DIPLOMARBEIT

Chemische Beständigkeit von unterschiedlichen Warmarbeitsstählen in Aluminiumschmelzen



Christoph Rechberger

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass diese Diplomarbeit von mir selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Literatur durchgeführt wurde.

Bruck an der Mur, August 2007

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Herrn o. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Peter Schumacher, Vorstand des Institutes für Gießereikunde der Montanuniversität Leoben sowie Geschäftsführer des Österreichischen Gießereiinstitutes (ÖGI) für die Ermöglichung und ausgezeichnete Betreuung dieser Diplomarbeit.

Besonderen Dank gilt Herrn Dipl. Ing. Dr. Ingo Siller, meinem Betreuer von Seiten der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, für die Bereitstellung dieses Diplomarbeitsthemas sowie für die optimale Unterstützung durch die ständige Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Dipl. Ing. Gerhard Schindelbacher sowie Herrn Dipl. Ing. Horst Rockenschaub für die reibungslose Durchführung der Versuche in der Versuchsgießerei am ÖGI sowie für die Hilfe bei der Lösung versuchstechnischer Schwierigkeiten bedanken.

Für die umfangreichen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop bedanke ich mich bei Herrn MSc. Ph. D. Brian McKay (Institut für Gießereikunde) sowie Herrn Dr. Carlos Martinez (Böhler Edelstahl GmbH & Co KG).

Ebenso möchte ich mich bei allen Beschäftigten des Österreichischen Gießereiinstitutes (ÖGI), insbesondere Herrn Pucher, für die ausgezeichnete Einweisung und Unterstützung bei den vielen Arbeiten in der Werkstätte sowie Herrn Siegfried Schider für die zahlreichen Tipps bei auftretenden metallographischen Problemen bedanken.

Kurzzusammenfassung (deutsch - englisch)

Der Druckgussprozess gehört zu den wichtigsten Verfahren, um hochwertige Gussteile herzustellen. Als Werkstoffe für den Formenbau werden Warmarbeitsstähle eingesetzt, welche die durch den Druckgussprozess auftretenden Anforderungen gut erfüllen. Warmarbeitsstähle müssen daher Eigenschaften wie gute Anlassbeständigkeit, Formbeständigkeit bei erhöhter Temperatur, hohe Warmzähigkeit, hohen Warmverschleißwiderstand, gute Temperaturwechselbeständigkeit sowie Beständigkeit gegen Reaktionen mit dem zu verarbeitenden Werkstoff aufweisen können.

In dieser Arbeit werden verschiedene, zylinderförmige Warmarbeitsstahlproben in ihren Zuständen nitriert und nichtnitriert in je zwei verschiedenen, flüssigen Aluminiumschmelzen hinsichtlich des chemischen Angriffes untersucht. Die im Rahmen von Tauchversuchen gewonnenen Ergebnisse dienen der Erkenntnis zur Verminderung des Auflösungs- und Klebeverhaltens ("die soldering") der zur Verfügung gestellten Werkzeugstähle. Unter "die soldering" versteht man dabei die Ausbildung von intermetallischen Phasen an der Oberfläche der Druckgussform, an welchen die flüssige Aluminiumlegierung beim Erstarren anhaften kann und so in der Praxis das Gussstück regelrecht mit der Form verschweißt wird. Die Untersuchungen wurden lichtmikroskopisch und EDX-Analysen unterstützt durchgeführt.

The high pressure die casting process is one of the most important processes for producing high quality castings. Hot work steels, which sufficiently fulfil the requirements that arise in the high pressure die casting process, are used as materials for mould making. Hot work steels must therefore be able to display qualities such as tempering consistency, structural consistency at increased temperatures, a high degree of hot ductility, a high degree of hot wear resistance, high thermal shock resistance as well as resistance to reaction with the material to be processed.

This work will examine, in light of chemical corrosion, various cylindrical hot work steel samples, in both nitrated and denitrated states, each in two different liquid aluminium melts. The results obtained through the immersion trials serve to deliver insight into the dissolving and adhesive properties ("die soldering") of the tool steels available. Die soldering is to be understood as the formation of intermetallic phases on the surface of the die cast mould, to which the liquid aluminium alloy could adhere during solidification, in practice therefore completely fusing the casting with the mould. The trials were conducted using light microscope and EDX analyses.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

- 1.1 Der Druckgussprozess
- 1.2 Temperaturverlauf an der Oberfläche der Druckgießform
- 1.3 Schädigungen an Druckgusswerkzeugen
- 1.4 Thermische Ermüdung

2 Grundlagen

- 2.1 Diffusion
- 2.2 Hochtemperaturkorrosion, Oxidation, Nitrierung und parabolisches Wachstumsgesetz
- 2.3 Wachstum von chemischen Verbindungsschichten
- 2.4 Die Rolle von Diffusion und chemischer Reaktion für das Verbindungsschichtwachstum
- 2.5 Auflösung von Metallen in flüssigen Metallschmelzen

3 Reaktionen zwischen reinem Eisen in fester Form und flüssigem Reinaluminium 16

- 3.1 Morphologie und Typen intermetallischer Phasen
- 3.2 Wachstumskinetik der intermetallischen Phasen
- 3.3 Mechanismus des Angriffs von flüssigem Aluminium auf Eisen bei Tauchversuchen und Einfluss der Temperatur des Aluminiumbades auf die Wachstumskinetik

4 Reaktionen von Warmarbeitsstählen mit Aluminiumlegierungen

- 4.1 "Hot dip aluminizing" und "die soldering"
- 4.2 Intermetallische Phasen in der Grenzfläche zwischen Warmarbeitsstählen und Aluminiumlegierungen
 - 4.2.1 Wachstumskinetik
 - 4.2.2 Angriffsmechanismus von Aluminiumgusslegierungen auf Warmarbeitsstähle bei Tauchversuchen und Einfluss der Temperatur des Aluminiumbades auf die Wachstumskinetik

2

10

22

- 4.3 Korrosion von Druckgussformen
- 4.4 Erosiver Verschleiß (Auswaschungen) in Druckgussformen
- 4.5 Mechanismus des Klebens in Druckgussformen aus Werkzeugstahl
- 4.6 Einflüsse auf das Auswasch-, Klebe- und Auflösungsverhalten
 - 4.6.1 Einfluss von Legierungselementen in der Aluminiumgusslegierung
 - 4.6.2 Einfluss der Stahlzusammensetzung
 - 4.6.3 Temperatur und Geschwindigkeit der Schmelze
 - 4.6.4 Geometrie und Temperatur der Druckgussform
 - 4.6.5 Schutzschichten

5 Aluminiumdruckgusslegierungen

- 5.1 Festigkeitssteigerung und Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen
- 5.2 Einfluss der Legierungselemente auf unterschiedliche Eigenschaften der Aluminiumlegierungen
 - 5.2.1 Silizium
 - 5.2.2 Kupfer
 - 5.2.3 Eisen
 - 5.2.4 Zink
 - 5.2.5 Magnesium
 - 5.2.6 Mangan, Titan und Beryllium
- 5.3 Aluminiumlegierung 226 (AlSi9Cu3(Fe))
- 5.4 Aluminiumlegierung Magsimal-59 (AIMg5Si2Mn)

6 Warmarbeitsstähle

- 6.1 Eigenschaften von Warmarbeitsstählen
- 6.2 Wärmebehandlung von Warmarbeitsstählen
- 6.3 Nitrieren von Warmarbeitsstählen

7 Versuchsdurchführung

- 7.1 Einleitung
- 7.2 Allgemeine Beschreibung der Versuchdurchführung
- 7.3 Vorversuche
- 7.4 Masseverlustversuche
- 7.5 Anreicherung der Legierungselemente in der Aluminiumschmelze
- 7.6 Schichtdickenversuche

