0,2% Streckgrenze [MPa]	↑
Max. Zugfestigkeit [MPa]	↑
Bruchdehnung [%]	↓
Therm. Leitfähigkeit [ $W/m \cdot K$ ]	↓



**Bild 8:** Dichte als Funktion des  $Mg_2Si$ -Gehaltes Mit zunehmendem  $Mg_2Si$ -Gehalt ist eine leicht zunehmende Dichte zu verzeichnen.

koeffizienten der intermetallischen Phase von ca.  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  verringert. Der Ausdehnungskoeffizient der Legierung  $\text{MgSi}_8 \text{ Al}_3 \text{ CaRE}$  mit ca. 25 mol%  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ist dem des konventionellen Kolbenwerkstoffes ähnlich (*Bild 9*).

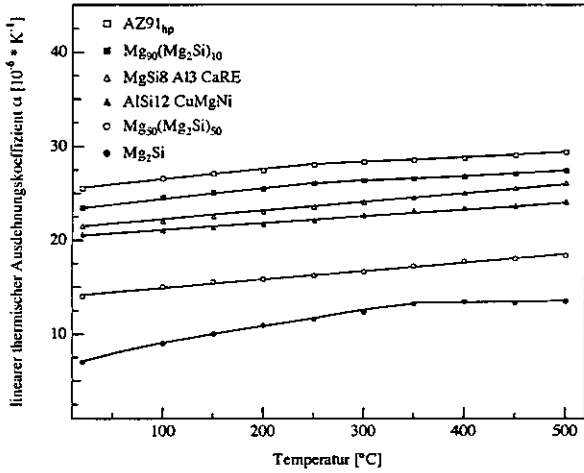
Der hohe Elastizitätsmodul der intermetallischen Phase von ca. 120 GPa läßt mit zunehmendem  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Gehalt den temperaturabhängigen Elastizitätsmodul ansteigen (*Bild 10*). Die hohe Temperaturstabilität des Elastizitätsmodules ist durch Eigenspannungseffekte infolge lokaler Zug- und Druckspannungen wegen der stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen Mg und  $\text{Mg}_2\text{Si}$  zu erklären.

Die Härte wird mit zunehmendem  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Gehalt erhöht (*Bild 11*). Infolge der geringen Härte der weichen Magnesiummatrix ist der Härtezuwachs verhältnismäßig niedrig. Aluminiumzusätze führen durch Mischkristallverfestigung der Magnesiummatrix zu einer signifikanten Härtesteigerung. So lassen 6 Gew.% Aluminium die Härte des Werkstoffes um ca. 10 HB auf annähernd 100 HB steigen, womit die Härte im Vergleich zu der unmodifizierten Mg- $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Legierung um ca. 40 HB erhöht ist. Ein Kupferzusatz resultiert ebenfalls in einer Härteerhöhung, Zink beeinflusst die Härte des Werkstoffes nur wenig.

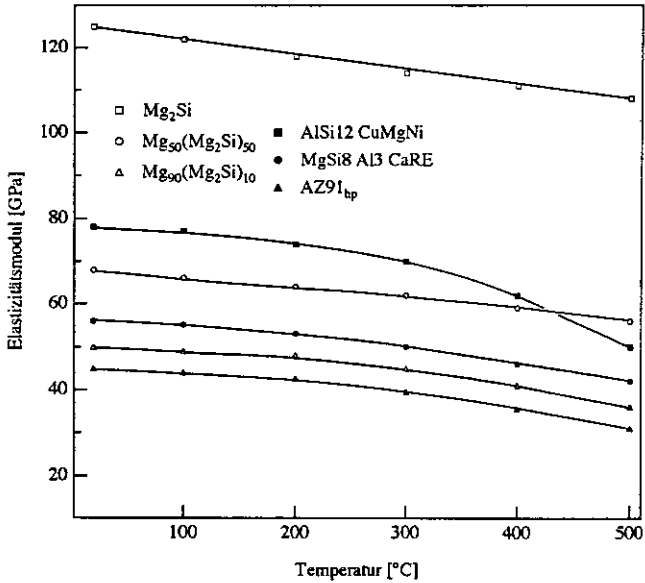
Die Plastizität der Legierung verringert sich mit zunehmendem intermetallischen Phasenanteil (*Bild 12*), wobei sich durch geeignete Wärmebehandlung die Duktilität infolge einer Einkugelung der eutektischen  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Lamellen erhöhen läßt. Bei einem  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Anteil von größer 40 mol% sind erst oberhalb ca. 200 °C plastische Dehnungen vorhanden. Die Legierung  $\text{Mg}_{75}(\text{Mg}_2\text{Si})_{25}$  weist ähnliche Bruchdehnungen auf wie die eutektische Al-Si-Legierung. Der Kupferzusatz führt zu einer starken Herabsetzung der Duktilität.

Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich nimmt die Festigkeit mit steigendem  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Gehalt zu (*Bild 13*). Bei niedrigen Temperaturen läßt sich bereits mit 20 mol% intermetallischem Phasenanteil ein hoher Festigkeitsanstieg realisieren. Oberhalb ca. 200 °C ist für eine Festigkeitssteigerung aufgrund der guten Temperaturstabilität der intermetallischen Phase ein höherer  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Gehalt wünschenswert, womit eine zunehmende Versprödung der Legierung verbunden ist.

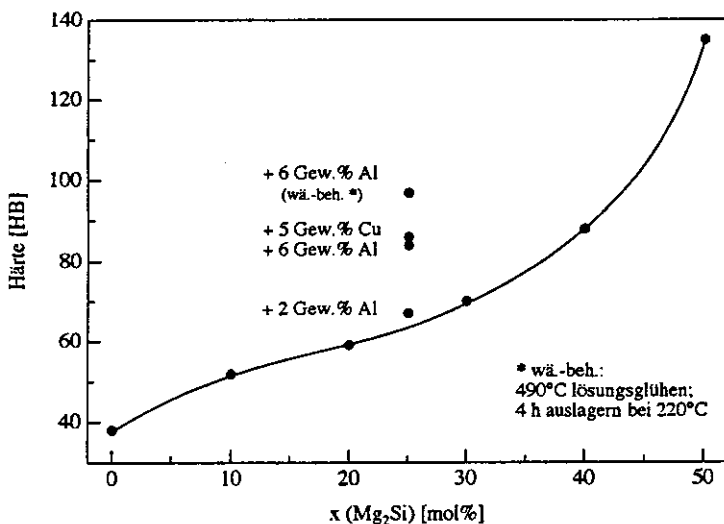
Ein Aluminiumgehalt von 3 Gew.% führt von RT bis ca. 300 °C zu erhöhten Festigkeiten. Höhere Aluminiumgehalte verursachen bei hohen Temperaturen durch an den Korngrenzen zwischen den Magnesiumkörnern auftretende niedrigschmelzende  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Ausscheidungen ( $T_m = 437 \text{ °C}$ ) eine Festigkeitsabnahme.



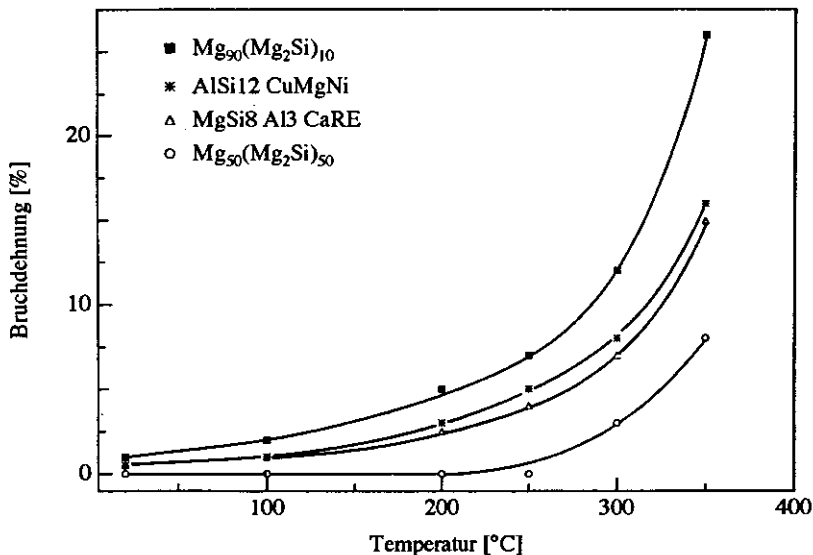
**Bild 9:** Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur. Mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt nehmen die Ausdehnungskoeffizienten ab. Die Legierung MgSi8 Al3 CaRE zeigt ähnliche Werte wie der konventionelle Kolbenwerkstoff AlSi12 CuMgNi.



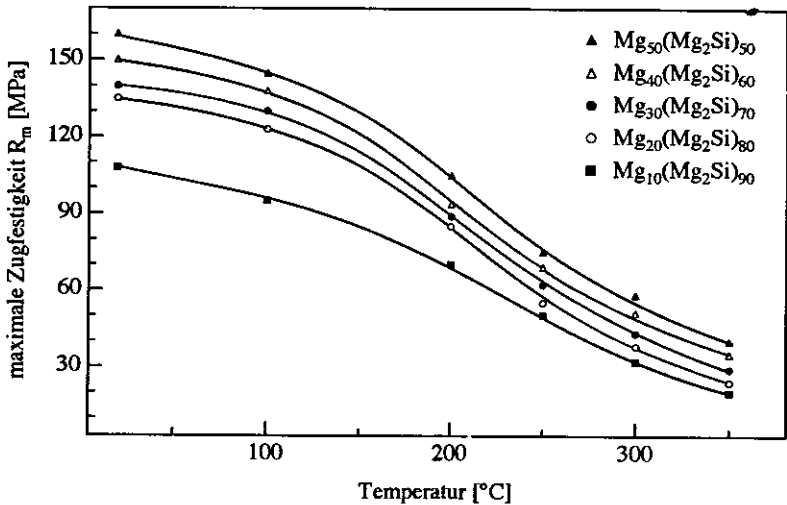
**Bild 10:** Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsmoduli. Mit zunehmendem intermetallischen Phasenanteil nimmt der Elastizitätsmodul zu.



**Bild 11:** *Einfluß des  $Mg_2Si$ -Gehaltes auf die Härte bei Raumtemperatur. Mit zunehmendem  $Mg_2Si$ -Anteil (460 HV<sub>0,3</sub>) steigt die Härte der Legierung an. Aluminium- und Kupferzusätze bewirken signifikante Härtezunahmen.*



**Bild 12:** *Bruchdehnungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Steigender  $Mg_2Si$ -Gehalt resultiert in einer verringerten Plastizität.*



**Bild 13:** Temperaturabhängigkeit der maximalen Zugfestigkeiten. Zunehmender  $Mg_2Si$ -Gehalt erhöht die Zugfestigkeit.

Zink bewirkt bei niedrigen Temperaturen eine zusätzliche geringe Festigkeitszunahme, wohingegen oberhalb 200 °C die Festigkeit abnimmt.

Nach Auswertung der thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften ist der optimale  $Mg_2Si$ -Gehalt bei ca. 25 mol% anzusetzen. Von einem Kupferzusatz wurden wegen seines schädlichen Einflusses auf Duktilität und Korrosionsbeständigkeit, von einem Zinkzusatz wegen seiner festigkeitserniedrigenden Wirkung oberhalb 200 °C Abstand genommen. Die Zusammensetzung der für die Anwendung als Kolbenwerkstoff optimierten Legierung lautet demnach in Gew.%: 8 Si; 3 Al; 0,5 Ca; 0,5 RE. In **Tabelle 4** sind wichtige Eigenschaften der Legierung  $MgSi_8 Al_3 CaRE$  denen der konventionellen Kolbenlegierung  $AlSi_{12} CuMgNi$  gegenübergestellt.

Das vorgestellte Legierungskonzept stellt die Basis eines neuartigen, preiswerten Magnesiumwerkstoffes dar, der bis ca. 250 °C einsetzbar ist. Die Übertragbarkeit der optimierten Prozeßparameter wurde im Technikumsmaßstab im Zentrallaboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, validiert und seine Eignung als innovativer Kolbenwerkstoff überprüft.

Der schmelzmetallurgisch hergestellte, korngefeinte und mischkristallverfestigte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Werkstoff zeigt im Vergleich zu einer konventionellen Al-Si-Kolbenlegierung teilweise verbesserte Eigenschaften bei gleichzeitiger Dichterduzierung von ca. 30 %. Dieser ist wegen der verringerten Festigkeiten nicht vollständig umsetzbar, so daß durch konstruktive Bauteiländerungen an hochbelasteten Stellen eine reale Gewichtseinsparung von ca. 20 % zu erwarten ist.

Zukünftig müssen weitere Forschungsaktivitäten erfolgen, um Steigerungen von Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit des Werkstoffes zu realisieren. In diesem Zusammenhang lassen sich Verbesserungen gegebenenfalls durch den Zusatz von Mikrolegierungselementen erzielen, die in der Magnesiummatrix temperaturstabile Ausscheidungen, wie z.B. feinverteilte Boride, Karbide oder Silizide, bilden.

**Tabelle 4:** *Untersuchte Eigenschaften der Legierung MgSi8 Al3 CaRE im Vergleich zu der konventionellen Kolbenlegierung AlSi12 CuMgNi.*

Eigenschaften		MgSi8 Al3 CaRE	AlSi12 CuMgNi
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		1,8	2,7
Therm. Ausdehnung [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	(RT)	22	20
	(300°C)	24	22
Härte [HB]	(RT)	68	100
	nach 100 h Auslagerung bei 400 °C (RT)	68	63
Elastizitätsmodul [GPa]	(RT)	57	78
0,2% Streckgrenze [MPa]	(RT)	148	200
	(300°C)	51	47
Max. Zugfestigkeit [MPa]	(RT)	150	225
	(300°C)	65	75
Schwingfestigkeit [MPa] (25*10 <sup>6</sup> Lastwechsel)	(250°C)	25	50
Bruchdehnung [%]	(RT)	1	1
	(300°C)	16	12
Therm. Leitfähigkeit [W/m*K]	(RT)	80	140

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Steigender thermischer Wirkungsgrad und die stetige Senkung der Schadstoffemissionen sind durch effizienteren Kraftstoffverbrauch zu erzielen. Optimierungen im Motorenbau lassen sich durch die Reduzierung der bewegten Massen mittels konsequenter Weiterentwicklung leistungsfähiger Leichtbaulegerungen erreichen. Hierbei ist insbesondere für den Automobilkolben, der neben dem Pleuel das schwerste oszillierende Bauteil darstellt, ein Werkstoff mit niedriger Dichte gefordert. Kolben werden überwiegend aus der eutektischen Aluminium-Silizium-Legierung AlSi12 CuMgNi gefertigt, deren Entwicklungspotential weitgehend erschöpft ist. Bei langzeitigen thermischen Belastungen beträgt die maximale Einsatztemperatur ca. 330 °C, so daß unter Gewährleistung einer geeigneten Kühlung in der Mitte des Kolbenbodens eines Ottomotors eine Maximaltemperatur von ca. 300 °C herrscht. Die Steigerung der Brennraumoberflächentemperatur auf z.B. 400 °C resultiert in einer signifikanten Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades.

Die Entwicklung von Leichtbauwerkstoffen erfordert für die Anwendung als Automobilkolben eine optimale Kombination aus geringer Dichte und thermischer Ausdehnung, hinreichender Duktilität, Zug-/Druckfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit, hohem Elastizitätsmodul und Verschleißwiderstand sowie hoher Ermüdungsfestigkeit und Thermoschockbeständigkeit. Dabei nimmt die Dichtereduzierung des Werkstoffes bei gleichbleibenden oder verbesserten Eigenschaften die zentrale Stellung ein. Beispielsweise verringert eine 20 %ige Gewichtsverminderung den spezifischen Kraftstoffverbrauch durch Reduzierung der Motorenreibung um 5 bis 6 %. Weiterhin verbessert sich das akustische und schwingungstechnische Verhalten des Motors [1-4].

*Keramische Werkstoffe* sind hinsichtlich ihrer ausgezeichneten Warmfestigkeit und relativ geringen Dichte als Kolbenwerkstoff insbesondere für Dieselmotoren geeignet, falls die unzureichende Zähigkeit, die Thermoschockbeständigkeit und die Biege-wechselfestigkeit verbessert werden [5-7]. Zur partiellen thermischen Wärmedämmung des Kolbenbodens eignen sich besonders die Oxidkeramiken Aluminiumtitanat ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) und Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ). *Graphit* zeigt ebenfalls ein großes Potential als Kolbenwerkstoff, da er neben einer niedrigen Dichte von 1,85 g/cm<sup>3</sup> eine hohe Warmfestigkeit sowie einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  aufweist, der ein gleichbleibend kleines Laufspiel zwischen Kolben und Zylinderlaufbuchse gewährleistet [8]. Dadurch vermindert sich der Totraum zwischen

Kolbenringen und Brennraum, so daß sich die Kohlenwasserstoffemissionen um ca. 50 % reduzieren lassen. Der derzeit schwerwiegenste Nachteil ist die aufwendige und teure pulvermetallurgische Herstellungstechnologie durch *heißostatisches Pressen (HIP)*.

In den letzten Jahren traten verstärkt intermetallische Phasen von niedriger Dichte für die anwendungsorientierte Entwicklung hochwarmfester Werkstoffe in den Mittelpunkt des Interesses. Intermetallische Phasen zeigen aufgrund ihrer metallischen, kovalenten und ionischen Bindungsanteile keramische und metallische Eigenschaften, wie z.B. hohe Schmelztemperatur, Härte, Elastizitätsmodul und Festigkeit bei hinreichender Zähigkeit [9-15]. Der metallische Bindungsbeitrag führt zu der im Vergleich zu Keramiken hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. Von den intermetallischen Phasen vereint das Silizid  $Mg_2Si$  geringe Dichte mit hoher Warmfestigkeit. Die niedrige Wärmeleitfähigkeit sowie die intrinsische Sprödigkeit unterhalb  $0,45 T_m$  unterbinden den technischen Einsatz der reinen Phase  $Mg_2Si$ . Daher ist die Einbettung dieser Phase in eine duktile und wärmeleitende Matrix notwendig.

In einer früheren Arbeit am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH wurde das Silizid  $Mg_2Si$  auf dem schmelz- und pulvermetallurgischen Wege in eine Aluminiummatrix eingebracht [16-18]. Die Al- $Mg_2Si$ -Legierungen zeigen ähnliche Eigenschaften wie konventionelle eutektische Al-Si-Kolbenlegierungen bei gleichzeitiger Dichtereduzierung um ca. 10 %.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Mg- $Mg_2Si$ -Legierung, die auf der feinverteilten Einbettung hoher Volumenanteile der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$  in eine Magnesiummatrix basiert. Die Aufgabenstellung umfaßte folgende Schwerpunkte:

- \* Entwicklung einer schmelzmetallurgischen Herstellungstechnologie,
- \* grundlegende Untersuchungen zur Vielkristallplastizität der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$ ,
- \* Optimierung einer homogenen, feindispersen Verteilung und des  $Mg_2Si$ -Volumenanteils in der Magnesiummatrix,
- \* Verfestigung der Magnesiummatrix durch weitere Legierungselemente,
- \* Bestimmung thermophysikalischer und mechanischer Eigenschaften der Mg- $Mg_2Si$ -Legierungen und deren Korrelation mit der Mikrostruktur. In Ergänzung wurden Heißgaskorrosionsuntersuchungen durchgeführt.

## 2. Stand der Entwicklungen von Magnesiumlegierungen

H. Davy erzeugte 1808 als erster reines Magnesium durch Elektrolyse von Magnesiumsulfat an einer Quecksilber-Kathode aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung des Magnesiums. R. Bunsen erhielt 1852 metallisches Magnesium durch Elektrolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid. Die erste industrielle Produktion begann 1886 durch Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit nach einer Technologie von R. Bunsen. In den frühen 30er Jahren erfolgte die erste kommerzielle thermische Reduktion des Oxides [19]. Derzeit wird ca. 75 % des Magnesiums durch Schmelzflußelektrolyse, der Rest durch thermische Reduktion gewonnen [20].

1991 wurden 81 % des erzeugten Primärmagnesiums als Legierungselement für Aluminiumlegierungen, als Entschwefelungsmittel zur Herstellung von Eisen, Nickel und Kupfer, sowie für Magnesiumdruckgußteile verwendet. Weitere Anwendungsbereiche für Magnesium sind die Erzeugung von Gußeisen mit Kugelgraphit (GGG), die Verwendung als Reduktionsmittel für die Herstellung von Titan, Zirkonium, Uran und Beryllium, die Elektrochemie (Opferanoden), die Chemieindustrie (Grignard-Synthese), der Schwerkraftkokillenguß, Schmiedeprodukte, die Pyrotechnik, die Lackindustrie sowie die Batterieherstellung [21]. Zukünftig ist wegen der geringen Dichten von Magnesiumlegierungen von ca. 1,8 g/cm<sup>3</sup> ein verstärkter Einsatz von Magnesiumdruckgußteilen insbesondere im Fahrzeugbereich zu erwarten [22].

Folgende positive Merkmale von Magnesiumlegierungen sind hervorzuheben:

- \* geringe Dichte von ca. 1,8 g/cm<sup>3</sup>,
- \* hohe Dämpfungseigenschaften,
- \* sehr gute Zerspanbarkeit und damit verbunden niedrige Bearbeitungskosten durch hohe Schnittgeschwindigkeiten bei geringem Werkzeugverschleiß,
- \* Gute Gießbarkeit und Eignung für den Druckguß der aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen,
- \* gute Schweißbarkeit mit modernen Schutzgasverfahren,
- \* die "high-purity" Legierungen zeigen eine mit denen der Aluminiumlegierungen vergleichbare Korrosionsbeständigkeit.

Die Rohmaterialien zur Erzeugung von Magnesium sind reichhaltig verfügbar und lassen sich umweltverträglich aus dem Meerwasser gewinnen. Weiterhin ist die unbegrenzte Wiederverwendbarkeit des Metalles zu nennen. Primäres Magnesium wird

nahezu ausnahmslos durch konventionelle Gießverfahren (Druck-/Sand-/Kokillenguß) verarbeitet, wobei der Druckguß stark überwiegt.

### *Magnesiumlegierungen für Anwendungen bis max. 150 °C*

Die kommerziellen Legierungen enthalten *Aluminium* als Hauptlegierungselement und sind im Druckguß verarbeitbar. Man unterscheidet die folgenden vier Hauptgruppen (die Zusammensetzungen der Legierungen sind *Tabelle 2.1* zu entnehmen):

\* **Mg-Al-Mn-Zn (AZ):** Die gebräuchlichste Legierung ist AZ91C, welche gute mechanische und physikalische Eigenschaften von RT bis ca. 130 °C mit hervorragenden Gießeigenschaften kombiniert [23]. Sie ist sowohl im Druckguß als auch im Sand-/Kokillenguß verarbeitbar. Ihre Korrosionsbeständigkeit hängt stark von den Gehalten der Kationen Eisen, Nickel und Kupfer ab. Die hochreine Version AZ91E (Fe 0,05 %max, Ni 0,001 %max, Cu 0,015 %max) hat eine einhundertmal verbesserte Korrosionsbeständigkeit in Salzsprühtests als AZ91C. Somit ist sie vergleichbar mit Aluminiumgußlegierungen, weshalb sie neue Anwendungsfelder eröffnet und zukünftig AZ91C substituieren wird [24]. Eine Verringerung des Aluminiumgehaltes (AZ81) erhöht die Duktilität bei gleichzeitiger Festigkeits- und Härteerniedrigung.

\* **Mg-Al-Mn (AM):** AM60 findet bei höheren Anforderungen an die Duktilität Anwendung, da sie höhere Dehnungen und Zähigkeiten zeigt als AZ91. Trotz des verringerten Aluminiumgehaltes sind die Festigkeiten nur wenig niedriger als die der AZ91. Sie ist wie die AZ-Legierungen ebenfalls im Sand/Kokillenguß verarbeitbar [25].

\* **Mg-Al-Mn-Si (AS):** Der Siliziumzusatz und der verringerte Aluminiumgehalt verbessern die Kriecheigenschaften durch Ausscheidung feiner Mg<sub>2</sub>Si-Partikel an den Korngrenzen sowie durch Verringerung der Menge an Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen [26]. Beide Legierungen dieser Gruppe (AS21 und AS41) weisen höhere Kriechfestigkeiten auf als AZ91, wobei der geringere Aluminiumgehalt der AS21 höhere Festigkeiten verbunden mit schlechteren Gießeigenschaften (Fließvermögen, Formfüllungsvermögen) zur Folge hat [27].

\* **Mg-Al-Mn-RE (AE):** Die Substitution des Siliziums der AS21/AS41 durch Seltene Erdmetalle in Form des Cer-Mischmetalls führt zu der Legierung AE42. Die ge-

steigerte Kriechbeständigkeit ist jedoch wegen des hohen RE-Gehaltes mit einer Kostensteigerung verbunden [28]. Weiterhin ist diese Legierung nur für den Druckguß geeignet, da sich bei der langsameren Abkühlung im Sand-/Kokillenguß grobe  $Al_2RE$ -Ausscheidungen bilden.

### *Magnesiumlegierungen höherer Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit*

Der von F. Sauerwald und Mitarbeitern 1937 [29] entdeckte kornfeinende Effekt von *Zirkonium* auf die Magnesiumkörner ermöglichte die Entwicklung warmfester Magnesiumlegierungen mit hoher Kriechbeständigkeit. Wegen des schädlichen Einflusses von z.B. Aluminium, Mangan und Silizium durch die Ausscheidung grober, meist nadel- oder plattenförmiger, hochschmelzender intermetallischer Phasen (z.B.  $Al_3Zr$ ,  $Si_2Zr$ ) enthalten die zirkoniumhaltigen Legierungen keines dieser Elemente [30]. Die bislang entwickelten Legierungssysteme sind schmelz- und gießtechnisch schwieriger verarbeitbar als die aluminiumhaltigen Legierungen und daher nur im *Sand- oder Kokillenguß* herstellbar. Warmfeste Magnesiumlegierungen sind in den folgenden Systemen entwickelt worden:

\* **Mg-Th-Zr (HK):** Die Legierung HK31 zeigt durch Ausscheidung einer geordneten  $DO_{19}$ -Phase (wahrscheinlich  $Mg_3Th$  oder  $Mg_{23}Th_6$ ) gute Kriechbeständigkeiten. Sie wurde als Guß- und Schmiedelegerung bis 350 °C im Triebwerks- und Raketenbau (z.B. als Kompressorgehäuse) eingesetzt [31]. Trotz der guten Festigkeitseigenschaften ist man bemüht, das leicht radioaktive Thorium durch andere Legierungselemente zu substituieren [23]. Dabei traten in den letzten Jahren die **Seltenen Erdmetalle** in den Vordergrund des Interesses.

\* **Mg-RE-Zr (ZE, WE):** Hohe Zinkgehalte von 3 bis 6 Gew.% in Kombination mit ca. 2 Gew.% RE führen zu hohen Festigkeiten und Kriechbeständigkeiten, die jedoch unterhalb derer der HK31 liegen. Hervorgerufen werden die Festigkeitserhöhungen durch feinverteilte Mg-RE-Ausscheidungen, deren Ausscheidungsmechanismen noch nicht gänzlich geklärt sind. Das System Mg-Nd ist bereits genauer untersucht, wobei die Ausscheidungshärtung während der Auslagerung in vier Stufen abläuft. Die größte Verfestigung erfolgt durch die kohärente  $\beta''$ -Phase  $Mg_3Nd$  mit einer geordneten  $DO_{19}$ -Struktur [32]. Die Wirkung des Zinkzusatzes in bezug auf den Ausscheidungsmechanismus ist weiterhin ungeklärt. Die Legierungen haben gute



Gießeigenschaften sowie eine hohe Beständigkeit gegenüber Überalterung [33]. Neuere Entwicklungen sind die hochyttriumhaltigen Legierungen mit Yttriumgehalten von 4 Gew.% (WE43) bzw. 5,25 Gew.% (WE54). WE54 zeigt maximale Festigkeiten bei genügender Duktilität, jedoch durch Vergrößerung der feinausgeschiedenen  $\beta''$ -Phase nach mehrstündigem Auslagern bei 150 °C eine starke Versprödung. Eine Verringerung des Yttriumgehaltes verhindert diese Überalterung. Die so erhaltene Legierung WE43 zeigt bei etwas geringeren Festigkeiten überlegene Kriechbeständigkeiten bis 300 °C, die oberhalb derer der thoriumhaltigen Legierung liegen [34]. Nachteilig ist der durch die hohen RE- und Yttriumgehalte bedingte hohe Preis.

\* **Mg-Ag-Zr (QE):** R. Payne entdeckte in den 50er Jahren [35], daß ein 2,5 %iger Silberzusatz die relativ geringen Zugfestigkeiten der Mg-RE-Legierungen stark erhöht. Die Festigkeitssteigerung der QE22 wird durch feinverteilte  $Mg_{12}Nd_2Ag$ -Ausscheidungen hervorgerufen. Sie ist wegen des hohen Silbergehaltes mit einer Preiserhöhung und Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit verbunden. Die Legierung wird daher kaum angewendet.

Beachtliche Eigenschaftsverbesserungen lassen sich durch die Einlagerung von Verstärkungsphasen wie Dispersoide oder Fasern (kontinuierliche oder diskontinuierliche) in die Magnesiummatrix erzielen. So führt die Verstärkung durch Graphit-, SiC- oder  $Al_2O_3$ -Fasern zu einer Erhöhung der Festigkeit und des Elastizitätsmodules sowie zu einer Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten [36-39].

Desweiteren sind die auf dem System **Mg-Li** basierenden Ultraleicht-Legierungen zu nennen [40]. Magnesiumlegierungen mit hohen Lithiumgehalten ermöglichen eine Gitterumwandlung in die erwünschte kubische Struktur, womit eine gute Kaltumformbarkeit gewährleistet ist. Neben einer sehr geringen Dichte haben die Materialien eine hohe Duktilität, sind jedoch wenig korrosionsbeständig [41].

Festzuhalten bleibt, daß für Anwendungen bis max. 300 °C Magnesiumlegierungen existieren. Die warmfesten und kriechbeständigen Legierungen sind jedoch mit sehr hohen Kosten verbunden, so daß es gilt, eine preiswerte Magnesiumlegierung für den Einsatz bis ca. 250 °C zu entwickeln. Diese Lücke kann die im Rahmen dieser Forschungsarbeit neuentwickelte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung schließen [42-44].

*Tabelle 2.1: Zusammensetzungen kommerzieller Magnesiumlegierungen.*

<i>Legierungs- bezeichnung</i>	<i>Legierungselemente</i>										
	Al	Ag	Cu	Mn	RE	Si	Th	Y	Zn	Zr	Mg
AZ91	8,7			0,1					0,7		Rest
AZ81	7,6			0,1					0,7		"
AM60	6,0			0,1							"
AS21	1,7			0,4		1,1					"
AS41	4,3			0,4		1,0					"
AE42	4,0			0,3	2,0						"
ZE63					2,6				5,8	0,7	"
WE54					3,0			5,25		0,7	"
HK31							3,3			0,7	"
QE22		2,5			2,0					0,7	"

### 3. Konstitution und Eigenschaften der intermetallischen Phase $Mg_2Si$

#### 3.1 Konstitution

Das System Magnesium-Silizium (*Bild 3.1* [45]) untersuchten erstmals P. Lebeau und P. Bossuet [46]. Mittels Rückstandsanalysen wurde die Existenz der Verbindung  $Mg_2Si$  nachgewiesen. R. Vogel hat durch thermische Analyse die Schmelzgleichgewichte untersucht und die Konzentration mit 36,67 Gew.% Si sowie die Liquidustemperatur mit 1102 °C ermittelt [47]. Er bestimmte die sich zwangsläufig ergebenden zwei Eutektika im System Magnesium-Silizium auf der siliziumreichen Seite bei 950 °C und 58 Gew.% Si. Für das zweite Eutektikum konnte zunächst nur die Temperatur mit 625 °C angegeben werden. In nachfolgenden Untersuchungen wurden die Konzentrations- und Temperaturwerte weiter eingegrenzt und die maximale Löslichkeit des Siliziums im Magnesium bestimmt. P. Dörner et al. führten eine Optimierung des Systems mittels der "Least Squares Method" durch [48].

Bemerkenswert ist, daß aufgrund der Untersuchungsergebnisse von L. Wöhler und O. Schliephake [49] die Existenz eines weiteren Silizids mit höheren Siliziumgehalten *-MgSi-* nicht auszuschließen ist. Nach Ergebnissen von thermischen Analysen im Vakuumofen gehen E. Schürmann und A. Fischer ebenfalls davon aus, daß peritektoid die Phase  $MgSi$  entsteht [50].

In neueren Untersuchungen wird der Einfluß der Elemente Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, und Zn auf die Ausbildung der intermetallischen Phase und deren Morphologie in einer Magnesiummatrix beschrieben [51].

Die intermetallische Phase  $Mg_2Si$  ist eine stöchiometrisch scharf definierte Linienvbindung ohne Homogenitätsbereich. Die Stöchiometrie entspricht den Wertigkeiten der Komponenten, wie es für Zintlphasen (Verbindungen zwischen Metallen und Elementen der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystemes) typisch ist.

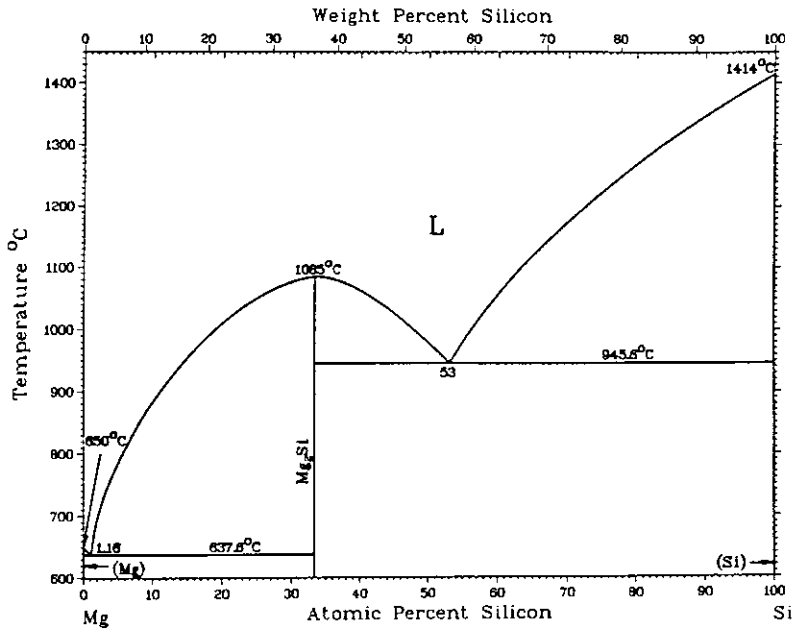


Bild 3.1: Phasendiagramm Magnesium - Silizium [42].

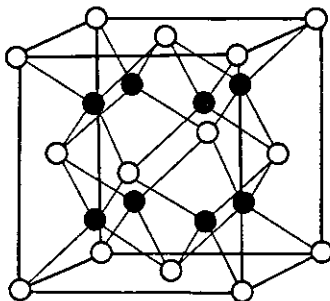
### 3.2 Kristallstruktur und Gleitsysteme

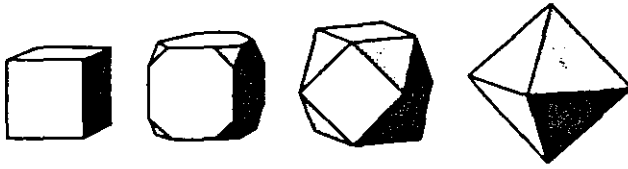
In *Tabelle 3.1* sind strukturelle Daten der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$  aufgelistet. Der Gitterparameter von  $Mg_2Si$  wird unterschiedlich mit 0,6338 nm [52] und 0,6351 nm [53] angegeben.  $Mg_2Si$  hat eine kubische C1-Struktur, gekennzeichnet durch das Pearson Symbol cF12, und kristallisiert im Anti-Flußspat ( $CaF_2$ )-Gitter. Die Siliziumatome besetzen die Gitterpositionen eines kubisch flächenzentrierten (kfz) Teilgitters, in welchem die tetraedrischen Zwischengitterplätze von den Magnesiumatomen belegt sind, die ihrerseits ein kubisch primitives Gitter bilden. Die Magnesiumatome

haben somit ausschließlich Siliziumatome als Nachbarn. Zwischen den gleichnamigen Atomen werden wegen der großen Mg-Mg- und Si-Si-Abstände niedrige Wechselwirkungskräfte aufgenommen. Die Voraussetzungen für eine möglichst gleichmäßige Ladungsverteilung im Gitter sind erfüllt, welches von Zintl als Indiz für einen heteropolaren Bindungsanteil gewertet wurde.  $Mg_2Si$  folgt demnach der *Zintl-Klemm-Busmann* Konzeption, einer Gruppe der Zintlphasen [54].

Zu Beginn des Kristallwachstums ist der kubische Kristall durch {100}-Flächen begrenzt. Wenn die {100}-Flächen schneller wachsen als die {111}, wandelt sich die kubische Gestalt in eine oktaedrische Form um, wie in *Bild 3.2* dargestellt. Die oktaedrische Form ist daher durch die am langsamsten wachsenden Flächen gekennzeichnet [55].

*Tabelle 3.1: Strukturelle Daten der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$ .*

<u>Kristallstruktur</u>		
	● Mg	
	○ Si	
- Antiflußpat ( $CaF_2$ ) - Gitter	C1	
- kubisch flächenzentriert	cF12	
- Pearson Symbol	Fm3m	
- Raumgruppe		
		
- Gitterkonstante	a = 0,6338 nm	[52]
	a = 0,6351 nm	[53]



**Bild 3.2:** Entwicklung der oktaedrischen Morphologie durch restriktives Wachstum der  $\{111\}$ -Ebenen [55].

Das facettierte Wachstum läßt sich mit der dimensionslosen Entropie  $\alpha$ :

$$\alpha = \left( \frac{\Delta S_f}{R} \right) \quad (3.1)$$

mit:  $\Delta S_f$  = molare Schmelzentropie,  
 $R$  = allgemeine Gaskonstante,

beschreiben, die nach K.A. Jackson "Jacksonfaktor" genannt wird [56]. **Bild 3.3** verdeutlicht das Wachstum der Phasengrenze mit der Atombelegung, die energetisch am günstigsten ist:

- \* für  $\alpha < 2$  liegt das Energieminimum bei einer statistischen Belegung der begrenzenden Ebene von 50 %, woraus ein diffuses Wachstum resultiert,
- \* für  $\alpha > 2$  ergeben sich die günstigsten Wachstumsbedingungen bei  $N_A / N = 0$  und  $N_A / N = 1$ . Das Wachstum erfolgt facettiert.

Die Wachstumsrate  $v$  der Fläche  $(hkl)$  einer kubischen Struktur wird durch den Wachstumskoeffizienten  $K_{hkl}$  und die lokale Unterkühlung  $\Delta T$  beschrieben:

$$v = K_{hkl} * \Delta T \quad (3.2)$$

Detaillierte Berechnungen der Wachstumsrate von K. Jackson nach der Beziehung:

$$v = V_m J_0^+ \exp \left[ -\frac{Q_{DS}}{RT} \right] \alpha \left( \frac{\Delta T}{T} \right) f[hk] \quad (3.3)$$

mit  $V_m$  = Molvolumen,  
 $J_0^+$  = Anlagerungsrate der Atome,  
 $Q_{DS}$  = Aktivierungsenergie der Diffusion in der Schmelze,  
 $f[hk]$  = kristallographischer Faktor als Funktion der Miller-Indices h, k,

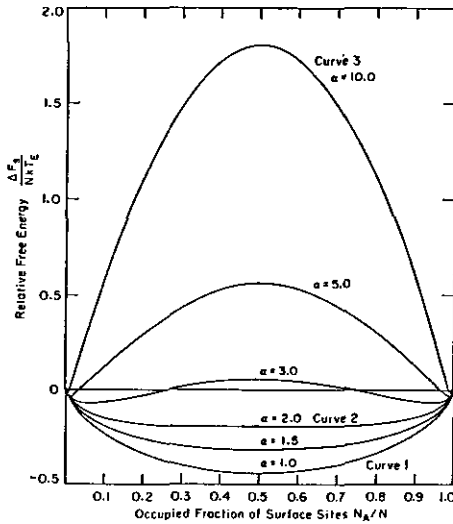
ergaben, daß ein Jacksonfaktor  $\alpha > 3$  ein schnelles Wachstum der {111}-Flächen begünstigt, woraus ein durch {100}-Flächen begrenzter Kubus resultiert [57]. Ein  $\alpha$ -Faktor von ca. 2 resultiert in einem beschleunigten Wachstum der {100}-Flächen, und die in *Bild 3.4* gezeigte oktaedrische Form der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite entsteht. Perfekte {111}-Habitusbereiche kennzeichnen die bevorzugt oktaedrische Morphologie der Kristallite. Diese rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristalliten entstand im Rahmen fraktografischer Bruchflächenanalysen an korngefeinten hypereutektischen Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen (siehe *Kapitel 6.4.3*).