38

46

53

8 Resultate und Diskussion

- 8.1 Schichtdickenversuche
 - 8.1.1 Ausbildung der Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit in Aluminiumlegierung 226 und Magsimal-59 bei 750°C
 - 8.1.1.1 Schichtdicken im Anfangsbereich
 - 8.1.1.2 Nitrierte Werkstoffe
 - 8.1.2 Untersuchung der Grenzfläche zwischen intermetallischer Schicht und Aluminium
 - 8.1.3 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop
- 8.2 Masseverlustversuche
 - 8.2.1 Masseverlustverhalten in 140 kg Aluminiumlegierung 226 bei T=750°C
 - 8.2.1.1 Vergleich der Werkstoffe W300, W300N und W315 (Versuch1)
 - 8.2.1.2 Vergleich der Werkstoffe W360, W360N und W315N (Versuch2)
 - 8.2.1.3 Werkstoffverhalten in der Aluminiumlegierung 226
 - 8.2.2 Masseverlustverhalten in 140 kg Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei T= 750°C
 - 8.2.2.1 Vergleich der Werkstoffe W300, W300N und W315 (Versuch 3)
 - 8.2.2.2 Vergleich der Werkstoffe W360, W360N und W315N (Versuch 4)
 - 8.2.2.3 Werkstoffverhalten in der Aluminiumlegierung Magsimal-59
 - 8.2.3 Masseverlustwerte der Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit
 - 8.2.4 Dickenabnahme der Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit an einer charakteristischen Stelle
 - 8.2.5 Härtewerte der Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit
 - 8.2.6 Zusatzversuch 1: W300 und W315 in Aluminiumlegierung 226 bei T=750°C
 - 8.2.7 Zusatzversuch 2: W300, W300N und W315 in Aluminiumlegierung 226 bei T=610°C
- 8.3 Anreicherung der Legierungselemente in der Aluminiumschmelze
- 8.4 Auflösungsverhalten und Schichtdickenverhalten des Werkstoffes W320 in der Aluminiumlegierung 226 im Vergleich zu den Werkstoffen W360, W300 und W315

9 Zusammenfassung und Ausblick

10 Literaturverzeichnis

ANHANG A: Masseverlustversuche

Anhang Aa: Bilder Anhang Ab: Gefügebilder der Stähle vor und nach der Reaktion

ANHANG B: Schichtdickenversuche

Anhang Ba: Bilder
Werkzeugstahl - Aluminiumlegierung 226
Werkzeugstahl - Aluminiumlegierung Magsimal-59
Anhang Bb: Grenzfläche Werkzeugstahl - Aluminiumlegierung 226
W300 - Aluminiumlegierung 226
W360 - Aluminiumlegierung 226
Anhang Bc: Grenzfläche Werkzeugstahl - Aluminiumlegierung Magsimal-59
W300 - Aluminiumlegierung Magsimal-59
W305 - Aluminiumlegierung Magsimal-59
W306 - Aluminiumlegierung Magsimal-59
W360 - Aluminiumlegierung Magsimal-59
Wift - Aluminiumlegierung Magsimal-59
Anhang Bd: Nitrierte Werkstoffe
Nitrierte Werkstoffe - Aluminiumlegierung 226
Anhang Be: W300 - Aluminiumlegierung 226

1 Einleitung

Der Druckguss gehört zu den wichtigsten Verfahren um hochwertige Gussteile herzustellen und hat an den Gießverfahren für Aluminium-Gusslegierungen den mengenmäßig größten Anteil. Dabei wird das flüssige Metall mit hohen Geschwindigkeiten bei nachfolgendem hohen Druck in den Formhohlraum gepresst, womit die Druckgießform hohen thermischen, mechanischen sowie chemischen Angriffen durch die eintreffende, flüssige Aluminiumlegierung während des Gießbetriebes ausgesetzt ist, welche zu vorzeitigen Ausfällen der Druckgussformen führen. Als Werkstoffe für den Formenbau werden Warmarbeitsstähle eingesetzt, welche die durch den Druckgussprozess auftretenden Anforderungen gut erfüllen.

Der Zweck dieser Arbeit ist es, die zur Verfügung gestellten als Formenwerkstoff verwendeten Warmarbeitsstähle hinsichtlich des chemischen Angriffes infolge flüssiger Aluminiumlegierungen zu untersuchen. Unter dem Angriff von Aluminiumschmelzen versteht man dabei einen Überbegriff für folgende drei Angriffsmechanismen:

- Korrosions- (Auflösungs-) verhalten
- Klebeerscheinungen (regelrechtes Verschweißen des Druckgusswerkstoffes mit der Aluminiumlegierung infolge der hohen Reaktivität zwischen Aluminium und Eisen)
- Erosionsangriff

Bei den beiden erstgenannten Mechanismen handelt es sich dabei um chemische Angriffsmechanismen. Im Gegensatz dazu wird Erosion durch mechanische Wechselwirkungen zwischen flüssiger Aluminiumlegierung und Werkstoffoberfläche verursacht. Dabei sollen die Warmarbeitsstahlsorten W300, W315 und W360 in ihren Zuständen nitriert und nichtnitriert in je zwei unterschiedlichen Aluminiumlegierungen (Aluminiumlegierung 226 und Aluminiumlegierung Magsimal-59) zur Anwendung kommen. Mit Hilfe eines Rührwerkes werden Tauchversuche durchgeführt, um das Korrosions- (Auflösungs-) verhalten zu untersuchen. Um Aussagen über die Klebeneigung in Abhängigkeit des Werkstoffes zu erhalten, wurden im Rahmen der Tauchversuche Schichtdickenversuche durchgeführt. Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, den Mechanismus des Angriffes von flüssigen Aluminiumlegierungen auf Warmarbeitsstähle zu verstehen, um dann darauf basierend Ideen zur Verminderung deren Korrosions- und Klebeverhalten entwickeln zu können.

In der hier folgenden als erweitert gegebenen Einleitung wird zunächst der Druckgussprozess und die Ausfallursache infolge thermischer Ermüdung vorgestellt. Im darauf folgenden Kapitel 2 werden die zum Verständnis der Reaktionen zwischen Flüssigaluminium und Stahl notwendigen Grundlagen behandelt, bevor in den

Kapiteln 3 und 4 unmittelbar darauf eingegangen wird. Die Kapitel 5 und 6 dienen zur Vorstellung der in den Versuchen verwendeten Aluminiumdruckgusslegierungen (Aluminiumlegierung 226 und Aluminiumlegierung Magsimal-59) sowie der zur Untersuchung herangezogenen Warmarbeitsstähle. Die dann folgenden Kapitel (7 und 8) dienen der Versuchsbeschreibung sowie der Darstellung der Resultate und deren Diskussion.

1.1 Der Druckgussprozess

Unter Druckguss versteht man ein Gießverfahren, bei dem flüssiges Metall unter relativ hohem Druck (zwischen 60 und 110 MPa) in geteilte metallische Dauerformen gepresst wird. Der Produktionsprozess "Druckgießen" gehört daher zu den Dauerformverfahren und ist durch sieben Haupt- und vier Nebenschritte gekennzeichnet, welche in Tabelle 1.1 aufgelistet sind [1].

	Hauptschritte		Nebenschritte
H1	Vorbereiten der Druckgießform	ĺ	<u>-</u>
	Reinigen		
	Auftragen der Trennmittel		
	Einlegen von Eingießteilen		
-		N1	Einfahren der Kerne
H2	Schließen und Verriegeln der Formhälften		
-		N2	Einfahren der Kerne
H3	Dosieren des Metalles		-
H4	Füllen der Form	1	
	Erstarrung durch Aufbringen des Nachdruckes		
	Zurückziehen des Gießkolbens		
-	-	N3	Ausfahren von Kernen
H5	Öffnen der Form		
	Ausdrücken des Pressrestes		
		N4	Ausfahren von Kernen
H6	Auswerfen des Gusses		
H7	Entnahme des Gusses		
		-	

Tabelle 1.1: Druckguss-Prozess-Schritte [1]

Es kann zwischen zwei verschiedenen Typen von Druckgießmaschinen unterschieden werden. Im Gegensatz zu Kaltkammer-Druckgießmaschinen ist bei einer Warmkammer-Druckgießmaschine (Abbildung 1.1) die Gießkammer innerhalb des Schmelzbades angeordnet. Als Druckgießverfahren für Aluminium findet daher wegen der hohen Angriffsneigung des flüssigen Aluminiums auf alle metallischen

Werkstoffe nur das Kaltkammerprinzip Anwendung. Warmkammermaschinen werden zum Vergießen von Zink-, Zinn-, Magnesium- und Bleilegierungen eingesetzt.



Abbildung 1.1: Warmkammer-Druckgießmaschine [1]

Abbildung 1.2 zeigt eine Kaltkammer-Druckgießmaschine in verschiedenen Stadien eines Druckgusszyklus entsprechend Tabelle 1.1.



Abbildung 1.2: Verfahrensschritte Kaltkammer-Druckgießmaschine [1]

Nach dem Schließen und Verriegeln der Formhälften kann die Schmelze in der Kaltkammer manuell oder automatisch dosiert werden (Verfahrensschritt H3 in Tabelle 1.1 und Abbildung 1.2). Im darauf folgenden Verfahrensschritt H4 wird der Gießvorgang zunächst durch ein langsames Vorrücken des Kolbens mit Geschwindigkeiten von bis zu 0,5 m/s eingeleitet, bis die Schmelze den Anschnitt erreicht hat. Während dieses Vorganges, welcher als "erste Phase" des Gießprozesses bezeichnet wird, ist die Gefahr von Gasbildung durch Verdampfen Restfeuchtiakeit des Trennmittelauftrages besonders der aroß. Sanftes Beschleunigen ist unbedingt notwendig, um ein Überschlagen der Wellenfront und das damit verbundene Einschließen der Gase im Schmelzestrom zu vermeiden [1]. In der "zweiten Phase" wird dann ein Druckgussteil hergestellt, indem die flüssige Aluminiumlegierung unter Kolbendruck mit hoher Strömungsgeschwindigkeit (30 bis 60 m/s) in die stählerne Dauerform gepresst wird. Die dazu benötigte Zeit wird "Formfüllzeit" genannt und ist wesentlich kürzer als die Erstarrungszeit des Gussstücks. Bei der darauf folgenden Nachdruckphase ("dritte Phase") wird das Metall, noch bevor es erstarrt, mit hohem Druck (Nachdruck) beaufschlagt, damit das Erstarrungsdefizit ausgeglichen wird. Während der anschließenden "Erstarrungszeit" bildet sich aus der Schmelze das Gussteil durch Wärmeentzug. Das Gussteil erstarrt sehr schnell, wodurch ein sehr feinkörniges Gussgefüge entsteht. Vor dem Öffnen der Druckgussform (Verfahrensschritt H5) muss sichergestellt sein, dass das Teil abgekühlt ist und damit an Festigkeit gewonnen hat [1].

Gegenüber anderen Gießverfahren besitzt das Druckgießen den Vorteil der hohen Abkühlgeschwindigkeit während der Erstarrung. Dies bedeutet die Ausbildung von sehr feinen Körnern und einer geringen Zellgröße im Gussstück, woraus sich bessere mechanische Eigenschaften ergeben, denn je feiner das Korn beziehungsweise je kleiner die Zellgröße, um so höher sind die Dehngrenze und die Bruchdehnung.

1.2 Temperaturverlauf an der Oberfläche der Druckgießform

Die Formoberfläche ist besonders starken Temperaturschwankungen während des Druckgussprozesses ausgesetzt.

In Abbildung 1.3 ist ein typischer Temperaturverlauf dargestellt, welcher sich an der Oberfläche der Druckgießformen während eines Druckgusszyklus ergibt. Gerade in den konturnahen Bereichen der Form werden die höchsten Temperaturen gemessen.



Abbildung 1.3: Temperaturverlauf an einer Werkzeugoberfläche [2]

Am Beginn der Formfüllung tritt die Oberfläche der vorgewärmten Druckgussform in Kontakt mit der Schmelze und wird binnen Millisekunden aufgeheizt. Nach der Entnahme des fertig erstarrten Gussteils erfolgt ein Besprühen der Druckgießform mit Trennmittel-Wasser-Emulsionen, wodurch eine schroffe Abnahme der Temperatur auftritt. Trennmittel haben die Aufgabe eine einfache Entnahme des Gussstückes zu ermöglichen und darüber hinaus die Auflösung des Stahles zu verhindern indem sie die Oberfläche des Formeinsatzes vor dem Angriff der Schmelze schützen. Am Ende des Druckgussprozesses werden die Formhälften wieder geschlossen, worauf noch ein Homogenisierungsintervall folgt [1].

Die starken Temperaturdifferenzen zwischen der Oberfläche und dem Untergrund der metallischen Form und die schnellen zeitlichen Temperaturänderungen im Druckgusszyklus (Abbildung 1.3) sind Gründe für Formschäden wie Brand- oder Oberflächenrisse, welche häufige Ausfallursachen von Druckgießformen darstellen. Um örtlichen Überhitzungen dennoch entgegenzuwirken wird die Form vorgewärmt, mit Kühlkanälen versehen und mit Kühlbohrungen ausgestattet.

1.3 Schädigungen an Druckgusswerkzeugen

Druckgießformen unterliegen starken thermischen und mechanischen Wechselbelastungen. In Tabelle 1.2 sind Einflussgrößen auf die Standzeit von Druckgießformen dargestellt.

Die Hauptausfallursachen für Werkzeugstähle während des Druckgussprozesses sind thermische Ermüdung sowie mechanische und chemische Angriffe durch flüssige Aluminiumlegierungen.

Tabelle 1.2: Einflussgrößen auf die Standzeit von Druckgießformen [3]