Zur Charakterisierung der Versetzungsbewegungen erfolgten TEM-Untersuchungen an verformtem Mg<sub>2</sub>Si (Präparation siehe *Kapitel 6.4.4.4*). Hierbei werden mittels Beugungsaufnahmen die kristallographischen Orientierungen sehr kleiner Kristallbereiche ermittelt [58]. Die Untersuchungen dienen der Bestimmung von Orientierungszusammenhängen zwischen verschiedenen Phasen sowie der Charakterisierung von Gitterbaufehlern, wie z.B. Habitusebenen und Versetzungslinien.

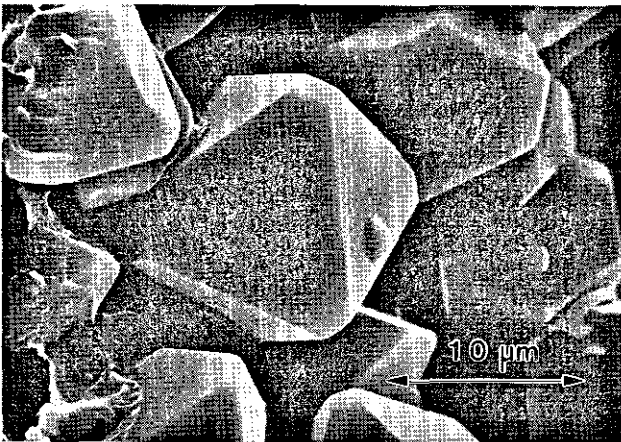
Aus den TEM-Beugungsaufnahmen wurden die Burgersvektoren der Versetzungen ermittelt. Eine Versetzung wird mit Hilfe ihrer Gitterverzerrung abgebildet. In guter Näherung gilt, daß der Burgersvektor  $\vec{b}$  parallel zu der Verzerrungsrichtung  $\Delta\vec{r}$  ausgerichtet ist.

Daraus folgt als Kriterium für die:

3. Konstitution und Eigenschaften der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$



**Bild 3.3:** Relative freie Energie als Funktion des besetzten Teils der verfügbaren Grenzflächenplätze. Der Jacksonfaktor  $\alpha$  bestimmt die Ausbildung der Grenzfläche. Für  $\alpha > 2$  ergibt sich facettiertes Wachstum [56].



**Bild 3.4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $Mg_2Si$ -Kristalliten mit oktaedrischer Morphologie, die durch perfekte  $\{111\}$ -Habitusflächen gekennzeichnet sind.

$$\text{Abbildung} \quad \phi = 2\pi \bar{g} \cdot \vec{b}_1 \neq 0 \quad \text{und} \quad (3.4)$$

$$\text{Auslöschung} \quad \phi = 2\pi \bar{g} \cdot \vec{b}_2 = 0 \quad \text{einer Versetzung [59]} \quad (3.5)$$

mit  $\phi$  = Phasenwinkel,  
 $\bar{g}$  = Vektor der abbildenden Ebene,  
 $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  = Burgersvektoren.

Demzufolge werden senkrecht auf der abbildenden Ebene stehende Burgersvektoren ausgelöscht (Skalarprodukt = 0). Der maximale Wert für das Produkt  $\bar{g} \cdot \vec{b}$  und damit verbunden der maximale Kontrast ist für parallele Stellung des Burgersvektors zu der abbildenden Ebene zu erwarten.

Zur Bestimmung des Burgersvektors einer Versetzung ist die Auslöschungsbedingung zu verwenden. Das grundsätzliche Verfahren wird anhand einer Stufenversetzung mit dem Burgersvektor  $\vec{b}$  erläutert. Zur Abbildung werden die drei Ebenenscharen  $\bar{g}_1, \bar{g}_2$  und  $\bar{g}_3$  verwendet. Mit Hilfe des Reflexes der Ebene  $\bar{g}_2$  wird die Stufenversetzung abgebildet. Durch geeignetes Verkippen der Probe mit den Reflexen der zwei Beugungsebenen  $\bar{g}_1$  und  $\bar{g}_3$  im Zweistrahlfall verschwindet der Kontrast der Versetzung. Anhand der jeweiligen Beugungsbilder werden diese reflektierenden Ebenen indiziert. Aus der senkrechten Ausrichtung des Burgersvektors (3.6) zu beiden Ebenen ergibt sich die Richtung des gesuchten Burgersvektors:

$$\bar{g} \times \bar{g} = \pm |\vec{b}| \quad (3.6)$$

Für die intermetallische Phase Mg<sub>2</sub>Si wurden die Burgersvektoren vom Typ  $\vec{b}_1 = \langle 001 \rangle$  und  $\vec{b}_2 = 1/2 \langle 110 \rangle$  bestimmt. Diese entsprechen den in kfz Kristallstrukturen am häufigsten vorzufindenden Burgersvektoren [60].

Für das Skalarprodukt von  $\vec{b}$  folgt demnach:

$$|\vec{b}_1|^2 = a^2 * 1^2 = a^2 \quad \Rightarrow |\vec{b}_1| = a = 0,6351 \text{ nm} \quad (3.7)$$

$$|\vec{b}_2|^2 = \frac{a^2}{4} * (1^2 + 1^2 + 0^2) = \frac{1}{2} a^2 \quad \Rightarrow |\vec{b}_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} a = 0,449 \text{ nm} \quad (3.8)$$

mit  $r$  = halber mittlerer Abstand der Versetzungen im Kristall,  
 $r_0$  = Radius des Versetzungskerns,  
 $\nu$  = Querkontraktionszahl.

Die Energie einer Stufenversetzung (3.9) ist proportional dem Skalarprodukt von  $\vec{b}$ :

$$E = \frac{Gb^2r}{2(1-\nu)} \ln \frac{2r}{r_0} \quad (3.9)$$

Die Energie der Versetzung ist dementsprechend mit dem Burgersvektor  $1/2 \langle 110 \rangle$  niedriger als die der Versetzung  $\langle 001 \rangle$ . Die  $\langle 001 \rangle$ -Versetzungen sind energetisch weniger favorisiert und treten kaum auf.  $1/2 \langle 110 \rangle$  ist ein Translationsvektor im kfz Mg<sub>2</sub>Si-Gitter, so daß die Gleitung mit diesem Burgersvektor einen perfekten Kristall zurückläßt - *perfekte Versetzung* -.

In kfz Kristallstrukturen wird weiterhin die Aufspaltung der  $1/2 \langle 110 \rangle$ -Versetzung in zwei Teilversetzungen beobachtet:

$$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle = \frac{1}{6} \langle 210 \rangle + \frac{1}{6} \langle 12\bar{1} \rangle \quad (3.9)$$

Somit überwiegt in der intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si stark die Gleitrichtung  $\langle 110 \rangle$ . Oberhalb der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur von ca.  $0,45 T_m$  tritt zusätzlich Gleitung in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung auf. Die dichtest gepackten kristallographischen Ebenen  $\{011\}$  stellen die bevorzugten Gleitebenen dar.

Die daraus resultierende Anzahl von nur drei unabhängigen aktivierbaren Gleitsystemen erfüllt nicht das von Mises-Kriterium für die plastische Verformung eines Vielkristalles in Abwesenheit von Diffusionsvorgängen. Dies bedingt somit trotz der kubischen Kristallstruktur eine intrinsische Sprödigkeit der intermetallischen Phase bis zu der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur (siehe *Kapitel 3.4*).

### 3.3 Allgemeine Eigenschaften der stöchiometrischen Phase $Mg_2Si$

*Tabelle 3.2* zeigt ausgewählte thermodynamische Daten sowie thermophysikalische und mechanische Eigenschaften der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$ . Hervorzuheben sind die niedrige Dichte von  $1,99 \text{ g/cm}^3$ , die hohe Härte von 460 HV, die hohe Druckfestigkeit von 1670 MPa, der hohe Elastizitätsmodul von 120 GPa und der relativ geringe thermische Ausdehnungskoeffizient von ca.  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Dem gegenüber stehen die geringe spezifische Wärmeleitfähigkeit von  $8 \text{ W/mK}$  und die hohe Spröd-Duktil-Übergangstemperatur von  $490 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Aus dem röntgenographisch ermittelten Gitterparameter berechnet sich eine theoretische Dichte von  $1,988 \text{ g/cm}^3$ . Experimentell wurde die Dichte zu  $1,88 \text{ g/cm}^3$  bestimmt. Der niedrigere Wert ist auf Mikroporositäten in der Probe zurückzuführen, deren Ursache in der schwierigen schmelzmetallurgischen Herstellung begründet liegt [61].

### 3.4 Vielkristallplastizität

Die Bindungsverhältnisse der Zintlphase  $Mg_2Si$  sind durch hohe ionare und metallische Anteile gekennzeichnet. Die begrenzte Anzahl von nur drei unabhängigen aktivierbaren Gleitsystemen ist für die inherente Sprödigkeit bis zu der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur von ca.  $0,45 T_m$  verantwortlich [62].

Die maximale Druckfestigkeit wurde im Rahmen einer früheren Forschungsarbeit bei Raumtemperatur zu 1670 MPa bestimmt [63]. Zur Verifizierung der homologen Übergangstemperatur  $T_0$  wurden Druckversuche in dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt (siehe *Kapitel 6.4.3*). Die intermetallische Phase wurde nach der in *Kapitel 5* beschriebenen Methodik erstellt. In *Bild 3.5* sind die an funkenerosiv hergestellten quaderförmigen Proben ( $H = 11 \text{ mm}$ ;  $L = 6 \text{ mm}$ ) ermittelten Druckverformungen dargestellt.

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte thermodynamische Daten sowie thermophysikalische und mechanische Eigenschaften der intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si.

**Thermodynamische Daten**

- Schmelztemperatur	$T_m = 1085 \text{ °C}$	[45]
- Schmelzenthalpie	$\delta H_f^0 = 80 \text{ kJ/mol}$	[64]
- spezifische Wärmekapazität (RT)	$c_p = 73,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$	[50]
- Mg - Dampfdruck (bei $T_m$ )	$P_{Mg} = 450 \text{ mbar}$	[65]

**Thermophysikalische Eigenschaften**

- Dichte (theoretisch)	$\rho_{\text{theor.}} = 1,988 \text{ g/cm}^3$	[65]
(experimentell)	$\rho_{\text{exp.}} = 1,88 \text{ g/cm}^3$	[63]
- Wärmeleitfähigkeit (RT)	$\lambda = 8,0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$	[66]
- linearer, thermischer Ausdehnungskoeffizient (RT)	$\alpha = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[63]

**Mechanische Eigenschaften**

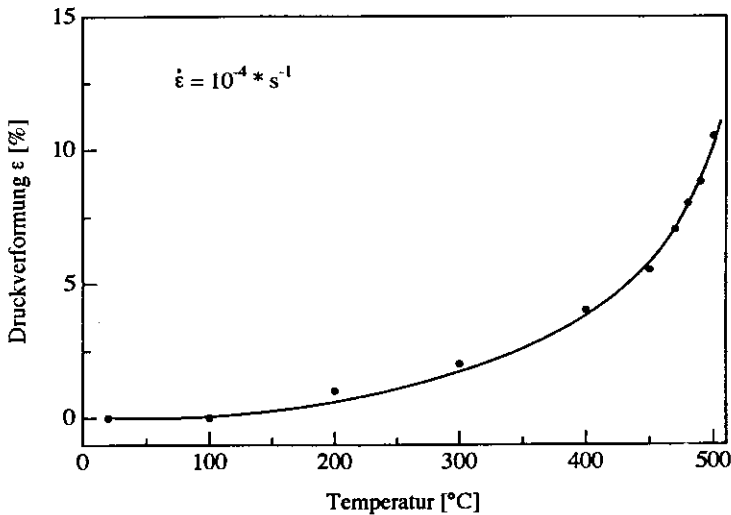
- Härte	$HV_{0,3} = 460 \pm 25$	[63]
- Elastizitätsmodul (RT)	$E = 120 \text{ GPa}$	[63]
- Druckfestigkeit (RT)	$\sigma_{Dmax} = 1670 \text{ MPa}$	[63]
- spröd-duktil Übergangstemperatur	$T_0 = 0,45 T_m \approx 490 \text{ °C}$	[62]

Polykristallines Mg<sub>2</sub>Si läßt sich bei Raumtemperatur plastisch nicht verformen. Die Druckverformung steigt bis 400 °C auf ca. 5 % an. Die deutliche Zunahme der Plastizität zwischen 450 und 500 °C bestätigt die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur von ca. 0,45 T<sub>m</sub>, die von mehreren Parametern beeinflusst wird, wie z.B. Probengeometrie, Probenreinheit und Verformungsgeschwindigkeit [67].

Bei 500 °C plastisch verformtes Mg<sub>2</sub>Si zeigt in fraktographischen Untersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskop ausschließlich Spaltbruch. Hochaufgelöste Betrachtung im TEM verifiziert bei Überschreitung der homologen Übergangstemperatur T<sub>0</sub> eine ausgeprägte Zunahme der Versetzungsdichte. *Bild 3.6* zeigt TEM-

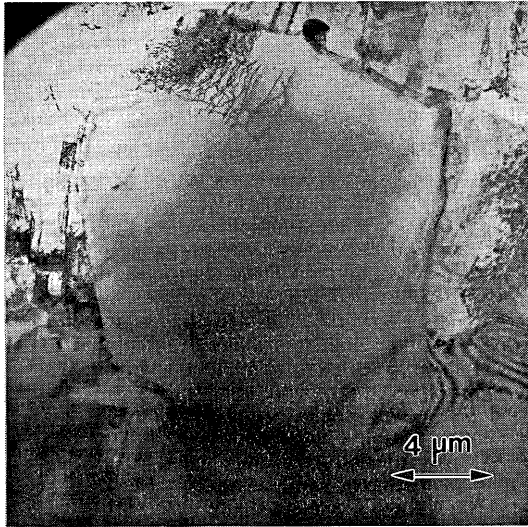
Hellfeldaufnahmen der unterhalb (a) und oberhalb (b)  $T_0$  verformten polykristallinen intermetallischen Phase  $Mg_2Si$ . Die höhere Versetzungsdichte verdeutlicht die Aktivierung weiterer Gleitsysteme.

In der Vergangenheit sind mehrere Versuche unternommen worden, die intermetallische Phase durch teilweise Substituierung der Elemente Magnesium oder Silizium im Temperaturbereich unterhalb  $T_0$  zu duktilisieren. Da  $Mg_2Si$  als Zintlphase strengen elektrochemischen Bildungsbedingungen unterliegt, sind die als Substituent möglichen Elemente sehr begrenzt, so daß nur ein Austausch mit den homologen Elementen erfolgreich sein kann. Begrenzte Löslichkeiten wurden für Zinn [68,69] und Antimon [70] nachgewiesen, während Kalzium [71], Germanium [72] und Blei [73] keine Substitutionsmischkristallbildung aufweisen. Keiner dieser Versuche bewirkte eine Duktilisierung der intermetallischen Phase.

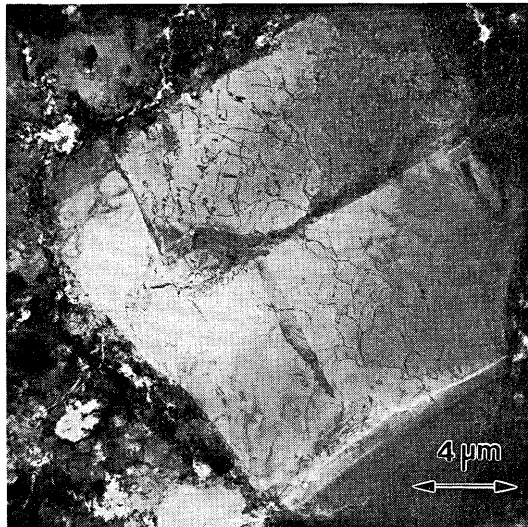


**Bild 3.5:** Druckverformung als Funktion der Temperatur von  $Mg_2Si$ .

a)



b)



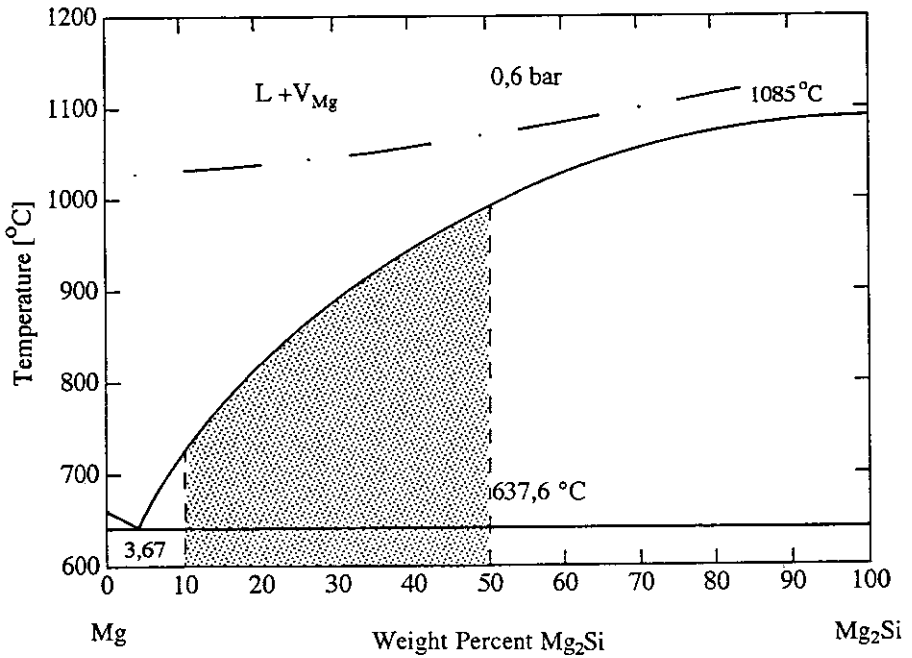
**Bild 3.6:** TEM-Hellfeldaufnahmen von unterhalb  $T_u$  (a) und oberhalb  $T_u$  (b) verformtem  $Mg_2Si$  ( $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ ). Bei Überschreiten von  $T_u$  ist ein ausgeprägter Anstieg der Versetzungsdichte festzustellen.

#### 4. Phasendiagramm Mg-Mg<sub>2</sub>Si

Das binäre Teilsystem Mg-Mg<sub>2</sub>Si des Mg-Si-Phasendiagrammes ist in **Bild 4.1** gezeigt. Zusätzlich ist die 0,6 bar Siedelinie des Magnesiums in das Diagramm eingetragen. Silizium ist in Magnesium nicht löslich. Das Eutektikum befindet sich auf der magnesiumreichen Seite bei der Siliziumkonzentration von 1,16 At.% und 637,6 °C. Das im Rahmen dieser Forschungsarbeit untersuchte Konzentrationsintervall von 10 mol% bis 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si ist schraffiert dargestellt.

Die Konstitution hypereutektischer Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen führt bei der schmelzmetallurgischen Herstellung zu folgenden Schwierigkeiten:

- \* Mit steigendem Siliziumgehalt weitet sich das Erstarrungsintervall stark auf, woraus eine verlängerte lokale Erstarrungszeit der primär erstarrenden Phase resultiert. Dadurch führt die im Kokillenguß herrschende Abkühlrate zu einer groben dendritischen Morphologie der primär erstarrenden Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite.
- \* Ein steigender Siliziumgehalt verursacht eine nur geringe Erhöhung der Siedelinie des Magnesiums, so daß im Konzentrationsbereich nahe der intermetallischen Phase ein sehr geringes Temperaturintervall zwischen der Liquidustemperatur und der Siedetemperatur des Magnesiums existiert. Daher besteht in einem nicht geschlossenen System aufgrund der hohen Magnesiumaktivität die Gefahr des Abdampfens großer Magnesiummengen.



**Bild 4.1:** Phasendiagramm Magnesium-Mg<sub>2</sub>Si. Zusätzlich ist die 0,6 bar Siedelinie von Magnesium eingetragen. Der schraffierte Bereich kennzeichnet das im Rahmen dieser Forschungsarbeit untersuchte Konzentrationsintervall von 10 bis 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si.

## 5. Schmelzmetallurgische Legierungsherstellung

### 5.1 Metallurgische Grundlagen

Die schmelzmetallurgische Herstellung der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen und der intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si erfolgt in einem offenen 30 kW-Mittelfrequenz-Induktionsofen. Die insbesondere beim Tiegelofen durch die induktive Energieübertragung hervorgerufene Rührwirkung des Schmelzbades führt zu einer Homogenisierung der Schmelze [74]. Die Legierungen werden in ferritischen Chromstahlriegeln (1.4512) erschmolzen (Ø = 50 mm, H = 180 mm, Wandstärke d = 2 mm).

Für eine gleichbleibende Mikrostruktur und damit reproduzierbare Eigenschaften des Materiales ist die exakte Einhaltung der Gießtemperatur und Haltezeit der Schmelze erforderlich. Zu hohes Überhitzen führt aufgrund des hohen Dampfdruckes von Magnesium zu einer verstärkten Magnesiumabdampfung. Weiterhin koagulieren die als Keimbildner für die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite wirkenden Kalzium- und Seltene Erdmetall-Silizide und werden unwirksam. Daher wird die Schmelze erst unmittelbar vor dem Gießvorgang auf die notwendige Gießtemperatur von ca. 930 °C (je nach intermetallischem Phasenanteil) überhitzt. Infolge einer Keimverarmung vergrößern nach längerer Haltezeit der Schmelze bei der Gießtemperatur die Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite. Haltezeiten kleiner 2 Minuten führen zu keiner vollständigen Auflösung höherschmelzender Legierungselemente (z.B. Silizium).

Magnesiumschmelzen sind sehr empfindlich gegenüber Oxidation und neigen bei genügender Sauerstoffpräsenz zur Selbstentzündung. Die hohe Bildungsenthalpie der Reaktion (5.1) von -612 kJ/mol [75] resultiert in einer Unlöslichkeit des Sauerstoffes im flüssigen Magnesium:



Im Gegensatz zu Aluminiumlegierungen, deren Oxid die Schmelze als dichter Film bedeckt und somit vor weiterer Oxidation schützt, zeigt die Oxidschicht des Magnesiums keine protektive Wirkung [76]. Dies ist mit dem spezifischen Volumenverhältnis  $\vartheta$  zu erklären, das für die Reaktion (5.2):

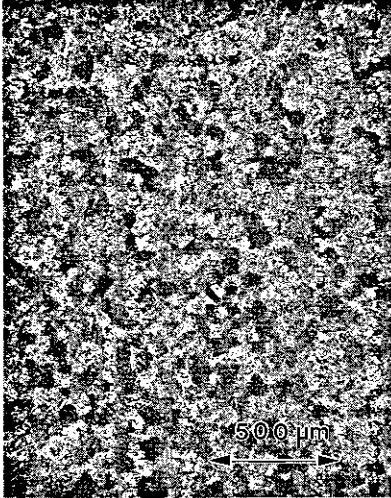


als  $\vartheta = (\text{molekulares Volumen des Oxides}) / (\text{Atomvolumen des Metalles})$  definiert ist. Ist die Oxidbildung mit einer Volumenzunahme ( $\vartheta > 1$ ) verbunden, wie z.B. bei Aluminiumlegierungen ( $\vartheta = 1,28$ ), wirken Druckspannungen auf die Oxidschicht, und die Schicht bedeckt das Metall rißfrei. Bei einem geringeren spezifischen Volumen des Oxides ( $\vartheta < 1$ ), wie z.B. bei Magnesiumlegierungen ( $\vartheta = 0,81$ ), sind Risse und Spalten in der Oxidschicht vorhanden, so daß die Oxidation des Metalles weiter fortschreitet [77].

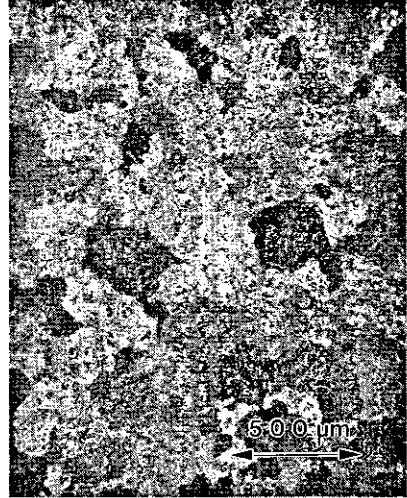
Erfolgt der Abguß der Legierung *ohne* Schutzgasabdeckung, sind lichtmikroskopisch Oxidschlieren im Gefüge sichtbar. Mittels Auger-Analysen (**Kapitel 6.2**) wurden an den Phasengrenzflächen Mg-Mg<sub>2</sub>Si Sauerstoffanreicherungen atomar und in oxidischer Form als MgO nachgewiesen. Diese interkristalline Oxidation/Korrosion verursacht eine Grau- bis Schwarzfärbung des interkristallinen Bruchgefüges und verringert die Plastizität und Festigkeit des Werkstoffes (**Kapitel 6.4.3**).

Das in Magnesiumgiebereien üblicherweise verwendete Schutzgas Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) kann für die Erstellung der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen nicht verwendet werden, da es sich bei der notwendigen hohen Gießtemperatur zersetzt [78]. Daher fungiert Argon 5.0 als Schutzgas.

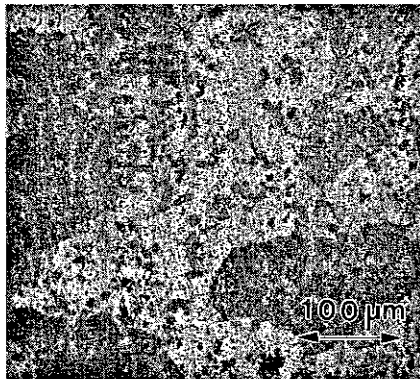
Als zusätzlicher Oxidationsschutz der Schmelze wurden 3 - 10 ppm Beryllium in Form einer **AlBe5-Vorlegierung** zugegeben [79]. Die Schutzwirkung des Berylliums beruht auf einer sich auf der Schmelzoberfläche bildenden, oxidationsverhindernden, dünnen und dichten MgO-BeO-Schicht mit ausreichender Flexibilität und Festigkeit, die dem Dampfdruck des Magnesiums widersteht [80-82]. Die oxidationsverhindernde Wirkung ist jedoch mit einer Vergrößerung der Magnesiumkörner verbunden. So bewirken bereits 3 ppm Berylliumzusatz eine Kornvergrößerung auf ca. zehnfache Größe (**Bild 5.1 a+b**), die mit einer Abnahme der Festigkeitskennwerte verbunden ist. Daher wurde auf einen Berylliumzusatz verzichtet. Die eutektische Magnesiummatrix bleibt unverändert (**c**).



a)



b)



c)

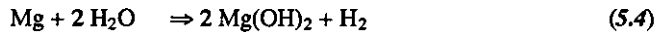
**Bild 5.1:** Lichtoptische Makroaufnahmen der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung mit 20 mol% Mg<sub>2</sub>Si ohne (a) und mit 10 ppm Be (b), woraus eine starke Kornvergrößerung auf bis zu 10-fache Größe resultiert. Die eutektische Magnesiummatrix ist unverändert (c).

## 5.2 Erstarrung und Mikroporositäten

Das Auftreten von Mikroporositäten in Magnesiumlegierungen hat verschiedene Ursachen. Die wesentlichen Ursachen für die Bildung von Porositäten liegen in der Ausscheidung von Wasserstoff sowie in mangelnder Nachspeisung [83,84].

### *Gasporosität*

Magnesium reagiert mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff (5.1), Stickstoff (5.3) und Wasserdampf (5.4) nach folgenden Reaktionen:



Der dabei freigesetzte Wasserstoff (5.4) wird nach der Dissoziationsreaktion (5.5) im flüssigen Magnesium als Proton gelöst:



Die Reaktionskonstante  $K_p$  aus Gleichung 5.4 ist mit  $1,2 \cdot 10^{20}$  sehr hoch (ca. sechs Zehnerpotenzen größer als diejenige der Reaktion von Aluminium mit Luftfeuchtigkeit [85]). Somit resultiert eine unzureichende Schutzgasatmosphäre während der schmelzmetallurgischen Herstellung der Magnesiumlegierung neben der Oxid- und Nitridbildung in der bevorzugten Aufnahme von atmosphärischem Wasserstoff aus der Luftfeuchtigkeit.

Bei höherer Wasserstofflöslichkeit in der Schmelze als im festen Material scheidet sich wegen des Löslichkeitssprunges am Erstarrungspunkt (ca.  $30 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$  im Flüssigen; ca.  $20 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$  im Festen [78]) während der Erstarrung Wasserstoff aus; es bilden sich Wasserstoffporositäten. Daher muß mittels geeigneter Schmelzebehandlung ein Wasserstoffgehalt in der Schmelze unterhalb der Löslichkeit im Festen gewährleistet sein, wozu die Schmelze üblicherweise mit einem Gas (Chlor, Helium, Argon) gespült wird [86].

Die Legierungselemente Aluminium und Zink zeigen sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand eine geringere Wasserstofflöslichkeit als Magnesium, so daß ein Zusatz dieser Elemente die Wasserstofflöslichkeit der Legierung verringert [77]. Daher sind aluminium- und zinkhaltige Legierungen stärker gefährdet, Wasserstoffporositäten zu bilden.

Interstitiell gelöster Wasserstoff beeinträchtigt nicht die mechanischen Eigenschaften der Magnesiumlegierungen [78].

Von großem Einfluß auf die Ausbildung von Gasporositäten ist neben der Gaslöslichkeit die Erstarrungsmorphologie der Legierung. Legierungen mit großem Erstarrungsintervall und dendritischer Primärkristallitusbildung zeigen eine höhere Sensitivität zur Porenbildung als einphasige Legierungen [87]. Dies hängt einerseits mit der Wasserstoffanreicherung an der Dendritenoberfläche, andererseits mit dem in der interdendritischen Restschmelze nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz entstehenden Druckverlust zusammen. Durch die Schrumpfung des Metalls entsteht in den interdendritischen Räumen ein Volumendefizit, das zu einer Druckabnahme führt, die umso größer ist, je länger die interdendritischen Kanäle sind. Somit verringert die feine Ausbildung der Dendriten und die Unterdrückung der dendritischen Morphologie die Neigung zur Bildung von Wasserstoffporositäten.

### *Schwindungsporositäten:*

Am Beispiel von endabmessungsnah gegossenen Zugstäben wird das Auftreten von Schwindungsporositäten und deren Vermeiden durch gelenkte Erstarrung dargestellt.

Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit hohen Gehalten von größer 30 mol% Mg<sub>2</sub>Si neigen neben einer zum Teil ausgeprägten Kaltverschweißung auf der Oberfläche zu einem Einfrieren der Schmelze im Bereich von Querschnittsverjüngungen. Verantwortlich für das unbefriedigende Fließ- und Formfüllungsvermögen ist die mit zunehmendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt verstärkt endogen breiartige Erstarrungsmorphologie der Legierung.

In der Bruchfläche eines gegossenen Zugstabes tritt während der Erstarrung am **unteren** Ende des Zugstabes (Zugstabfuß) in dem konischen Übergang zwischen Zugstabfuß und Meßlänge wegen mangelnder Nachspeisung ein Lunker auf. Um den Lunker durch eine kontrollierte Erstarrung in den Fuß des Zugstabes zu verlagern,

wird die unten offene Kokille vor dem Abguß auf eine ca. 150 K wärmere Platte platziert und somit für eine gerichtete Wärmeabfuhr gesorgt.

An dem Querschnittsübergang zwischen dem **oberen** Ende des Zugstabes (Zugstabskopf) und Meßlänge werden keine Porositäten beobachtet, da für eine genügende Nachspeisung aus dem Schmelzevorrat des Eingußtrichters gesorgt ist.

Der spezifische Wärmehalt von Magnesium ist ca. 23 %, die Schmelzwärme ca. 64 % geringer als diejenigen von Aluminium [86]. Die hohe Wärmeabfuhr beim Kokillenguß führt zu einer raschen Abkühlung der Schmelze und der Entstehung von Kaltverschweißungen auf der Oberfläche. Nach dem Abgießen der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen in nicht vorgewärmte Kupferkokillen treten Oberflächenfehler von mehreren Millimetern Tiefe auf.

Die Kaltverschweißungen werden durch eine Kokillenvorwärmung auf ca. 250°C vermieden. Eine weitere Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze durch Substitution des Kupfers als Kokillenwerkstoff durch austenitischen Chrom-Nickel-Stahl (geringere Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) mit einer graphithaltigen Schlichte verbessert zusätzlich die Oberfläche der gegossenen Probekörper.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Strukturelle Charakterisierung der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen

Die Mikrostrukturen der gegossenen Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen wurden mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dazu erfolgte die Probenpräparation durch Naßschleifen mit anschließender Politur (3 µm-Körnung Diamantspray; Feinpolitur mit 1 µm-Diamantspray und/oder einer oxidischen Dispersion).

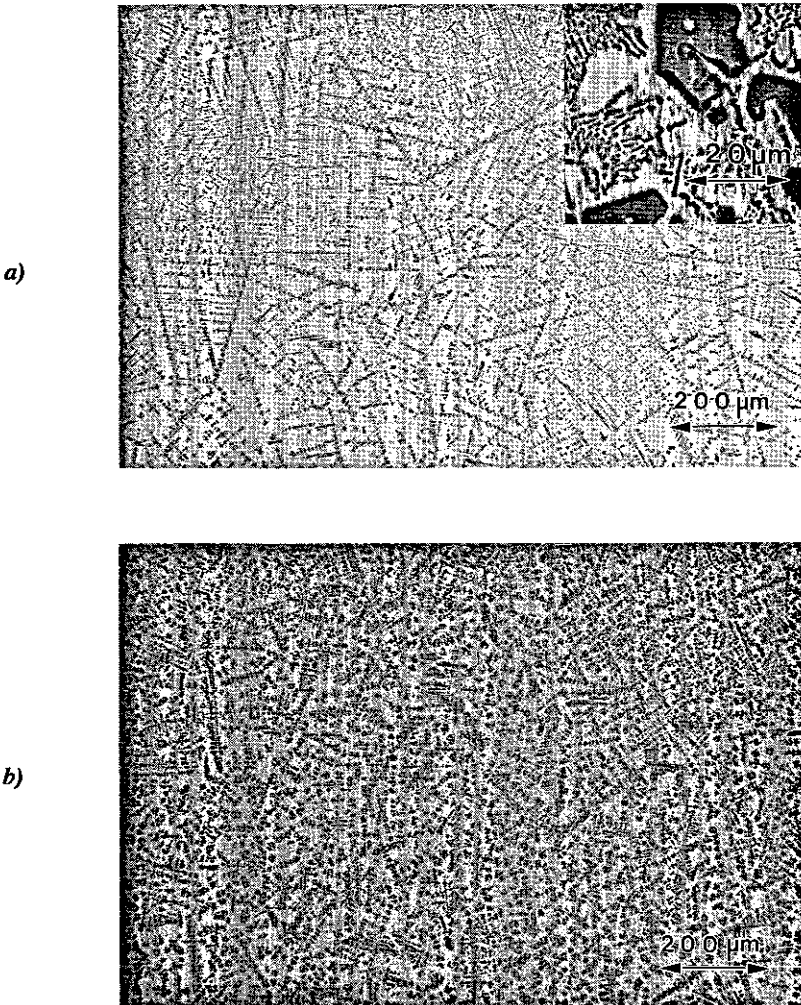
Als Ätzmittel fanden Anwendung [88,89]:

**Korngrößenätzung:** 60ml Ethanol, 20ml Essigsäure, 19ml dest. H<sub>2</sub>O, 1ml Salp.säure.

**Kornflächenätzung:** 100ml Ethanol, 11ml Essigsäure, 11ml Pikrinsäure.

*Bild 6.1* zeigt lichtmikroskopische Gefügaufnahmen hypereutektischer Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit 20 Vol.% Mg<sub>2</sub>Si (*a*) und 50 Vol.% Mg<sub>2</sub>Si (*b*). Die charakteristisch bläulich-grau gefärbte intermetallische Phase scheidet sich bevorzugt dendritisch in der eutektischen magnesiumreichen Matrix aus. In den Randbereichen der in Kupferkokillen abgegossenen Proben kristallisieren Mg<sub>2</sub>Si-Dendriten von wenigen µm Länge, die parallel zur Wärmeabzugsrichtung wachsen. Die im Probenzentrum herrschende allseitige Wärmeabfuhr verursacht eine äqui axial-dendritische Morphologie der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite. Die mittlere Erstarrungslänge  $z_e$  (entspricht der Dendritenlänge) ist stark von den Abkühlbedingungen während der Erstarrung in der Kokille abhängig und variiert zwischen 5 µm im Randbereich und ca. 200 µm im Probenzentrum.

Das magnesiumreiche, "irreguläre" Eutektikum [90] besteht aus facettierten Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen in nichtfacettierten Magnesiumkörnern. Die facettierte Gestalt der intermetallischen Phase liegt in der hohen dimensionslosen Schmelzentropie  $\alpha \approx 2$  begründet (siehe Formel 3.1). W. Bulian bezeichnet diese Mikrostruktur als "Chinese Script" und vergleicht sie mit derjenigen unveredelter Al-Si-Legierungen [91].



**Bild 6.1:** Lichtoptische Makroaufnahmen von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit 20 mol% (a) und 50 mol% (b) Mg<sub>2</sub>Si. Die primär kristallisierende Mg<sub>2</sub>Si-Phase scheidet sich bevorzugt dendritisch in der eutektischen magnesiumreichen Matrix aus. In dem Ausschnitt ist das magnesiumreiche, irregulär erstarrende Eutektikum aus facettierten Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen in nichtfacettierten Magnesiumkristallen gezeigt.

### 6.1.1 Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite in der Magnesiummatrix

Die Erfüllung der erforderlichen mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften verlangt nach einer Veränderung der dendritischen Erstarrungsmorphologie der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite, da an den Dendriten leicht durch Versetzungsaufstauungen Risse initiiert werden, die sich bevorzugt entlang grober Dendriten in das Material fortpflanzen. Weiterhin bewirken die groben dendritischen Ausscheidungen der spröden intermetallischen Phase eine Duktilitätsverminderung.

Somit ist offensichtlich eine Kornfeinung und homogene Verteilung der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite in der Magnesiummatrix gefordert.

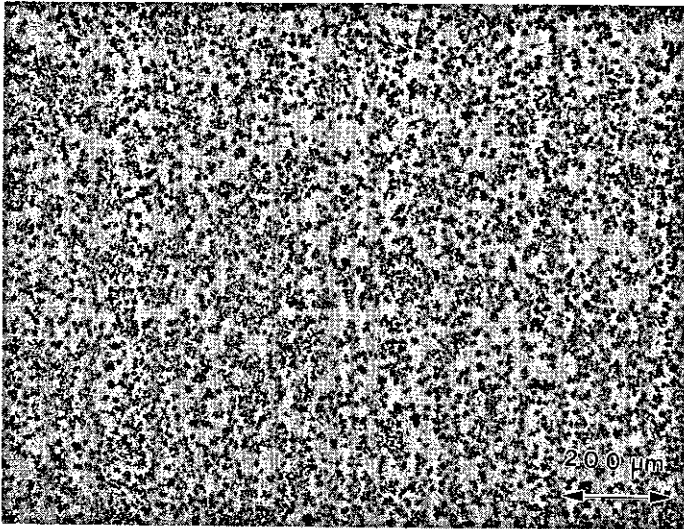
Phosphorzusätze bewirken in hypereutektischen Al-Si-Legierungen eine Kornfeinung der Siliziumprimärkristalle durch heterogene Keimbildung an in der Schmelze sich bildendem Aluminiumphosphid (AlP) [92]. In Al-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen resultiert der Zusatz roten Phosphors in einer Unterdrückung der dendritischen Morphologie der primär erstarrenden intermetallischen Phase. TEM-Untersuchungen verifizierten den Kristallisator zu Magnesiumphosphat Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Der elementar eingesetzte rote Phosphor reagiert demnach in der Schmelze zu Magnesiumphosphat, welches als heterogener Keim für die Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite fungiert. Der direkte Einsatz des Salzes ermöglicht ebenfalls eine Kornfeinung [16].