Werkstoff Konstruktion Herstellung Grundeigenschaften des Werkstoffes: Größe Form und Kerne Radien, Bohrungen, Ecken Kühlbohrungen Läufe, Anschnitte, Speiser Bearbeitung Elektroerodieren Polieren Schweißen Schweißen Spannungsarmglühen Warmstreckgrenze Kriechfestigkeit Zähigkeit Wärmeleitfähigkeit Thermischer Ausdehnungskoeffizient Produktion Formpflege Wärmebehandlung Produktion Formpflege Vorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen Oberflächenbehandlung Verfahrenssteuerung der Form Säubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen Schweißen Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Säubern Kugelstrahlen Schweißen Mattezeit auf Höchsttemperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel Säubern Kugelstrahlen Schweißen	r				
Grundeigenschaften des Werkstoffes: Härte Anlassbeständigkeit Warmstreckgrenze Kriechfestigkeit Zähigkeit Warmeleltfähigkeit Thermischer AusdehnungskoeffizientGröße Form und Kerne Radien, Bohrungen, Ecken Kühlbohrungen Läufe, Anschnitte, SpeiserBearbeitung Elektroerodieren Polieren Schweißen SpannungsarmglühenWärmelettfähigkeit Thermischer AusdehnungskoeffizientProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVerfahrenssteuerung Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung SchmiermittelSäubern Kugelstrahlen Schweißen	Werkstoff	Konstruktion	Herstellung		
Grundeigenschaften des Werkstoffes:Größe Form und Kerne Radien, Bohrungen, Ecken Kühlbohrungen Läufe, Anschnitte, SpeiserBearbeitung ElektroerodierenMarssbeständigkeit 					
des Werkstoffes:Form und KerneElektroerodierenHärteRadien, Bohrungen, EckenPolierenAnlassbeständigkeitKühlbohrungenSchweißenWarmstreckgrenzeLäufe, Anschnitte, SpeiserSpannungsarmglühenKriechfestigkeitZähigkeitSpannungsarmglühenWärmeleitfähigkeitProduktionFormpflegeWärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmenVerfahrenssteuerungSäubernAustenitisierenAlassenGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu ZusammensetzungSchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu ZusammensetzungSchweißenHaltezeit auf HöchsttemperaturHaltezeit auf HöchsttemperaturSchweißen	Grundeigenschaften	Größe	Bearbeitung		
HärteRadien, Bohrungen, Ecken KühlbohrungenPolierenAnlassbeständigkeitKühlbohrungenSchweißenWarmstreckgrenzeLäufe, Anschnitte, SpeiserSpannungsarmglühenKriechfestigkeitThermischerSubernAusdehnungskoeffizientProduktionFormpflegeWärmebehandlungVerfahrenssteuerungSäubernKustenitisierenVorwärmtemperaturSpannungsarmglühenAbschreckenVorwärmtemperaturSpannungsarmglühenAnlassenGießmetall: Zn, Mg, Al, CuSchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, CuSchweißenKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel	des Werkstoffes:	Form und Kerne	Elektroerodieren		
AnlassbeständigkeitKühlbohrungenSchweißenWarmstreckgrenzeLäufe, Anschnitte, SpeiserSpannungsarmglühenKriechfestigkeitSaubernWärmeleitfähigkeitProduktionFormpflegeWärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmenVerfahrenssteuerungSäubernAustenitisierenVorwärmtemperaturSpannungsarmglühenAbschreckenVorwärmtemperaturSpannungsarmglühenAnlassenGießmetall: Zn, Mg, Al, CuSchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, CuSchweißenKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel	Härte	Radien, Bohrungen, Ecken	Polieren		
Warmstreckgrenze Kriechfestigkeit Zähigkeit Wärmeleiffähigkeit Thermischer AusdehnungskoeffizientLäufe, Anschnitte, Speiser SpannungsarmglühenSpannungsarmglühenWärmeleitfähigkeit Thermischer AusdehnungskoeffizientProduktionFormpflegeWärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVerfahrenssteuerung der FormSäubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen SchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung SchmiermittelSintern Küglich Schmiermittel	Anlassbeständigkeit	Kühlbohrungen	Schweißen		
Kriechfestigkeit Zähigkeit Wärmeleitfähigkeit Thermischer Ausdehnungskoeffizient Produktion Wärmebehandlung Produktion Vorwärmen Verfahrenssteuerung Austenitisieren Kugelstrahlen Abschrecken Vorwärmtemperatur Apschrecken Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel Kühlung	Warmstreckgrenze	Läufe, Anschnitte, Speiser	Spannungsarmglühen		
Zähigkeit Wärmeleiffähigkeit Thermischer AusdehnungskoeffizientFormpflegeWärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVerfahrenssteuerung der FormSäubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen SchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturSchweißenHaltezeit auf HöchsttemperaturHaltezeit auf HöchsttemperaturSindern Kühlung Schmiermittel	Kriechfestigkeit				
Wärmeleitfähigkeit Thermischer Ausdehnungskoeffizient Produktion Formpflege Wärmebehandlung Produktion Formpflege Vorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen Oberflächenbehandlung Verfahrenssteuerung Vorwärmtemperatur der Form Säubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen Schweißen Oberflächenbehandlung Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Schweißen Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel Kühlung Schmiermittel Schweißen	Zähigkeit				
Thermischer Ausdehnungskoeffizient Produktion Formpflege Wärmebehandlung Produktion Formpflege Vorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen Oberflächenbehandlung Verfahrenssteuerung Vorwärmtemperatur der Form Säubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen Schweißen Oberflächenbehandlung Gießmetall: Zusammensetzung Temperatur Schweißen Kühlung Schmiermittel Kühlung Schmiermittel Schmiermittel	Wärmeleitfähigkeit				
Ausdehnungskoeffizient Produktion Formpflege Wärmebehandlung Verfahrenssteuerung Säubern Vorwärmen Verfahrenssteuerung Säubern Austenitisieren Vorwärmtemperatur Spannungsarmglühen Abschrecken Vorwärmtemperatur Spannungsarmglühen Anlassen Gießmetall: Zr, Mg, Al, Cu Oberflächenbehandlung Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel	Thermischer				
WärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVerfahrenssteuerung Vorwärmtemperatur der FormSäubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen SchweißenGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturSchweißenHaltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel	Ausdehnungskoeffizient				
WärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVerfahrenssteuerung Vorwärmtemperatur der FormSäubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen SchweißenGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturGießmetall: auf Höchsttemperatur Haltezeit auf HöchsttemperaturKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel					
WärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren Abschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVerfahrenssteuerung Vorwärmtemperatur der FormSäubern Kugelstrahlen Spannungsarmglühen SchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturSielsmetall: Altezeit auf HöchsttemperaturKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel					
WärmebehandlungProduktionFormpflegeVorwärmen Austenitisieren AbschreckenVerfahrenssteuerung Vorwärmtemperatur der FormSäubern KugelstrahlenAnlassen OberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturSchweißenHaltezeit auf HöchsttemperaturKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel		r	r		
Vorwärmen Verfahrenssteuerung Säubern Austenitisieren Vorwärmtemperatur Spannungsarmglühen Abschrecken Vorwärmtemperatur Spannungsarmglühen Anlassen der Form Schweißen Oberflächenbehandlung Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel	Wärmebehandlung	Produktion	Formpflege		
Vorwärmen AustenitisierenVerfahrenssteuerungSäubern KugelstrahlenAbschrecken Anlassen OberflächenbehandlungVorwärmtemperatur der FormSpannungsarmglühen SchweißenGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturZisammensetzung Haltezeit auf HöchsttemperaturKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel		-			
AustenitisierenKugelstrahlenAbschreckenVorwärmtemperaturSpannungsarmglühenAnlassender FormSchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturHaltezeit auf HöchsttemperaturKühlung SchmiermittelKühlung SchmiermittelKugelstrahlen	Vorwärmen	Verfahrenssteuerung	Säubern		
AbschreckenVorwärmtemperaturSpannungsarmglühenAnlassender FormSchweißenOberflächenbehandlungGießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung TemperaturHaltezeit auf HöchsttemperaturKühlung SchmiermittelKühlung Schmiermittel	Austenitisieren		Kugelstrahlen		
Anlassen der Form Schweißen Oberflächenbehandlung Gießmetall: Image: Comparison of the sector of the	Abschrecken	Vorwärmtemperatur	Spannungsarmglühen		
Oberflächenbehandlung Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel	Anlassen	der Form	Schweißen		
Gießmetall: Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel	Oberflächenbehandlung				
Zn, Mg, Al, Cu Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel		Gießmetall:			
Zusammensetzung Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel		Zn, Mg, Al, Cu			
Temperatur Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel		Zusammensetzung			
Haltezeit auf Höchsttemperatur Kühlung Schmiermittel		Temperatur			
Kühlung Schmiermittel					
Kühlung Schmiermittel		nailezeil			
Kühlung Schmiermittel					
Schmiermittel		Kühlung			
		Schmiermittel			

1.4 Thermische Ermüdung

Thermische Ermüdung ist die Folge von periodisch eintretenden Temperaturänderungen an der Werkzeugoberfläche während des Druckgießprozesses (Kapitel 1.2). Durch diese Beanspruchungen kommt es zu bleibenden Verformungen in der Formoberfläche, die zur Rissbildung führen. Diese thermischen Ermüdungsrisse werden vielfach auch als Brandrisse bezeichnet. Tritt das flüssige Metall in Kontakt mit der Druckgießform aus Warmarbeitsstahl, so erwärmt sich diese an der Randschicht schlagartig. Aufgrund der Erwärmung ist der Warmarbeitsstahl bestrebt, sich in Länge und Durchmesser zu vergrößern, wird aber durch die Anbindung an den kälteren Kern daran gehindert. Die Folge ist der Aufbau von ebenen Druckspannungen $-\sigma_t$ und $-\sigma_l$ in der Oberfläche mit einer Zugspannung $+\sigma_r$ rechtwinkelig dazu, welche an der Oberfläche und im Kern null sein muss und dazwischen ein Maximum durchläuft. Dies ist schematisch an einem Stahlzylinder in Abbildung 1.4 dargestellt.