Mit steigendem Magnesiumgehalt in der Aluminiummatrix sinkt sukzessive der kornfeinende Effekt des Magnesiumphosphates, so daß der Phosphatzusatz bereits bei einem ca. 20 %igen Magnesiumanteil in der Aluminiummatrix wirkungslos ist.

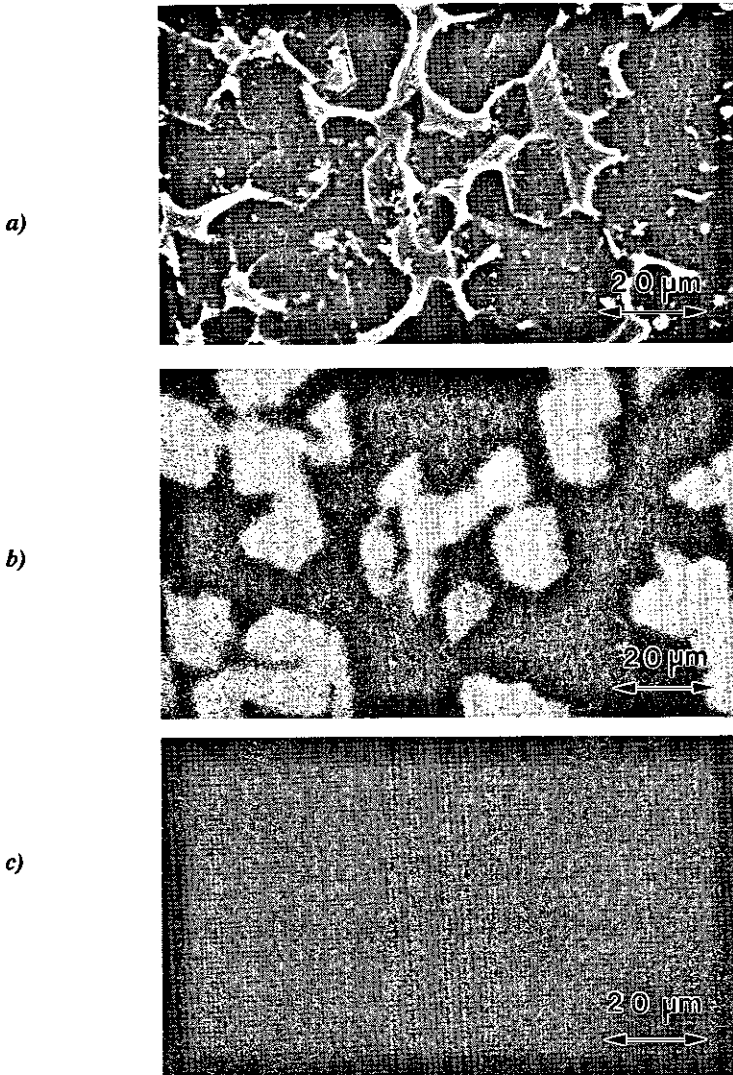
In *Bild 6.2* ist das Gefüge einer Mg<sub>70</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>30</sub>-Legierung mit 1,0 Gew.% elementarem roten Phosphors gezeigt. Phosphor bewirkt eine zu den Al-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen vergleichbare Unterdrückung der dendritischen Morphologie der intermetallischen Phase. Deutlich ist im Vergleich zu der unmodifizierten Legierung die Morphologieänderung der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite sichtbar, die bevorzugt oktaederförmig ausgeschieden sind (siehe *Bild 3.4*). Die Porositäten im Gefüge werden durch die mit dem pulverförmigen Phosphor eingebrachte Luft sowie durch salzartige Phosphorverbindungen hervorgerufen, die während der Probenpräparation ausgewaschen werden.

Der Kornfeinungseffekt durch den Phosphorzusatz bleibt auch nach einem Umschmelzen der Legierung vorhanden.

In den *Bild 6.3 a bis c* sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wellenlängendispersiver Röntgenanalysen (WDX) der Silizium- und Phosphorverteilung gezeigt. Der zugegebene Phosphor ist homogen in den Gebieten hoher Siliziumkonzentration (= Mg<sub>2</sub>Si-Kristalle) verteilt, wobei in der Kristallmitte die Phosphorkonzentration leicht ansteigt. Innerhalb der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite wurden mittels REM- und TEM-Untersuchungen keine als heterogene Keime fungierenden Phosphorverbindungen nachgewiesen.



**Bild 6.2:** Lichtoptische Gefügaufnahme der Legierung Mg<sub>70</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>30</sub> mit 1,0 Gew.% P. Die Phosphorzugabe bewirkt die homogene Verteilung nicht-dendritischer Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite in der Magnesiummatrix.



**Bild 6.3:** Wellenlängendispersive Röntgenanalysen (WDX) der Silizium- (b) und Phosphorverteilung (c) von  $(Mg_2Si)_{30}Mg_{70}$  mit 1 Gew.% P des in (a) gezeigten Probenausschnittes (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme). Der zugegebene Phosphor ist homogen in den Gebieten hoher Si-Konzentration (=  $Mg_2Si$ -Kristalle) verteilt, wobei in der Mitte der Kristallite die Phosphorkonzentration leicht ansteigt.

Wegen des hohen Phosphordampfdruckes bei der Gießtemperatur der Legierung ist seine Einbringung in die Schmelze von einer starken Abdampfung begleitet. Mit dem Wasserstoff der Feuchtigkeit der umgebenden Luft ist die Reaktion zu hochtoxischem Phosphin (PH<sub>3</sub>) möglich [93], weshalb die damit verbundene bekannte Gesundheitsgefährdung die Substitution des elementaren roten Phosphors bedingt.

Als *phosphorhaltiger* Substituent wurde *Magnesiumphosphid* (Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>) ermittelt, dessen Zusatz eine adäquate Kornfeinung bewirkt. Für die vollständige Unterdrückung der dendritischen Morphologie ist jedoch ein hoher Phosphidzusatz von ca. 2 Gew.% erforderlich, so daß während der schmelzmetallurgischen Legierungsherstellung Phosphor freigesetzt wird.

Daher wurde erstrebt, mit einem **nicht-phosphorhaltigen** Substituenten eine dem Phosphorzusatz adäquate Kornfeinung zu erlangen. Verschiedene in der Literatur beschriebene Kornfeinungszusätze für Magnesiumlegierungen wurden erprobt und weitere Zusätze unter dem Aspekt der Epitaxie getestet.

Das für Magnesium gebräuchliche Kornfeinungsmittel *Zirkonium* ist für Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen nicht wirksam, da es mit dem in der Legierung enthaltenen Aluminium und Silizium hochschmelzende intermetallische Phasen (z.B. Al<sub>3</sub>Zr, Si<sub>2</sub>Zr) bildet. Das mit der C1-Struktur und zu Mg<sub>2</sub>Si vergleichbarer Gitterkonstante kristallisierende CoSi<sub>2</sub> (*Tabelle 6.1*) zeigt ebenfalls keine keimbildende Wirkung in den Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen. Kobalt scheidet sich in Form des Silizides CoSi<sub>2</sub> in groben nadelförmigen Ausscheidungen inhomogen im Gefüge aus und resultiert in einer Versprödung des Werkstoffes.

Seltene Erdmetalle (RE), wie z.B. Cer und Neodymium, bilden feine nadelförmige Silizide von ca. 1 µm Länge, die homogen im Gefüge verteilt sind. *Bild 6.4* zeigt in einer rasterelektronenmikroskopischen Bruchflächenaufnahme einen Kristallisor für Mg<sub>2</sub>Si. EDX-Analysen identifizierten die als Kristallisor fungierenden Silizide als die intermetallischen Phasen CeSi und NdSi.

Bei Betrachtung der kristallographischen Daten (*Tabelle 6.1*) fällt auf, daß CeSi und NdSi orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma kristallisieren. Die Gitterkonstante beider Silizide ist ca. 6 Å und mit derjenigen von Mg<sub>2</sub>Si (6,3 Å) vergleichbar. Die heterogene Keimbildung kann mit der Minimierung des Misfits der Gitterparameter zwischen beiden Kristallgittern korreliert werden. Ähnliche Gitterstrukturen und nur geringe Differenzen der Gitterparameter führen bei Kohärenz zu einer Herabsetzung der

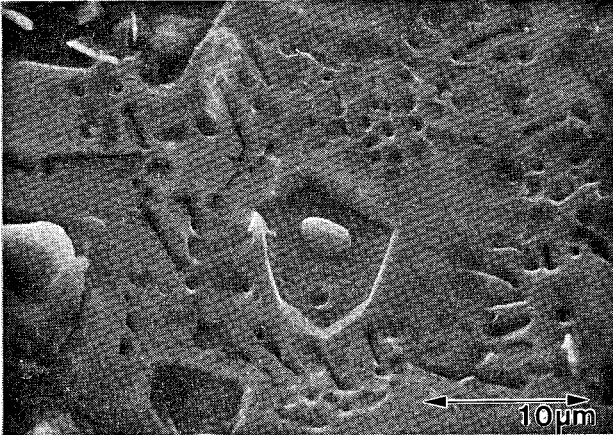
Grenzflächenenergie zwischen der kristallisierenden Schmelze und dem Kristallisor, so daß eine Abhängigkeit zwischen der katalytischen Wirkung des Kornfeinungsmittels und der geometrischen Gitterabweichung existiert [94]. Im Fall der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen wächst demnach beim Erstarrungsvorgang die intermetallische Phase Mg<sub>2</sub>Si epitaktisch auf den Silizidkeim (CeSi oder NdSi) auf.

Unter ökonomischen Aspekten gebührt der Kornfeinung durch Cer der Vorrang, da es als preiswertes Cer-Mischmetall der Schmelze zugesetzt werden kann. Der Kornfeinungseffekt bleibt auch nach einem Umschmelzen der Legierung vorhanden.

Geringe Kalziumzusätze von 0,5 Gew.% bewirken eine zusätzliche Verbesserung der Kornfeinung. Der überwiegende Anteil der zugegebenen Kalziummenge bildet kleine, blockförmige Silizide (Ca<sub>2</sub>Si; kristalline Daten siehe *Tabelle 6.1*), die ebenfalls für die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite keimbildend wirken. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit neueren Untersuchungen am Institute of Magnesium Technology (ITM) [95]. Kalziumsilizid kristallisiert vergleichbar zu CeSi und NdSi orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma und begünstigt durch heterogene Keimbildung ein epitaktisches Aufwachsen der intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si. Etwa 0,1 Gew.% Kalzium lösen sich in der Magnesiummatrix und verfestigen den Magnesiummischkristall.

In *Bild 6.5* ist die Mikrostruktur einer mit 0,1 At.% Neodymium und 0,5 Gew.% Kalzium korngefeintem Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung mit ca. 25 mol% Mg<sub>2</sub>Si dargestellt. Verglichen mit der phosphorhaltigen Legierung wurde eine adäquate Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristalle erzielt. Die Verteilung der Primärkristallite ist homogen über den gesamten Probenquerschnitt bei Kristallitgrößen von ca. 20 µm.

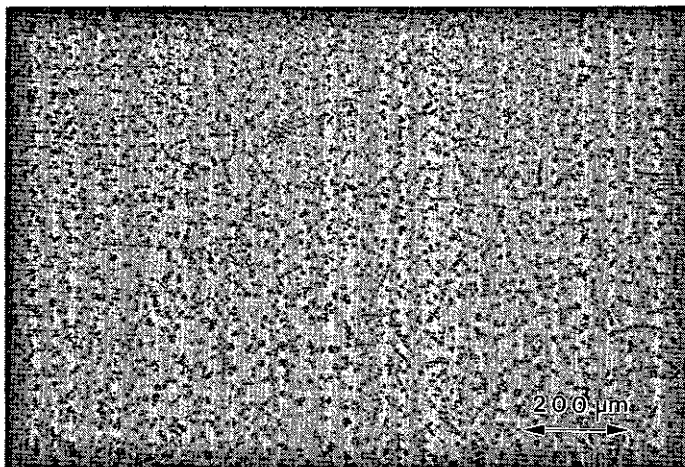
Der Einfluß des Neodymiumzusatzes auf die mittlere Korngröße der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> ist in *Bild 6.6* gezeigt. Die unmodifizierte Legierung weist dendritisch ausgeschiedene Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite mit einer mittleren Länge von ca. 200 µm auf. Bereits 0,05 At.% Neodymium hemmen die dendritische Morphologie, ca. 0,1 At.% Neodymium verbunden mit 0,5 Gew.% Kalzium verhindert sie nahezu vollständig. Höhere Neodymiumgehalte führen zu weiteren NdSi-Ausscheidungen im Gefüge, die jedoch keine verbesserte Kornfeinung bewirken, da sie sich zu mehreren Ausscheidungen an einem Mg<sub>2</sub>Si-Kristallit anlagern.



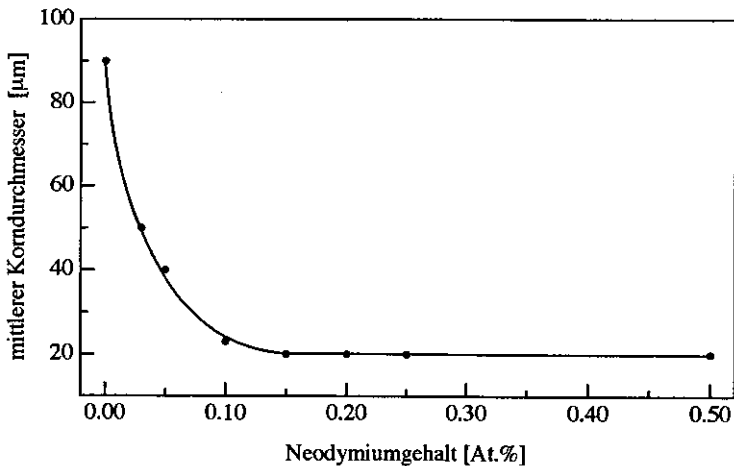
**Bild 6.4:** Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenaufnahme. Das Neodymumsilizides NdSi wirkt heterogen keimbildend für die intermetallische Phase Mg<sub>2</sub>Si.

**Tabelle 6.1:** Kristallographische Daten von Siliziden, die als potentielle Keimbildner untersucht wurden.

Silizid	System	Raumgruppe	Gitterkonstanten (a b c) [Å]
ZrSi <sub>2</sub>	orthorhombisch	Cmcm	3,6958 14,751 3,6654
CoSi <sub>2</sub>	kubisch	Fm3m	5,364
NdSi	orthorhombisch	Pnma	8,158 3,918 5,887
Ca <sub>2</sub> Si	orthorhombisch	Pnma	7,667 4,799 9,002
CeSi	orthorhombisch	Pnma	8,302 3,962 5,964



**Bild 6.5:** Lichtoptische Gefügeaufnahme einer mit 0,1 At.% Neodymium und 0,5 Gew.% Kalzium korngefeintem Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>-Legierung; mittlere Kristallitgröße ca. 20 μm.



**Bild 6.6:** Mg<sub>2</sub>Si-Korngrößenverteilung der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> in Abhängigkeit vom Neodymiumgehalt.

## 6.1.2 Einfluß von Legierungselementen auf die Magnesiummatrix

Für eine Festigkeitssteigerung der Legierung speziell im Temperaturbereich oberhalb 200 °C ist neben einem hohen Gehalt an der intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si eine Erhöhung der Warmfestigkeit der Magnesiummatrix durch zusätzliche Legierungselemente erforderlich. Als Basis zur Erprobung weiterer Legierungselemente diene zunächst die Legierung Mg<sub>70</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>30</sub>. Im Hinblick auf eine problemlose schmelzmetallurgische Herstellung (*Kapitel 5*) sowie eine höhere Duktilität des Werkstoffes (*Kapitel 6.4.3*) wurde der Mg<sub>2</sub>Si-Anteil auf ca. 25 mol% gesenkt.

Nach Hume-Rothery ist eine Bedingung für ausgeprägte Mischkristallbildung die maximale Differenz der Atomgrößen um ± 15 %. Weitere Bedingungen für ausgeprägte Mischkristallbildung sind ähnliche Gitterstrukturen und nicht stark differierende Valenzelektronenkonzentrationen. Für Magnesium (Atomradius = 159,9 pm) kommen folgende Elemente in Betracht:

*Ag, Al, Au, Bi, Cd, Ge, Hg, In, Li, Mo, Nd, Pb, Pd, Sn, Sr, Te, Ti, Y, Zn, Zr.*

Einzig die Elemente Kadmium und Zink erfüllen vollständig die drei Bedingungen für ausgeprägte Mischkristallbildung. Bei bedingter Erfüllung der Kriterien ist eine begrenzte Löslichkeit im Magnesiummischkristall möglich.

Ein Metall mit niedrigerer Wertigkeit löst eher eines mit höherer Valenz als umgekehrt (relativer Valenzeffekt), da die Aufnahme weiterer Elektronen die Bindungsstärke des Metalls erhöht und die Stabilität der Struktur kräftigt. Daher löst das zweiwertige Magnesium bei geeigneten Größenfaktoren eher drei- und höherwertige Elemente als einwertige. Mit zunehmender Wertigkeit steigt die Elektronegativität, weshalb Magnesium bevorzugt mit Elementen höherer Hauptgruppen stabile Verbindungen (intermetallische Phasen) eingeht.

Unter Berücksichtigung der in *Kapitel 6.4.2* erläuterten Grundlagen zur Mischkristall- und Ausscheidungshärtung wurden folgende Elemente zur Verfestigung der Magnesiummatrix untersucht:

*Ag, Al, Bi, Ca, Cu, Ga, Li, Mn, Pb, Sn, Sr, Y, Zn.*

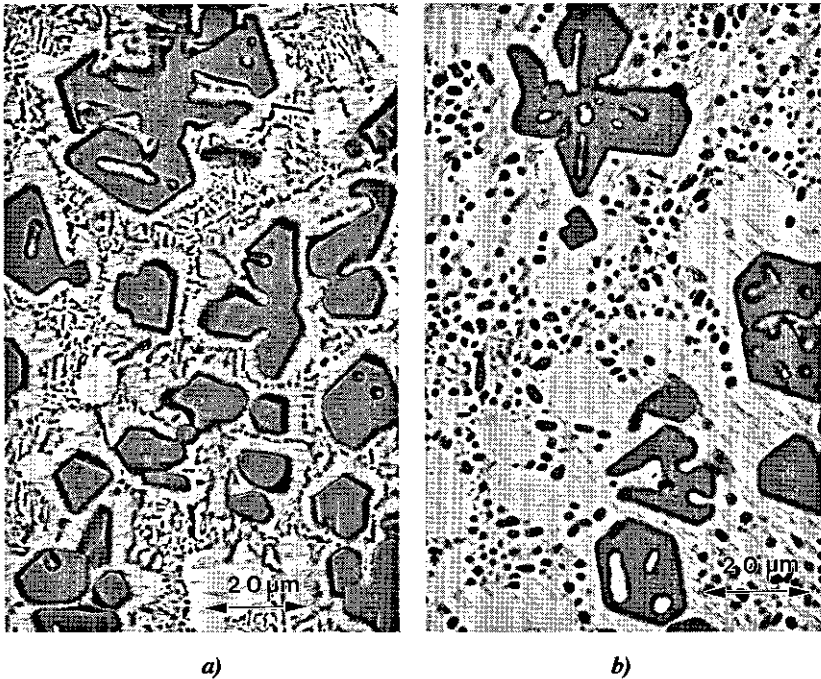
In *Tabelle 6.2* sind die maximale Löslichkeit, die eutektische Temperatur, der Atomradius sowie der jeweils untersuchte Konzentrationsbereich der getesteten Elemente aufgelistet.

Zur Erzielung einer Ausscheidungshärtung wurden die Legierungen einer Wärmebehandlung unterzogen. Zunächst wurde ein von der Probendicke und dem Gehalt an Zusatzelementen abhängiges drei- bis fünfständiges Lösungsglühen bei 470 bis 500 °C im Zustandsgebiet des homogenen  $\alpha$ -Mischkristalles durchgeführt, womit eine Verringerung von Härte und Festigkeit bei erhöhter Duktilität verbunden ist. Die anschließende Abschreckung in Wasser auf Raumtemperatur führt zu der Bildung eines übersättigten  $\alpha$ -Mischkristalles, der durch Auslagerung bei erhöhter Temperatur den stabilen Gleichgewichtszustand anstrebt [96]. Die Auslagerung erfolgte bei 200 bis 230 °C. Im folgenden werden die Auswirkungen der einzelnen Elemente auf die Mikrostruktur der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung diskutiert.

*Tabelle 6.2: Max. Löslichkeit in Magnesium, eutektische Temperatur, Atomradius und untersuchter Konzentrationsbereich der zulegierten Elemente.*

Element	max. Löslichkeit [At.%]	eutekt. Temp. [°C]	Atomradius [pm]	unters. Konz.bereich [Gew.%]
Al	11,8	437	143,2	2 - 6
Bi	1,12	553	154,5	1 - 5
Ca	0,82	516,5	197,4	0,1 - 1,5
Cu	0,013	485	127,8	0,5 - 5
Ga	3,14	422,7	122,1	0,5 - 5
Li	17	588	152	3 - 8
Mn	0,996	650	136,7	0,1 - 1
Pb	7,75	466,2	175,0	1 - 5
Sn	3,35	561	140,5	0,5 - 5
Sr	0,03	585	215,1	0,1 - 0,5
Y	4	567	177,6	1 - 3
Zn	2,4	340	133,5	0,5 - 3

Unlegierte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen sind nicht aushärtbar, da Silizium in Magnesium unlöslich ist und keine weiteren Legierungselemente in der Matrix gelöst sind. Somit beeinflusst eine Wärmebehandlung neben einer geringen Erhöhung der Duktilität durch Einkuglung der eutektischen Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen (*Bild 6.7*) nicht die thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften. Mit Rücksicht auf die mechanischen Eigenschaften ist es vorteilhaft, die Scharfkantigkeit der in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme *Bild 3.2* gezeigten korngefeinten Mg<sub>2</sub>Si-Kristalle abzurunden, da die Kanten unter Zug- und Druckbeanspruchung eine verstärkte Rißleitung sowie Rißwachstum verursachen können. Durch das Lösungsglühen werden die Ecken der Primärkristallite leicht abgerundet, ihre oktaedrische Gestalt bleibt jedoch erhalten.



**Bild 6.7:** Lichtoptische Gefügeaufnahmen der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>. Die im Gußzustand vorliegenden eutektischen Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen (a) werden durch das Lösungsglühen eingekugelt (b).

**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Aluminium:**

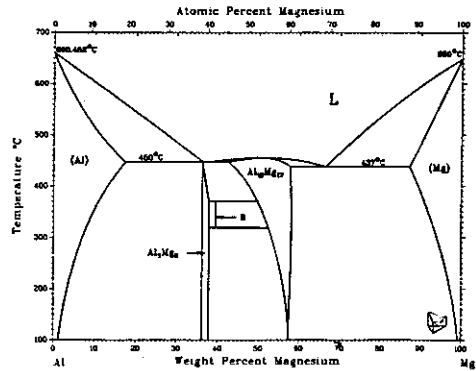
**Bild 6.8** zeigt das binäre System Aluminium-Magnesium. Aluminiumzusätze kleiner 3 Gew.% (entspricht kleiner 4 Gew.% bezogen auf die Magnesiummatrix) lösen sich vollständig und homogen im Magnesiummischkristall, siehe **Bild 6.9**. Die Ausbildung der eutektischen Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen wird verhindert. Ein Einfluß von Aluminium auf die Gestalt der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite ist nicht feststellbar. Ebenso wird in den Mg<sub>2</sub>Si-Kristallen kein Aluminium gelöst. Die Legierung ist nicht aushärtbar, da das zulegierte Aluminium vollständig in der Magnesiummatrix gelöst wird, und sich während einer Auslagerung keine Ausscheidungen bilden.

Bei höheren Aluminiumzusätzen scheiden sich im Gußzustand entlang der Magnesiumkorn Grenzen grobe, inhomogen verteilte Phasen aus. **Bild 6.10 a** zeigt eine lichtoptische Gefügeaufnahme der Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>-Legierung mit 6 Gew.% Aluminium (entspricht 9 Gew.% bezogen auf die Magnesiummatrix) im Gußzustand. EDX-Analysen verifizierten den Aluminiumgehalt der Matrix auf ca. 9 Gew.% und die groben Ausscheidungen als die niedrigschmelzende intermetallische Phase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (437 °C). Sie erweicht bei höheren Temperaturen und vermindert die Korngrenzenenergie, so daß durch die Präsenz der Ausscheidungen keine Festigkeitserhöhungen erzielt werden (siehe **Kapitel 6.4.3**).

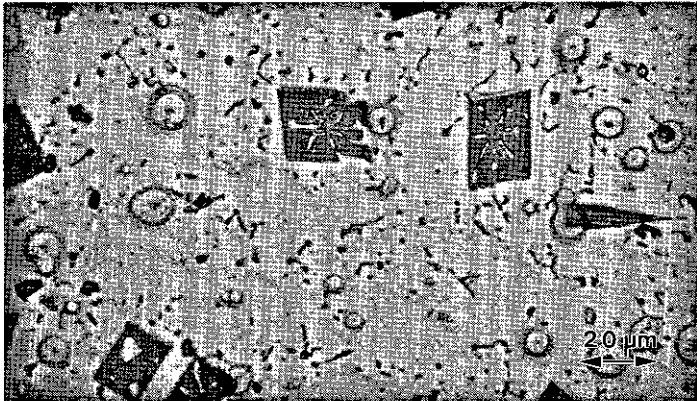
Während eines dreistündigen Glühens bei 480 °C lösen sich die entlang der Korngrenzen ausgeschiedenen Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Phasen in der aluminiumhaltigen Magnesiummatrix (**Bild 6.10 b**). Es liegt ein übersättigter Magnesiummischkristall vor, in welchem Aluminium homogen verteilt ist. Im lösungsgeglühten Material sind Basisgleitung und {10 $\bar{1}2$ } Zwillinge die vorherrschenden Verformungsmechanismen [97].

Nach zweistündiger Auslagerung bei 220 °C treten in der Magnesiummatrix feinverteilte Ausscheidungen auf, siehe **Bild 6.10 c**. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden diese Ausscheidungen ebenfalls als die Phase Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> analysiert. Dies steht in Einklang zu früheren Untersuchungen an der Magnesiumlegierung AZ91, in denen  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> nachgewiesen wurde [77]. Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> hat eine kubische Struktur und ist inkohärent zu der hexagonalen Magnesiummatrix. Die Gleichgewichtsphase tritt plattenförmig ohne vorherige Bildung von Guinier-Preston-Zonen auf [95,97]. Nach J. Gjønnes geht ihrer kontinuierlichen Ausscheidung die Entstehung kleiner  $\beta$ -Phasen mit einem Durchmesser < 50 Å voraus. Die Ausscheidungen verhindern die {10 $\bar{1}2$ } Zwillingsbildung und erschweren die Basisgleitung [98].

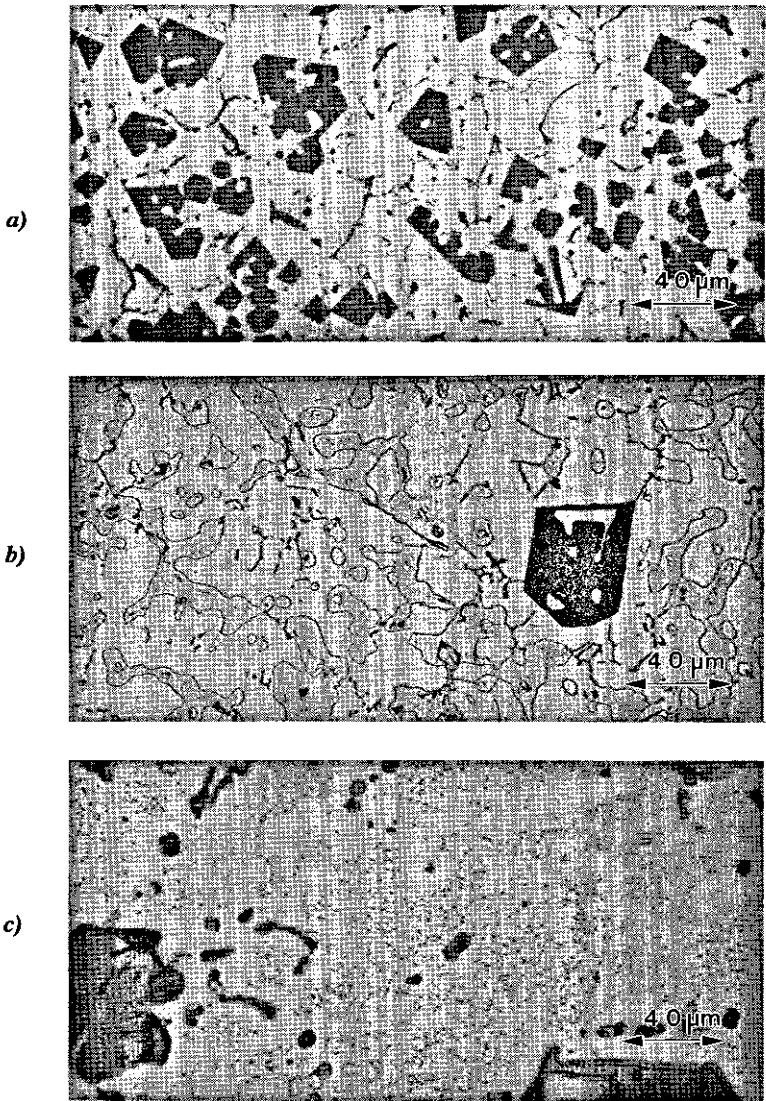
$\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> hat einen niedrigen Schmelzpunkt von 437 °C und wird daher bei höherer Temperatur durch beschleunigte Diffusionsvorgänge weich und vergrößert. Die Ausscheidungen setzen bei höherer Temperatur die Magnesiumkorngrenzenenergie herab und sind ausschlaggebend für die geringe Kriechbeständigkeit der Magnesiumlegierungen mit hohen Aluminiumgehalten [77]. Die Korngrenzen werden durch gemeinsam mit den  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Phasen entlang der Korngrenzen auftretende Mikroporositäten weiter geschwächt. Härte und Festigkeit der ausgelagerten Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>-Legierung mit 6 Gew.% Aluminium werden durch die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen bei niedrigen Temperaturen erhöht, oberhalb 200 °C verringert (*Kapitel 6.4.3 und 6.4.4*).



**Bild 6.8:** Zustandsdiagramm Magnesium-Aluminium



**Bild 6.9:** Lichtoptische Gefügaufnahme der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit 3 Gew.% Al. Al löst sich vollständig in der Magnesiummatrix und unterdrückt die Ausbildung der eutektischen Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen.



**Bild 6.10:** Lichtoptische Gefügaufnahme der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit 6 Gew.% Al. Guß- (a), lösungsgeglühter- (b), ausgelagerter Zustand (c).

**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Wismut:**

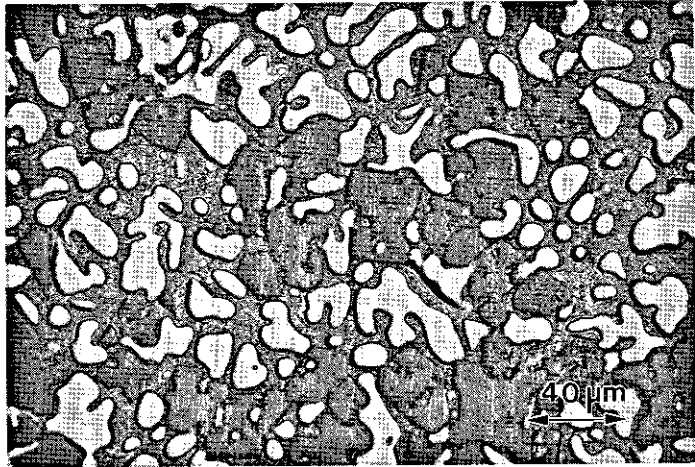
Wismut löst sich bis zu einem Zusatz von 3 Gew.% vollständig in der Magnesiummatrix. Die geringe Differenz der Atomradien von Magnesium und Wismut ( $\Delta r = 5,4$  pm) begünstigt die Bildung von Substitutionsmischkristallen, wobei sich bei höheren Wismutanteilen aus den übersättigten Mg-Bi-Mischkristallen die Gleichgewichtsphase Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> in ihrer Tieftemperaturmodifikation ausscheidet [99]. Die Ausscheidung ist ausschließlich kontinuierlich und tritt bevorzugt an den Magnesiumkorgrenzen auf. Im fortgeschrittenen Stadium ist sie platten- und nadelförmig. Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> verschlechtert die Korrosionsbeständigkeit der Legierung.

**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Kalzium:**

In der Magnesiummatrix wurden in den Untersuchungen maximal 0,1 Gew.% Kalzium gelöst. Die geringe Mischkristallverfestigung resultiert in einer kleinen Härtesteigerung des Werkstoffes. Bei höheren Zusätzen scheiden sich blockförmige Kalziumsilizide (Ca<sub>2</sub>Si) von ca. 1 bis 3 µm Kantenlänge aus, die als Kristallisator für die Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite wirken.

**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Kupfer:**

Ein Kupferzusatz bewirkt die Ausbildung eines ternären Eutektikums (Mg<sub>2</sub>Cu, Mg, Mg<sub>2</sub>Si) [100] entlang der Magnesiumkorgrenzen, siehe *Bild 6.11*. In der Magnesiummatrix wurde kein Kupfer nachgewiesen. In den Mg<sub>2</sub>Si-Kristalliten lösen sich homogen ca. 0,5 Gew.% des zugesetzten Kupfers, was zu einer Hemmung der dendritischen Morphologie führt. Die hohe Härte des ausgeprägten ternären Eutektikums (siehe *Kapitel 6.4.2*) bewirken eine Erhöhung der Härte und eine Verringerung der Duktilität der Legierung. Weiterhin ist die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt [24].



**Bild 6.11:** Lichtoptische Gefügaufnahme der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit 3 Gew.% Cu. Der Kupferzusatz verursacht die Ausbildung eines ternären Eutektikums (Mg<sub>2</sub>Cu, Mg, Mg<sub>2</sub>Si) entlang der Magnesiumkorgrenzen, wodurch die Härte des Werkstoffes erhöht und die Duktilität erniedrigt wird. In den Mg<sub>2</sub>Si-Kristalliten lösen sich homogen ca. 0,5 Gew.% Cu und hemmen deren dendritische Morphologie.

#### **Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Blei, Gallium, Silber, Zinn:**

Die Auswirkungen der Elemente Blei, Gallium, Silber und Zinn auf Mikrostruktur und Eigenschaften der Legierung sind ähnlich und lassen sich gemeinsam diskutieren. Sie zeigen mit fallender Temperatur stark abnehmende maximale Löslichkeiten in Magnesium und reagieren nicht mit dem Silizium.

Die vier Elemente lösen sich jeweils zu ca. 1 Gew.% in der Magnesiummatrix. Bei höheren Gehalten scheiden sich die Phasen Mg<sub>2</sub>Pb, Mg<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn und Mg<sub>3</sub>Ag entlang der Magnesiumkorgrenzen aus. Mg<sub>2</sub>Pb und Mg<sub>2</sub>Sn kristallisieren wie Mg<sub>2</sub>Si in der kfz CaF<sub>2</sub>-Struktur mit den Gitterkonstanten  $a_{(Mg_2Pb)} = 6,836 \text{ pm}$  und  $a_{(Mg_2Sn)} = 6,764 \text{ pm}$  [101]. Ausführliche röntgenographische Untersuchungen der Ausscheidungsvorgänge von Mg<sub>2</sub>Pb und Mg<sub>2</sub>Sn erfolgten von S. Henes und V. Gerold [102].

Blei, Gallium, Silber und Zinn verschlechtern bereits in geringen Konzentrationen aufgrund mikrogalvanischer Effekte die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes [19]. Das Auftreten der jeweiligen intermetallischen Phasen verstärkt diesen Effekt. Die Festigkeit und die Härte des Materials wird geringfügig erhöht.

***Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Lithium, Mangan, Strontium, Yttrium:***

Bei bereits geringer Zugabe der Elemente Lithium, Mangan, Strontium und Yttrium scheiden sich neben Mg<sub>2</sub>Si die entsprechenden Silizide (Li<sub>2</sub>Si, MnSi, SrSi, YSi) inhomogen in grober nadel- oder plattenförmiger Gestalt aus. Sie wirken sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes aus, da sie durch Versetzungsaufstauungen Spannungsspitzen verursachen und somit Risse im Material initiieren, die den Ausgangspunkt zum Versagen des Werkstückes darstellen.

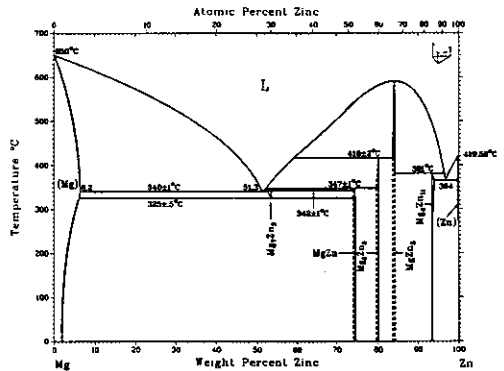
In *Bild 6.12* ist exemplarisch das lichtoptische Gefügebild der Mikrostruktur der Mg<sub>70</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>30</sub>-Legierung mit 1 Gew.% Mangan abgebildet. EDX-Analysen verifizierten, daß Mangan sich nicht in der Magnesiummatrix löst und vollständig mit dem Silizium reagiert. Somit trägt Mangan nicht zu der bekannten Verbesserung des Korrosionsverhaltens von Magnesiumlegierungen bei [103,104]. Die Silizide zeigen keinen kornfeinenden Einfluß auf die Mg<sub>2</sub>Si-Kristalle. Die groben nadel- und plattenförmigen Lithiumsilizide beeinträchtigen erheblich die Korrosionsbeständigkeit der Legierung.

***Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Zink:***

*Bild 6.13* zeigt das binäre System Magnesium-Zink. Geringe Zinkzusätze von 0,5 Gew.% werden vollständig im Magnesiummischkristall gelöst. Bei höheren Zinkgehalten scheidet sich entlang der Magnesiumkorn Grenzen die metastabile kohärente Phase MgZn' aus. Frühere Untersuchungen an zinkhaltigen Magnesiumlegierungen bestätigen dieses Ergebnis [33,105]. Der niedrige Schmelzpunkt dieser Phase von 340 °C führt vergleichbar zu den Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen in hochaluminiumhaltigen Legierungen zu beschleunigten Diffusionsvorgängen oberhalb 150 °C und somit zu niedrigen Festigkeiten und Kriechbeständigkeiten. Um bei höheren Temperaturen hohe Festigkeiten zu erzielen, ist das Auftreten der MgZn'-Phase durch Begrenzung des Zinkgehaltes auf maximal 0,5 Gew.% zu vermeiden.



**Bild 6.12:** Lichtoptische Gefügeaufnahme der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit 1 Gew.% Mangan. Mangan löst sich nicht in der Magnesiummatrix und bildet vergleichbar zu Lithium, Strontium und Yttrium grobe, nadel- und plattenförmige Silizide, die die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes nachteilig beeinflussen.



**Bild 6.13:** Zustandsdiagramm Magnesium-Zink

***Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Aluminium und Zink:***

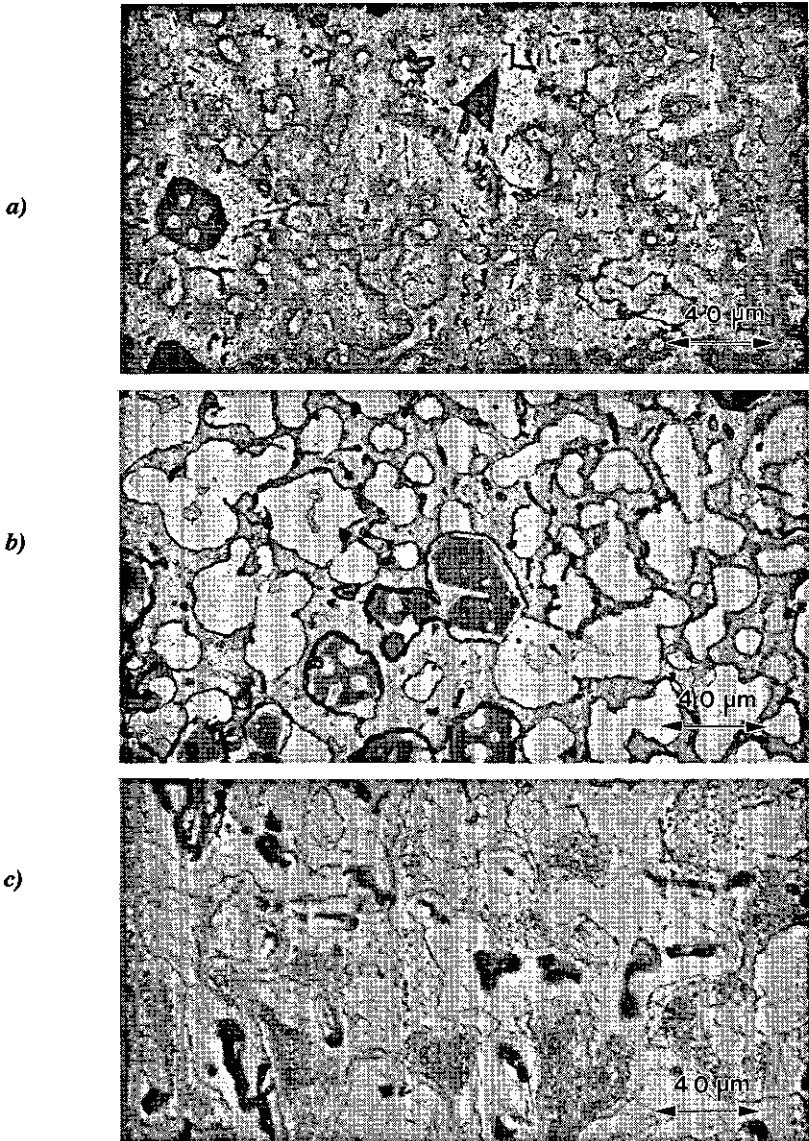
**Bild 6.14** zeigt lichtoptische Gefügeaufnahmen der Legierung MgSi8 Al3 Zn1 CaRE im gegossenen (a), lösungsgeglühten (b) und ausgelagerten (c) Zustand.

Im Gußzustand (a) sind zwei Matrixphasen zu unterscheiden, die in EDX-Analysen als aluminiumhaltige Magnesiummischkristalle ohne Zink (helle Phase) und mit ca. 3 Gew.% Zink (bräunliche Phase) identifiziert wurden. Die aluminiumhaltigen Kristalle sind von den Aluminium- und Zinkhaltigen umgeben. Beim Erstarrungsvorgang scheiden sich nach der Primärkristallisation der Mg<sub>2</sub>Si-Phase zunächst die aluminiumhaltigen Kristalle aus. Zink wird vor der Erstarrungsfront hergeschoben und reichert sich in der Restschmelze an. Zuletzt erstarren die aluminium- und zinkhaltigen Magnesiumkristalle. Innerhalb der aluminium-/zinkhaltigen Magnesiummischkristalle ist die MgZn-Phase ausgeschieden (dunkel). Vereinzelt treten im Gefüge eutektische Mg<sub>2</sub>Si-Lamellen auf.

Ein dreistündiges Lösungsglühen bei 470 °C mit anschließender Wasserabschreckung resultiert in einer Homogenisierung der aluminium-/zink- und nur aluminiumhaltigen Magnesiummischkristalle (b). Deutlich sind die von den zinkhaltigen Kristallen umschlossenen hellen Körner zu erkennen, die kein Zink enthalten. Die im Gußzustand ausgeschiedenen MgZn-Phasen sind in den zinkhaltigen Magnesiummischkristallen gelöst, so daß deren Zinkgehalt auf ca. 4 Gew.% steigt. Die Härte des Werkstoffes wird durch das Lösungsglühen kaum beeinflusst.

Während des mehrstündigen Auslagerns bei 220 °C bilden sich nach ca. zwei Stunden in den zinkhaltigen Kristallen feinverteilt Ausscheidungen in der Größe von ca. 1 µm (c). Lichtmikroskopisch sind diese Ausscheidungen erst im Stadium beginnender Überalterung sichtbar [106]. Mit EDX-Analysen konnte nachgewiesen werden, daß es sich hierbei um MgZn-Ausscheidungen handelt.

Frühere Untersuchungen [105] beschreiben die Ausscheidungen als die kohärente metastabile Phase MgZn', die sich als dünne Stäbchen senkrecht zur Basisebene formiert. Die MgZn'-Stäbchen werden zwar durch die {10 $\bar{1}$ 2} Zwillingsbildung gesichert, blockieren jedoch die Basisgleitung des Magnesiummischkristalles, womit eine schwache Festigkeitszunahme bei Temperaturen kleiner 150 °C verbunden ist (siehe *Kapitel 6.4.3*). Längeres Auslagern über zwei Stunden führt zu einer Koagulation der MgZn'-Ausscheidungen.



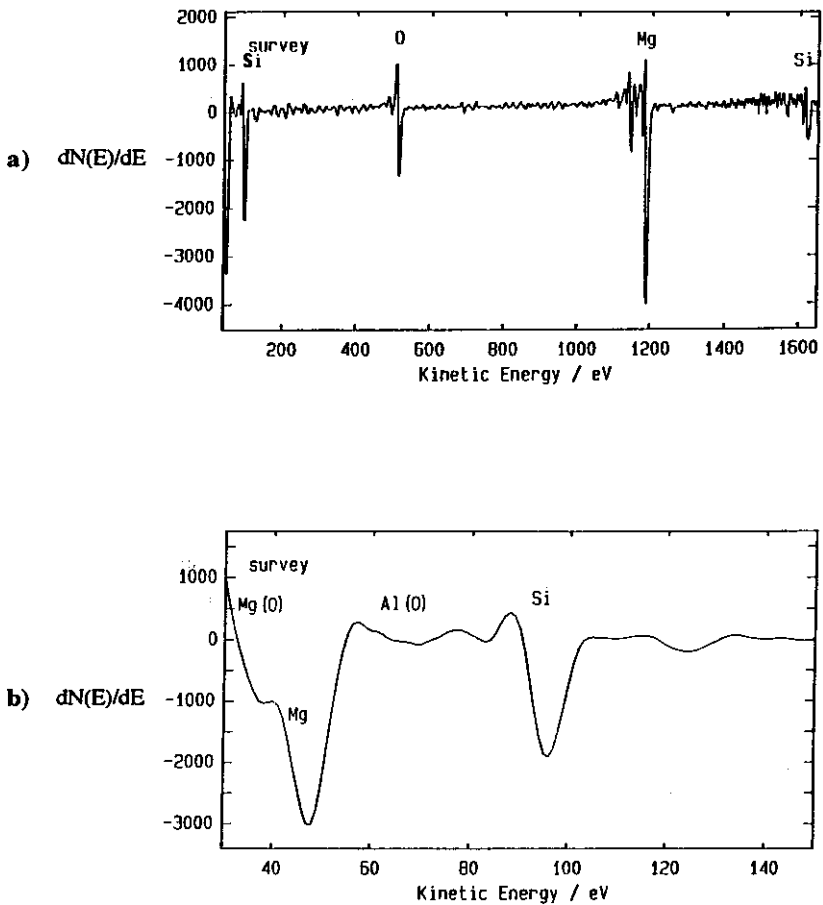
**Bild 6.14:** Lichtoptische Gefügaufnahme der Legierung MgSi<sub>8</sub>Al<sub>3</sub>Zn<sub>1</sub>CaRE. Guß- (a), lösungsgeglühter (b) und ausgelagerter Zustand (c).

## 6.2 Sauerstoffanreicherungen an der Phasengrenze Mg-Mg<sub>2</sub>Si - AES-Untersuchungen -

Auger-Analysen ermöglichen die qualitative Bestimmung des Sauerstoffgehaltes an der Phasengrenze Magnesiummatrix-Mg<sub>2</sub>Si der Legierungen. Dazu wurden aus Gußstäben gearbeitete, rundgekerbte Proben ( $\varnothing = 5$  mm; L = 30 mm) entlang ihrer Sollbruchstelle unter Hochvakuum ( $10^{-10}$  bar) gebrochen. Mittels Auger-Elektronen wurde deren "frische", nicht kontaminierte Bruchfläche analysiert. Die Beschleunigungsspannung des Augerelektronenspektrometers (AES) betrug 10 kV, bei punktförmigen Analysen hatte der Elektronenstrahl einen Durchmesser von minimal 100 nm. Die Auswertung der Auger-Analysen erfolgte in einer Auftragung der erzeugten Elektronenintensität  $dN(E)/dE$  in Abhängigkeit von der kinetischen Elektronenenergie.

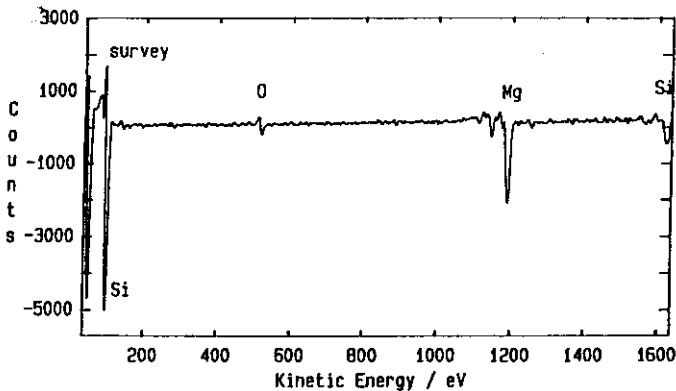
*Bild 6.15 a* zeigt exemplarisch das Auger-Spektrum der Phasengrenze Magnesiummatrix-Mg<sub>2</sub>Si der unter Luft abgegossenen Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung. Der niederenergetische Peak des Magnesiums tritt aufgrund des hohen Magnesiumanteils im Vergleich zum Silizium in den Vordergrund. Deutlich ist der Sauerstoffpeak sichtbar, der ein Indiz für atomar angelagerten Sauerstoff an der Phasengrenze darstellt. Bei höherer Auflösung des niederenergetischen Bereiches (*Bild 6.15 b*) sind neben atomar angelagertem Sauerstoff die Oxide MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachweisbar.

Die Sauerstoffanreicherungen an der Phasengrenze Mg-Mg<sub>2</sub>Si bewirken eine Dekohäsion und verringern die Korngrenzenenergie zwischen Magnesiummatrix und Mg<sub>2</sub>Si-Kristalliten. Daraus resultiert ein bevorzugt interkristalliner Bruch, der zu einer Erhöhung der Sprödigkeit und Erniedrigung der Fließspannung der Legierung führt (siehe *Kapitel 6.4.3*).



**Bild 6.15:** Augerspektren der Phasengrenze Magnesiummatrix-Mg<sub>2</sub>Si der unter Luft abgegossenen Legierung. Deutlich ist der Sauerstoffpeak sichtbar (a). In der höher aufgelösten Darstellung des niederenergetischen Bereiches bis 150 eV (b) sind die oxidischen Formen von Magnesium und Aluminium (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu erkennen.

In der unter Schutzgas erschmolzenen und vergossenen Legierung verifizierten die Auger-Analysen deutlich verringerte Sauerstoffanreicherungen an den Phasengrenzflächen Mg-Mg<sub>2</sub>Si, (*Bild 6.16*). Der kleine Restsauerstoffgehalt ist auf oberflächige Oxidation der Einsatzstoffe zurückzuführen. Die Anzahl oxidischer Einschlüsse im Gefüge ist erheblich verringert. In der Bruchfläche der Legierung sind neben *inter-* auch *transkristalline* Anteile vorhanden (*Kap. 6.4.3*), weshalb auf eine höhere Korngrenzenenergie der Mg-Mg<sub>2</sub>Si Phasengrenze zu schließen ist.



**Bild 6.16:** Augerspektrum der Phasengrenze Mg-Mg<sub>2</sub>Si der unter Sauerstoffabschluß erschmolzenen und vergossenen Legierung. Der in Bild 6.15 sichtbare unerwünschte Sauerstoffpeak ist deutlich verringert.

### 6.3 Physikalische Eigenschaften der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen

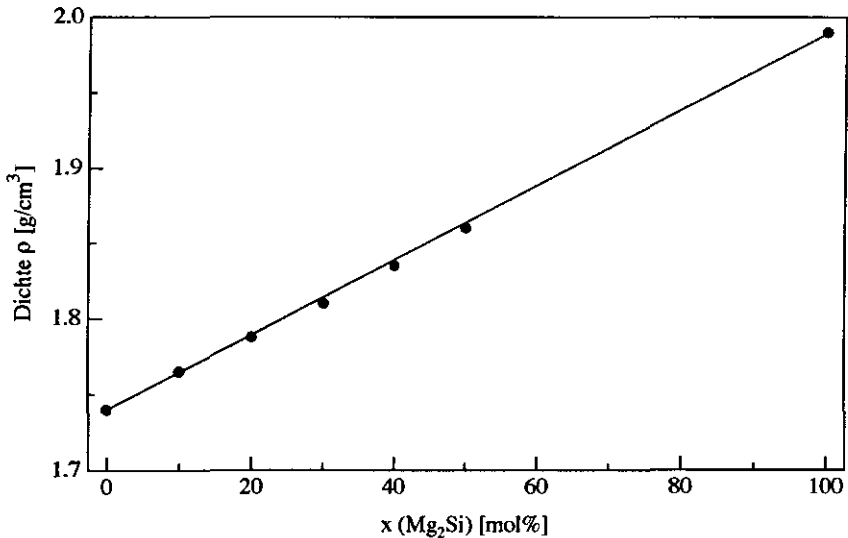
Die thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen wurden an schmelzmetallurgisch hergestellten (siehe *Kapitel 5*), prüffähigen Probekörpern ermittelt, deren Geometrien in Anlehnung an die jeweilige DIN gewählt wurden. Zur Homogenisierung und Erhöhung der Duktilität erfolgte eine Wärmebehandlung (siehe *Kapitel 7*). Bei der Erstellung der Probekörper wurde auf maximale Fehlerfreiheit geachtet, wie z.B. minimale Gasporenkonzentration, Lunker und Oxideinschlüsse. Die Proben wurden zur Gewährleistung einer reproduzierbar hohen Oberflächengüte poliert.

In den *Kapiteln 6.3* und *6.4* ist der Einfluß des Mg<sub>2</sub>Si-Gehaltes auf die untersuchten Eigenschaften beschrieben. Die für einen Kolbenwerkstoff relevanten Eigenschaften der optimierten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung sind denen der konventionellen eutektischen Al-Si-Kolbenlegierung AISi12 CuMgNi sowie zum Teil denen der Magnesiumlegierung AZ91<sub>hp</sub> gegenübergestellt.

#### 6.3.1 Dichte

Die mit einem Gaspyknometer AccuPyc 1330 der Fa. Micrometrics gemessenen Dichten der untersuchten Legierungen sind in *Bild 6.17* wiedergegeben. Zwischen den gemessenen und den nach der Mischungsregel berechneten Werten ist eine gute Übereinstimmung festzustellen, so daß auf eine geringe Mikroporositätenkonzentration zu schließen ist.

Die Dichte der Legierungen nimmt mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Anteil leicht zu. Die eutektische Al-Si-Kolbenlegierung hat mit  $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$  eine ca. 45 % höhere Dichte als die optimierte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung ( $\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3$ ).

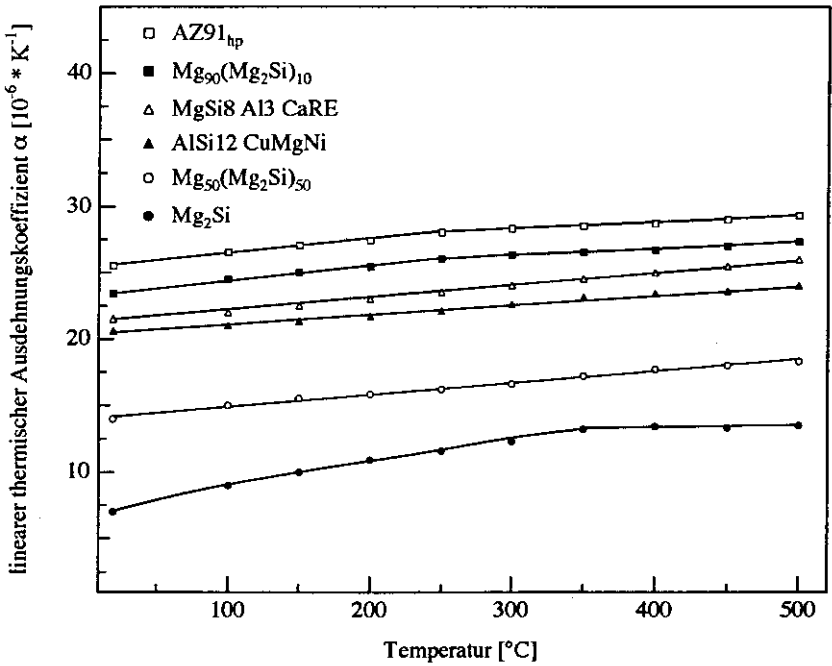


**Bild 6.17:** Dichte in Abhängigkeit vom Mg<sub>2</sub>Si-Anteil. Mit zunehmendem Mg<sub>2</sub>Si-Anteil steigt die Dichte an. Die eutektische Al-Si-Legierung AlSi12 CuMgNi hat mit  $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$  eine ca. 45 % höhere Dichte als die optimierte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung ( $\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3$ ).

### 6.3.2 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten

Die thermomechanische Analyse (TMA) ermöglicht mittels dilatometrischer Messungen die Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ . An stäbchenförmigen Probekörpern wurde von 20 bis 500 °C die Temperaturabhängigkeit der durch Volumenänderung initiierten Längenänderung mit einer Aufheizrate von 10 K/min erfaßt.

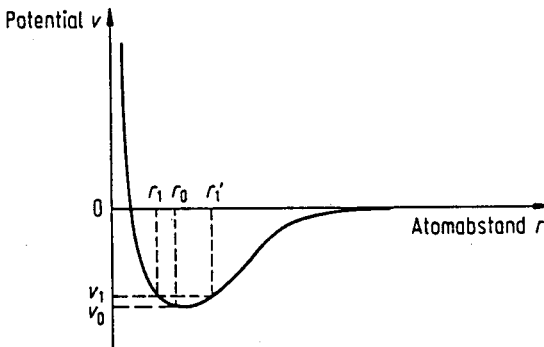
In **Bild 6.18** sind die  $\alpha(T)$ -Werte von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit 10 und 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si, der Legierung MgSi8 Al3 CaRE, der reinen Phasen Mg und Mg<sub>2</sub>Si sowie der Legierung AlSi12 CuMgNi gegenübergestellt.



**Bild 6.18:** Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen und von der eutektischen Al-Si-Legierung. Mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt nehmen die Ausdehnungskoeffizienten ab. Die Legierung MgSi<sub>8</sub> Al<sub>3</sub> CaRE zeigt ähnliche Werte wie AlSi<sub>12</sub> CuMgNi.

Die  $\alpha(T)$ -Werte nehmen mit steigender Temperatur infolge der durch Gitterschwingungen verursachten Wärmeausdehnung zu. Die Wärmeausdehnung kann nicht auf die harmonische Oszillation der Atome zurückgeführt werden, da hierbei mit steigender Amplitude keine Änderung der Atomabstände verbunden ist. Zur Erklärung muß das asymmetrische Potential der atomaren Bindung herangezogen werden, siehe **Bild 6.19**. Das Potential steigt bei Kompression der Probe stärker an als bei Dilatation, weshalb sich der Schwingungsmittelpunkt mit wachsender Energie und daher mit steigender Temperatur zu größeren Atomabständen verschiebt [107], womit eine Ausdehnung verbunden ist.

Die intermetallische Phase Mg<sub>2</sub>Si weist wegen ihres hohen Siliziumanteils (33 At.%) einen relativ niedrigen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf. Daher nehmen die  $\alpha(T)$ -Werte der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt ab. Die Legierungen MgSi<sub>8</sub> Al<sub>3</sub> CaRE und AlSi<sub>12</sub> CuMgNi zeigen im untersuchten Temperaturbereich vergleichbare  $\alpha(T)$ -Werte. Somit müßten bei einer Substitution des bisherigen Kolbenwerkstoffes durch die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung keine konstruktiven Änderungen bezüglich des Ausdehnungsverhaltens in dem System Kolben-Kolbenring-Motorenblock erfolgen.



**Bild 6.19:** Asymmetrisches Potential der atomaren Bindung [107].

### 6.3.3 Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten

Das Wärmeleitungsvermögen im Festkörper basiert auf dem Energietransport durch freie Elektronen und der Übertragung der Wärmeenergie in Form von Gitterschwingungen. Es wird nach der Beziehung 6.1 mit der spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  auf der Grundlage experimentell ermittelter Werte für die Temperaturleitfähigkeit  $a$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  beschrieben:

$$\lambda = a * c_p * \rho \quad (6.1)$$

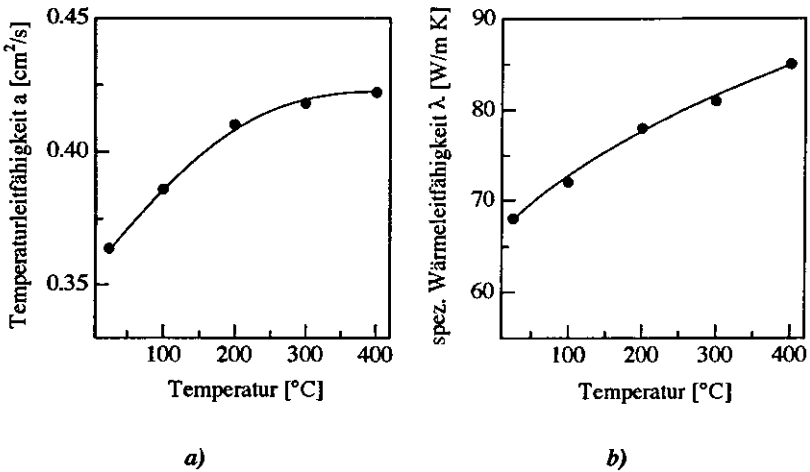
Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität der Legierung MgSi 8Al 3Ca RE basiert auf der kalorimetrischen Messung mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und erfolgte mit einem Mettler TA 3000 System. Im Vergleich zu den Literaturdaten für die Phasen Magnesium [108] und Mg<sub>2</sub>Si [109] liegt im untersuchten Temperaturbereich von RT bis 700 K unter Berücksichtigung der koexistierenden Volumenanteile in der Mg-Mg<sub>2</sub>Si Legierung eine gute Überstimmung mit den gemessenen Werten vor, *Tabelle 6.1*.

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit wurde nach dem Laser-Flash-Verfahren bei der Fa. Compotherm Oberflächentechnik GmbH, Syke, durchgeführt. *Bild 6.20 a)* zeigt die Temperaturleitfähigkeit  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Mit steigender Temperatur ist ein leichter Anstieg der Temperaturleitfähigkeit von 0.37 cm<sup>2</sup>/s bei 20 °C auf 0.45 cm<sup>2</sup>/s bei 400 °C erkennbar.

In *Bild 6.20 b)* sind die nach Gleichung 6.1 berechneten spezifischen Wärmeleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Als Berechnungsgrundlage dienten die experimentell ermittelten  $c_p$ -Werte. Verglichen mit der hervorragenden Wärmeleitfähigkeit konventioneller Kolbenlegierungen von  $\lambda_{RT} = 140$  W/mK weist die Legierung MgSi8 Al3 CaRE relativ niedrige spezifische Wärmeleitfähigkeiten auf, wofür die geringe Wärmeleitfähigkeit der intermetallischen Phase ( $\lambda_{RT} = 8,0$  W/mK) verantwortlich ist.

**Tabelle 6.1:** Spezifische Wärmekapazitäten  $c_p$  bei verschiedenen Temperaturen von Mg, Mg<sub>2</sub>Si und der Legierung MgSi 8Al 3Ca RE (theoretische und experimentell ermittelte Werte).

T [K]	$c_p$ [J/g·K]			
	Mg	Mg <sub>2</sub> Si	MgSi8 Al3 CaRE (theoretische Werte)	MgSi8 Al3 CaRE (experimentelle Werte)
298	1,03	0,88	1,00	1,00
400	1,08	0,96	1,05	1,02
500	1,12	1,01	1,09	1,04
600	1,17	1,04	1,14	1,05
700	1,22	1,07	1,18	1,06



**Bild 6.20:** a): Temperaturleitfähigkeit  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierung MgSi8 Al3 CaRE. In b) ist die nach Gleichung 6.1 berechnete spezifische Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur sind leicht zunehmende Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten festzustellen.

## 6.4. Mechanische Eigenschaften der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen

### 6.4.1 Elastizitätsmoduli

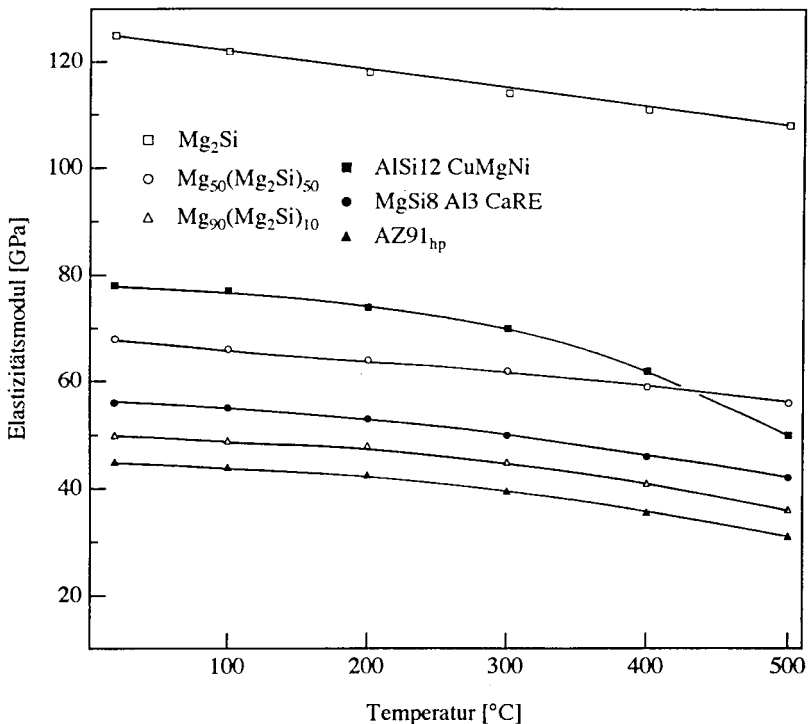
Die Elastizitätsmoduli wurden mit einem Elastomaten Typ 1024 der Fa. Institut Dr. Förster mittels der Resonanzfrequenzmethode von Raumtemperatur bis 500 °C bestimmt. Eine an dem runden Prüfkörper ( $\varnothing = 10$  mm; L = 100 mm) angebrachte Phase dämpft die Entstehung longitudinaler und tordierender Schallwellen. Die Resonanzfrequenz stehender transversaler Schallwellen in dem Prüfling wird ermittelt, und unter Einbeziehung der Werkstoffdichte und der geometrischen Daten der Elastizitätsmodul berechnet.

Dem *Bild 6.21* sind exemplarisch die temperaturabhängigen Elastizitätsmoduli von Magnesium, Mg<sub>2</sub>Si, den Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit 30 und 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si, der optimierten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung MgSi8 Al3 CaRE und der Legierung AlSi12 CuMgNi zu entnehmen. Wegen des hohen Elastizitätsmoduls der IP nehmen die E-Moduli der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt zu. Beispielsweise weist eine Mg<sub>70</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>30</sub>-Legierung bei Raumtemperatur einen E-Modul von 53 GPa auf, der bei 400 °C noch ca. 45 GPa beträgt. Im Vergleich dazu haben konventionelle Magnesiumlegierungen bei Raumtemperatur einen E-Modul von ca. 44 GPa, der bei 400 °C auf 38 GPa abnimmt.

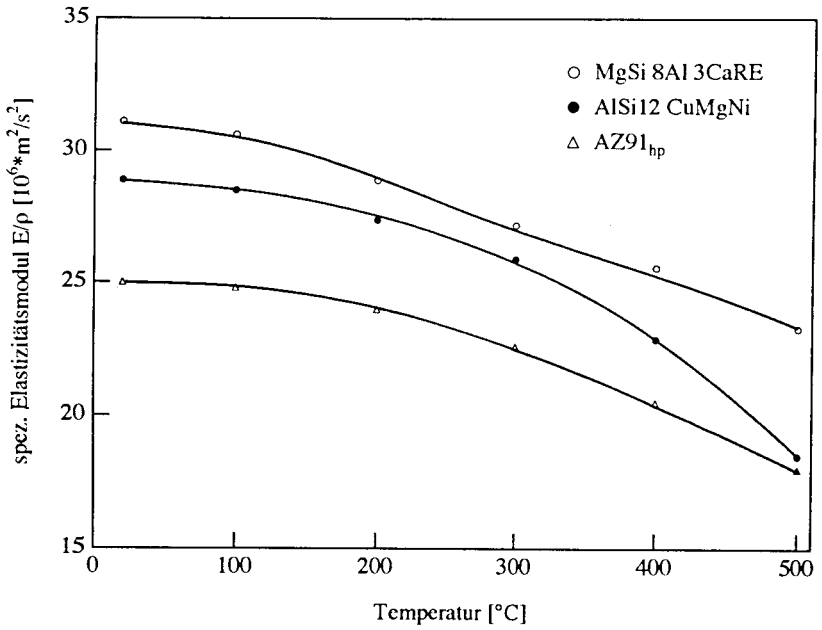
Absolut betrachtet sind die E-Moduli der Legierung MgSi8 Al3 CaRE im gesamten untersuchten Temperaturbereich niedriger als die der eutektischen Al-Si-Legierung. Bei spezifischer Betrachtung der E-Moduli zeigt jedoch die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung höhere Werte als die beiden Vergleichswerkstoffe (*Bild 6.22*). Insbesondere sind zwischen 400 und 500 °C höhere spezifische E-Moduli zu verzeichnen.

Die elastischen Eigenschaftskenngrößen zeigen im allgemeinen eine mit steigender Temperatur fallende Tendenz, da infolge der mit wachsender Temperatur zunehmenden mittleren Atomabstände die Stärke der atomaren Bindungen abnimmt (*Bild 6.19*) [107]. Die geringe Temperaturabhängigkeit der E-Moduli der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen läßt sich durch Eigenspannungseffekte aufgrund lokaler Druck- und Zugspannungen erklären, die aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen Mg und Mg<sub>2</sub>Si resultieren [109]. Der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient der Magnesiummatrix initiiert an der Phasengrenze Mg-Mg<sub>2</sub>Si mit steigender

Temperatur zunehmende Druckspannungen, die infolge der entstehenden elastischen Verformungen einen Anstieg des E-Moduls im Bereich der Phasengrenzfläche bewirken. Wegen vergleichsweise großer mittlerer Abstände der Phasengrenzen Mg-Mg<sub>2</sub>Si (> 20 µm) in den schmelzmetallurgisch erstellten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen sind keine weitreichenden Spannungsfelder vorzufinden. Somit resultiert der Elastizitätsmodul der Legierung aus den mit *zunehmender* Temperatur *abnehmenden* E-Moduli der koexistierenden Phasen sowie den mit *zunehmender* Temperatur *ansteigenden* E-Moduli der verzerrten Phasengrenzflächenbereiche.



**Bild 6.21:** Temperaturabhängige Elastizitätsmoduli der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen und der eutektischen Al-Si-Legierung AlSi12 CuMgNi. Mit steigendem intermetallischen Phasenanteil nimmt der Elastizitätsmodul zu.



**Bild 6.22:** Spezifische Elastizitätsmoduli in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Legierung MgSi8 Al3 CaRE weist höhere spezifische Werte auf als die eutektische Al-Si-Legierung.

## 6.4.2 Härte

### Grundlagen zur Mischkristall- und Ausscheidungshärtung

Die Mischkristall- und Ausscheidungshärtung sind Möglichkeiten zur Verfestigung der Legierung durch Zulegierung weiterer Elemente. Die Verfestigung erfolgt durch Behinderung der Versetzungsbewegung aufgrund von Wechselwirkungen der Versetzungen mit den Legierungselementen, die als gelöste Fremdatome oder als Ausscheidungen vorliegen [111,112].

#### Mischkristallhärtung:

Die Mischkristallhärtung ist einzig auf die Wirkung gelöster Fremd- bzw. Legierungsatome in einer homogenen Phase zurückzuführen. Die als beweglich anzusehende Versetzung steht jederzeit mit mehreren unbeweglichen Fremdatomen in Wechselwirkung. Hierbei unterscheidet man zwischen *paraelastischer* und *dielelastischer* Wechselwirkung des Fremdatoms mit der Versetzung.

Die *paraelastische* Wechselwirkung wird durch ein permanentes elastisches Moment des Fremdatoms auf die Versetzung hervorgerufen. Bei Betrachtung eines Substitutionsfremdatoms erzeugt eine *Stufenversetzung* oberhalb der Gleitebene ein Kompressionsfeld und unterhalb ein Dilatationsfeld, welches durch die hydrostatische Spannungskomponente  $p$ :

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = -\frac{Gb}{3\pi r} \sin \alpha \frac{1+\nu}{1-\nu} \sim \frac{1}{r} \quad (6.2)$$

mit:  $\sigma$  = Spannungskomponente in x-, y-, z-Richtung,  
 $G$  = Schubmodul,  
 $r$  = Abstand Fremdatom - Stufenversetzung,  
 $\nu$  = Querkontraktionszahl,

beschrieben wird. Dabei ergeben sich für die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E^p$  und die Wechselwirkungskraft  $F^p$  auf die Versetzung in Gleitrichtung:

$$\Delta E^p = -p \Delta V \{3(1-\nu)/(1+\nu)\} \sim \frac{1}{r} \quad (6.3)$$

und:

$$F^P = - \frac{\delta \Delta E^P}{\delta x} \Big|_z = \frac{Gb\Delta V}{\pi z^2} \frac{2(x/z)}{(1+(x/z)^2)^2} \quad (6.4)$$

- mit:  $\Delta V = 3\Omega \delta =$  Volumenänderung durch Einbringung des Fremdatoms in den Kristall,  
 $\Omega =$  Molvolumen,  
 $\delta = d \ln a/dv_B =$  relative Gitterparameteränderung mit der Fremdatomkonzentration  $v_B$ ,  
 $z =$  Abstand Hindernis-Gleitebene.

$F^P$  nimmt mit abnehmendem  $z$  zu, da die Versetzung durch ein Fremdatom nahe der Gleitebene am stärksten behindert wird.

Eine *Schrauben*versetzung hat nach der linearen Elastizitätstheorie mit einem Substitutionsfremdatom kein hydrostatisches Spannungsfeld und somit keine paraelastische Wechselwirkung. Es existiert jedoch eine Wechselwirkung mit dem tetragonalen Verzerrungsfeld  $\epsilon^{FA}$  um ein Zwischengitteratom:

$$\epsilon^{FA} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Die daraus folgende Wechselwirkungskraft auf die Versetzung ist gemäß Gleichung 6.4, wobei  $\delta$  durch  $(\epsilon_{11}-\epsilon_{22})/3$  zu ersetzen ist. Demnach verursacht ein isotrop verzerrendes Fremdatom ( $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ ) keine Kraft auf die Schraubenversetzung.

Neben der *paraelastischen* Wechselwirkung gibt es die *dielastische* Wechselwirkung zwischen Fremdatom und Versetzung. Hierbei induziert das Verzerrungsfeld der Versetzung bei unterschiedlichen elastischen Eigenschaften zwischen Matrix und Fremdatom ein elastisches Moment in der Umgebung des Fremdatoms. Infolge der Proportionalität zwischen der Energiedichte  $e$  des Verzerrungsfeldes der Versetzung und dem Schubmodul  $G$  läßt sich die dielastische Wechselwirkungsenergie  $\Delta E^d$  mit einer Schraubenversetzung durch:

$$\Delta E^d = \eta e \Omega = \frac{Gb^2 \eta \Omega}{8\pi^2 r^2} \sim \frac{1}{r^2} \quad (6.6)$$

- mit:  $\eta = d \ln G/dv_B =$  Schubmoduleffekt,

beschreiben. Im Vergleich zu *Gleichung 6.2* nimmt die dielastische Wechselwirkungsenergie statt mit  $1/r$  mit  $1/r^2$  ab. Die dielastische Wechselwirkungskraft  $F^d$  ist somit um den Faktor  $3b/8\pi z$  kleiner als  $F^p$ . Andererseits ist der Schubmoduleffekt  $\eta$  häufig ca. 20mal so groß wie  $\delta$ , so daß beide Wechselwirkungen wesentlich zur Mischkristallhärtung beitragen. Die unterschiedlichen Vorzeichen von  $F^p$  oberhalb und unterhalb der Gleitebene einer Stufenversetzung müssen bei Berechnung der gesamten Wechselwirkungskraft zwischen Versetzung und Fremdatom berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung der kritischen Schubspannung  $\tau_c$  für die Bewegung einer Versetzung über die Gleitebene eines Mischkristalls unterscheidet man zwei Theorien: in *sehr verdünnten* Legierungen ist die Reichweite der Wechselwirkung klein gegenüber dem Fremdatomabstand parallel zur Gleitebene. Der mittlere Abstand  $l$  der unter einer Spannung  $\tau$  von der Versetzung berührten Fremdatome ("Friedellänge") ist:

$$l = \sqrt[3]{\frac{6E_L}{\tau b c_F}} \quad (6.7)$$

mit  $c_F$  = Flächenkonzentration der Fremdatome.

Eine ansteigende Spannung und damit zunehmende Krümmung der Versetzung resultiert in einer Verringerung der Friedellänge, da mehr Hindernisse berührt werden. Aus dem Kräftegleichgewicht läßt sich somit für die kritische Schubspannung  $\tau_c$  herleiten:

$$\tau_c b = F_{\max}^{3/2} c_F^{1/2} / \sqrt{6 E_L} \sim c_F^{1/2} \quad (\text{Fleischer's Beziehung}) \quad (6.8)$$

In *nicht sehr verdünnten* Mischkristallen werden Hindernisse bei jeder Wechselwirkungsstärke berührt. R. Labusch hat eine Verteilungsfunktion  $\rho(F) dF$  definiert, wodurch die Zahl der von 1 cm Versetzungslinie mit einer Wechselwirkungskraft zwischen  $F$  und  $F+dF$  berührten Fremdatome beschrieben wird. Das Kräftegleichgewicht an der Versetzung lautet:

$$\tau b = \int \rho(F) F dF = \int \rho(x) F(x) dx \quad (6.9)$$

mit  $\rho(x)$  = Verteilungsfunktion der Abstände  $x$  von Fremdatomen.

Mit Hilfe der Kraft- und Energieprofile der Wechselwirkungen zwischen Fremdatom und Versetzung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, erhält man für die kritische Schubspannung:

$$\tau_{cb} = F_{\max}^{4/3} c_F^{2/3} z^{1/3} / E_L^{1/3} K \sim c_F^{2/3} \quad (\text{Labusch's Beziehung}) \quad (6.10)$$

mit:  $K = \text{Konstante} \approx 1$ .