Abbildung 1.4: Spannungen durch Randschichterwärmung eines Stahlzylinders [4]

Die daraus resultierende Vergleichsspannung übersteigt in der Regel die Warmfließgrenze des Werkzeugstahles wodurch es zum Spannungsabbau durch plastisches Fließen kommt. Die resultierende, isotrope Volumendehnung wird in Iund t- Richtung behindert und kann daher nur in radialer Richtung erfolgen. Wenn sich nun der Temperaturgradient aufgrund der Sprühkühlung umkehrt, erfolgt das Zurückfließen des verformten Werkzeugstahles nicht mehr im gleichen Maße aufgrund der fallenden Temperatur sowie der höheren Warmfließgrenze. In weiterer Folge bauen sich hohe Zugspannungen in I- und t- Richtung auf. Mit jedem neuen Druckgusszyklus wiederholt sich die Spannungsumkehr unter Verschiebung der Mittelspannung bis zum Beispiel an Schwachstellen des Gefüges, wie ehemalige Austenitkorngrenzen oder Martensitlattengrenzen die Rissbildung in der Werkzeugoberfläche einsetzt (Abbildung 1.5). Es entsteht ein Rissnetzwerk, dessen Maschenweite den zum kritischen Spannungsaufbau nötigen Abstand kennzeichnet und mit dem Temperaturgradienten sowie den mechanischen Eigenschaften des Werkzeugstahles in engem Zusammenhang steht [4].

Die Schädigung lässt sich in drei Stufen beschreiben (Abbildung 1.6):

In der ersten Stufe entstehen klaffende Risse an der Formoberfläche, in welche die Aluminiumschmelze eindringen kann. Das Gussstück verhakt in weiterer Folge mit dem Werkzeug, wodurch starke Ausstoßkräfte notwendig werden.



Abbildung 1.5: Risse durch thermische Ermüdung von X40CrMoV5-1, (a)-(c) Beginn an nichtmetallischen Einschlüssen, (d) Wachstum zum Netzwerk [4]



Abbildung 1.6: Fortschritt der thermischen Ermüdung. Stufe 1: Risse senkrecht zur Oberfläche, Stufe 2: Risse parallel zur Oberfläche und Ausbrüche, Stufe 3: Risswachstum bis zu Bruch durch mechanische Spannungen [4]

In der zweiten Stufe entstehen im Maximum der Radialspannung (Abbildung 1.4) sekundäre Risse parallel zur Oberfläche, die häufig von den primären, senkrecht zur Oberfläche Verlaufenden ausgehen. Ganze Maschen können dadurch aus dem Formwerkstoff herausbrechen, wodurch ein weiterer Einsatz unmöglich wird. In der dritten Stufe findet vollständiger Werkzeugbruch statt, indem die thermozyklisch entstandenen Risse durch zyklische mechanische Spannungen aufgrund von Innendruck oder Biegung wachsen [4].

2 Grundlagen

Zum Verständnis des Auflösungs- und Klebeverhaltens der Warmarbeitsstähle in flüssigen Aluminiumlegierungen wird in diesem Kapitel zunächst ein Einblick in die notwendigen Grundlagen gegeben.

2.1 Diffusion

Diffusion ist ein Vorgang, der auf sich regellos bewegende Teilchen zurückzuführen ist. Nach dem 1. Gesetz von Fick

$$j_D = -D\frac{dc}{dx}$$
(2.1)

entsteht ein Teilchenstrom durch das Ausgleichsbestreben eines Konzentrationsunterschiedes.

D ist die Diffusionskonstante (cm²/s). Das negative Vorzeichen berücksichtigt, dass der Strom von hoher zu niedriger Konzentration, also dem Konzentrationsgradienten entgegenfließt.

Das 2. Gesetz von Fick beschreibt die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Ort und Zeit und besagt, dass sich die Gesamtzahl der am Diffusionsprozess beteiligten Teilchen nicht ändern kann. Wenn die Diffusionskonstante nicht vom Ort abhängt, kann für das 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$
(2.2)

geschrieben werden.

Für die Geschwindigkeit von Diffusionsvorgängen ist die Größe des Diffusionskoeffizienten, welcher von der Konzentration der beteiligten Teilchen und von der Temperatur abhängig ist, maßgebend. Die Temperaturabhängigkeit kann durch das Gesetz von Arrhenius beschrieben werden.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$
(2.3)

D₀ ist der Frequenzfaktor, welcher eine Materialkonstante ist. Die Größe der Aktivierungsenergie Q ist von der diffundierenden Substanz sowie sehr stark von der Kristallstruktur abhängig, wie man in Kapitel 3.1 am Beispiel der Fe₂Al₅-Phase sehen

wird. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung InD über 1/T [5].

2.2 Hochtemperaturkorrosion, Oxidation, Nitrierung und parabolisches Wachstumsgesetz

Nach R. Bürgel [6] versteht man unter Hochtemperaturkorrosion alle Formen der Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebungsatmosphäre bei erhöhten Temperaturen, bei denen keine wässrigen Elektrolytmedien vorhanden sind, womit eine Abgrenzung zur wässrigen Korrosion gegeben ist.

Es können vier Grundarten der Hochtemperaturkorrosion unterschieden werden:

- Oxidation
- Aufstickung (Nitrierung)
- Aufkohlung
- Aufschwefelung

Im Druckguss sind die Oxidation und die Aufstickung (wird in Kapitel 6.3 behandelt) von primärer Bedeutung. Im Gegensatz zur Nitrierung tritt Oxidation an den Formen aus Warmarbeitsstahl während der Druckgießzyklen auf. Nitrierschichten werden bereits vorher aufgebracht und dienen zur Härtesteigerung und zur Verringerung des chemischen Angriffs durch flüssige Aluminiumlegierungen.

Das parabolische Wachstumsgesetz ist aus der Hochtemperaturkorrosion bekannt, wo es zur Beschreibung der Kinetik des Oxiddeckschichtwachstums dient. Unter Oxidation versteht man die Reaktion des Werkstoffes mit Sauerstoff aus der Atmosphäre und ist der wichtigste Hochtemperatur-Korrosionsvorgang.

Wenn die Kinetik des Wachstums der Oxidschicht experimentell über die Masseänderung der Probe mit der Zeit verfolgt wird, ergeben sich die in Abbildung 2.1 dargestellten Gesetzmäßigkeiten.

Das parabolische Wachstumsgesetz beschreibt einen selbst verlangsamenden Oxidationsprozess, bei dem eine stabile Diffusionsbarriere zwischen dem Metall und der Atmosphäre aufgebaut wird. Die Oxidation kommt selbst nach sehr langen Zeiten nicht zum Stillstand und schützt daher gegen weitere Oxidation. Das parabolische Wachstumsgesetz kann bezogen auf Masseänderungen wie folgt beschrieben werden:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p * t \tag{2.4}$$

Hierin bedeutet Δm die Massezunahme, A die gesamte Probenoberfläche und k_p = f(T) die massebezogene parabolische Oxidationskonstante.

Das parabolische Gesetz kann direkt aus dem 1. Fick'schen Gesetz hergeleitet werden, was einen Beweis für diffusionskontrolliertes Wachstum darstellt.



Abbildung 2.1: Idealisierte kinetische Gesetzmäßigkeiten der Hochtemperaturoxidation [6]

Im Gegensatz zum parabolischen Wachstum bildet sich beim linearen Schichtwachstum eine instabile Diffusionsschicht aus, die bereits nach kurzen Zeiten abplatzen kann. Dadurch erhält der Sauerstoff ständig direkten Kontakt zum Metall, wodurch sehr schnelles, lineares Schichtwachstum auftreten kann.

Ein Spezialfall linearer Oxidation ist die Durchbruchoxidation (breakaway oxidation), bei welcher ein Aufbrechen der anfangs parabolisch wachsenden Schicht stattfindet. Katastrophale Oxidation tritt ein, wenn flüssige oder flüchtige Oxide entstehen [6].

2.3 Wachstum von chemischen Verbindungsschichten

Das Wachstum einer Verbindungsschicht A_pB_q im festen Zustand zwischen zwei ineinander unlöslichen elementaren Substanzen A und B (Abbildung 2.2) erfolgt über zwei parallel ablaufende Prozesse.



Abbildung 2.2: Wachstum einer ApBq-Verbindungsschicht zwischen 2 Elementen A und B [7]

Einerseits diffundieren A Atome durch die Verbindungsschicht A_pB_q und reagieren an der Grenzfläche 2 (A_pB_q/B) mit den dort vorhandenen B Atomen entsprechend folgender Gleichung:

 $_{p}A$ (Diffusion) + $_{q}B$ (Oberfläche) = $A_{p}B_{q}$ (2.5)

Andererseits diffundieren B Atome in entgegengesetzter Richtung zu den A Atomen durch die Verbindungsschicht A_pB_q und reagieren an der Grenzfläche 1 (A/ A_pB_q) mit den dort vorhandenen A Atomen.

$$_{q}B$$
 (Diffusion) + $_{p}A$ (Oberfläche) = $A_{p}B_{q}$ (2.6)

Die beiden Reaktionen 2.5 und 2.6 sind somit generell verschieden, obwohl die reagierenden Substanzen dieselben sind [7].