Verglichen mit der Beziehung für sehr verdünnte Mischkristalle (*Gleichung 6.7*) treten in der *Gleichung 6.10* andere Exponenten sowie die Hindernisweite  $z$  auf. Durch thermische Aktivierung können die Versetzungen einen Teil des Potentialberges proportional zu einem Arrheniusfaktor  $v_0 = \exp(-E/kT)$  überwinden, so daß die Verteilungsfunktion  $\rho(x)$  vor dem Hindernis abnimmt. Unter Berücksichtigung von Temperatur  $T$  und Versetzungsgeschwindigkeit  $v$  läßt sich die kritische Schubspannung folgendermaßen beschreiben:

$$\tau_c(T, v) = \tau_c f\left(\frac{v}{v_0 z}, \frac{kT}{\sqrt{E_L \tau_{c0} b z^3}}\right) \quad (6.11)$$

In experimentellen Untersuchungen ist für viele verschiedene Legierungen, so auch für Magnesiumlegierungen, eine  $c^{2/3}$ -Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Fremdatomkonzentration festgestellt worden. Die Meßergebnisse werden durch die Labusch's Beziehung (*Gleichung 6.10*) zufriedenstellend beschrieben.

#### **Ausscheidungshärtung:**

Die Ausscheidungshärtung beruht auf Wechselwirkungen zwischen Ausscheidungen und Versetzungen. Die wesentlichen Parameter sind Festigkeit, Volumenanteil, Form und Verteilung der Ausscheidung sowie der Abstand zwischen den Ausscheidungen. Die einzelnen Wechselwirkungen sind denen der Mischkristallhärtung ähnlich. Hinzu kommt die durch den Orowanmechanismus bedingte Möglichkeit der Überalterung. Eine Ausscheidung kann paraelastisch durch ihren Verzerrungshof und dielastisch durch einen von der Matrix abweichenden Schubmodul mit einer Versetzung wechselwirken. Bei Kohärenz zwischen Ausscheidung und Matrix können die Teilchen durch eine Versetzung geschnitten werden, wobei die erforderliche Grenzflächenenergie aufzubringen ist. Bei unterschiedlicher Stapelfehlerenergie zwischen Ausscheidung und Matrix wird ebenfalls eine Wechselwirkung erzeugt, so daß sich durch Schneiden einer Ausscheidung die Aufspaltungsweite der Versetzung verändert.

### *Härte der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen*

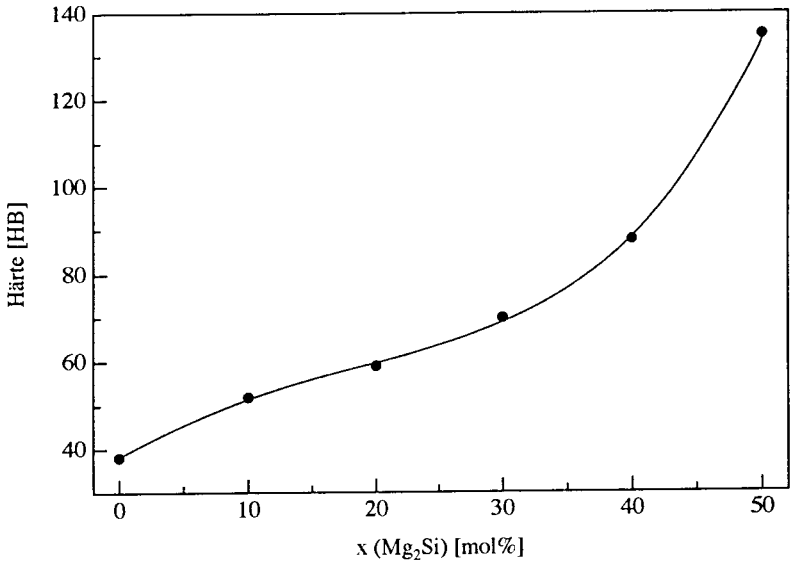
Die Härtemessungen wurden mit einem Prüfgerät Typ Dia-Testor 2RC der Fa. Wolpert nach dem Brinell-Verfahren gemäß DIN 50351 durchgeführt. Dazu wurden die Proben über eine Kugel ( $\varnothing = 2,5$  mm) der Last von 31,25 kg einer Einwirkdauer von 30 s ausgesetzt.

#### *Unmodifizierte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen:*

In **Bild 6.23** ist der Härteverlauf bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt dargestellt. Die hohe Härte der intermetallischen Phase von ca. 460 HV<sub>0,3</sub> [63] führt mit zunehmendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt zu einem Härteanstieg der Legierung, der jedoch bei Mg<sub>2</sub>Si-Gehalten unterhalb ca. 40 mol% gering ist. Ausschlaggebend für die relativ niedrigen Werte ist die geringe Härte der weichen Magnesiummatrix, die aufgrund der annähernden Unlöslichkeit des Siliziums in Magnesium nicht mischkristallverfestigt ist. Die harten Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite werden durch die Brinellkugel in die weiche Matrix gedrückt, so daß die Makrohärte bei kleinen Mg<sub>2</sub>Si-Gehalten durch die Härte der Matrix bestimmt wird. Daher zeigt beispielsweise die unmodifizierte Legierung mit 20 mol% Mg<sub>2</sub>Si bei Raumtemperatur eine Härte von nur ca. 60 HB.

Hohe Härten lassen sich durch Mg<sub>2</sub>Si-Gehalte oberhalb 50 mol% realisieren. Das Gefüge dieser Legierungen ist durch ein Netzwerk aus Mg<sub>2</sub>Si-Kristalliten gekennzeichnet, die bedingt durch das stark aufgeweitete Liquidus-Solidus-Intervall sowie durch eine aufgrund der hohen Liquidustemperatur von oberhalb 940 °C keimarme schmelzmetallurgische Herstellung bevorzugt dendritisch ausgebildet sind (siehe **Bild 6.1**). Dieses dendritische "Netzwerk" und der damit verbundene Härteanstieg resultieren einerseits in einer gestiegenen Verschleißfestigkeit, andererseits in einer stark verringerten Duktilität der Legierung.

Zur Erzielung höherer Härten bei Mg<sub>2</sub>Si-Gehalte von 20 bis 30 mol% ist es notwendig, die Magnesiummatrix durch den Zusatz von Legierungselementen zu verfestigen. Dazu ist der Einfluß mischkristallhärtender Elemente (siehe **Kapitel 6.1.2**) in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht worden. Im folgenden werden die Einflüsse von **Kupfer-**, **Aluminum-**, sowie **Aluminum- und Zinkzusätzen** auf die Härte der Legierung diskutiert.



**Bild 6.23:** Einfluß des Mg<sub>2</sub>Si-Gehaltes auf den Härteverlauf bei Raumtemperatur. Mit zunehmendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt (460 HV<sub>0,3</sub>) steigt die Härte der Legierung an.

**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Kupfer:**

Kupfer weist eine nur geringe maximale Löslichkeit von 0,013 Gew.% bei 485 °C in Magnesium bei einem Atomradienunterschied von  $\Delta r = 32,1 \text{ pm}$  ( $\approx 20 \%$ ) auf und ist daher nicht für eine Mischkristallverfestigung der Magnesiummatrix geeignet. Der Kupferzusatz bewirkt jedoch die Ausbildung eines ausgeprägten, weitverzweigten harten Mg-Mg<sub>2</sub>Cu-Eutektikums (siehe **Kapitel 6.1.2**), dessen Härte ca. 130 HV<sub>0,3</sub> beträgt. Daher ist mit steigendem Kupferzusatz und damit verbunden zunehmendem Volumenanteil des Mg-Mg<sub>2</sub>Cu-Eutektikums eine annähernd lineare Erhöhung der Raumtemperaturhärte zu verzeichnen, siehe **Bild 6.24**.

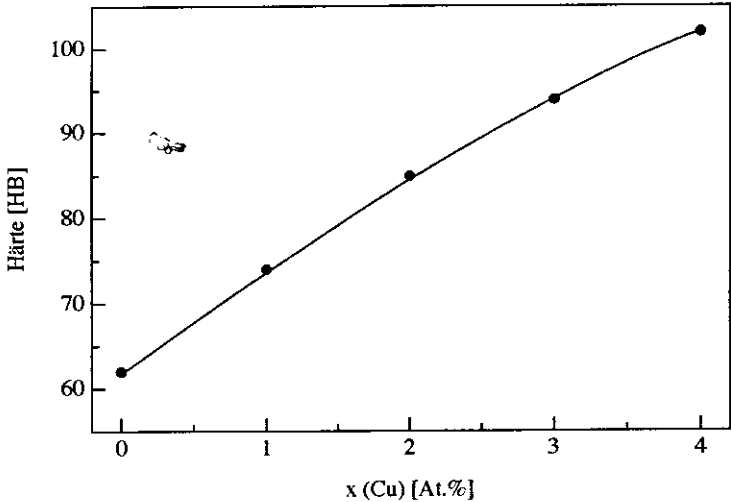
**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Aluminium:**

Aluminium hat bei 437 °C eine mit fallender Temperatur abnehmende maximale Löslichkeit von 12,7 Gew.% in Magnesium bei einem Atomradienunterschied von  $\Delta r = 16,7 \text{ pm}$  ( $\approx 10,4 \%$ ). Es ist somit für eine bereits seit langem genutzte Mischkristallverfestigung der Magnesiummatrix geeignet [97,98]. Da in dem binären System Al-Si (*Bild 6.8*) keine hochschmelzenden Silizide auftreten, ist der Aluminiumzusatz nicht mit der Bildung unerwünschter Silizide verbunden, so daß Aluminium vollständig zur Härtung der Magnesiummatrix beiträgt. Bezogen auf die Matrix sind in guter Relation zu früheren Untersuchungen [113] mit ca. 9 Gew.% Aluminium die höchsten Härtewerte erzielt worden.

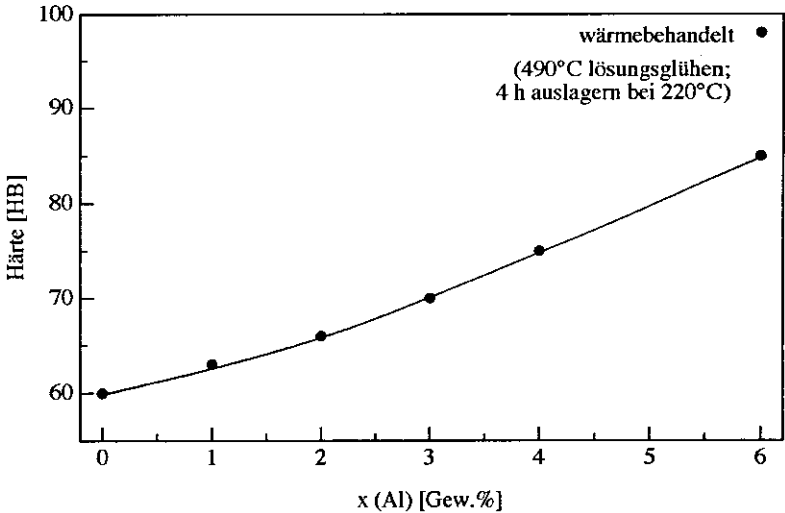
*Bild 6.25* zeigt exemplarisch für die Legierung mit 22 mol% Mg<sub>2</sub>Si die Auswirkung einer Mischkristallhärtung durch den Aluminiumzusatz. 2 Gew.% Aluminium bewirken eine Härteerhöhung von 60 auf 66 HB, 6 Gew.% steigern die Härte auf 85 HB. Eine Wärmebehandlung (dreistündiges Lösungsglühen bei 490 °C; Wasserabschreckung; vierstündiges Auslagern bei 220 °C) erhöht die Raumtemperaturhärte des 6 Gew.% aluminiumhaltigen Werkstoffes durch die Entstehung einer dispersen Verteilung feiner Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen um ca. 10 HB auf annähernd 100 HB, womit die Härte um fast 40 HB oberhalb des Wertes der unmodifizierten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung liegt.

Die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen induzieren Quergleitung auf den prismatischen Ebenen und neigen zur Unterdrückung der {10 $\bar{1}$ 2} Zwillingsbildung. Die Legierung wird somit durch komplexe Versetzungsknäuel gehärtet, die durch Wechselwirkung von Gleitversetzungen auf Prismen- und Basisebene entstehen. Die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Plättchen werden weder durch Gleitversetzungen noch durch {10 $\bar{1}$ 2} Zwillinge geschert. Wird bei 220 °C länger als vier Stunden ausgelagert, koagulieren die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen. Der Werkstoff überaltert, und die Härte nimmt auf ca. 85 HB ab.

Eine Warmaushärtung der Legierungen mit 2 und 3 Gew.% Al führt infolge des geringen Aluminiumgehaltes zu keiner Gefügeveränderung und bewirkt somit keine Härtesteigerung.



**Bild 6.24:** Einfluß von Kupfer auf die Härte der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> bei Raumtemperatur. Mit zunehmendem Kupfergehalt ist ein hoher Härteanstieg zu verzeichnen.



**Bild 6.25:** Einfluß eines Aluminiumzusatzes auf den Härteverlauf bei Raumtemperatur der Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>. 2 Gew.% Al bewirken eine Härteerhöhung von 60 auf 66 HB, 6 Gew.% Al auf 85 HB. Durch eine Wärmebehandlung läßt sich die Härte auf annähernd 100 HB erhöhen.

**Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> + Aluminium + Zink:**

**Bild 6.26** illustriert den Einfluß eines 1 gew. %igen Zinkzusatzes auf den Härteverlauf bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei 220 °C für die Legierung MgSi8 Al3 CaRE, wobei die Härte von 68 auf 71 HB erhöht wird.

Durch das Lösungsglühen bei 470 °C werden die im Gußzustand vorliegenden groben MgZn-Phasen gelöst und die Magnesiummischkristalle homogenisiert. Ein damit verbundener Einfluß auf die Härte ist nicht festzustellen.

Während des Auslagerns bei 220 °C ist nach ca. zwei Stunden ein Härteanstieg auf 75 HB zu verzeichnen. Verantwortlich dafür sind ca. 1 µm große MgZn-Phasen, die sich feinverteilt in den aluminium-/zinkhaltigen Kristallen ausscheiden. Die Phasen blockieren effektiv die Basisgleitung des Magnesiummischkristalles, so daß Zwillingsbildung auf den {10 $\bar{1}$ 2} Pyramidenflächen einsetzt und die Verformung trägt. Die MgZn'-Stäbchen werden durch die {10 $\bar{1}$ 2} Zwillingsbildung geschert. Gleitversetzungen wölben sich jedoch zwischen den 100 bis 200 nm auseinander liegenden MgZn'-Ausscheidungen [93], womit eine schwache Zunahme der Festigkeit bei Temperaturen unterhalb 150 °C verbunden ist (siehe *Kapitel 6.4.3*).

Nach Auslagerungszeiten von mehr als vier Stunden nimmt die Härte infolge Überalterung durch Koagulation der MgZn-Phasen auf den Wert des lösungsgeglühten Zustandes (71HB) ab.

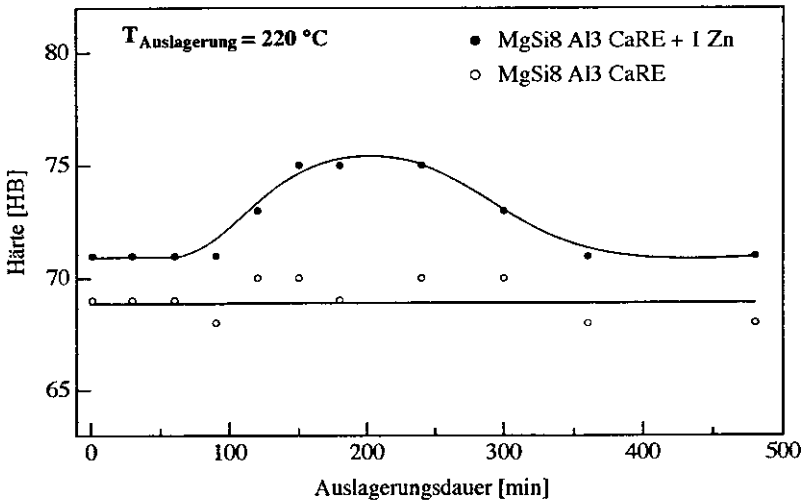
**Thermische Stabilität:**

In **Bild 6.27** ist die thermische Stabilität der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung im Vergleich zu der eutektischen Al-Si-Legierung aufgetragen. Dazu wurden die Proben bei 400 °C geglüht und anschließend bei Raumtemperatur die Härte ermittelt.

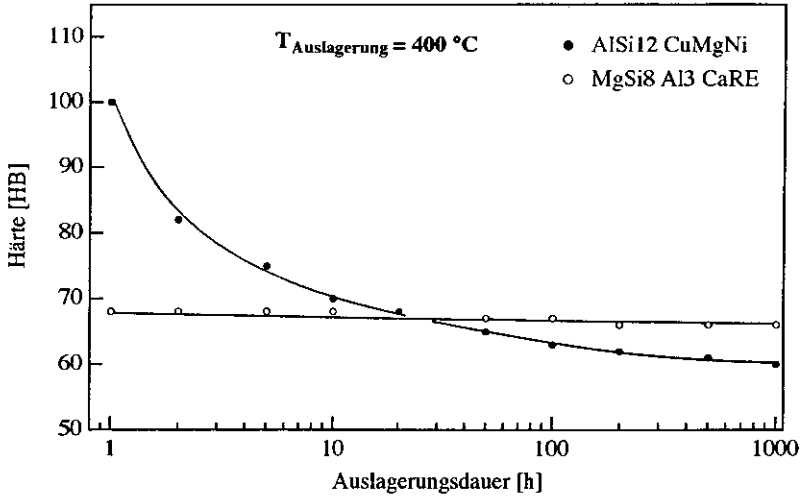
Die Al-Si-Legierung weist im Ausgangszustand nach erfolgter Wärmebehandlung eine Härte von 110 HB auf. Nach hundertstündiger Auslagerung bei 400 °C verringert sich die Härte durch Überalterung auf ca. 60 HB. Längeres Auslagern bewirkt keine weitere Härteveränderung.

Die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung hat eine Ausgangshärte von 68 HB. Da keine Ausscheidungshärtung vorliegt, treten während der gesamten Auslagerungszeit bei 300 und

400 °C keine Überalterungseffekte auf. Somit ist eine nur geringe Härteabnahme zu verzeichnen, die durch Vergrößerung der Magnesiummischkristalle hervorgerufen wird. Nach 100 Stunden Auslagerung bei 400 °C weist die Al-Si-Legierung ein niedrigeres Härteniveau auf als die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung.



**Bild 6.26:** Einfluß von 1 Gew.% Zink auf die Aushärtung der Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Der Zinkzusatz führt zu einer geringen Härteerhöhung von 68 auf 71 HB. Nach einer zweistündigen Auslagerung bei 220 °C erhöht sich die Härte auf 75 HB.



**Bild 6.27:** Thermische Stabilität der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung im Vergleich zu der eutektischen Al-Si-Legierung. Die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung weist nach mehrstündiger Auslagerung bei 400 °C eine höhere Härte bei Raumtemperatur auf als der Al-Si-Werkstoff.

### 6.4.3 Festigkeit und plastische Verformung

Die Zug- und Druckversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine Typ 1473 der Fa. Zwick im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350 °C durchgeführt. Die Zugversuche erfolgten mit kurzen Proportionalstäben ( $l_0 = 60$  mm;  $d_0 = 12$  mm) in Anlehnung an die DIN 50125 Form B. Die Druckversuche wurden nach DIN 50106 mit zylindrischen Proben ( $\varnothing = 8$  mm;  $h = 15$  mm) durchgeführt. Die Dehn- bzw. Stauchgeschwindigkeit betrug  $\dot{\epsilon} = 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

Die temperaturabhängigen mechanischen Kurzzeiteigenschaften der untersuchten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen werden in charakteristischer Weise von der Gefügeausbildung bestimmt und im folgenden miteinander korreliert. Hierbei spielen die Korngröße, der Anteil und die Verteilung der zweiten Phase sowie die durch zusätzliche Legierungselemente hervorgerufene Mischkristallverfestigung die wesentliche Rolle.

#### 6.4.3.1 Zugversuche

Im Zugversuch lassen sich wegen der im Vergleich zum Druckversuch höheren Empfindlichkeit gegenüber einer Ribbildung geringere Bruchdehnungen erzielen. In **Bild 6.28** ist ein Vergleich der Bruchdehnungen hypereutektischer Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Generell ist für jede untersuchte Legierung oberhalb ca. 250 °C eine starke Zunahme der Bruchdehnung zu verzeichnen. Mit zunehmendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt verringert sich die Plastizität. Bei einem intermetallischen Phasenanteil von größer 40 mol% sind plastische Dehnungen von mehr als 1 % erst oberhalb 200 °C vorhanden. Die optimierte Legierung MgSi8 Al3 CaRE zeigt bei Raumtemperatur ca. 0,5 % Bruchdehnung und somit zu der eutektischen Al-Si-Legierung vergleichbare Werte.

Eine grobe dendritische Ausbildung der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite verringert die Plastizität der Legierung. Die feinkristalline und nichtdendritische Morphologie der intermetallischen Phase zeichnet sich durch ein duktileres Verhalten aus.

Die temperaturabhängigen Kurvenverläufe der Streckgrenzen ( $R_{p0,2}$ ) sowie die Zugfestigkeiten sind in den *Bildern 6.29* und *6.30* dargestellt. Wegen der geringen Plastizität der Legierungen mit hohem intermetallischen Phasenanteil sind die 0,2%-Streckgrenzen für die Legierung Mg<sub>60</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>40</sub> erst für Temperaturen oberhalb 200 °C, für Mg<sub>50</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>50</sub> erst oberhalb 300 °C zu bestimmen.

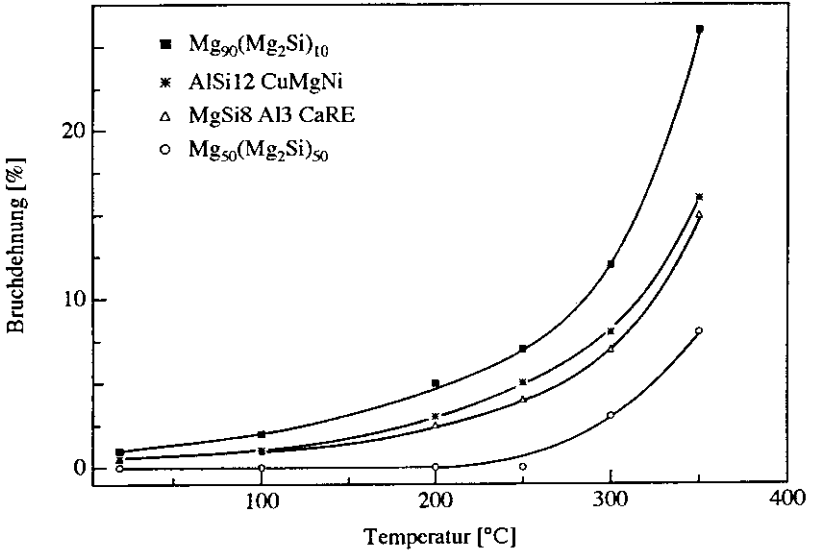
Mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich höhere Festigkeiten festzustellen. Bei niedrigen Temperaturen bewirken bereits 20 mol% an intermetallischer Phase einen ausgeprägten Festigkeitsanstieg. Für eine Festigkeitssteigerung oberhalb der homologen Übergangstemperatur des Magnesiums (225 °C) ist wegen der guten Temperaturstabilität der intermetallischen Phase ein höherer Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt wünschenswert.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen verifizieren bei Temperaturen bis ca. 200 °C vorherrschenden Spaltbruch (*Bild 6.31*). Die Magnesiumkörner und die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite liegen scharfkantig nebeneinander vor. Sie sind vorwiegend interkristallin gebrochen.

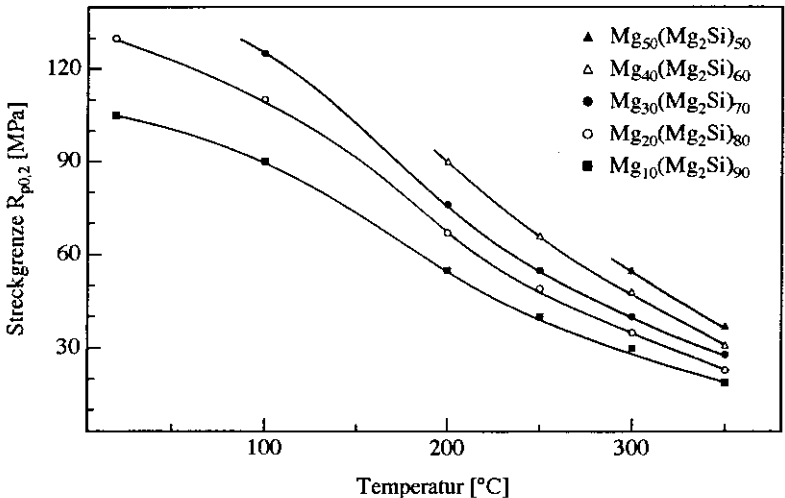
*Bild 6.32* zeigt eine Bruchfläche nach Zugverformung bei 350 °C. Deutlich ist ein Scherbruch mit Anteilen von Wabenbruch zu erkennen. Aufgrund der hohen Spröduktile-Übergangstemperatur der intermetallischen Phase von ca. 490 °C liegen die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite unverformt in der stark verformten Magnesiummatrix vor. Eine Dispersionsverfestigung durch die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite findet nicht statt, da hierfür die Kristallitgröße von durchschnittlich 20 µm sowie der Abstand zwischen den Kristalliten mit > 30 µm zu groß sind.

Somit wird die Verformung im gesamten untersuchten Temperaturbereich von der Magnesiummatrix getragen. Die bekannten Verformungsmechanismen von Magnesium lassen sich auf die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen übertragen.

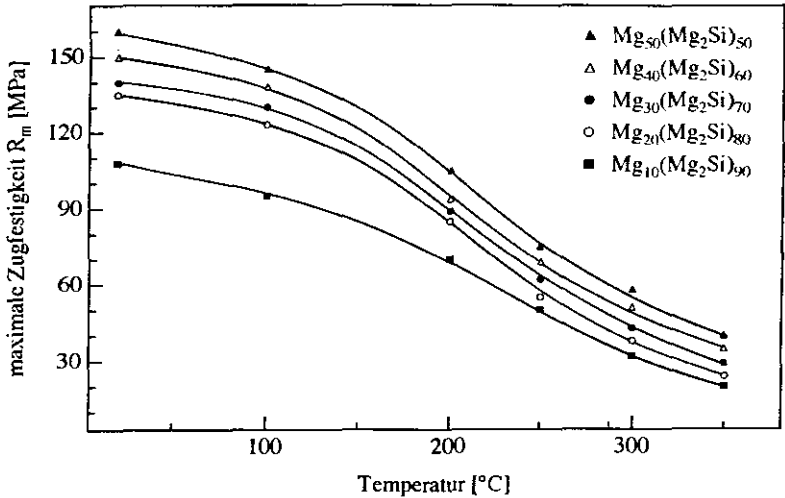
Zur Verformung des hexagonalen Magnesiums bei Temperaturen unterhalb ca. 200 °C ist nur Gleitung auf der Basisebene {0001} in Richtung der am dichtesten gepackten Atome <11 $\bar{2}$ 0> möglich (*Bild 6.33*). Damit stehen nur drei voneinander unabhängige Gleitsysteme zur Verfügung, so daß das von Mises-Kriterium für die plastische Verformung eines Vielkristalles in Abwesenheit von Diffusionsvorgängen nicht erfüllt ist.



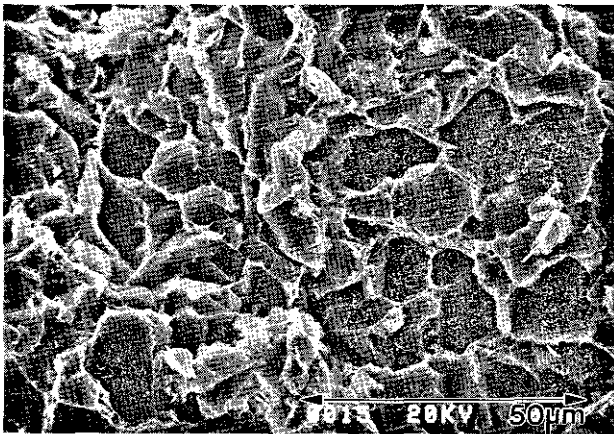
**Bild 6.28:** Temperaturabhängigkeit der Bruchdehnungen von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen und der eutektischen Al-Si-Legierung. Steigender Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt resultiert in einer verringerten Plastizität.



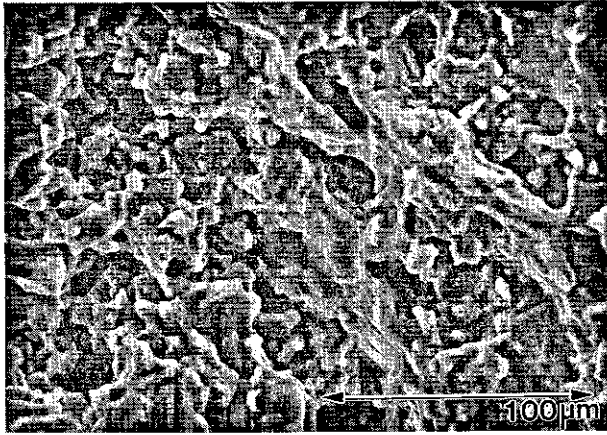
**Bild 6.29:** Temperaturabhängigkeit der  $R_{p0.2}$ -Streckgrenzen von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen. Steigender Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt erhöht die Streckgrenze.



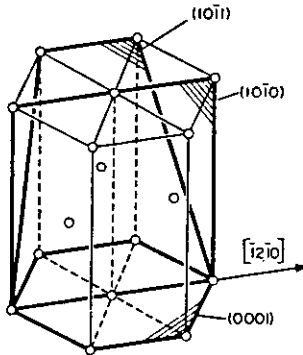
**Bild 6.30:** Temperaturabhängigkeit der maximalen Zugfestigkeiten von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen. Steigender Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt erhöht die Zugfestigkeit.



**Bild 6.31:** Bruchfläche einer bei 100 °C zugverformten MgSi<sub>8</sub> Al<sub>3</sub> CaRE-Legierung. Der vorherrschende Spaltbruch ist durch interkristallinen Rißverlauf gekennzeichnet.



**Bild 6.32:** Bruchfläche einer bei 350 °C zugverformten MgSi<sub>8</sub> Al<sub>3</sub> CaRE-Legierung. Die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite liegen unverformt in der stark verformten Magnesiummatrix vor.



**Bild 6.33:** Gleitflächen und -richtungen der hexagonal dichtest gepackten Gitterstruktur.

Oberhalb ca. 225 °C werden zusätzlich zu der Basisgleitung des Magnesiums weitere Gleitsysteme aktiviert. Auf den {10 $\bar{1}$ 1} Flächen als den am zweitdichtest gepackten Flächen der hexagonalen Elementarzelle ist zusätzlich Gleitung in <11 $\bar{2}$ 0> Richtung ermöglicht.

Die kritische Scherspannung zur Gleitung auf den {10 $\bar{1}$ 1} und {0001} Flächen variiert erheblich. Beispielsweise ist bei 330 °C die zu überwindene Spannung für die {10 $\bar{1}$ 1} Gleitung ca. sechsmal so hoch wie für die Basisgleitung [77]. Diese hohe Spannung wird nur in den Körnern erreicht, deren Basisfläche nahezu senkrecht zur Spannungsachse orientiert ist. Daher überwiegt auch bei hohen Temperaturen die Gleitung auf den Basisebenen.

Neben der Gleitverformung konnte an den Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen die für hexagonale Materialien typische *mechanische Zwillingsbildung* bei Verformungstemperaturen bis ca. 150 °C nachgewiesen werden (*Bild 6.34*). Die Zwillingsbildung findet im Magnesium bevorzugt an den {10 $\bar{1}$ 2} Flächen statt. Selten wird Zwillingsbildung entlang der {10 $\bar{1}$ 1} Flächen in Verbindung mit Gleitung auf diesen Flächen beobachtet. Die Abgleitung des Werkstoffes durch Zwillingsbildung ist wesentlich geringer als die durch Gleitverformung auf den {10 $\bar{1}$ 1} und {0001} Flächen.

Außer einem hohen Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt ist eine Festigkeitserhöhung der weichen Magnesiummatrix speziell im Temperaturbereich oberhalb 200 °C durch mischkristallbildende Legierungselemente erforderlich. *Bild 6.35* zeigt die Auswirkung von Aluminiumzusätzen auf die Streckgrenze einer Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>-Legierung. Ein hoher Aluminiumanteil von 6 Gew.% (entspricht ca. 9 Gew.% Al bezogen auf die Magnesiummatrix) führt durch Mischkristallverfestigung zu einer ausgeprägten Erhöhung der Festigkeiten bei Temperaturen unterhalb 200 °C. Oberhalb 200 °C ist eine starke Abnahme der Festigkeiten zu verzeichnen, so daß z.B. bei 300 °C die Werte unterhalb derer der unmodifizierten Legierung liegen. Die Festigkeitsabnahme ist mit den bei dieser Legierungskonstitution an den Korngrenzen zwischen den Magnesiumkörnern auftretenden niedrigschmelzenden Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen (T<sub>m</sub> = 437 °C) zu erklären (siehe *Kapitel 6.1.2*). Die Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Phasen verhindern die {10 $\bar{1}$ 2} Zwillingsbildung und erschweren bei niedrigen Temperaturen die Basisgleitung.

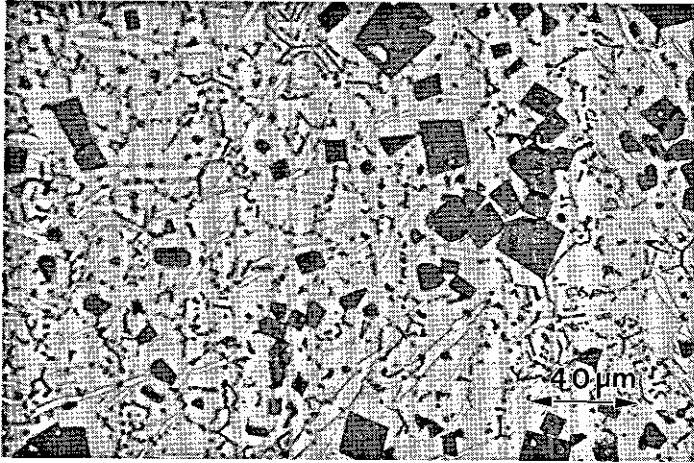
Mit einem verringerten Aluminiumgehalt von 3 Gew.% wird das Auftreten der niedrigschmelzenden Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen vermieden. Daraus resultieren im Temperaturintervall bis 200 °C niedrigere Festigkeiten, bei hohen Temperaturen bis 300 °C jedoch ein Festigkeitszuwachs. Die Festigkeiten der 3 Gew.% Aluminium enthalten-

den Legierung liegen im gesamten Temperaturbereich und insbesondere bei höheren Temperaturen oberhalb derer der unmodifizierten Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>. Die erhöhten Festigkeiten sind durch die auch bei höheren Temperaturen vorliegende Mischkristallverfestigung durch den Aluminiumzusatz sowie durch die mit Kalzium und RE realisierte Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite zu erklären.

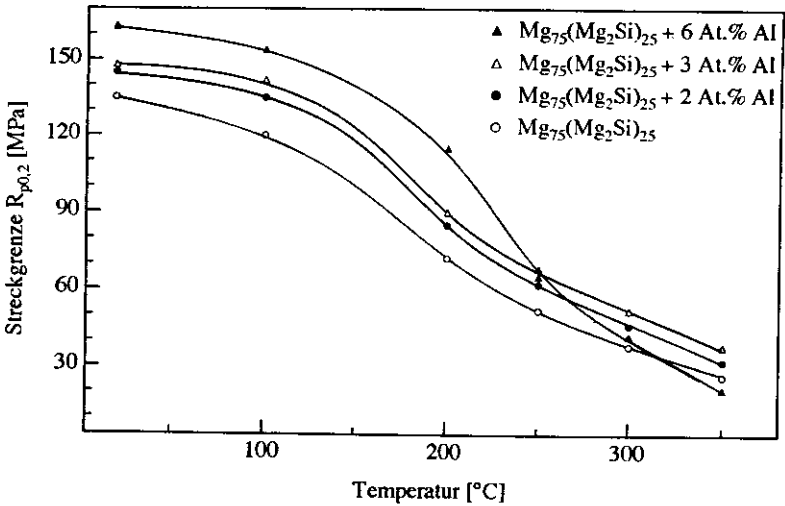
In den *Bildern 6.36 a)+b)* sind die Temperaturabhängigkeiten der R<sub>p0,2</sub>-Streckgrenze und der maximalen Zugfestigkeit der optimierten Legierung MgSi8 Al3 CaRE gegenüber der unmodifizierten Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> und der eutektischen Al-Si-Legierung dargestellt. Die absoluten Festigkeiten des optimierten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Werkstoffes sind insbesondere im Temperaturbereich bis 200 °C niedriger. Oberhalb 200 °C sind höhere Streckgrenzen zu verzeichnen.

*Bild 6.36 a)* zeigt weiterhin den Einfluß eines 1 gew.%igen Zinkzusatzes auf die R<sub>p0,2</sub>-Streckgrenze der optimierten Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Die zinkhaltige Legierung ist durch eine Wärmebehandlung ausscheidungsgehärtet, so daß unterhalb ca. 150 °C die Festigkeiten gesteigert sind. Die feinverteilte MgZn-Phase (*Kapitel 6.1.2*) blockiert die Basisgleitung des Magnesiummischkristalles. Sie wird allerdings durch die {10 $\bar{1}$ 2} Zwillingsbildung gesichert, weshalb die Festigkeitszunahme nur gering ist.

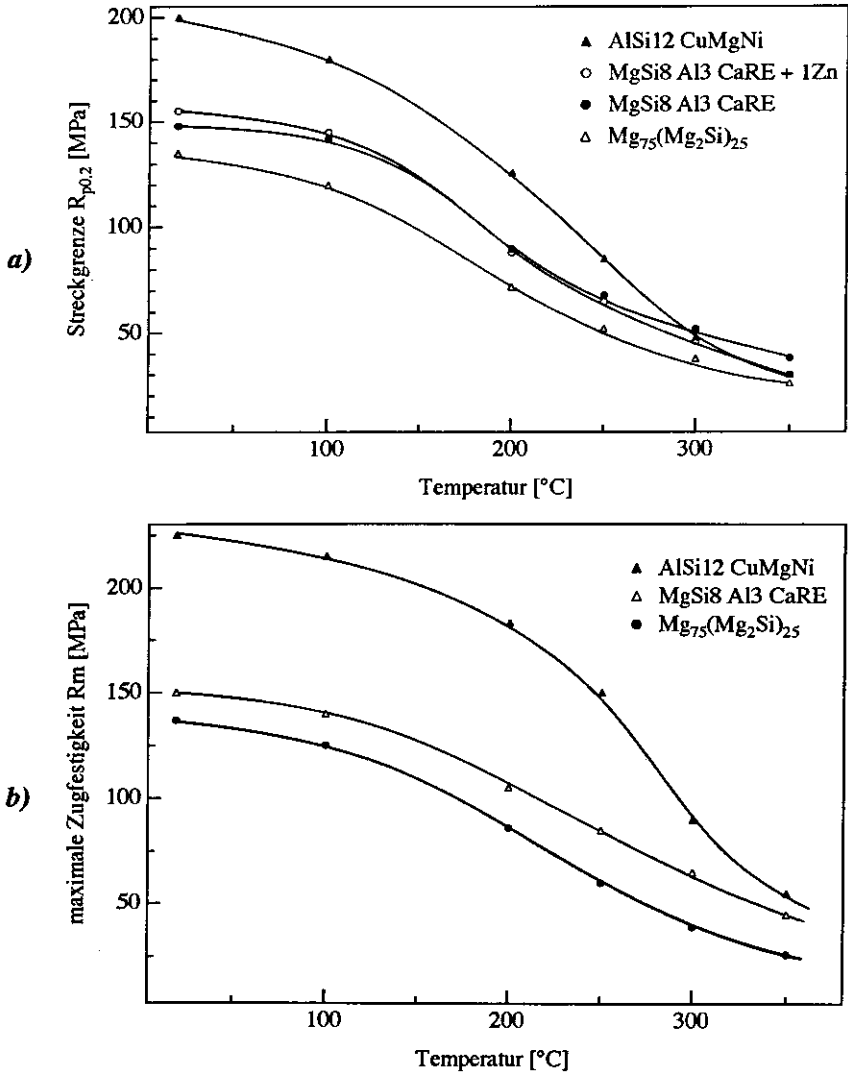
Bei höheren Temperaturen oberhalb ca. 200 °C koagulieren die MgZn-Phasen, der Festigkeitszuwachs schwindet. Verbunden mit dem niedrigen Schmelzpunktes der Mg-Zn-Ausscheidungen sind daher bei hohen Temperaturen von ca. 300 °C geringere Festigkeiten zu verzeichnen.



**Bild 6.34:** Mechanische Zwillingsbildung einer zugverformten MgSi<sub>8</sub>Al<sub>3</sub>CaRE-Legierung. In Magnesium findet bevorzugt die {1011} Zwillingsbildung statt.



**Bild 6.35:** Einfluß von Aluminiumzusätzen auf die R<sub>p0.2</sub>-Streckgrenze der Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>-Legierung. Bei 250 °C werden die höchsten Festigkeiten mit einem 3 gew.%igen Aluminiumzusatz erzielt.



**Bild 6.36:** Temperaturabhängigkeiten der  $R_{p0.2}$ -Streckgrenze (a) und der maximalen Zugfestigkeit (b) der Legierungen MgSi8 Al3 CaRE, Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> und AlSi12 CuMgNi. Zwischen 250 und 300 °C sind die Zugfestigkeiten der Legierung MgSi8 Al3 CaRE nur wenig niedriger als die der eutektischen Al-Si-Legierung. Der 1 gew.%ige Zinkzusatz (a) bewirkt bei niedrigen Temperaturen eine Festigkeitserhöhung, oberhalb ca. 200 °C eine Festigkeitsverringernng.

### 6.4.3.2 Druckversuche

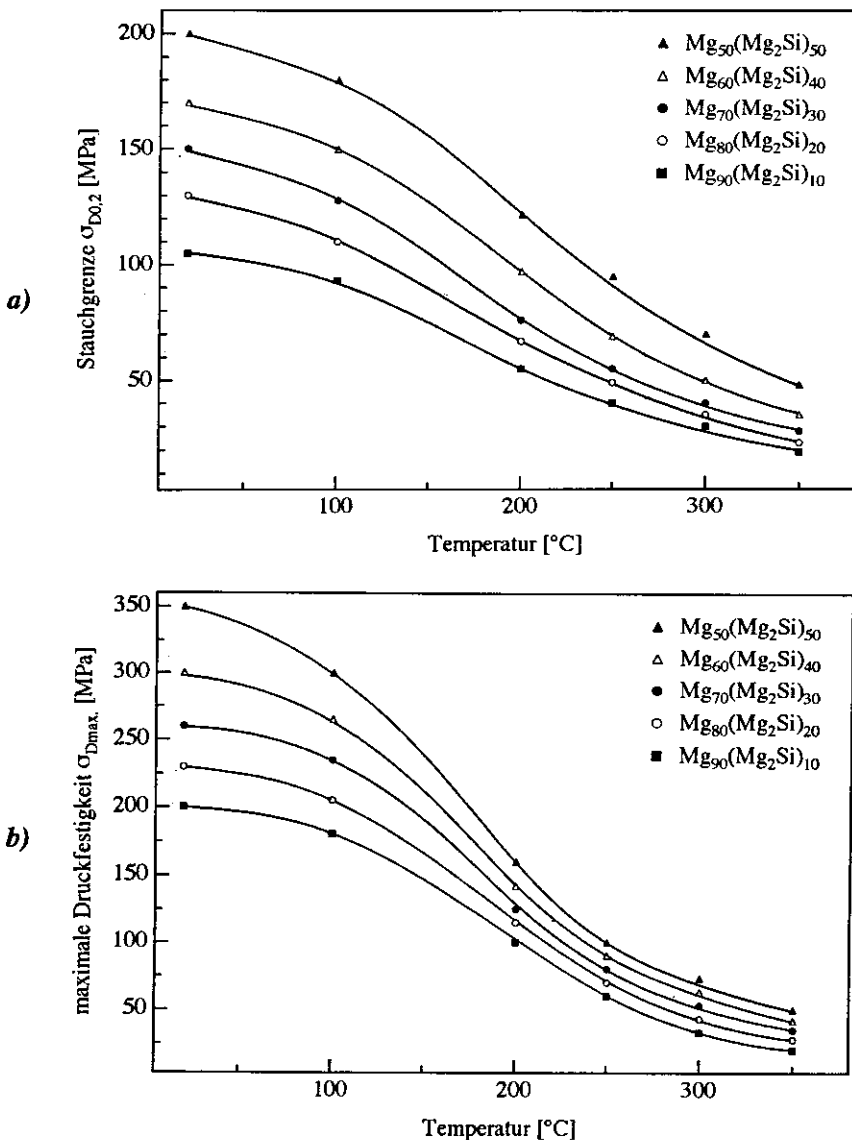
Die Temperaturabhängigkeiten der 0,2%-Stauchgrenze und der maximalen Druckfestigkeit der untersuchten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen sind in den *Bildern 6.37 bis 6.40* wiedergegeben. Allen Kurvenverläufen ist eine starke Abnahme der Festigkeit zwischen 150 und 250 °C durch Aktivierung weiterer Gleitsysteme des Magnesiums gemeinsam, die auch den Übergang von sprödem zu duktilem Werkstoffverhalten widerspiegelt (siehe *Kapitel 6.4.3.1*).

Die *Bilder 6.37 a+b* zeigen die temperaturabhängigen Druckfestigkeiten der nicht korngefeinten Legierungen. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich sind wegen der hohen Druckfestigkeit der intermetallischen Phase ( $\sigma_{D_{max}} = 1670$  MPa) mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt zunehmende Druckfestigkeiten zu verzeichnen. In den nicht korngefeinten Legierungen trägt das "Gerüst" aus ineinander vernetzten dendritischen Mg<sub>2</sub>Si-Kristalliten die Druckbelastung des Werkstoffes.

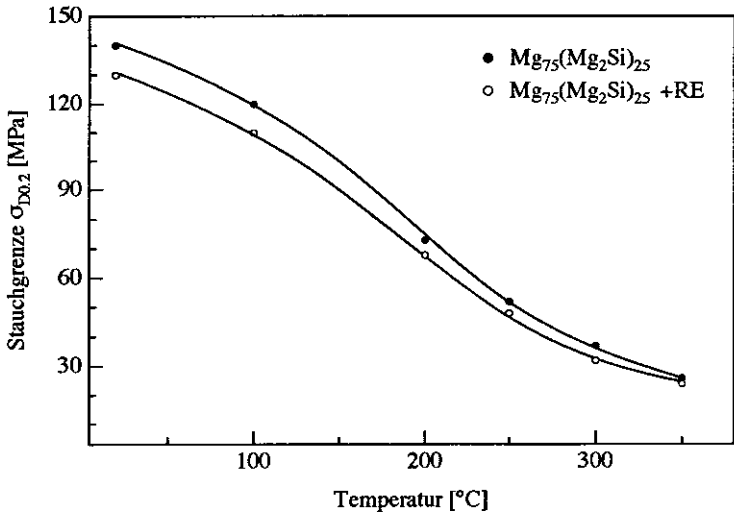
Die Kornfeinung der intermetallischen Phase führt zu leicht verringerten Druckfestigkeiten, *Abb 6.38*. Die homogene und nichtdendritische Verteilung der intermetallischen Phase resultiert in einer tragenden Funktion der Magnesiummatrix während der Druckverformung, so daß zur Erhöhung der Druckfestigkeit der Legierung eine Verfestigung der Matrix realisiert werden muß.

Die lichtoptische Untersuchung einer druckverformten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung verifiziert in *Bild 6.39* unverformte Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite in der verformten Magnesiummatrix. Die Magnesiumkorn Grenzen orientieren sich senkrecht zur Verformungsrichtung. Der Riß breitet sich überwiegend entlang der Korngrenzen Magnesium-Mg<sub>2</sub>Si aus (interkristalliner Bruch). Die Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite werden infolge ihrer intrinsischen Sprödigkeit bis ca. 490 °C während der Druckverformung zertrümmert.

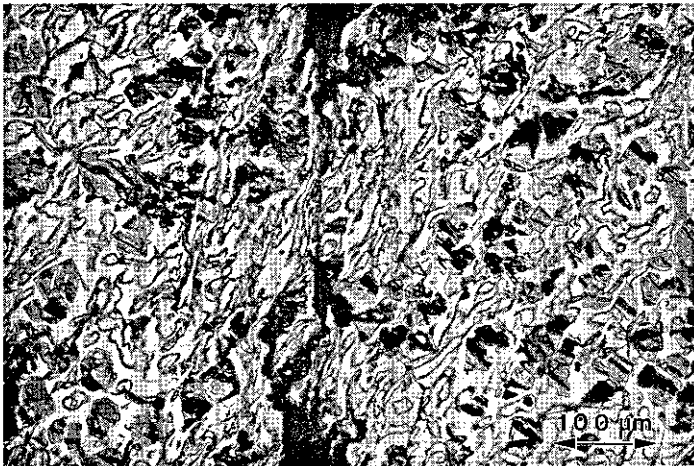
Die *Bilder 6.40 a+b* illustrieren die Temperaturabhängigkeiten der 0,2%-Stauchgrenze und der maximalen Druckfestigkeit der Legierungen MgSi8 Al3 CaRE., AlSi12 CuMgNi und Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>. Der Aluminiumzusatz führt zu erhöhten Druckfestigkeiten im untersuchten Temperaturbereich bis 350 °C. Die spezifischen Werte der optimierten Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung liegen oberhalb derjenigen der Al-Si-Legierung.



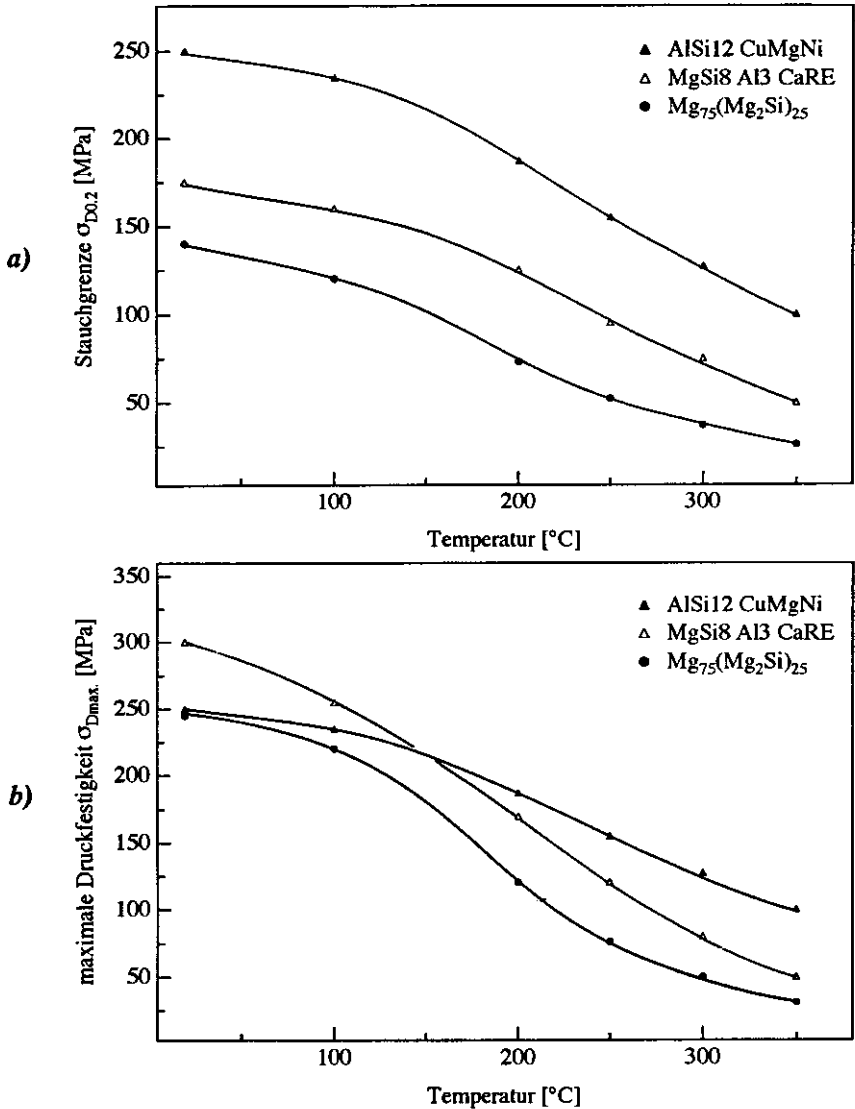
**Bild 6.37:** Temperaturabhängigkeit der  $\sigma_{D0.2}$ -Stauchgrenze (a) und der maximalen Druckfestigkeit (b) von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen. Die hohe Druckfestigkeit der intermetallischen Phase bewirkt mit steigendem Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt zunehmende Werte.



**Bild 6.38:** Einfluß der Kornfeinung der intermetallischen Phase auf die Temperaturabhängigkeit der  $\sigma_{D0,2}$ -Stauchgrenze der  $Mg_{75}(Mg_2Si)_{25}$ -Legierung. Die Hemmung der dendritischen Morphologie resultiert in leicht verringerten Druckfestigkeiten.



**Bild 6.39:** Lichtoptische Gefügeaufnahme einer druckverformten Probe der korngefeinten Legierung  $Mg_{75}(Mg_2Si)_{25}$ . In der Magnesiummatrix sind deutliche Fließlinien zu erkennen, die intermetallische Phase liegt unverformt vor.



**Bild 6.40:** Temperaturabhängigkeit der  $\sigma_{D0,2}$ -Staugrenze (a) und der maximalen Druckfestigkeit (b) der Legierung MgSi8 Al3 CaRE, der unmodifizierten Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>-Legierung und der eutektischen Al-Si-Legierung. Der Aluminiumzusatz führt zu einer starken Zunahme der Druckfestigkeiten.

## 9.4 Kriechverhalten im einachsigen Druckspannungszustand

### 9.4.1 Kriechmechanismen

Die Kriechverformung eines Materials basiert auf der thermischen Aktivierung von Diffusion und Versetzungsbewegung. Im allgemeinen wird die Dehnung während des Kriechvorganges bei homologen Temperaturen  $T > 0,5 T_m$  als Funktion der Zeit in einer charakteristischen Kriechkurve aufgenommen und in drei Bereiche unterteilt (Bild 6.41).

Das *primäre* Kriechen (I) ist durch die Verfestigung und gleichzeitige Abnahme der Kriechrate gekennzeichnet. Das Kriechen findet verzögert statt. In Abhängigkeit von der anliegenden Spannung bilden sich während der Verformung stabile Substrukturen, die zu einem stationären Zustand führen. Das *sekundäre* oder *stationäre* Kriechen (II) ist durch das Gleichgewicht aus Ver- und Entfestigung bei konstanter Kriechgeschwindigkeit und gleichbleibender Substruktur gekennzeichnet [114]. Im anschließenden *tertiären* Kriechbereich (III) beginnt die lokale Einschnürung der Probe mit beginnender Kavitation und beschleunigtem Kriechen, bis der Bruch der Probe eintritt.

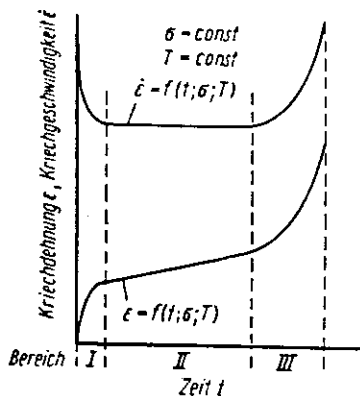


Bild 6.41: Kriechdehnung und Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Zeit [115].

Abgesehen von dem Diffusionskriechen findet die Kriechverformung durch Versetzungsgleiten statt. Die Kriechgeschwindigkeit wird durch eine einfache Transportgleichung beschrieben [116]:

$$\dot{\epsilon} = b \rho_{\text{mob}} v \quad (6.12)$$

mit:  $b$  = Burgersvektor,  
 $\rho_{\text{mob}}$  = Dichte beweglicher Versetzungen,  
 $v$  = Versetzungsgeschwindigkeit.

Da nicht jedesmal die gleichen beweglichen Versetzungen zur plastischen Verformung beitragen, werden ständig neue Versetzungen erzeugt. Sie liefern einen Beitrag  $L \cdot b$  zur Verformung und werden wieder ausgelöscht:

$$\dot{\epsilon} = b \dot{\rho}_+ L \quad (6.13)$$

mit:  $\dot{\rho}_+$  = Erzeugungsrate beweglicher Versetzungen,  
 $L$  = zurückgelegte Wegstrecke der Versetzung.

Durch die Erzeugung neuer Versetzungen verfestigt der Werkstoff, so daß die Verformungsgeschwindigkeit im Übergangskriechbereich abnimmt. Im stationären Bereich besteht ein Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Auslöschung von Versetzungen durch Erholungsvorgänge:

$$\dot{\rho}_- = \dot{\rho}_+ \quad (6.14)$$

mit:  $\dot{\rho}_-$  = Vernichtungsrate beweglicher Versetzungen.

Der Verformungsvorgang ist durch die Erzeugung und Auslöschung von Versetzungen bestimmt, wobei das Versetzungsgleiten und -klettern die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen.

Die Beschreibung der Kriechverformung im stationären Zustand umfaßt die quantitative Formulierung der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit. Sie erfolgt im allgemeinen mit einer Funktion folgenden Typs:

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma, T, S_i, P_j) \quad (6.15)$$

mit:  $\sigma$  = Spannung,  
 $T$  = Temperatur,  
 $S_i$  = Strukturparameter wie Korngröße, Versetzungsdichte und -aufbau, etc.,  
 $P_j$  = Materialeigenschaften wie Elastizitätsmodul, Diffusionskoeffizient, Bindungsenergie, etc.

Für die Bestimmung der stationären Kriechgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur können die Materialeigenschaften für die gegebenen Versuchsbedingungen als konstant angesehen werden. Der Strukturparameter verändert während der Kriechverformung seinen Wert. Mit Erreichen des stationären Zustandes ändern sich Korngröße, Versetzungsdichte und -anordnung nicht mehr, so daß gilt:

$$\delta S_i / \delta t = 0 \quad (6.16)$$

Damit reduziert sich die qualitative Beschreibung der stationären Kriechgeschwindigkeit auf:

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma, T) \quad (6.17)$$

Die aus der Literatur bekannten Erholungsmodelle [116-119] und Klettermodelle [120] beinhalten für die stationäre Kriechverformung diffusionskontrollierte Mechanismen, die vereinfacht mit einem Arrheniusansatz zu beschreiben sind:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (6.18)$$

mit:  $A$  = Konstante, die den Strukturparameter  $S$  berücksichtigt,  
 $n$  = Spannungsexponent,  
 $Q_c$  = Aktivierungsenergie,  
 $R$  = allgemeine Gaskonstante.

Der Spannungsexponent  $n$  wird aus der Steigung der doppellogarithmisch aufgetragenen  $\dot{\epsilon}$ - $\sigma$ -Kurven nach der Beziehung:

$$n = \frac{\delta(\log \dot{\epsilon})}{\delta(\log \sigma)} \quad (6.19)$$

ermittelt. Aus der Steigung der Funktion  $\ln \dot{\epsilon} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ist die Aktivierungsenergie für den Kriechvorgang  $Q_c$  zu bestimmen:

$$Q_c = -R \ln 10 \left( \frac{\delta \log \dot{\epsilon}}{\delta (1/T)} \right) \sigma \quad (6.20)$$

Für reine Metalle existiert eine gute Übereinstimmung zwischen  $Q_c$  und der Aktivierungsenergie für die Gitterselbstdiffusion  $Q_{SD}$ , *Bild 6.42* [114]. Untersuchungen an mischkristall- und teilchengehärteten Legierungen zeigten nur unter besonderen Versuchsbedingungen eine Übereinstimmung [121], wobei sowohl Werte kleiner als auch größer  $Q_{SD}$  ermittelt wurden. Generell ist  $Q_c$  als eine Größe anzusehen, die zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der stationären Kriechgeschwindigkeit genutzt werden kann. Ihr Wert entspricht der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes, falls ein atomistischer Elementarprozeß vorliegt (z.B. Platzwechselfvorgänge).

Die Diskrepanz zwischen  $Q_c$  und  $Q_{SD}$  läßt sich nach C. Barrett [122] durch den in der spannungs- und strukturabhängigen Konstante  $A$  enthaltenen E-Modul erklären. C. Barrett schlägt vor, Gleichung 6.20 zu modifizieren:

$$Q_c = Q_c' - n R \frac{T^2}{E} \frac{\delta E}{\delta T} \quad (6.21)$$

Da die E-Moduli mit zunehmender Temperatur abnehmen, ist der Term  $\frac{\delta E}{\delta T}$  kleiner Null. Die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie ist somit größer als die tatsächliche. Jedoch läßt sich mit Hilfe des Spannungsexponenten  $n$  die Aktivierungsenergie korrigieren.

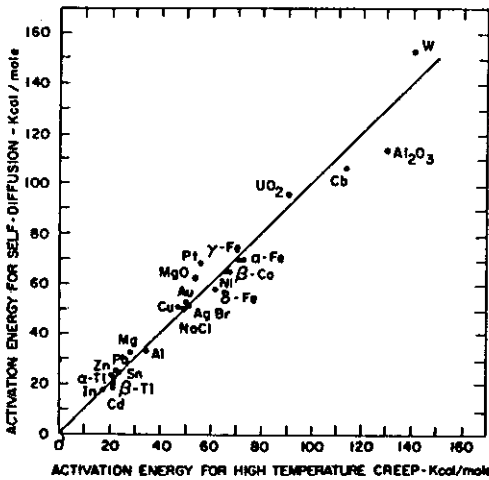


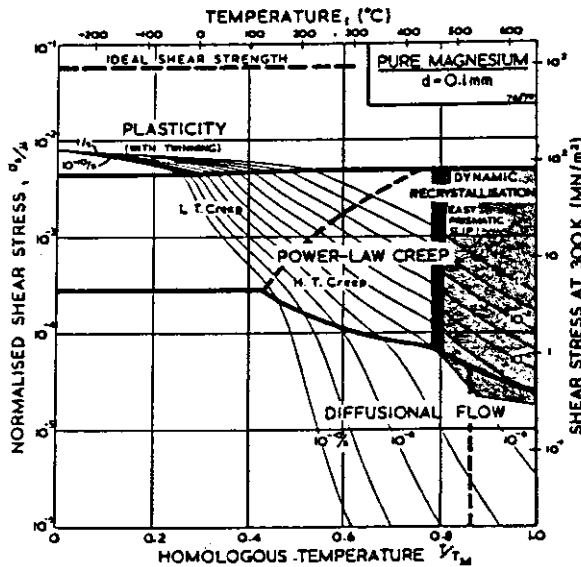
Bild 6.42: Übereinstimmung zwischen  $Q_c$  und  $Q_{SD}$  von reinen Metallen [114].

Sind während der Kriechverformung verschiedene temperaturabhängige Mechanismen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie aktiv, resultiert dieses Verhalten in einer Temperaturabhängigkeit von  $Q_c$ . Die Funktion  $\ln \dot{\epsilon} = f(1/T)$  nimmt einen gekrümmten Verlauf an, wie es bei der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung der Fall ist (siehe Kapitel 6.4.4.3). Der jeweils dominierende Verformungsmechanismus liefert den Hauptanteil zur Kriechverformung. Die Übergangsbereiche sind durch mehr oder weniger starke Knickpunkte im Kurvenverlauf zu erkennen.

H.J. Frost und M.F. Ashby haben Verformungsmechanismusdiagramme für verschiedene Elemente entwickelt, in denen die Abhängigkeit der schubmodulnormierten Spannung  $\sigma_s/\nu$  gegen die homologe Temperatur  $T/T_m$  aufgetragen ist [123]. Bild 6.43 zeigt das betreffende Diagramm für Magnesium mit einer Korngröße von 100  $\mu\text{m}$ . Dem Diagramm sind die folgenden Existenzbereiche mit dem jeweils dominierenden Verformungsmechanismus zu entnehmen:

- \* Gebiet der idealen Scherfestigkeit, in dem Fließen erst nach Überschreiten der Scherfestigkeit einsetzt,
- \* Gebiet der plastischen Verformung durch Zwillingsbildung,
- \* Existenzbereich des "Power-Law Creep":
  - Tieftemperaturbereich mit Verformung durch Versetzungsgleiten,
  - Hochtemperaturbereich mit gleichzeitigem Versetzungsgleiten und -klettern,
- \* Gebiet des Diffusionskriechens:
  - Nabarro-Herring-Kriechen (Gitterselbstdiffusion),
  - Coble-Kriechen (Korngrenzendiffusion).

In der Praxis sind die aufgeführten Verformungsmechanismen häufig nicht exakt zu trennen und überlagern sich in komplizierter Weise.



**Bild 6.43:** Verformungsmechanismus-Diagramm für Magnesium mit einer Korngröße von 100  $\mu\text{m}$ , dem die jeweils dominierenden Verformungsmechanismen zu entnehmen sind [123].

#### 6.4.4.2 Kriechverhalten von Magnesium und Magnesiumlegierungen

J.P. Poirier [124] diskutiert in einem Übersichtsartikel die Ansicht, daß Power Law Creep diffusionskontrolliert ist, und demnach die Aktivierungsenergie  $Q_c$  für den Kriechvorgang gleich derjenigen für die Gitterselfdiffusion  $Q_{SD}$  ist. Viele Metalle und insbesondere die Hexagonalen bilden eine Ausnahme von dieser Regel. Für Magnesium wurde eine Aktivierungsenergie ermittelt, die erheblich oberhalb des Wertes für die Gitterselfdiffusion liegt. Weiterhin ist häufig eine mit steigender Spannung abnehmende Aktivierungsenergie festzustellen. Darüber hinaus werden Spannungsexponenten von  $n = 5$  bis  $7$  ermittelt, die für das Power Law Creep ungewöhnlich hoch sind. Nach Poirier existiert oberhalb  $0,5 T_m$  kein direkter Zusammenhang zwischen  $Q_c$  und  $Q_{SD}$ . Bei niedrigen Temperaturen werden Aktivierungsenergien gemessen, die unterhalb  $Q_{SD}$  liegen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist Versetzungskerndiffusion, woran sich ein Temperaturbereich anschließt, in dem eine gute Übereinstimmung zwischen  $Q_c$  und  $Q_{SD}$  existiert. Oberhalb  $0,5 T_m$  ist die ermittelte Aktivierungsenergie zum Teil erheblich größer als  $Q_{SD}$ , so daß der geschwindigkeitsbestimmende Kriechprozess keinem einfachen Mechanismus zuzuordnen ist.

K. Milicka et al. [125] untersuchten das Kriechverhalten von reinem Magnesium zwischen  $400$  und  $800$  K mit Spannungen von  $10$  bis  $100$  N/mm<sup>2</sup>. Der untersuchte Spannungsbereich läßt sich in zwei durch einen schmalen Übergangsbereich getrennte Bereiche unterteilen. Im Bereich hoher Spannungen nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie linear mit zunehmender Spannung ab. Für  $\sigma = 0$  entspricht die Aktivierungsenergie annähernd der Aktivierungsenthalpie der Selbstdiffusion. Der Spannungsexponent ist nahezu spannungsunabhängig, nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur von  $10,0$  bei  $400$  K auf  $7,8$  bei  $560$  K ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Kriechprozess wird mit dem Modell der nicht-konservativen Bewegung von Sprüngen in den auf der Basisebene gleitenden Schraubenversetzungen erklärt. Bei kleinen Spannungen nimmt die scheinbare Aktivierungsenergie hyperbolisch mit zunehmender Spannung ab und entspricht für  $\sigma \rightarrow \infty$  dem Wert für die Einschnürenergie aufgespaltener Schraubenversetzungen. Als geschwindigkeitsbestimmender Kriechmechanismus wird die Quergleitung von Schraubenversetzungen aus der Basisebene in die Pyramidengleitebene sowie Gleitung von Versetzungen im Pyramidengleitsystem (begrenzt durch die Kinkenbewegung) vorgeschlagen. Die höchste ermittelte Aktivierungsenergie beträgt ca.  $220$  kJ/mol. Der Spannungsexponent ist in dem

untersuchten Bereich spannungs- und temperaturabhängig. Er nimmt mit zunehmender Spannung zunächst ab und steigt nach Erreichen eines Minimums wieder an.

S. Vagarali und T. Langdon [126] untersuchten das Kriechverhalten von reinem Magnesium zwischen 473 und 820 K und unterteilten es in drei Bereiche. Unterhalb 600-750 K ermittelten sie eine Aktivierungsenergie von ca. 135 kJ/mol bei einem Spannungsexponenten von  $n = 5,2$ . Ausgeprägte Basisgleitung wurde beobachtet. Dieses Verhalten ist konsistent mit dem Modell des kletternkontrollierten Kriechens. Oberhalb 600-750 K und Spannungen größer 2,5 MPa läßt sich die spannungsabhängige Aktivierungsenergie durch den Zusammenhang

$$Q_c = 145 + \left( \frac{295}{\sigma} \right) \text{ kJ/mol} \quad (9.11)$$

beschreiben, wobei  $\sigma$  in MPa eingesetzt wird. In diesem Bereich wurde bei ausgeprägter Nicht-Basisgleitung ein Spannungsexponent von  $n = 6,0$  ermittelt. Der dominierende Kriechmechanismus wurde als Quergleitung von Schraubenversetzungen aus der Basisebene in die Prismenebenen identifiziert. Bei hohen Temperaturen und geringen Spannungen unterhalb 2,5 MPa wurde vergleichbar zu den Ergebnissen von K. Milicka eine Aktivierungsenergie bestimmt, die nahe der für die Gitterselbstdiffusion liegt. Bei kaum primärem Kriechen und einem Spannungsexponenten von  $n$  nahe 1,0 sind kaum Oberflächengleitlinien erkennbar. Dies weist auf den Übergang zum Diffusionskriechen bei sehr niedrigen Spannungen hin.

Ausführliche Untersuchungen führten S. Vagarali und T. Langdon [127] in demselben Temperaturbereich an der Legierung MgAl<sub>0,8</sub>Be<sub>0,005</sub> durch, die im Kernreaktorbau Betriebstemperaturen bis 723 K ausgesetzt ist. Sie ermittelten zwei verschiedene Aktivierungsenergien und drei unabhängige Kriechmechanismen. Unterhalb 600-750 K wurde bei geringen Spannungen eine Aktivierungsenergie von ca. 140 kJ/mol und ein Spannungsexponent von 3,0 gemessen. Bei geringem primärem Kriechen wurde ausgeprägte Basisgleitung beobachtet, wobei die Substruktur in transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen keine geordneten Versetzungsstrukturen aufwies. Im selben Temperaturbereich wurde für höhere Spannungen bei gleicher Aktivierungsenergie ein  $n$ -Wert von 6,0 bestimmt. Der Bereich des primären Kriechens ist ausgeprägt. Es bildet sich eine definierte Subkornstruktur aus. Als geschwindigkeitsbestimmender Kriechmechanismus wird kletternkontrolliertes Versetzungsgleiten ange-

geben. Oberhalb 600-750 K steigt je nach Höhe der angelegten Spannung bei einem n-Wert von 4,0 die Aktivierungsenergie auf max. 230 kJ/mol, wobei mit zunehmender Spannung abnehmende Werte beobachtet wurden. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Quergleitung von Schraubenversetzungen aus der Basisebene in die Prismen- und Pyramidenebenen.

I. Crossland und R. Jones [128,129] haben für reines Magnesium im Temperaturbereich zwischen 460 und 620 K unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des E-Modules eine Aktivierungsenergie von 92 kJ/mol in Verbindung mit einem Spannungsexponenten von  $n = 5$  gemessen. Als geschwindigkeitsbestimmender Kriechmechanismus wird das durch Versetzungskerndiffusion unterstützte Versetzungsklettern vorgeschlagen. Entlang der Versetzungslinien ist die Diffusion mit einer geringeren Aktivierungsenergie als der für Gitterselbstdiffusion verbunden und wird von H. Frost und M. Ashby [123] ebenfalls mit 92 kJ/mol angegeben. Oberhalb von 623 K wurde eine Aktivierungsenergie von 230 kJ/mol bei einem Spannungsexponenten von ca.  $n = 10$  ermittelt. Dabei ist die Quergleitung in den Prismen- und Pyramidenebenen dominierend.

Trotz variierender Diskrepanzen zwischen den einzelnen Veröffentlichungen ist von der Existenz eines Hochtemperaturkriechbereiches mit einer Aktivierungsenergie größer als derjenigen für die Gitterselbstdiffusion auszugehen, der zudem spannungsabhängig sein wird.

### 6.4.4.3 Kriechverhalten der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung

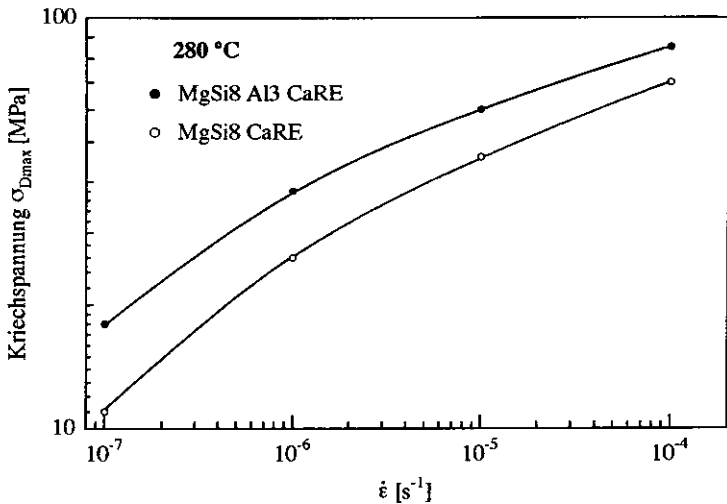
Das Kriechverhalten der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung wurde oberhalb 0,5 T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub> = absolute Schmelztemperatur) im Druckmodus bei konstanter Kriechrate an zylindrischen Proben (Ø = 8 mm; h = 15 mm) für die Temperaturen 250, 280, 300 und 350 °C ermittelt. Das dynamische Verformungsexperiment mit vorgegebener konstanter Verformungsgeschwindigkeit führt zu den gleichen Ergebnissen wie ein Kriechversuch bei konstanter Spannung [130].

Die Stauchrate wurde zwischen 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> und 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> variiert. Der Wechsel der Stauchrate bei konstanter Temperatur an *einer* Probe resultiert neben einem erheblich geringeren Aufwand des Kriechversuches darin, daß sich langsam ablaufende Gefügeänderungen während des Stauchratenwechsels kaum auswirken. Nach dem Umschalten auf eine höhere Verformungsgeschwindigkeit muß eine Mindestzeit und damit verbunden eine Mindestverformung abgewartet werden, damit sich die entsprechende Versetzungsanordnung einstellt.

Die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung erreicht den stationären Kriechzustand nach ca. 0,5 % Verformung. Die effektiven Spannungsexponenten n wurden aus der Steigung der doppellogarithmischen Auftragung von  $\dot{\epsilon}$  gegen  $\sigma$  berechnet. Die Aktivierungsenergie Q<sub>c</sub> für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Kriechverformung ergibt sich mit Hilfe des Arrheniusansatzes aus der semilogarithmischen Auftragung der Stauchrate  $\dot{\epsilon}$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur bei konstanter Spannung:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \rightarrow \quad Q_c = -R \ln 10 \left(\frac{\delta \log \dot{\epsilon}}{\delta (1/T)}\right)_{\sigma} \quad (6.23)$$

**Bild 6.44** verdeutlicht in doppellogarithmischer Auftragung den Einfluß des Aluminiumzusatzes auf die Kriechspannung  $\sigma_{Dmax}$  der korngefeinten Legierung MgSi8 Ca RE. Da sie bei jeder untersuchten Verformungsgeschwindigkeit höhere Festigkeiten aufweist als die Nichtaluminiumhaltige, wurde sie umfangreichen Kriechexperimenten unterzogen.



**Bild 6.44:** Einfluß des Aluminiumzusatzes auf die Kriechspannung  $\sigma_{Dmax}$  in Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit bei 280 °C. Die Legierung MgSi8 Al3 CaRE weist bei jeder Verformungsrate höhere Festigkeiten auf als die unmodifizierte Legierung.

**Bild 6.45** zeigt in doppellogarithmischer Auftragung die Druckspannung  $\sigma_{Dmax}$  in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  der Legierungen MgSi8 Al3 CaRE und AlSi12 CuMgNi für die Temperaturen 250, 280, 300 und 350 °C.

Die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung ist weniger kriechbeständig als die eutektische Al-Si-Legierung. Insbesondere bei kleinen Verformungsraten von 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> und hohen Temperaturen oberhalb 300 °C weist sie geringere Kriechfestigkeiten auf. Dieses Verhalten ist mit dem Fehlen feinverteilter, temperaturstabiler Ausscheidungen in der weichen Magnesiummatrix zu begründen.

In der doppellogarithmischen Auftragung besteht zwischen Kriechrate und Kriechspannung kein linearer Zusammenhang, was als Indiz für das Vorhandensein von

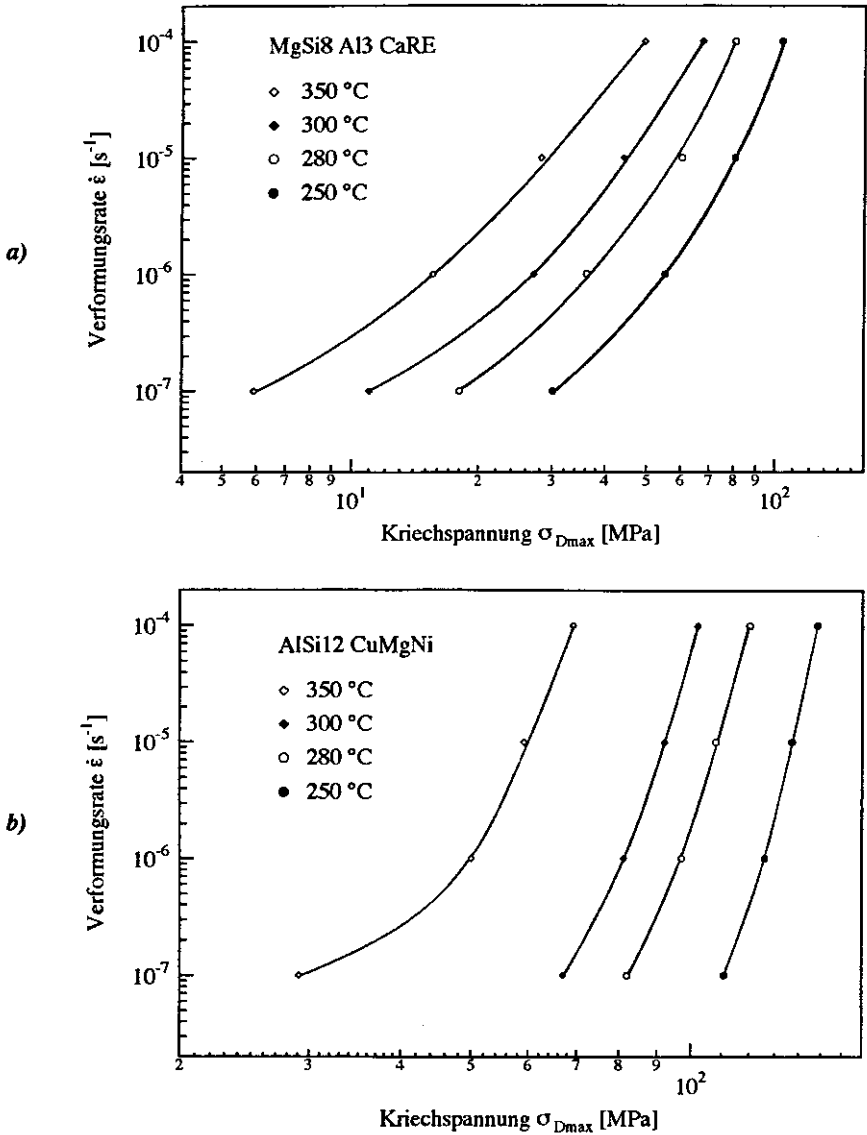
Schwellenspannungen zu werten ist. Schwellenspannungen sind insbesondere bei mehrphasigen Legierungen vorzufinden, da zwischen den Ausscheidungen (hierbei die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite) und der Versetzungsstruktur Wechselwirkungen auftreten. Die Schwellenspannung ist demzufolge die notwendige Mindestspannung zum Einsetzen des Kriechvorganges.