2.4 Die Rolle von Diffusion und chemischer Reaktion für das Verbindungsschichtwachstum

Betrachtet man eine Reaktion etwas genauer, zum Beispiel jene, die sich ergibt, wenn die Diffusion von B Atomen vernachlässigbar klein ist (Gleichung 2.5), so lässt sich erkennen, dass chemische Reaktion und Diffusion abhängig von der Schichtdicke aufeinander folgend auftreten.

Ist in einem gegebenen Anfangsstadium die Schichtdicke besonders dünn, dann ist der zurückzulegende Diffusionsweg für die A Atome sehr klein und die Schichtbildung verläuft "reaktionskontrolliert". Viele A Atome können in diesem Fall die Grenzfläche erreichen und die Geschwindigkeit der Reaktion ist daher nur von der Reaktivität an der B Oberfläche abhängig.

Im Falle einer besonders dicken Schicht verläuft die Schichtbildung "diffusionskontrolliert" aufgrund der großen zurückzulegenden Distanzen für die A Atome [7]. Das Wachstum der Verbindungsschicht nimmt daher einen parabolischen Verlauf über die Zeit an, sobald der Diffusionsmechanismus zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird, da das parabolische Wachstumsgesetz eine Folge von Volumendiffusionsvorgängen ist. Abweichungen mit schnellerer Kinetik (positive Abweichung) erfolgen nur in einem kurzen Anfangsstadium aufgrund reaktionskontrollierter Schichtbildung.

2.5 Auflösung von Metallen in flüssigen Metallschmelzen

Allgemein kann die Auflösung von einem festen Metall in einem flüssigen Metall durch die Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = k \frac{S}{V} (c_s - c) \tag{2.7}$$

beschrieben werden, welche in der integrierten Form folgende Darstellung einnimmt:

$$c = c_s \left[1 - \exp\left(-\frac{kSt}{V}\right) \right]$$
(2.8)

Hierin bedeutet c die herrschende Konzentration des aufzulösenden Metalls in der Schmelze (kg m⁻³), k die Auflösungskonstante (m sec⁻¹), S die Oberfläche des Tauchkörpers (m²), c_s die Sättigungskonzentration des aufzulösenden Metalls in der Schmelze (kg m⁻³), t die Zeit (sec) und V das Volumen der Schmelze (m³). Dc/dt in Gleichung 3.7 gibt die Geschwindigkeit der Legierungsanreicherung wieder. Die Umformung von Gleichung 2.8 ergibt

$$\ln\left(\frac{c_s}{c_s - c}\right) = k \frac{St}{V}$$
(2.9)

und in weiterer Folge

$$\ln\left(\frac{c_s - c_0}{c_s - c}\right) = k \frac{St}{V},$$
(2.10)

wenn die Anfangskonzentration c_0 des aufzulösenden Stoffes in der Schmelze von Null verschieden ist [8].

Aus Gleichung 2.7 erkennt man, dass die Geschwindigkeit der Anreicherung eines Legierungselementes im flüssigen Metall zu einem bestimmten Zeitpunkt vom Konzentrationsgradienten, also der Differenz von dessen Sättigungskonzentration im Metallbad zur herrschenden Konzentration, abhängig ist. Mit zunehmender Reaktionsdauer wird die Auflösung daher immer langsamer aufgrund der Verminderung des chemischen Konzentrationsgradienten, welcher die treibende Kraft für Diffusionsvorgänge zwischen dem Formenstahl und der Aluminiumlegierung darstellt.

Dennoch kommt der Vorgang, selbst nach sehr langen Zeiten, nicht vollständig zum Stillstand. Dafür gibt folgender Mechanismus am Beispiel von Auflösungsversuchen eines niedriglegierten Stahls in einer mit Eisen gesättigten Aluminiumschmelze Aufschluss.

Aluminiumatome der eisengesättigten, flüssigen Aluminiumschmelze nahe dem eingetauchten Festkörper reagieren mit dem im Stahl enthaltenen Eisen zu intermetallischer Phase, wodurch die Aluminiumschmelze in diesem Bereich in einen an Eisen übersättigten Zustand übergeht. In weiterer Folge kommt es zur Ausscheidung von eisenreichen Teilchen, die entweder an der intermetallischen Schicht haften bleiben oder durch ihr höheres Gewicht zu Boden sinken. Dadurch fällt die Eisenkonzentration nahe der Festkörperoberfläche wieder unter die Sättigungskonzentration, wodurch ein Nachdiffundieren von Eisenatomen in Richtung Schmelze begünstigt wird [9].

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Arten, über welche Auflösung möglich ist. Der erste Fall ist jener von selektiver (wahlweiser) Auflösung. Dabei erwartet man eine bessere Anreicherung von denjenigen Legierungselementen des Stahlsubstrats, welche höhere Löslichkeiten entsprechend den binären Phasendiagrammen in der flüssigen Aluminiumschmelze aufweisen. Im Gegensatz dazu findet man bei nicht selektiver (einheitlicher) Auflösung, dass alle Legierungselemente in denjenigen Verhältnissen in die Schmelze wandern, in denen sie auch im Substrat vorhanden sind. Der Stahl verhält sich dann wie ein einziges Element [8]. 3 Reaktionen zwischen reinem Eisen in fester Form und flüssigem Reinaluminium

Als Grundlage zum Verständnis der chemischen Reaktion zwischen Warmarbeitsstählen und flüssigen Aluminiumlegierungen soll zunächst die Reaktion zwischen festem, reinem Eisen und flüssigem Reinaluminium betrachtet werden. Folgend sei dazu in Abbildung 3.1 das binäre Phasendiagramm von Eisen und Aluminium wiedergegeben, welches einen Überblick über mögliche intermetallische Phasen im System Aluminium-Eisen gibt.



Abbildung 3.1: Phasendiagramm Eisen-Aluminium [10]

3.1 Morphologie und Typen intermetallischer Phasen

In Tauchversuchen zeigt sich, unabhängig von Eintauchzeit und Badtemperatur und nach anschließender Wasserabkühlung, die Ausbildung von zwei intermetallischen Phasen in der Grenzschicht zwischen Aluminium und Eisen. Eine solch typische Mikrostruktur ist in Abbildung 3.2 dargestellt.



Abbildung 3.2: Mikrostruktur der Grenzflächenzone (T=800°C, t=15 min) [10]

Die intermetallische Phase angrenzend an das Reineisen ist besonders dick und zeigt eine "zungenförmige" (wellenförmige, sinusförmige) Struktur in Richtung des Reineisens. Die Phase besteht aus einer polykristallinen Struktur in jenem Bereich nahe am Aluminium und aus langen Monokristallen in der Nähe des Reineisens. Anhand von EDX-Analysen wird die Schlussfolgerung gezogen [10], dass es sich hierbei um die Fe₂Al₅-Phase, die auch als η -Phase bezeichnet wird, handelt. Zwischen der Fe₂Al₅-Phase und dem Reinaluminium entsteht eine dünne intermetallische Phase, aus deren Zusammensetzung auf die FeAl₃-Phase geschlos-

sen werden kann [10].

Diese merkwürdige Wachstumsform der η -Phase wird verständlich, wenn man innerhalb dieser eine Richtungsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit voraussetzt. Diese Richtungsabhängigkeit ergibt sich aus dem strukturellen Aufbau der η -Phase, welche eine orthorhombische Elementarzelle besitzt, von der in Abbildung 3.3 drei mit nach oben gerichteter c-Achse übereinander gestellt abgebildet sind.



Abbildung 3.3: Modell von drei aufeinander gestellten Elementarzellen der η-Phase (Fe₂Al₅) [11]

Während die Gitterplätze der c-Achse ausschließlich von Aluminiumatomen besetzt sind, liegen weitere Aluminiumatome und sämtliche Eisenatome im Inneren beziehungsweise auf den Seitenflächen der Elementarzelle. Im Kristall der η -Phase hat man es somit mit einer kettenförmigen Anordnung von Aluminiumatomen zu tun. Da diese einzelnen Atomketten jedoch nur eine Besetzungsdichte von 70 % aufweisen (abnorm hohe Leerstellenkonzentration), kann eine bevorzugte Beweglichkeit der Aluminiumatome entlang den parallel laufenden Gitterketten stattfinden. Gemäß dieser Vorstellung sollte jeder in der Grenzfläche entstehende und günstig orientierte Keim zum Ausgangspunkt eines Einkristalls werden, welcher dann senkrecht zu dieser Fläche ins Eiseninnere wächst.

Gleichzeitig ist hiermit die Frage beantwortet, warum die η-Phase als besonders dicke Majorphase in Erscheinung tritt und keine weiteren intermetallischen Phasen entsprechend dem binären Phasendiagramm Eisen-Aluminium beobachtet werden. Kein annähernd vergleichbarer Diffusionsvorgang kann in solchen Phasen gefunden werden [11].

3.2 Wachstumskinetik der intermetallischen Phasen

Da sich die Fe₂Al₅-Phase als "zungenförmige" Struktur ausbildet, ist es notwendig, die sich ausbildende Schichtdicke als minimale, mittlere beziehungsweise maximale Schichtdicke zu definieren. Dies ist in Abbildung 3.4 schematisch gezeigt.



Abbildung 3.4: Schematisches Diagramm der Schichtdicken-Messmethode der Fe₂Al₅-Phase [12]

In Abbildung 3.5 ist die maximale und mittlere Fe₂Al₅-Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit bei einer Temperatur von 800°C dargestellt. Hieraus erkennt man das bereits erwähnte parabolische Wachstumsgesetz auf ein kurzes, lineares Anfangsstadium folgend. Zu beachten ist die logarithmische Auftragung der Zeit in Abbildung 3.5.

Im Gegensatz dazu wächst die FeAl₃-Schicht linear mit der Zeit an, wie aus Abbildung 3.6 eindeutig zu erkennen ist [12].



Abbildung 3.5: Fe₂Al₅-Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit bei 800°C [12]



Abbildung 3.6: Veränderung der FeAl₃-Schichtdicke mit der Zeit bei T=800°C [12]

3.3 Mechanismus des Angriffs von flüssigem Aluminium auf Eisen bei Tauchversuchen und Einfluss der Temperatur des Aluminiumbades auf die Wachstumskinetik

Das Zusammentreffen von Reineisen und flüssigem Aluminium und die Ausbildung der intermetallischen Phase relativ zur Ausgangsgrenzfläche zwischen Eisen und Aluminium zeigt schematisch Abbildung 3.7. Die Linie A-B kennzeichnet dabei die anfängliche Grenzfläche zwischen Reineisen und flüssigem Reinaluminium, während der schattierte Bereich die Ausbildung der intermetallischen Phase Fe₂Al₅ schematisch darstellt. Obwohl die Grenzfläche zwischen dem Reineisen und der intermetallischen Phase im 3. Teilbild der Abbildung 3.7 geradlinig dargestellt ist, bildet sich in Wirklichkeit ein wellenförmiger Verlauf entsprechend Abbildung 3.4 aus.



Abbildung 3.7: Phasenwachstum in Eisen und Aluminium schematisch [13]

Das anfängliche Aufwachsen der intermetallischen Schicht in Richtung des Aluminiumbades ist auf die Leichtigkeit der Diffusion von Eisenatomen im flüssigen Aluminium zurückzuführen. Da die Schichtdicke anfangs dünn ist, bildet sich sehr schnell, reaktionskontrolliert, intermetallische Phase aus. Wird eine kritische Dicke erreicht, findet weiteres Wachstum über Diffusion statt. Dazu beginnen nun Aluminiumatome aus der Schmelze durch die η -Phase zu wandern, um dann an der Grenzfläche Eisen/Fe₂Al₅ mit den dort vorhandenen Eisenatomen zu Fe₂Al₅ zu reagieren. Der Angriff auf das Reineisen beginnt somit an dieser Stelle.

Der Grund dafür, dass hier der umgekehrte Fall vernachlässigbar klein ist, nämlich Diffusion von Eisen durch die intermetallische Phase mit anschließender Reaktion mit Aluminiumatomen an der Grenzschicht Fe₂Al₅/Al, liegt in der Aktivierungsenergie, welche für diesen Prozess unter den gegebenen Umständen deutlich höher liegt [13].

In Abhängigkeit der Temperatur kommt es dann in weiterer Folge zur Auflösung der η -Phase, wodurch schließlich eine Abnahme der Schichtdicke bei höheren Temperaturen eintritt, wie dies aus Abbildung 3.8 bei einer Temperatur von 900°C ersichtlich ist [13].



Abbildung 3.8: Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen [13]

Gegenüber dem parabolischen Wachstumsgesetz aus Kapitel 3 tritt bei Reaktionen zwischen Reineisen und flüssigem Aluminium bei höheren Temperaturen neben jener positiven Abweichung im Anfangsstadium, wofür chemische Reaktion die Ursache ist, eine zweite, negative Abweichung auf, die in der Auflösung der η -Phase begründet liegt. Diese zweite negative Abweichung ist umso stärker, je höher der Einfluss der Auflösung das Schichtwachstum beeinträchtigt.

4 Reaktionen von Warmarbeitsstählen mit Aluminiumlegierungen

4.1 "Hot dip aluminizing" und "die soldering"

Unter "hot dip aluminizing" versteht man das "Feueraluminieren" von diversen Stahlsorten in Aluminium beziehungsweise Aluminiumlegierungen. Dabei handelt es sich um ein Beschichtungsverfahren, mit dem Ziel, dem nach Eintauchvorgängen in Aluminiumbädern beschichteten Stahl eine bessere Korrosionsbeständigkeit zu verleihen.

Unter "die soldering" wird allgemein das "Kleben" der Aluminiumschmelze auf der konturgebenden Oberfläche der Druckgießform während des Druckgießprozesses bezeichnet und wird in Kapitel 4.5 weiter behandelt. Kleben entsteht als Ergebnis von Grenzflächenreaktionen zwischen dem flüssigen Aluminium und der Druckgießform, was zu einem regelrechten "Verschweißen" der erstarrenden Aluminiumlegierung mit der Druckgießform führt. Beim darauf folgenden Ausstoßvorgang des Druckgießteiles bleiben Teile der Randschicht des Druckgießteiles auf der Formoberfläche haften. Häufig kann das Kleben auch zu einem Hängenbleiben des Druckgießteils in der Form führen.

Folglich ist das Kleben im Gegensatz zum Feueraluminieren ein unerwünschter Prozess, und eine der häufigsten, temporären Ausfallursache von Druckgießformen während des Betriebes.

4.2 Intermetallische Phasen in der Grenzfläche zwischen Warmarbeitsstählen und Aluminiumlegierungen

In Abbildung 4.1 ist eine Versuchsanordnung abgebildet, mit welcher es möglich ist, Warmarbeitsstähle mit flüssigen Aluminiumlegierungen zur Reaktion zu bringen, um Aufschlüsse über die sich bildenden intermetallischen Phasen in der Grenzschicht zu erhalten.



Abbildung 4.1: Versuchsanordnung zur Reaktion zwischen Warmarbeitsstählen und Aluminiumlegierungen [14]

Bei Verwendung eines H13-Warmarbeitsstahls (dies ist das Äquivalent zum Warmarbeitsstahl W300 der Firma Böhler), einer Aluminiumlegierung des Typs A380 (diese entspricht der Aluminiumlegierung 226) und einer während der gesamten Versuchsdauer konstanten Temperatur von 625°C erhält man nach 48 Stunden beziehungsweise 168 Stunden (1 Woche) die in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 dargestellten Mikrostrukturen.