In *Tabelle 6.2* sind die aus *Bild 6.45* berechneten effektiven Spannungsexponenten aufgelistet. Für reine Metalle wird häufig ein n-Wert von 3 gemessen, für Legierungen meistens höhere Werte. Nach W. Cannon und O. Sherby lassen sich die Mischkristalllegierungen nach Kenntnis des Spannungsexponenten in zwei Klassen einteilen [131]. *Tabelle 6.3* stellt die charakteristischen Merkmale beider Gruppen gegenüber. Der jeweilige Spannungsexponent ist über den untersuchten Spannungsbereich konstant.

Die pauschale Werkstoffeinteilung in zwei Klassen steht im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser und anderer Forschungsarbeiten über Magnesium und Magnesiumlegierungen. Beispielsweise beobachteten R. Evans und P. Yavari [121,132] an mehreren Legierungen eine Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Spannungsexponenten. Häufig wurden zwei bis vier Bereiche mit verschiedenen n-Werten ermittelt und bestimmten Kriechmechanismen zugeordnet. Der Spannungsexponent beträgt  $n = 1$  für das Korngrenzgleiten und  $n = 3-5$  für das Versetzungsgleiten und -klettern. Spannungsexponenten größer 5 werden mit einer besonderen Form des Versetzungskletterns in Verbindung gebracht.

Die untersuchte Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung zeigt mit steigender Temperatur bei konstanter Spannung einen leicht zunehmenden n-Wert. Bei konstanter Temperatur ist mit steigender Spannung der Übergang von  $n = 2-3$  zu  $n \approx 5$  zu verzeichnen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich dieser Übergang zu etwas niedrigeren Spannungen und Verformungsraten.

Der Wechsel des Spannungsexponenten korreliert mit einem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Kriechmechanismus. Der Wechsel ist spannungsinduziert und tritt daher mit steigender Spannung bei niedrigeren Temperaturen ein.



**Bild 6.45:** Kriechspannung  $\sigma_{Dmax}$  in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit der Legierungen MgSi8 Al3 CaRE (a) und AlSi12 CuMgNi (b) für die Temperaturen 250, 280, 300 und 350 °C.

**Tabelle 6.2:** Effektive Spannungsexponenten der Legierung MgSi8 Al3 CaRE.

Temperatur T [°C]	Spannung $\sigma$ [MPa]	effekt. Spannungsexponenten n der Legierung MgSi8 Al3 CaRE
250	20	1,9
	30	3,1
	40	4,0
	60	5,0
	80	6,5
280	20	2,2
	30	3,0
	40	4,3
	60	6,3
	80	7,1
300	10	1,8
	20	2,4
	30	3,2
	40	4,5
	60	6,0
350	6	1,6
	10	2,1
	30	4,4
	40	4,8
	60	6,3

**Tabelle 6.3:** Werkstoffeinteilung in zwei Gruppen nach Kenntnis des Spannungsexponenten und deren charakteristische Merkmale [131].

Gruppe 1	Gruppe 2
Effektiver Spannungsexponent $n = 3$	Effektiver Spannungsexponent $n = 5$
Versetzungsgleiten	Versetzungsklettern
kaum primäres Kriechen	ausgeprägtes primäres Kriechen
Stapelfehlerenergie-Einfluß gering	Stapelfehlerenergie-Einfluß
Subkornbildung gering	Subkornbildung bestimmt Kriechrate
Verhalten ähnelt dem reiner Metalle	

Den Einfluß von 1 Gew.% Zinkzusatz auf die Kriechfestigkeit präsentiert **Bild 6.46**. Bei niedrigen Verformungsraten ist eine leichte Erhöhung der Kriechfestigkeiten durch den Zinkzusatz infolge feinverteilter MgZn-Ausscheidungen festzustellen. Bei höheren Kriechraten ist die Festigkeitserhöhung jedoch nicht vorhanden.

**Bild 6.47** illustriert die semilogarithmische Auftragung der Stauchrate  $\dot{\epsilon}$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für die Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Mit Hilfe des Arrheniusansatzes (**Gleichung 6.23**) berechnet sich die Aktivierungsenergie  $Q_c$  des geschwindigkeitsbestimmenden Kriechmechanismus.

Der Knick in den  $\ln \dot{\epsilon} = f(1/T)$ -Kurven resultiert in einer Änderung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Kriechmechanismus.

Bei *niedrigen* Temperaturen existiert eine gute Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie für die Gitterselfdiffusion von reinem Magnesium ( $Q_G = 136,5$  kJ/mol) [133]. Der Spannungsexponent beträgt  $n = 2 - 3$ . Als geschwindigkeitsbestimmender Kriechmechanismus kann das diffusionskontrollierte Versetzungsgleiten angenommen werden, das durch gelöste Fremdatome in der Magnesiummatrix behindert wird. Das Versetzungsklettern an den Mg<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen ist nicht der dominierende Kriechmechanismus, da die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 30  $\mu\text{m}$  für eine Behinderung der Versetzungsbewegung zu groß sind.

Im Bereich niedriger Spannungen sind die ermittelten Werte kleiner und ähnlich der Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion in Magnesium, die von I.G. Crossland mit 105 kJ/mol [129] angegeben wird. Dies steht im Widerspruch zu der bei höheren Spannungen und somit höheren Verformungsgeschwindigkeit gesteigerten Versetzungsdichte, womit ein zunehmender Anteil an Versetzungskernendiffusion korreliert. Der Anteil der Atombewegung entlang von Versetzungslinien ist erhöht.

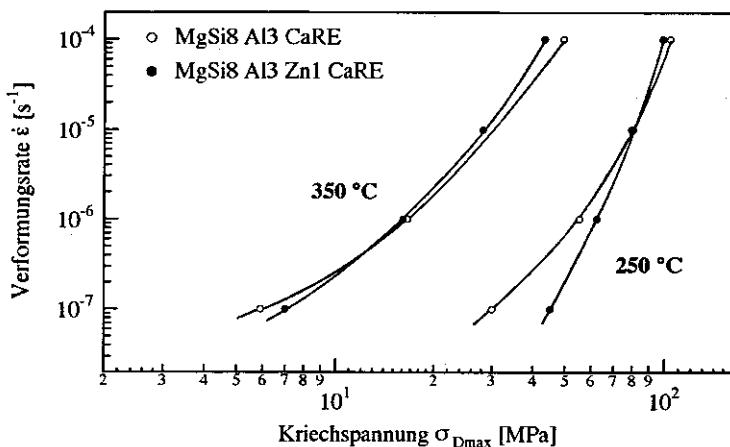
Bei *höheren* Temperaturen werden nach einem kleinen Übergangsbereich Aktivierungsenergien berechnet, die größer sind als diejenigen für die Gitterselfdiffusion. Mit zunehmender Spannung und damit verbunden höherer Stauchrate ist der Übergangsbereich zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die berechneten Aktivierungsenergien von bis zu 180 kJ/mol liegen weit oberhalb derjenigen bei niedrigerer Temperatur.

In **Kapitel 6.4.4.2** wurde darauf hingewiesen, daß unterschiedliche Aktivierungsenergien bei Magnesium und Magnesiumlegierungen beobachtet wurden. So ermittelten

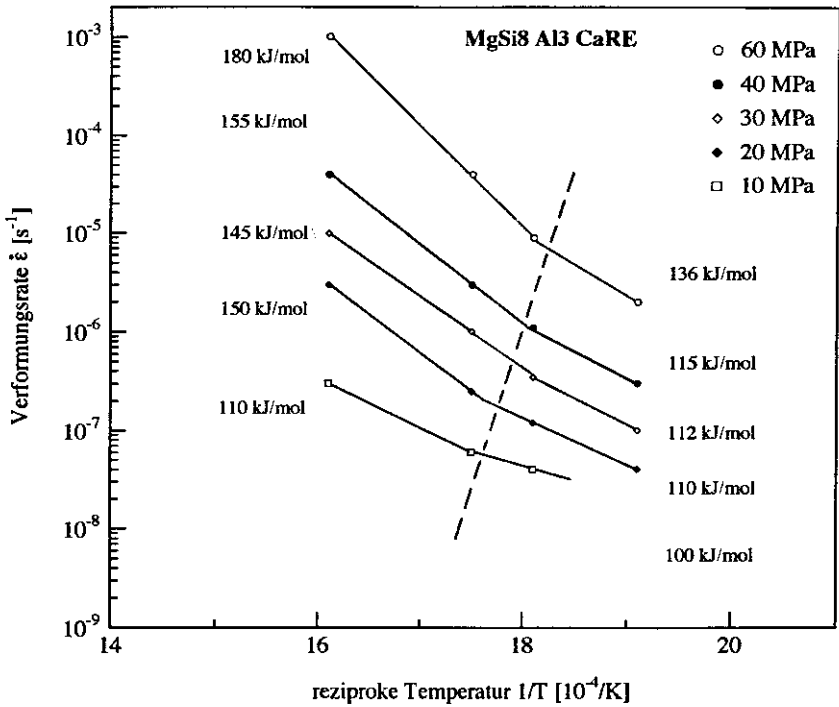
verschiedene Autoren bei höheren Temperaturen spannungsabhängige Aktivierungsenergien, die größer als die zur Gitterselfdiffusion sind [127]. Die Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung zeigt dieses Verhalten.

Die oberhalb der Gitterselfdiffusion liegenden Aktivierungsenergien deuten auf einen komplexen atomistischen Kriechmechanismus hin, der nicht alleine durch Klettervorgänge von Versetzungen zu beschreiben ist. Nach K. Milicka, S. Vagarali und I. Crossland [125, 126, 128] ist die spannungsabhängige hohe Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen auf das Quergleiten von Schraubenversetzungen aus der Basisebene in die Prismen- und Pyramidenebenen zurückzuführen.

Nach C.R. Barrett muß bei Berechnung der Aktivierungsenergie die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls berücksichtigt werden (siehe Gleichung 6.21). Daher wurde die aus dem Diagramm entnommene "scheinbare" Aktivierungsenergie entsprechend korrigiert. Der  $Q_c$ -Wert ändert sich wegen der hohen Temperaturkonstanz des E-Moduls der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierung allerdings nur im Bereich der ersten Nachkommastelle.



**Bild 6.46:** Einfluß eines 1 gew.%igen Zinkzusatzes auf die Kriechspannung  $\sigma_{Dmax}$  in Abhängigkeit von der Dehngeschwindigkeit der Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Bei niedrigen Verformungsraten bewirkt der Zinkzusatz eine geringe Erhöhung der Kriechfestigkeit.



**Bild 6.47:** Semilogarithmische Auftragung der Verformungsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Temperatur der Legierung MgSi<sub>8</sub> Al<sub>3</sub> CaRE. Mit eingetragen ist die jeweilige Aktivierungsenergie  $Q_c$  des geschwindigkeitsbestimmenden Kriechmechanismus. Der Knick in den Kurven wird durch Änderung der Aktivierungsenergie bei Überschreitung einer bestimmten Temperatur hervorgerufen.

#### 6.4.4.4 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der kriechverformten Legierung MgSi8 Al3 CaRE

Kriechverformte Proben der Legierung MgSi8 Al3 CaRE wurden im Transmissionselektronenmikroskop untersucht und deren Versetzungsstruktur verifiziert. Die TEM-Untersuchungen erfolgten mit einem TEM, Typ EM 420 der Fa. Phillips. Die durchstrahlbare Schichtdicke beträgt bei der Betriebsspannung von 120 kV ca. 100 nm. Die Folien wurden mit einem Konkavschleifgerät der Fa. Gatan und einer Ionenätztafel, Typ MIM IV der Fa. Technics hergestellt, die mit einer Spannung von 6 kV betrieben und deren Elektronenstrom auf 30  $\mu$ A eingeregelt wurde.

Die TEM-Untersuchungen belegen, daß die plastische Verformung ausschließlich über die Magnesiummatrix erfolgt. In den Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristalliten sind in dem untersuchten Temperaturbereich von 250 bis 350 °C nahezu keine Versetzungen sichtbar.

In *Bild 6.48* sind die TEM-Hellfeldaufnahmen der bei 250 °C mit  $\dot{\epsilon} = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (*a*) und  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (*b*) kriechverformten Legierung gegenübergestellt. Die Mikrostruktur der untersuchten Proben weist nach Verformung mit der niedrigeren Geschwindigkeit wenige Versetzungen auf (*a*). Im Bereich niedriger Verformungsraten und somit geringer Spannungen ist die Korngrenzendiffusion geschwindigkeitsbestimmend. In dem mit  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  verformten Material ist eine höhere Versetzungsdichte vorzufinden (*b*). Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellen die Versetzungsbewegungen und hierbei insbesondere das Klettern der Versetzungen dar. Die Versetzungen sind regellos verteilt, es ist keine Subkornformation zu beobachten.

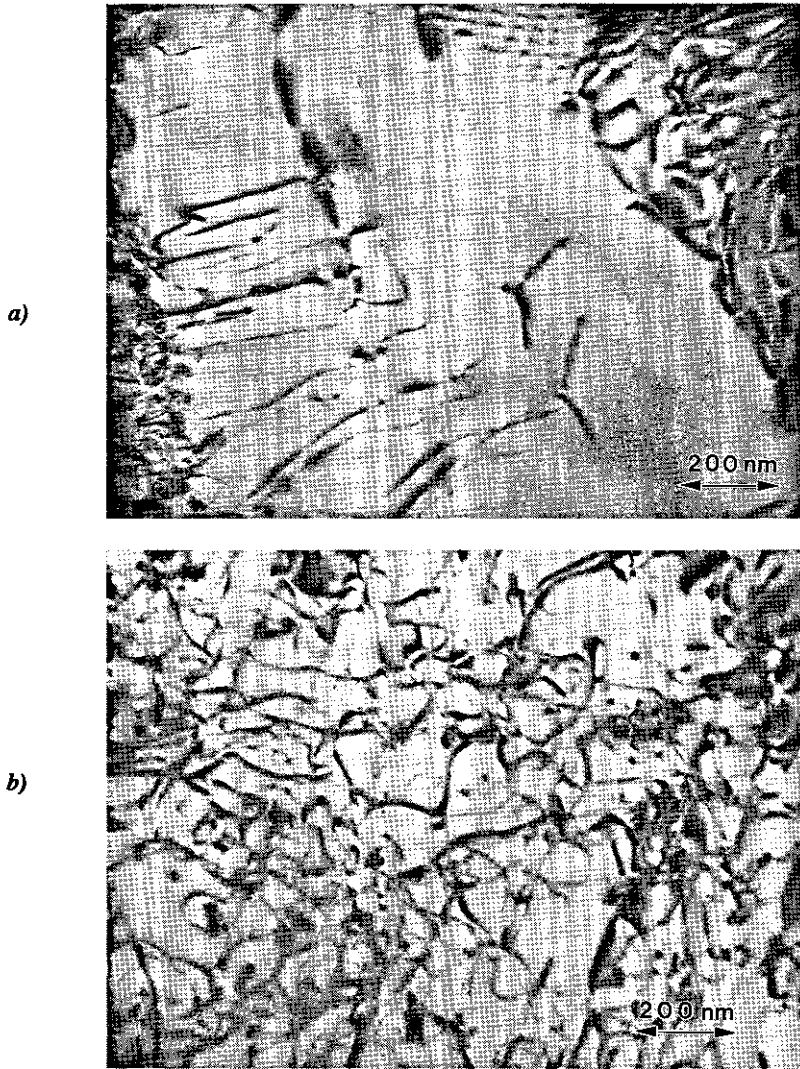
*Bild 6.49* zeigt die Mikrostruktur einer bei 350 °C mit  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  verformten MgSi8 Al3 CaRE-Probe. Deutlich sind einzelne Subkorn Grenzen und mehrere freie Versetzungen sichtbar.

In *Bild 6.50* sind Versetzungsaufstauungen entlang eines Mg<sub>2</sub>Si-Kristalliten in der Magnesiummatrix dargestellt. Obwohl die Korngröße der intermetallischen Phase mit 20-30  $\mu$ m für eine effektive Dispersionsverfestigung des Werkstoffes zu groß ist, bewirken die Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite eine Behinderung der Versetzungsbewegung. Hieraus resultiert die in den Zug- und Druckversuchen festgestellte Festigkeitserhöhung (siehe *Kapitel 6.4.3*). Um die in der Matrix ausgeschiedene, bis ca. 500 °C nicht verformbare intermetallische Phase baut sich ein Spannungsfeld auf. An der Phasengrenzflä-

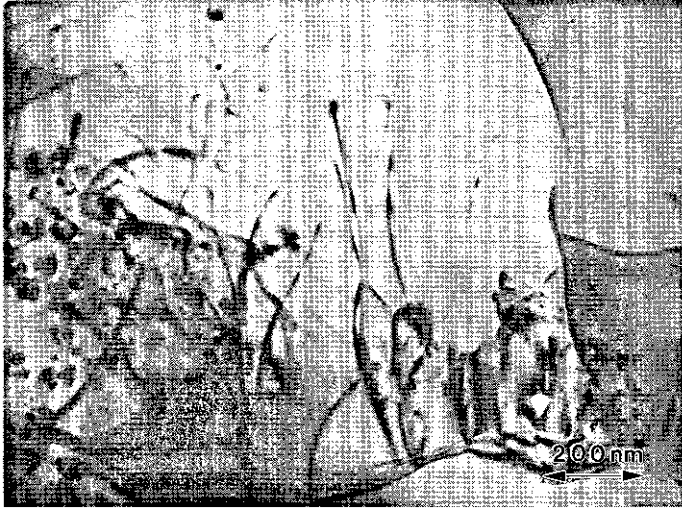
che werden die in der TEM-Hellfeldaufnahme deutlich sichtbaren prismatischen Versetzungsringe emittiert. Ein Klettern der Versetzungen an den Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite konnte nicht beobachtet werden.

**Bild 6.51** repräsentiert das Auftreten von Verformungszwillingen in versetzungsfreien Bereichen. Verformungszwillinge mit kohärenten Zwillingsgrenzen sind insbesondere in dem bei 350 °C verformten Material nachweisbar.

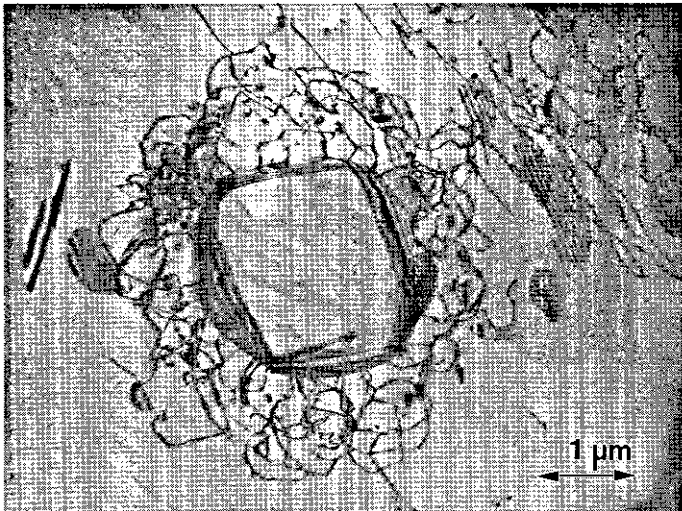
Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchungen gestatten grundlegende Aussagen über die Versetzungsbewegungen in den verschiedenen Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen und Verformungsraten sowie über Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und den Mg<sub>2</sub>Si-Kristallen. Eine detaillierte Beschreibung der während der Verformung ablaufenden Mechanismen kann durch eine In-situ-Hochtemperaturverformung im Elektronenmikroskop erfolgen.



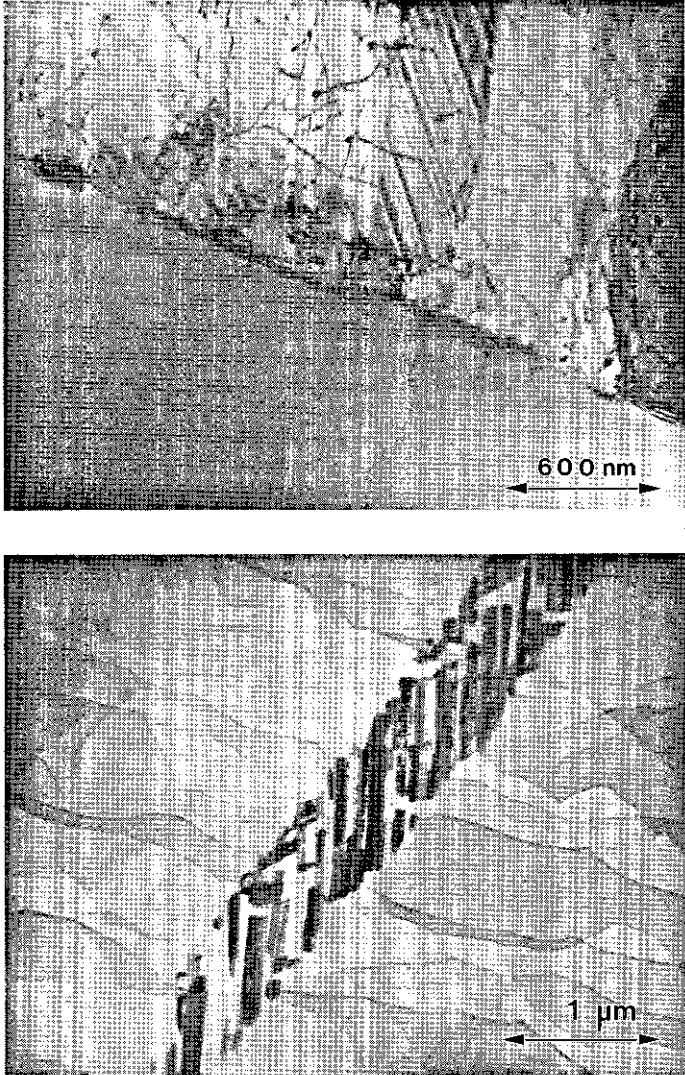
**Bild 6.48:** TEM-Hellfeldaufnahmen der bei 250 °C kriechverformten Legierung MgSi8 Al3 CaRE. a) zeigt wenige Versetzungen, die Korngrenzendiffusion ist geschwindigkeitsbestimmend ( $\dot{\epsilon} = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ). b): Hohe Dichte regellos verteilter Versetzungen ohne Subkornbildung ( $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).



**Bild 6.49:** TEM-Hellfeldaufnahme der bei 350 °C mit  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  verformten Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Es sind einzelne Subkornergrenzen und mehrere freie Versetzungen sichtbar.



**Bild 6.50:** TEM-Hellfeldaufnahme. Entlang der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite sind Versetzungsaufstauungen zu erkennen (250 °C;  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).



**Bild 6.51:** TEM-Hellfeldaufnahme der bei 350 °C mit  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  verformten Legierung MgSi8 Al3 CaRE. In der Magnesiummatrix treten vereinzelt Verformungszwillinge auf.

## 6.4.5 Bruchzähigkeiten und Rißausbreitung

### 6.4.5.1 Grundlagen zur Rißausbreitung in spröden Werkstoffen

In spröden Materialien ist die dem Riß vorgelagerte plastische Zone klein und somit vernachlässigbar. Die linear elastische Bruchmechanik (LEBM) berücksichtigt keine plastischen Verformungen an der Rißspitze. Man geht davon aus, daß der Werkstoff bis zum Bruch makroskopisch ein linear elastisches Verhalten zeigt, welches aufgrund der ebenfalls vorausgesetzten Isotropie durch den E-Modul und die Poisson'sche Querkontraktionszahl  $\nu$  hinreichend genau beschrieben wird. In rißbehafteten Proben sind die unter maximaler Spannung stehenden Volumenanteile relativ klein, so daß mikroskopische Abweichungen vom Hooke'schen Gesetz vernachlässigt werden können. Daher kann das mechanische Verhalten einer gekerbten Probe durch die Nachgiebigkeit  $C$  (= reziproke Federkonstante) beschrieben werden, welche durch:

$$s = C F \quad (6.24)$$

mit  $F$  = belastende Kraft,  
 $s$  = in Kraftrichtung gemessene Verschiebung,

definiert ist. Die in der Probe gespeicherte elastische Energie  $W$  ist:

$$W = \frac{1}{2} C F^2 \quad (6.25)$$

Verlängert sich in einer Probe der Riß um  $\delta a$ , so lautet für die damit verbundene Energiefreisetzungsrate  $G$ :

$$G = \frac{F^2 \delta C}{2 B \delta a} \quad (6.26)$$

mit  $B$  = Probenbreite.

Nach Irwin [134] läßt sich der das Spannungsfeld an der Rißspitze beschreibende Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  mit der Energiefreisetzungsrate verknüpfen:

$$G = \frac{K_I^2}{E} (1-\nu^2) \quad (6.27)$$

Im Vierpunktbiegeversuch gilt für die Berechnung des  $K_I$  -Wertes:

$$K_I = \frac{3}{2} F \frac{l-e}{B h^2} \sqrt{a} Y \left( \frac{a}{h} \right) \quad (6.28)$$

mit:  $l$  = unterer Rollenabstand,  
 $e$  = oberer Rollenabstand,  
 $h$  = Probenhöhe,  
 $a$  = Kerbtiefe,  
 $Y$  = Korrekturfunktion [135].

Bei den durchgeführten Versuchen galt stets  $0 < \frac{a}{h} < 0,6$ . Damit ergibt sich nach [136] für die Korrekturfunktion  $Y$  folgendes Polynom:

$$Y = \sum_{i=0}^4 A_i \left( \frac{a}{h} \right)^i \quad (6.29)$$

mit den Korrekturfaktoren:  $A_0 = 1,99$ ,  
 $A_1 = -2,47$ ,  
 $A_2 = 12,97$ ,  
 $A_3 = -23,17$ ,  
 $A_4 = 24,80$ .

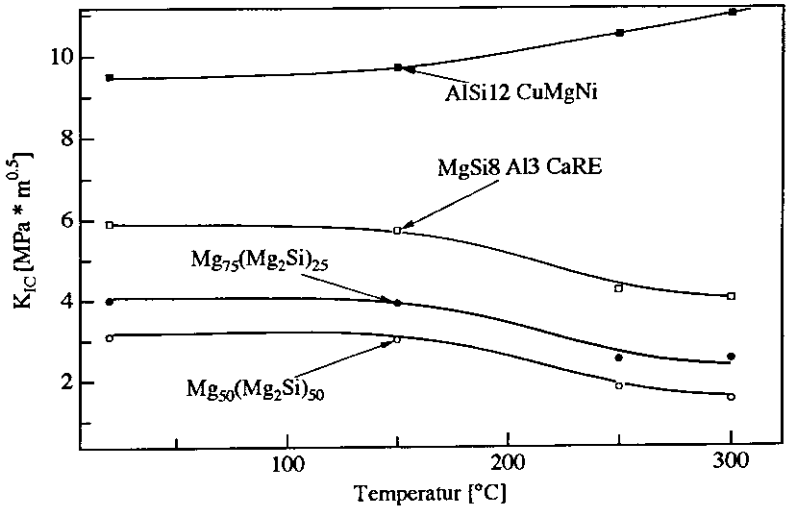
### 6.4.5.2 Kritische Spannungsintensitätsfaktoren und Rißausbreitung der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen

Die quantitative Bestimmung der Bruchzähigkeit erfolgte durch Messung der kritischen Spannungsintensitätsfaktoren im 4-Punkt-Biegeversuch an gekerbten Proben (L = 50 mm; H = 6 mm; B = 4 mm) mit einem 2 mm tiefen Kerb (Kerb-Ø = 0,3 mm). Hierbei geschieht die Rißöffnung in der Probe entsprechend Mode I senkrecht zu der wirkenden Normalspannung. Der K<sub>1C</sub>-Wert wurde aus der Maximalkraft des Kraft-Verlngerungsdiagrammes berechnet. Da Vergleichswerte konventioneller Kolbenlegierungen weder in der Literatur noch in technischen Berichten deutscher Kolbenhersteller publiziert sind, wurden ergänzend K<sub>1C</sub>-Wert-Messungen an der eutektischen Al-Si-Legierung durchgeführt.

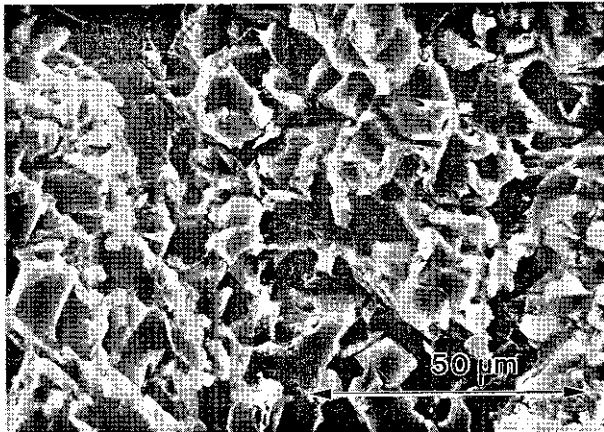
Die Temperaturabhängigkeit der K<sub>1C</sub>-Werte ist in *Bild 6.52* exemplarisch für die Legierungen Mg<sub>50</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>50</sub>, Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub>, MgSi8 Al3 CaRE sowie eine eutektische Al-Si-Legierung dargestellt. Mit steigendem Anteil an der spröden intermetallischen Phase Mg<sub>2</sub>Si sind niedrigere Bruchzähigkeiten zu verzeichnen. Die korngefeinte Legierung zeigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich höhere Werte als die unmodifizierte Legierung Mg<sub>75</sub>(Mg<sub>2</sub>Si)<sub>25</sub> mit dendritischer Ausbildung der Mg<sub>2</sub>Si-Kristallite.

Die K<sub>1C</sub>-Werte nehmen mit steigender Temperatur ab. Die Ursache für dieses anomale Verhalten deutet auf eine Dekohsion der Phasengrenze Mg/Mg<sub>2</sub>Si bei hohen Temperaturen durch thermisch induzierte Spannungen infolge stark unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der beiden Phasen ( $\alpha_{\text{Mg}} \approx 28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\alpha_{\text{Mg}_2\text{Si}} \approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) hin. Fraktographische Bruchflächenuntersuchungen mittels REM (*Bild 6.53*) bestätigen die bevorzugte Rißausbreitung entlang der Phasengrenze Mg/Mg<sub>2</sub>Si.

*Bild 6.54* verdeutlicht im lichtoptischen Gefügebild den Rißverlauf der Legierung MgSi8 Al3 CaRE bei 150 °C. Die Rißbildung beginnt an Gefgedefekten (Einschlüsse, Oxide, Mikroporositäten). Der Rißverlauf ist sowohl durch inter- als auch durch transkristalline Anteile charakterisiert. Die erhöhten Bruchzähigkeiten lassen sich durch die verbesserte Stabilität der Phasengrenze Mg/Mg<sub>2</sub>Si gegenüber der unmodifizierten Legierung erklären. Die Legierung AlSi12 CuMgNi zeigt mit steigender Temperatur leicht zunehmende K<sub>1C</sub>-Werte.



**Bild 6.52:** Bruchzähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur. Steigender Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt resultiert in einer Verringerung, die Kornfeinung der intermetallischen Phase in einer Erhöhung der K<sub>1C</sub>-Werte.



**Bild 6.53:** Rasterelektronenmikroskopische Bruchflächenaufnahme der bei 150 °C untersuchten Legierung MgSi8 Al3 CaRE.



**Bild 6.54:** Lichtoptisches Gefügebild einer bei 150 °C untersuchten Legierung MgSi8 Al3 CaRE. Der Rißverlauf ist sowohl durch inter- als auch durch transkristalline Anteile charakterisiert.

### 6.4.6 Thermoschockbeständigkeiten

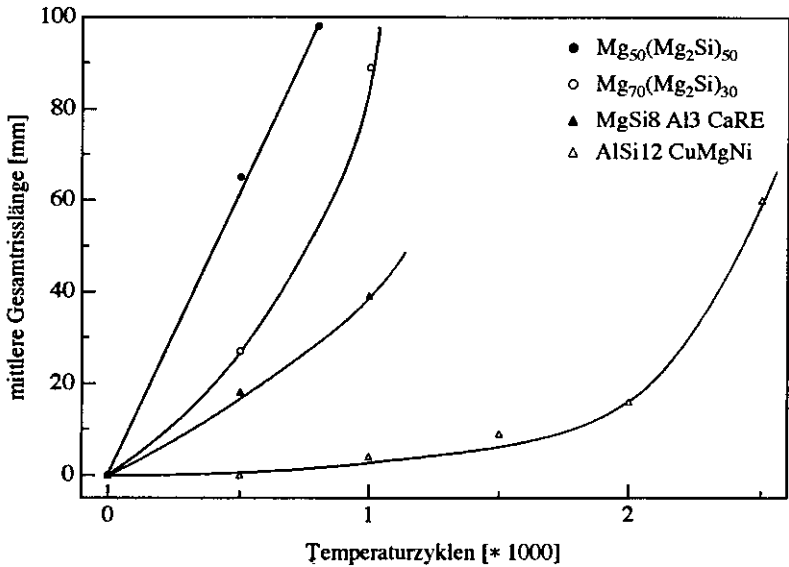
Der Kolben ist nach jedem Kaltstart durch thermische Fluktuation starken Belastungen ausgesetzt. Bei unzureichendem Abbau der entstehenden Wärmespannungen durch plastisches Fließen oder ungehindertes Ausdehnen des Werkstoffes ist Ribbildung zu beobachten. Überlagerte mechanische Spannungen verbunden mit dem korrosiven Verbrennungsgas verhindern ein völliges Ausheilen des entstandenen Risses und beschleunigen die Rißausbreitung. Demnach ist die thermische Wechselbeständigkeit ein entscheidendes Kriterium zur Auswahl einer neuentwickelten Legierung als Kolbenwerkstoff. Sie ist von der Bruchfestigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den elastischen Konstanten (Elastizitätsmodul, Querkontraktionszahl  $\nu$ ) abhängig und wird durch die von einer bestimmten Temperaturzyklenzahl generierte mittlere Rißlänge beschrieben [137].

Zur Ermittlung der Thermoschockbeständigkeit wurden auf der gasbeheizten Thermoschockanlage der Fa. Kolbenschmidt AG in Neckarsulm zylindrische Proben mittels Gasbrenner alternierend mit einer Taktzeit von 10 s auf die Prüftemperatur von 300 °C erwärmt und durch Preßluft auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Test simuliert die Auf- und Abkühlphasen des Start- und Abschaltvorgang eines Verbrennungsmotors, wobei die krassen Versuchsbedingungen in der Praxis nicht zu beobachten sind.

Zweiphasenwerkstoffe sind generell anfällig gegenüber einem Rißfortschritt entlang der Phasengrenzen, da sich aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten innere Spannungen aufbauen, die Versetzungen generieren und Fließvorgänge einleiten [110]. Ausführliche Untersuchungen zum Einfluß des Volumenanteils und der Partikelgröße der zweiten Phase auf die thermische Wechselbeständigkeit von Metallmatrixverbundwerkstoffen erfolgten von S.M.·Pickard et al. [138].

In *Bild 6.55* sind exemplarisch die mittleren Gesamtrißlängen gegenüber der Temperaturzyklenzahl der Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen mit 30 und mit 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si sowie den Legierungen MgSi8 Al3 CaRE und AlSi12 CuMgNi aufgetragen. Die sehr geringe Resistenz der unmodifizierten Legierung mit 50 mol% Mg<sub>2</sub>Si gegenüber Temperaturzyklen konnte mittels REM-Untersuchungen auf den bevorzugten Rißfortschritt entlang der Mg<sub>2</sub>Si-Primärdendritenarme zurückgeführt werden. Der Rißfortschritt wird durch die grobdendritische Erstarrungsmorphologie sowie durch Schwächung der Phasengrenze infolge von Dekohäsionserscheinungen (siehe *Kapitel 6.4.5.2*) begünstigt.

Ein verringerter intermetallischer Phasenanteil bei gleichzeitiger Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Kristalle erhöht die Thermoschockbeständigkeit. So zeigt die Legierung MgSi8 Al3 Ca RE im Vergleich zu der unmodifizierten Legierung eine stark verbesserte Resistenz. Allerdings sind gegenüber der eutektischen Al-Si-Legierung für die Erzeugung von beispielsweise ca. 40 mm Rißlänge nur halb so viele Temperaturzyklen erforderlich, die zum Beispiel bis ca. 1000 Zyklen nur geringe Rißbildung aufweist.



**Bild 6.55:** Thermische Ermüdungsbeständigkeit von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen und der Legierung AlSi12 CuMgNi. Eine Verringerung des Mg<sub>2</sub>Si-Gehaltes sowie die Kornfeinung der Mg<sub>2</sub>Si-Primärkristallite verbessern die Thermoschockbeständigkeit.

## 6.5 Heißgaskorrosionsverhalten

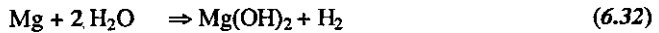
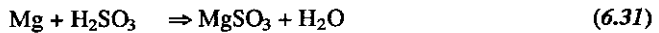
Die Untersuchung des Korrosionsverhaltens in einem korrosiven Gasgemisch wurde in Anlehnung an DIN 50900 durchgeführt und erlaubt, qualitative Aussagen über die Bildung von Passivierungsschichten zu treffen und zu bewerten. Die Versuchsergebnisse gestatten jedoch ausschließlich einen Vergleich der Legierungen untereinander und nicht die Gegenüberstellung mit Ergebnissen aus Oxidationsversuchen an feuchter oder an trockener Luft.

Polierte Proben mit Mg<sub>2</sub>Si-Gehalten zwischen 10 und 50 mol% wurden 1100 Stunden einer mit Wasserdampf gesättigten, 10 ppm SO<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre ausgesetzt. Aus den Massebestimmungen wurde die flächenbezogene Massenzunahme und die Korrosionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur bestimmt (*Bild 6.56*).

Die zeitabhängigen Korrosionsraten der untersuchten Legierungen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Zunächst nimmt die Masse der Proben zu. Nach ca. 500 Stunden hat sich eine festhaftende Korrosionsschicht gebildet, die den korrosiven Angriff behindert (Abknicken des Kurvenverlaufes der flächenbezogenen Massenzunahme). Die Korrosionsgeschwindigkeit hat zu diesem Zeitpunkt ihren maximalen Wert erreicht. Mit zunehmender Auslagerung verläuft der Korrosionsangriff langsamer, so daß der Anstieg der Massenzunahme entsprechend geringer wird. Der korrosive Angriff wird durch die Bildung einer chemischen Passivschicht *behindert*, jedoch nicht *verhindert*.

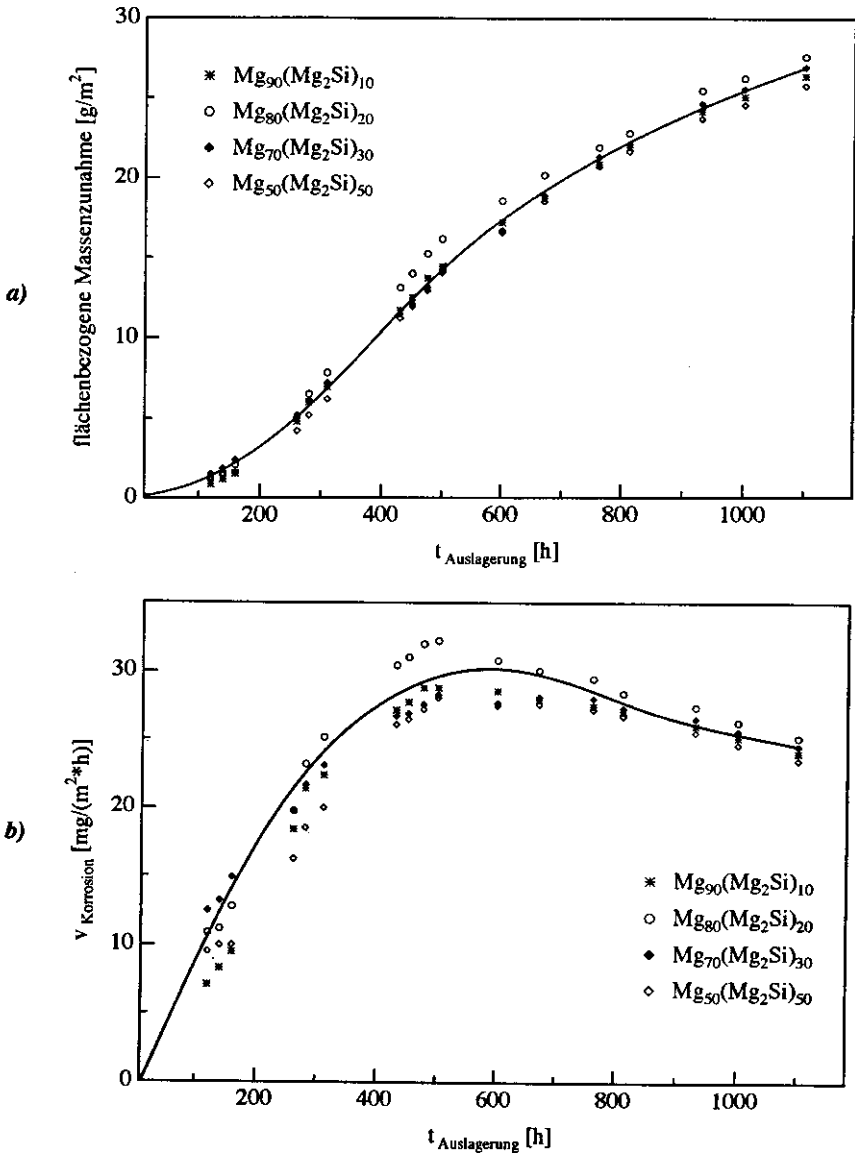
*Bild 6.57* illustriert die flächenbezogene Massenzunahme und die Korrosionsgeschwindigkeit der Legierungen MgSi8 Al3 CaRE und AlSi12 CuMgNi bei Raum- und bei erhöhter Temperatur (180 °C). Die Korrosionsbeständigkeit beider Legierungen ist ähnlich. Im Vergleich zu den bei Raumtemperatur durchgeführten Untersuchungen ist die Korrosion bei 180 °C leicht beschleunigt.

Röntgenographisch wurde in dem Korrosionsprodukt neben oxidischen und hydroxidischen Anteilen wässriges Magnesiumsulfat ( $MgSO_3 \cdot 6 H_2O$ ) identifiziert, *Bild 6.58*. Das in der Prüfatmosfera enthaltene Schwefeldioxid bildet mit der in dem korrosiven Medium enthaltenden Feuchtigkeit schweflige Säure (*6.30*), die auf der Probenoberfläche zu Magnesiumsulfat (*6.31*) reagiert. Außerdem reagiert Magnesium mit der Feuchtigkeit des korrosiven Mediums zu Magnesiumhydroxid (*6.32*) und mit Sauerstoff zu Magnesiumoxid (*6.33*) [139].

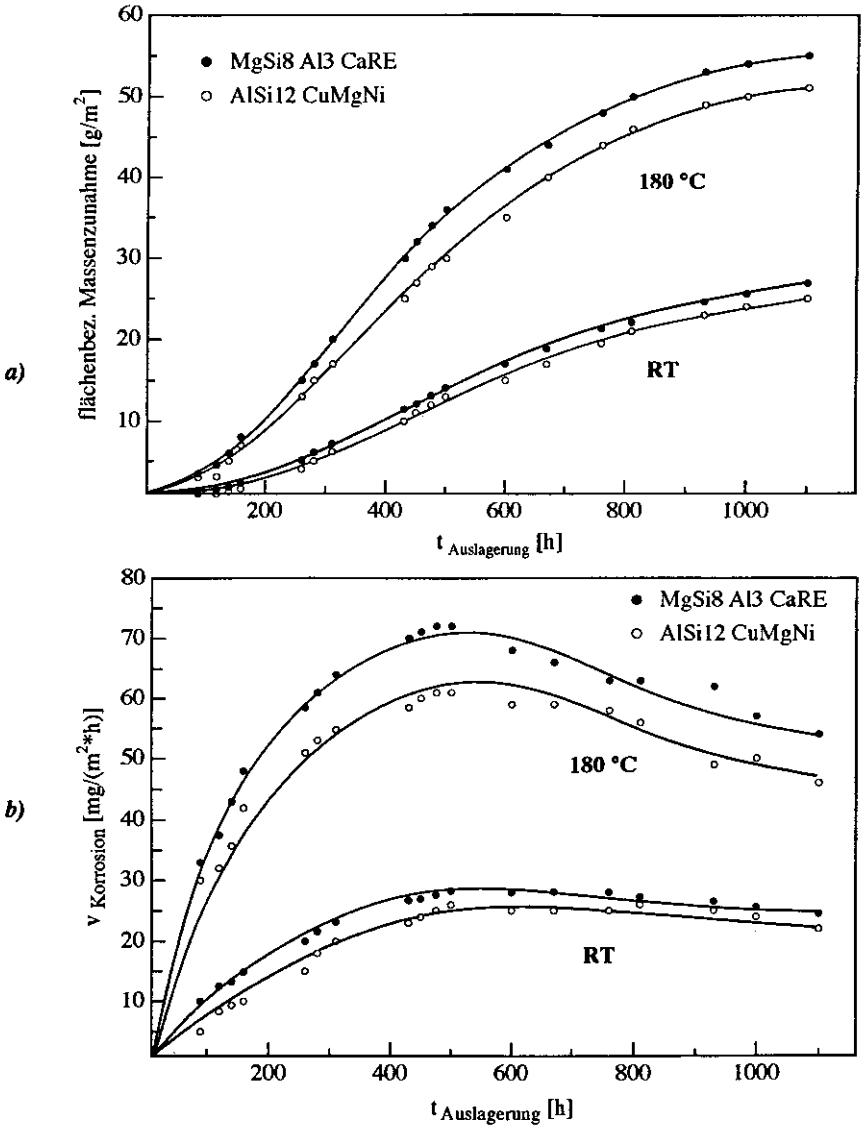


Die Korrosionsbeständigkeit der Legierung ist nahezu unabhängig von dem  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Gehalt. Mikrostrukturelle Untersuchungen senkrecht zur Korrosionsschicht zeigen in der korrodierten Magnesiummatrix unverändert gebliebene  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Kristallite homogen verteilt (*Bild 6.59*). Der Korrosionsangriff ist weitgehend auf die Magnesiummatrix beschränkt. Nach O. Lunder hat die Phase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ein ähnliches elektrochemisches Potential wie das Magnesium, so daß sie keinen wesentlichen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der Legierung aufweist (*Bild 6.60*) [24,140].

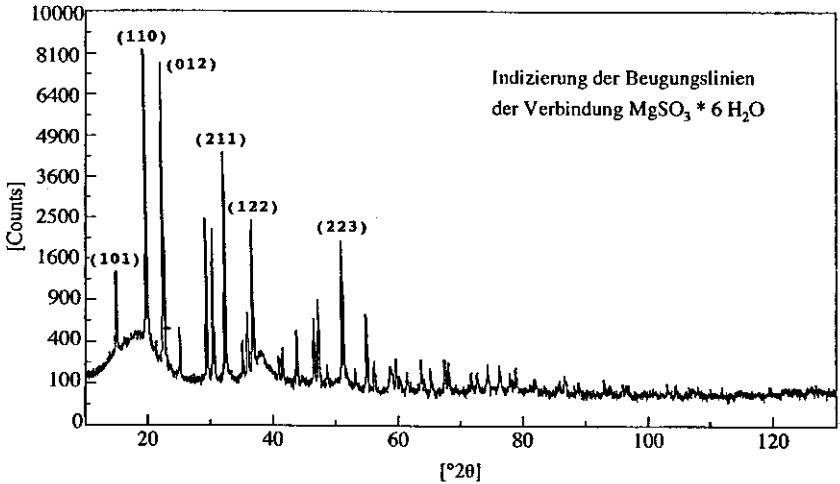
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen verifizierten eine vorzugsweise interkristalline Korrosion in der Magnesiummatrix, die sich auf das Volumen des Werkstoffes ausweitet und so zu ungehinderter Korrosion führt.



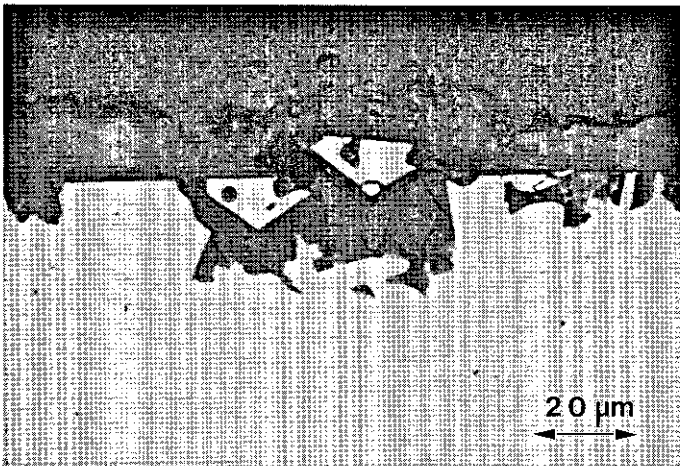
**Bild 6.56:** Flächenbezogene Massenzunahme (a) und Korrosionsgeschwindigkeit (b) von Mg-Mg<sub>2</sub>Si-Legierungen. Die Korrosionsbeständigkeit der Legierung ist nahezu unabhängig vom Mg<sub>2</sub>Si-Gehalt.



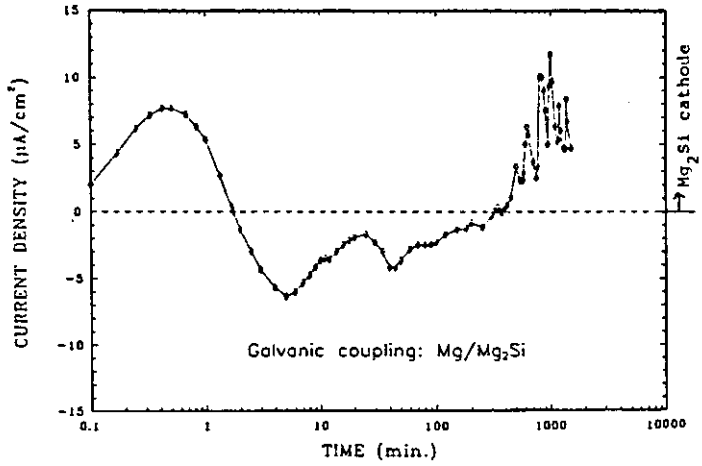
**Bild 6.57:** Flächenbezogene Massenzunahme (a) und Korrosionsgeschwindigkeit (b) der Legierungen MgSi8 Al3 CaRE und AlSi12 CuMgNi bei Raumtemperatur und 180 °C. Bei erhöhter Temperatur ist bei vergleichbaren Kurvenverläufen eine leicht beschleunigte Korrosionsbeständigkeit festzustellen.



**Bild 6.58:** Röntgenbeugungsdiagramm des Korrosionsproduktes. Neben oxidischen und hydroxidischen Anteilen wurde als Hauptbestandteil wässriges Magnesiumsulfit nachgewiesen.



**Bild 6.59:** Lichtoptische Aufnahme senkrecht durch die Korrosionsschicht der Legierung  $\text{MgSi8 Al3 CaRE}$ . Die  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Kristallite liegen unverändert in der Korrosionsschicht vor.



**Bild 6.60:** Galvanischer Stromfluß zwischen Magnesium und Mg<sub>2</sub>Si in einer mit Mg(OH)<sub>2</sub> gesättigten 5 %igen NaCl-Lösung. Das elektrochemische Potential beider Phasen ist ähnlich [140].

## 7. Schlußbetrachtung

Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen führten zu der Entwicklung einer neuartigen Leichtbaulegierung, die auf der dispersen Einbettung hoher Volumenanteile der intermetallischen Phase  $Mg_2Si$  in einer Magnesiummatrix basiert. Der Zusatz Seltener Erdmetalle bewirkt die heterogene Keimbildung und damit verbunden die feine Verteilung der  $Mg_2Si$ -Primärkristallite bei Korngrößen von ca. 20  $\mu m$ . Die Magnesiummatrix wird durch ca. 3 Gew.% Aluminium mischkristallverfestigt. Eine Wärmebehandlung (dreistündiges Lösungsglühen bei 490 °C; Wasserabschreckung; vierstündiges Auslagern bei 220 °C) trägt zur Homogenisierung der Matrix und Erhöhung der Duktilität bei.

Die untersuchten Eigenschaften sind stark vom intermetallischen Phasengehalt abhängig, siehe *Tabelle 7.1*. Mit zunehmendem  $Mg_2Si$ -Anteil werden Härte, Elastizitätsmodul und Festigkeit der Legierung erhöht und der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient verringert. Demgegenüber sind eine Verringerung der Plastizität und der Wärmeleitfähigkeit festzustellen. Der schmelzmetallurgisch hergestellte Werkstoff  $MgSi_8 Al_3 CaRE$  mit ca. 25 mol%  $Mg_2Si$  weist im Vergleich zu einer konventionellen Al-Si-Kolbenlegierung teilweise verbesserte Eigenschaften bei einer gleichzeitigen Dichtereduzierung von 30 % auf, siehe *Tabelle 7.2*.  $MgSi_8 Al_3 CaRE$  hat bei 200 °C eine Fließspannung von 85 MPa bei einer Dichte von ca. 1,85 g/cm<sup>3</sup>. Die Härte beträgt ca. 70 HB, der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient  $22 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Nach mehrstündiger Auslagerung bei 400 °C fällt die Raumtemperaturhärte nur geringfügig ab, da infolge fehlender Ausscheidungshärtung der Magnesiummatrix keine Überalterungseffekte auftreten. Das Korrosionsverhalten in  $SO_2$ - $H_2O$ -haltiger Atmosphäre ist mit dem der eutektischen Al-Si-Legierung vergleichbar.

Wegen der hohen homologen Übergangstemperatur der intermetallischen Phase (ca. 490 °C) wird die Verformung der Mg- $Mg_2Si$ -Legierung von der Magnesiummatrix bestimmt, so daß die Verformungsmechanismen des hexagonalen Magnesiums zum Tragen kommen. Unterhalb ca. 200 °C ist eine Verformung durch Gleitung auf der {0001}-Basisebene in Richtung der am dichtest gepackten Atome  $\langle 1120 \rangle$  möglich. Oberhalb 200 °C ist zusätzlich Gleitung auf den am zweitdichtest gepackten {1011}-Flächen der hexagonalen Elementarzelle in  $\langle 1120 \rangle$ -Richtung möglich. Dabei überwiegt jedoch wegen der hohen kritischen Scherspannung zur Gleitung auf den {1011}-Flächen die Gleitung auf den {0001}-Basisebenen.

**Tabelle 7.1:** Qualitative Beeinflussung der untersuchten Eigenschaften durch zunehmenden  $Mg_2Si$ -Anteil in der Legierung.

Eigenschaften	Auswirkung durch steigenden $Mg_2Si$ -Gehalt
Dichte [ $g/cm^3$ ]	↑
Therm. Ausdehnung [ $10^{-6}K^{-1}$ ]	↓
Elastizitätsmodul [GPa]	↑
Härte [HB]	↑
0,2% Streckgrenze [MPa]	↑
Max. Zugfestigkeit [MPa]	↑
Bruchdehnung [%]	↓
Therm. Leitfähigkeit [ $W/m \cdot K$ ]	↓

**Tabelle 7.2:** Untersuchte Eigenschaften der Legierung  $MgSi_8 Al_3 CaRE$  im Vergleich zu der konventionellen Kolbenlegierung  $AlSi_12 CuMgNi$ .

Eigenschaften	$MgSi_8 Al_3 CaRE$	$AlSi_{12} CuMgNi$	
Dichte [ $g/cm^3$ ]	1,8	2,7	
Therm. Ausdehnung [ $10^{-6}K^{-1}$ ]	(RT)	22	20
	(300°C)	24	22
Härte [HB]	(RT)	68	100
	nach 100 h Auslagerung bei 400 °C (RT)	68	63
Elastizitätsmodul [GPa]	(RT)	57	78
0,2% Streckgrenze [MPa]	(RT)	148	200
	(300°C)	51	47
Max. Zugfestigkeit [MPa]	(RT)	150	225
	(300°C)	65	75
Schwingfestigkeit [MPa] ( $25 \cdot 10^6$ Lastwechsel)	(250°C)	25	50
Bruchdehnung [%]	(RT)	1	1
	(300°C)	16	12
Therm. Leitfähigkeit [ $W/m \cdot K$ ]	(RT)	80	140

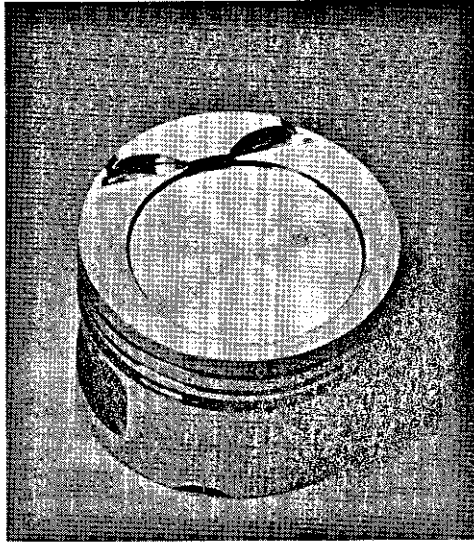
Neben Gleitverformung wurde die für hexagonale Materialien typische mechanische Zwillingsbildung an den  $\{1012\}$  Flächen bei Verformungstemperaturen bis ca. 150 °C nachgewiesen.

Die Kriechbeständigkeit der Legierung ist insbesondere bei kleinen Verformungsraten von  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  und hohen Temperaturen von oberhalb 280 °C niedrig. Eine Verbesserung der Kriechbeständigkeit ließe sich durch den Zusatz von Mikrolegierungselementen erzielen, die eine bis ca. 300 °C temperaturstabile Ausscheidungshärtung der Magnesiummatrix (z.B. feinverteilte Boride, Karbide oder Silizide) bewirken.

Das unter mechanischer oder zyklisch thermischer Belastung eingeleitete Rißwachstum verläuft bevorzugt entlang der Phasengrenze Mg-Mg<sub>2</sub>Si und resultiert in einer niedrigen Thermoschockbeständigkeit und Biegeweichfestigkeit. Die völlige Vermeidung der Sauerstoffaufnahme während der schmelzmetallurgischen Legierungsherstellung und die Minimierung der Restgasporosität führt zu höheren Werten.

*Bild 7.1* zeigt ein bei der Fa. Kolbenschmidt AG durch Schmieden hergestelltes potentielles Bauteil dieser Legierung, einen Serien-Automobilkolben. Das Bauteil ließ sich problemlos spanabhebend bearbeiten und ist 30 % leichter als der konventionell eingesetzte Kolben aus der eutektischen Al-Si-Legierung. Allerdings wird das Bauteil wegen der verringerten Festigkeiten an stark belasteten Stellen konstruktiv geändert werden müssen, so daß sich der gesamte Dichtegewinn industriell nicht umsetzen lassen wird. Daher ist eine reale Gewichtseinsparung von ca. 20 % zu erwarten.

Das vorgestellte Legierungskonzept stellt die Basis eines neuartigen Magnesiumwerkstoffes dar, der bis ca. 250 °C einsetzbar ist. Die Wahl der Legierungselemente verbunden mit der schmelzmetallurgischen Herstellungsmöglichkeit begründen eine preiswerte Preisgestaltung dieses Werkstoffes. Die Übertragbarkeit der optimierten Prozeßparameter konnte im Technikumsmaßstab im Zentrallaboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, validiert werden, und seine Eignung als innovativer Kolbenwerkstoff überprüft werden. Neben dem Kokillenguß stellt das Squeeze-Casting ein wirtschaftliches Herstellungsverfahren für die industrielle Produktion dar.



**Bild 7.1:** Bauteil aus der Legierung  $MgSi_8 Al_3 CaRE$  mit ca. 25 mol%  $Mg_2Si$ . Dieser Serien-Automobilkolben wurde durch Schmieden hergestellt und ist ca. 30 % leichter als das Bauteil aus der eutektischen  $Al-Si$ -Legierung.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] F.W. Lohr: "Die Kraftfahrzeugmotoren der Zukunft" Automobilindustrie (1989) 187-198
- [2] A. Urlaub: "Verbrennungsmotoren, Band 3, Konstruktion" Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1989) 77-97
- [3] H. Kamp, U. Landau: "Leichte, reibungsarme Kolben für PKW-Motoren" 75 Jahre Kolbenschmidt Jubiläumsschrift (1985) 31-41
- [4] Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 15. Aufl. (1983.) Springer-Verlag, 813-822
- [5] W. Bunk et al.: "Keramische Komponenten für den Fahrzeugbau" Springer Verlag Berlin (1984)
- [6] S. Mielke et al.: "Werkstoffe für leichte Dieselkolben" 75 Jahre Kolbenschmidt Jubiläumsschrift (1985) 43-51
- [7] G. Essig et al.: "Faserverstärkte Serienpressgusskolben" Ingenieur-Werkstoffe 3 (1991) Nr. 5 48-50
- [8] Go.: "Kohlenstoffkolben-Carbonpiston" MTZ 54 (1993) 7/8
- [9] I. Baker, E.P. George: "Intermetallic compounds: an update" Metals and Mater. (1992) 318-323
- [10] G. Frommeyer: "Werkstoffe als Extremisten" Chem. Ind., Mai 1993, 18-22
- [11] H. Löffler: "Intermetallische Phasen in Leichtmetall-Legierungen" Intermetall. Phasen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffind., Leipzig (1976), 327-360
- [12] T. Maeda: "Research Progress in Structural Intermetallic Compounds" The Sumitomo Search, No. 52 (1993) 12-23
- [13] M.H. Yoo et al.: "Deformation and Fracture of Intermetallics" Acta metall. mater. **41** (1993) 987-1002
- [14] G. Dickhues: P.R. Sahn: "Precision Casting of Intermetallic Alloys .." Proc. Euro Mat '91 22.-24.7.1991 Cambridge England 275-276
- [15] G. Dickhues, Dissertation, Gießerei-Institut, RWTH Aachen (1994)
- [16] K. v. Oldenburg, Dissertation, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf (1992)
- [17] K. v. Oldenburg; G. Frommeyer; E.E. Schmid: "Microstructures and Mechanical Properties of As-Cast and Mechanical Alloyed Mg<sub>2</sub>Si-Al Alloys" Proceed. ASM Conference Advanced Aluminium and Magnesium Alloys, Amsterdam (1990)
- [18] E.E. Schmid; K. v. Oldenburg; G. Frommeyer: "Microstructures and Properties of As-Cast Mg<sub>2</sub>Si-Al Alloys" Z. Metallkde. Bd. 81 H. 11 (1990) 809-815
- [19] C.J.P. Ball: "The History of Magnesium" J. Inst. Metals, Vol. **84** (1955, 1956) 399
- [20] B. Clow: "Magnesium Supply and Demand" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 13-19
- [21] N. Høy-Petersen: "Magnesium - its European Heritage" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 3-11
- [22] B. Brown: "49th Annual Magnesium Conference" Light Metal Age, June 1992 18-24
- [23] I.J. Polmear: "Physical Metallurgy of Magnesium Alloys" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 201-212
- [24] R. Hansen: "Review of Corrosion Behaviour of Mg Alloys" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 111-118
- [25] S. Housh, B. Mikucki, A. Stevenson: "Selection and Application of Magnesium and Magnesium Alloys" Metals Handbook, Vol. 2 (1990) 455-516
- [26] J.S. Waltrip: Proc. 47th Annual World Magnesium Conference, Int. Magnesium Association, New York (1990) 124
- [27] H. Westengen: Proc. Int. Conference on Recent Advances in Science & Engineering of Light Metals, Japan Inst. Light Metals, Tokyo (1991) 77
- [28] W.E. Mercer, SAE Technical Report No. 900788, März 1990
- [29] F. Sauerwald: Deutsches Reichspatent Nr. 755 918, Nr. 756 335 und USA-Patent Nr. 2 212 130
- [30] F. Sauerwald: "Über die Beeinflussung der Erstarrungskristallisation von Magnesiumlegierungen..." Z. Metallkde., **40** (1949) 41-46
- [31] T.E. Leontis: "Effect of Zr on Mg-Th and Mg-Th-Ce Alloys" J. of metals (June 1959) 633-642
- [32] W. Unsworth: "Meeting the high Temperature Aerospace Challenge" Proc. 43. Intern. Magnesium Conf. (1986)

- [33] G.L. Dunlop, L. Wei: "Development of Microstructure in Cast Mg-Zn-Rare Earth Alloys" Proc. Intern. Magnesium Conf. (1990) 61-66
- [34] J.F. King: "New Corrosion Resistant Mg-Alloys" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 327-334
- [35] R. Payne et al.: "Improvement of ...Mg-Rare-Earth Alloys by Additions of Silver" J. Institute of Metals, Vol. 88 (1959) 417-427
- [36] K.U. Kainer: "Cast Magnesium Alloys Reinforced by Short Fibres" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 415-422
- [37] T.E. Wilks; J.F. King: "The Development and Properties of Particulate Reinforced Magnesium Alloys" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., FRG (1992) 431-438
- [38] J. Schädlich-Stubenrauch; M. Nolte: "Feinguß von Faserverbundwerkstoffen" DGM-Fortbildung Erstarrung für hochwertige Bauteile und Werkstoffe, 7.-9.10. 1991 Gießerei-Institut RWTH-Aachen
- [39] M. Nolte; P.R. Sahn: "Fibre Reinforced Precision Casting" Proc. EuroMat '91 22.-24.7.1991 Cambridge England
- [40] E. Hornbogen, K. Schemme: "Development of Superlight Mg-Li Based Alloys" Proc. Inter. Magnesium Conf. (1990) 67-75
- [41] S. Das, H. Fraser: "Oxidationbehaviour of some Mg-Li and Mg-Li-Si alloys" Proc. Conf. Light-Weight Alloys for Aerospace Applications, Las Vegas (1989)
- [42] S. Beer et al.: "Development of Mg-Mg<sub>2</sub>Si Light Weight Alloys" Proc. DGM Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Garm.-Part., Germany (1992) 317-324
- [43] S. Beer et al.: "Mechanical Properties of Mg-Mg<sub>2</sub>Si Lightweight Alloys as Piston Material" Proc. 26. ISATA, Conference on New and Alternative Materials for the Automotive Industrie., Aachen, Germany (1993) 349-356
- [44] S. Beer et al.: "Mg-Mg<sub>2</sub>Si Leichtbauwerkstoff als Kolbenlegierung" Proc. VDI-Werkstofftag Duisburg, Germany (1994) 89-96
- [45] A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clark: "The Mg-Si-System", Bulletin Alloy Phase Diagram, 5 (1984) 584-592
- [46] P. Lebeau; P. Bossuet: Compt. rend., 146 (1908) 282-284
- [47] R. Vogel: Z. anorganische allg. Chemie 61 (1909) 46-53
- [48] P. Dörner et al.: "The System Mg-Si optimized by a Least Squares Method" Calphad, Vol. 5 (1981) 41-54
- [49] L. Wöhler; O. Schliephake: Z. anorganische allg. Chemie 151 (1926) 11-20
- [50] E. Schürmann, A. Fisher: "Das binäre System Mg-Si" Giessereiforschung, 29 (1977) 4 111-113
- [51] G.H. Li, H.S. Gill, R.A. Varin: "Magnesium Silicide Intermetallic Alloy", Met. Transactions 24A (1993) 2383-2391
- [52] P. Villars, L. Calvert: "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases" ASM metals park, Ohio (1985)
- [53] W. McClune (ed.): "Powder Diffraction File", JCPDS Intern. Centre for Diffraction Data Swarthmore Pennsylvania (1987)
- [54] H. Schäfer: "Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung" Angew. Chemie, 85. Jg. (1973) 742-760
- [55] W. Kurz, D.J. Fisher: "Fundamentals of Solidification" Trans. Tech. Publicat. Switzerland (1984) 63-92
- [56] K.A. Jackson: "Liquid metals and solidification" ASM Cleveland (1958) 174
- [57] K.A. Jackson: Journal of Crystal Growth 3/4 (1968) 507
- [58] M. v. Heimendahl: "Einführung in die Elektronenmikroskopie" Vieweg Verlag (1970)
- [59] E. Hornbogen: "Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe" Verlag Chemie GmbH (1971)
- [60] D. Hull, D.J. Bacon: "Introduction to Dislocations" Pergamon Press, Oxford, 3. Edition (1984)
- [61] L.F. Mondolfo: "Aluminium Alloys: Structure and Properties" Butterworth, London (1976)
- [62] P. Paufler: "Plastizität intermetallischer Phasen" Intermetallische Phasen VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1976) 165-187
- [63] E.E. Schmid, K. v. Oldenburg, G. Frommeyer: "Microstructure and Properties of As-Cast Intermetallic Mg<sub>2</sub>Si-Al Alloys" Z. Metallkde., 81 (1990) 809-81
- [64] I. Barin, O. Knacke: "Thermochemical Tables of Inorganic Substances" Springer Verlag Berlin (1973)

- [65] Landolt-Börnstein New Series III/6 "Structure Data of Elements and Intermet. Phases" Springer Verlag, Berlin (1971)
- [66] R.J. LaBetz, D.R. Mason: "The Thermal conductivities of  $Mg_2Si$  and  $Mg_2Ge$ " J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 121-126
- [67] M. Brede: "The Brittle-to-Ductile Transition in Silicon" Acta metall. mat., Vol. 41 (1993) 211-228
- [68] Sh. Muntyanu et al., Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy, 2 (1966) 870
- [69] E.N.Nikitin et al.: "A Study of the Phase Diagram for the  $Mg_2Si$ - $Mg_2Sn$  System and..." Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy, 4 (1968) 1902-1906
- [70] K.A. Bol'shakov et al.: "The  $Mg_3Sb_2$ - $Mg_2Si$ -system", Russian J. Inorg. Chem., 8 (1963) 1418-1421
- [71] O.F. Zmily, E.I. Hladyshevsky: "The X-Ray Investigation of the System Ca-Mg-Si in the Region 0-33.3 at.% Ca" (in russian), Vestn. L'vov. Univ., 11 (1969) 38-39
- [72] N.A. Bul'enkov et al.: "X-Ray Diffraction Study of the  $Mg_2Si$ - $Mg_2Ge$  System" Zh. Strukt.Khim. 11 (1970) 1129-1131
- [73] L.A. Roiter, E.B. Sokolov: "The System  $Mg_2Si$ - $Mg_2Pb$ " (in Russian) Izvest. Akad. SSSR, Neorg. Materialy, 4 (1968) 780-781
- [74] E. Dötsch: "Zur Weiterentwicklung des induktiven Schmelzens im MF-Tiegelofen" Giesserei 78 (1991) 890-895
- [75] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Magnesium Teil A+B, Chemie-Verlag Weinheim (1952)
- [76] H. Öye: "Smelting of Magnesium and Aluminium" Elliott Symp. Proc. 1990, 33-50
- [77] G.V. Raynor: "The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys" Pergamon Press London (1959)
- [78] E.F. Emley: "Principles of Magnesium Technology" Pergamon Press Oxford (1966)
- [79] W. Büchen: "Oxidationsschutz bei Al- und Mg-Formguß durch Schutzgase" Giesserei 77 (1990) 581-585
- [80] W. Spiegelberg et al.: "The Effects of Beryllium Additions on Magnesium" Proc. DGM Conf. Magnesium Alloys and Their Applications, Garn.-Part., FRG (1992) 259-266
- [81] C. Houska: "Beryllium in Aluminium and Magnesium Alloys" Metals and Materials, February 1988
- [82] W.R. Burns, "Beryllium in Magnesium Casting Alloys" Trans. ASM, Vol. 40, (1948), 1-19, 143-162
- [83] W.A. Baker: "Microporosity in Magnesium Alloy Castings" J. Inst. Metals, Vol. 71 (1945) 165-204
- [84] P. Spitaler: "Mikroporosität in Sand- und Kokillenguß aus Mg-Legierungen" Giesserei 26 (1957) 757-766
- [85] H. Kostron: Z. Metallkde. 43 (1952) 373
- [86] P. Bakke: "Hydrogen in Magnesium: Absorption, Removal and Measurement" Light Metals (1991) 1015-1023
- [87] R.D. Pehlke: "Formation of Porosity during Solidification of Cast Metals" Foundry Processes: their Chemistry and Physics, S. Katz, C. Landefeld, Plenum Press, New York, London (1988) 427-445
- [88] Beckert, Klemm: "Handbuch der metallographischen Ätzverfahren" VEB Deutscher Verlag (1976)
- [89] G. Petzow: "Metallographisches Ätzen" Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart (1976)
- [90] W. Kurz, D.J. Fisher: "Fundamentals of Solidification" Trans. Tech. Publicat. Switzerland (1984) 93-111
- [91] W. Bulian, E. Fahrenhorst: "Metallographie des Magnesiums" Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung, Springer-Verlag Berlin (1942) 24ff
- [92] D. Altenpohl: "Aluminium von innen betrachtet" Aluminium-Verlag Düsseldorf 4. Aufl. (1979)
- [93] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Phosphor, Chemie-Verlag Weinheim, 8th Edition (1964)
- [94] K. Löhberg.: "Oberflächen- und Grenzflächenenergiee in ihrer Bedeutung für die Kristallisation von Schmelzen" Z.f.Metallkde. 63 1 (1972) 1-5
- [95] M.Ö. Pekgülyüz et al.: "Magnesium Alloying - Some Metallurgical Aspects" Magnesium Alloys and Their Applicat., Garn.-Part., FRG (1992) 213-220

- [96] A. Stevenson: "Heat Treating of Magnesium Alloys" *Metals Handbook*, Vol. 2 (1990) 899-906
- [97] J.B. Clark: "Age Hardening in a Mg-9wt.% Al Alloy" *Acta metall.*, 16 (1968) 141-152
- [98] J. Gjønnes, T. Østmo: "Precipitation and Pre-Precipitation in an Mg(Al)-Alloy" *Z. Metallkde.*, 61 (1970) 604-607
- [99] M. Frebel, K. Behler: "Beitrag zur Kenntnis des Ausscheidungsverhaltens einiger Magnesium-Mischkristalle" *Mat. Sci. Eng.*, 22 (1976) 201-212
- [100] L. Aschan: "Studies on the ternary system Cu-Mg-Si" *Acta Polytechnica Scand.* (1960) 13-42
- [101] V.M. Glazov; N.N. Glagoleva: "Change in the nature of the chemical bond in compounds of magnesium with Si, Ge, Sn and Pb upon melting" *Inorganic mat.* 1, 7 (1965) 989-995
- [102] S. Henes, V. Gerold: "Röntgenographische Untersuchungen der Ausscheidungsvorgänge in Mg-Pb- und Mg-Sn-Legierungen" *Z. Metallkde.* 53 (1962) 703-708 u. 743-748
- [103] F.A. Fox et al.: "...Protective Influence of Manganese in the Corrosion of ...Mg alloys" *J. Institute of metals*, Vol. LXXI (1945) 255-265
- [104] A. Schneider: "...Magnesium-Mangan-Legierungen" *Metall*, 4.Jg., (1950) 178-183
- [105] L. Sturkey; J.B. Clark: *J. Inst. Metals* 88 (1959-60) 177ff
- [106] J.B. Clark: "Transmission Electron Microscopy Study of Age Hardening in a Mg-5wt.% Zn Alloy" *Acta metall.*, 13 (1965) 1281-1289
- [107] E. Hornbogen; H. Warlimont: "Metallkunde" Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991)
- [108] R. Hultgren et al.: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, New York, John Wiley & Sons, 1974
- [109] O. Kubaschewski et al.: *Metallurgical Thermochemistry*, London, Pergamon Press 1967
- [110] R. Arsenault, M. Taya: "Thermal Residual Stress in Metal Matrix Composite" *Acta metall.* Vol. 35 (1987) 651-659
- [111] P. Haasen: "Physikalische Metallkunde" Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1974)
- [112] E. Hornbogen; H. Warlimont: "Metallkunde" Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2. Aufl. (1991)
- [113] F.A. Fox, E. Lardner: *J. Institute of metals*, Vol. LIX (1943) 373
- [114] O.D. Sherby, P.M. Burke: "Mechanical Behaviour of Crystalline Solids at Elevated Temperature" *Prog. Mater. Sci.* 13 (1968) 325-390
- [115] W. Schatt: "Einführung in die Werkstoffwissenschaft" Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 7. Aufl. (1991) 352
- [116] B. Ilchner: "Hochtemperaturplastizität" Springer-Verlag Berlin (1973)
- [117] J. Weertman: "Steady-State Creep through Dislocation Climb" *J. of Appl. Phys.* 28 (1957) 362
- [118] P.W. Davis: "On Internal Stress Measurements and the Mechanism of High Temperature Creep" *Scr. Met.* 5 (1971) 475
- [119] W. Blum: "Gleitung und Erholung während plastischer Verformung kristalliner Stoffe bei hoher Temperatur" Habilitationsschrift, Universität Erlangen (1978)
- [120] C.R. Barrett, W.D. Nix: "A Model for Steady State Creep based on the Motion of jogged Screw Dislocations" *Acta metall.*, Vol. 13 (1965) 1247-1249
- [121] P. Yavari et al.: "Creep and Substructure Formation in an Al-5%Mg Solid Solution Alloy" *Acta metall. mater.* 29 (1981) 1495
- [122] C.R. Barrett et al.: "Influence of Modulus on the Temperature Dependence of the Activation Energy for Creep at High Temperatures" *Trans AIME* 230 (1964) 200
- [123] H.J. Frost; M.F. Ashby: "Deformation-Mechanism Maps" Pergamon Press, Oxford (1982)
- [124] J.P. Poirier: "Is Power-Law Creep Diffusion Controlled?" *Acta Met.* 26 (1978) 629
- [125] K. Milicka, J. Cadek, P. Rys: "High temperature creep mechanisms in magnesium" *Acta Met.*, Vol. 18 (1970) 1071-1082
- [126] S.S. Vagarali, T.G. Langdon: "Deformation Mechanisms in HCP Metals at Elevated Temperatures - I. Creep Behaviour of Magnesium", *Acta. Met.*, 29 (1981) 1969-1982
- [127] S.S. Vagarali, T.G. Langdon: "Deformation Mechanisms in HCP Metals at Elevated Temperatures - II. Creep Behaviour of a Mg-0.8% Al Solid Solution Alloy", *Acta. Met.*, 30 (1982) 1157
- [128] I. Crossland, R. Jones: "Dislocation creep in magnesium" *Metal Sci. Jour.* 6 (1972) 162
- [129] I. Crossland, R. Jones: "Grain boundary diffusion creep in magnesium" *Metal Science* (1977) 504-508

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [130] P. Haasen, in: "Physical Metallurgy" R.W. Cahn, P. Haasen, Elsevier, 3. Aufl., Kap. 21 (1983) 1340-1409
- [131] W.R. Cannon; O.D. Sherby: "High Temperature Creep Behaviour of Class I and Class II Solid Solution Alloys" Met. Trans. 1 (1970) 1030
- [132] R.W. Evans, B. Wilshire: "A new Theoretical and Practical Approach to Creep and Creep Fracture" Proc. 7. Int. Conf. "Strength of Metals and Alloys" Pergamon Press (1985) 1807ff
- [133] Shewmon, P.G.; Rhines, F.N.: "Rate of Self-Diffusion in Polycrystalline Mg" J. of Metals 6 (1954) 1021-1025
- [134] G.R. Irwin, J. Appl. Mech. 24 (1957) 361-389
- [135] B. Gross; J.E. Srawley: NASA TN-D (1965) 2603-2618
- [136] S. Kleinlein: Dissertation, Erlangen (1980)
- [137] H. Gräfen: "Lexikon Werkstofftechnik" VDI-Verlag GmbH Düsseldorf (1991) 1015
- [138] S. Pickard, B. Derby: "The deformation of particle reinforced MMCs during temperature cycling" Acta. metall. mater., Vol. 38 (1990) 2537-2552
- [139] A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 90. Aufl., (1976), 681-689
- [140] O. Lunder; J.E. Lein: "Electrochemical data for intermetallic phases in commercial MgAl alloys" SINTEF report STF 34 F 90009

ISBN 3-18-3**38905**-3