Abbildung 4.2: Mikrostruktur nach 48 Stunden Reaktionszeit. Im Vergleich zur Abbildung 4.3 ist die Gesamtdicke der sich ausbildenden intermetallischen Phase geringer, aber die Dicke der ternären Phase größer als jene der binären Phase [14]



Abbildung 4.3: Mikrostruktur nach 168 Stunden Reaktionszeit. Zu sehen sind drei intermetallische Schichten zwischen der Aluminiumlegierung und der Stahloberfläche [14]

Angrenzend an den H13-Warmarbeitsstahl bildet sich eine Schicht bestehend aus Phasen entsprechend dem Phasendiagramm Eisen-Aluminium in Abbildung 3.1, wobei die Fe₂Al₅-Phase den Hauptanteil einnimmt. In den strukturellen Leerstellen sind hierbei Silizium- und Chromatome eingelagert. Angrenzend an diesen Bereich folgt eine Schicht α - (Al, Fe, Si), die entsprechend dem ternären Phasendiagramm entsteht. Aus dem mittleren Teilbild auf der rechten Seite von Abbildung 4.3 geht hervor, dass sich zwischen der η -Phase und der α -(Al, Fe, Si)-Schicht eine weitere Schicht bildet, bei der es sich um die θ -Fe₄Al₁₃-Schicht handelt.

Siliziumausscheidungen werden an den Korngrenzen in der η -Phase und an der Grenzfläche zwischen der binären η -Phase und der ternären α -(Al, Fe, Si)-Schicht beobachtet. Die, der Aluminiumlegierung zulegierten, minderen Legierungselemente wie zum Beispiel Zink und Magnesium scheiden an den Korngrenzen in der ternären α -(Al, Fe, Si)-Schicht aus. Chrom und Vanadium aus dem H13-Werkzeugstahl scheiden gebunden in der intermetallischen Phase (η -Fe₂Al₅-Phase) aus [14].

4.2.1 Wachstumskinetik

In Abbildung 4.4 sind die Werte der Schichtdicken aus Kapitel 4.2 in Abhängigkeit der Wurzel aus der Zeit in einem Diagramm dargestellt.



Abbildung 4.4: Schichtdicken in Abhängigkeit der Wurzel aus der Zeit (T=625°C) [14]

Man erkennt, dass bei diesen Temperaturen die Ausbildung der Schichtdicke diffusionskontrolliert erfolgt, da die Kurve die Form einer Geraden annimmt. Die Wachstumsrate der gesamten intermetallischen Schicht erfüllt daher das parabolische Wachstumsgesetz. Dieses Verhalten ist jedoch, die binäre und ternäre Phase alleine betreffend, nicht gültig [14].

4.2.2 Angriffsmechanismus von Aluminiumgusslegierungen auf Warmarbeitsstähle bei Tauchversuchen und Einfluss der Temperatur des Aluminiumbades auf die Wachstumskinetik

In Abbildung 4.5 ist die Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit abgebildet, woraus der Einfluss der Temperatur ersichtlich ist.



Abbildung 4.5: Wachstum und Auflösung der intermetallischen Schichten [15]

Die glockenförmige Kurve ergibt sich hierbei aus zwei miteinander im Wettbewerb stehenden Mechanismen:

- Wachstum der intermetallischen Schicht und
- Auflösung

Beim Zusammentreffen des Warmarbeitsstahls mit der flüssigen Aluminiumgusslegierung wächst eine intermetallische Schicht Fe_xAl_y reaktionskontrolliert in Richtung Flüssigaluminium auf.

Beim Erreichen einer kritischen Dicke erfolgt weiteres Wachstum dieser Schicht durch Diffusion von Eisenatomen des Substrates durch diese Fe_xAl_y-Schicht und darauf folgender Reaktion an der Grenzfläche Fe_xAl_y/Al mit den hier vorhandenen Aluminiumatomen zu Fe_xAl_y. Gleichzeitig diffundieren Aluminiumatome in entgegengesetzter Richtung durch die Fe_xAl_y-Schicht, um an der Grenzfläche Fe/Fe_xAl_y mit Eisenatomen zu reagieren. Durch diese zwei Diffusionsvorgänge resultiert das Wachstum der intermetallischen Schicht in Richtung des Werkzeugstahls sowie in Richtung des Flüssigaluminiums. Dies ist durch die positive Steigung der Kurve in Abbildung 4.5 ausgedrückt.

Auflösung der Fe_xAl_y-Schicht tritt ein, wenn die Triebkraft der Diffusion durch jene der Auflösung überschritten wird und bedeutet eine Verschiebung der Fe_xAl_y/Al-Grenzfläche in Richtung Werkzeugstahl. Dies geschieht abermals bei Erreichen einer kritischen Dicke der Schicht. Die negative Steigung der Kurve in Abbildung 4.5 kennzeichnet dieses Auflösungsverhalten. An der Spitze der Kurve kompensieren sich die Triebkraft der Diffusion und jene der Auflösung gegenseitig.

Das Modell der im Wettbewerb stehenden Mechanismen erklärt den größeren Wert der Schichtdicke bei einer niedrigeren Temperatur in Abbildung 4.5. Erhöht man die Temperatur dominiert der Auflösungsmechanismus. Daraus resultiert die geringere Schichtdicke sowie die Verschiebung der Spitze der glockenförmigen Kurve zu kürzeren Zeiten [15].

Ähnlich den Verhältnissen in Kapitel 3.3 zeigt sich auch bei Reaktionen zwischen Warmarbeitsstählen und Aluminiumlegierungen eine negative Abweichung vom parabolischen Gesetz der Schichtbildungskinetik aufgrund Auflösungserscheinungen der einmal gebildeten intermetallischen Schicht bei höheren Temperaturen.

4.3 Korrosion von Druckgussformen

Unter Korrosion von Druckgießformen versteht man das Auflösungsverhalten des Formenstahles in flüssigen Aluminiumlegierungen sowie die Ausbildung von intermetallischen Schichten. Dazu sei auf die Kapitel 2.5, 3.3 sowie 4.2.2 verwiesen.

4.4 Erosiver Verschleiß (Auswaschungen) in Druckgussformen

Unter flüssiger Erosion versteht man einen fortschreitenden Materialverlust an einer festen Oberfläche infolge mechanischer Wechselwirkungen zwischen einer festen Oberfläche und einer auftreffenden Flüssigkeit [23].

Erosiver Verschleiß an Druckgussformen wird durch die mit hohen Geschwindigkeiten auftreffende Aluminiumschmelze und die darin enthaltenen festen Partikel (Einschlüsse, Oxidhäute usw.) verursacht. Bei dieser mechanischen Wechselwirkung wird der Impuls der Partikel auf die Formoberfläche übertragen, wodurch einzelne Körner abgetragen werden können [23]. Die dadurch resultierende Aufrauung der Oberfläche führt zu einer Änderung der Strömung, welche sich dann in Wirbeln in den Warmarbeitsstahl frisst [4].

Von breiartiger Erosion ("slurry erosion") spricht man, wenn die Metallschmelze in Kontakt mit der kalten Gießkammer tritt, dabei abkühlt und bei der Erstarrungstemperatur in einen flüssig-festen Zustand übergeht. Feste Partikel können auch hier zusätzlich noch vorhanden sein. Die Stärke der Erosion hängt dabei von der Form, Härte, Geschwindigkeit und von dem Auftreffwinkel der festen Partikel sowie von dem Volumenanteil der festen Phase ab [23].

4.5 Mechanismus des Klebens in Druckgussformen aus Werkzeugstahl

Das Ankleben von Aluminiumschmelzen an den Formenwerkstoff ist im Gegensatz zur Erosion auf chemische Wechselwirkungen zurückzuführen. Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit von Aluminium mit Eisen entstehen intermetallische Phasen, an welche das Aufwachsen der Gusslegierung stattfinden kann. In Abbildung 4.6 ist der Klebevorgang in Druckgussformen schematisch dargestellt.



Abbildung 4.6: Schematischer Klebemechanismus im Druckguss (Erklärung siehe Text) [16]

Die Reaktion zwischen Druckgussform und der Aluminiumlegierung beginnt an weichen Bereichen der Oberfläche des Warmarbeitsstahles, wie etwa zwischen martensitischen Platten oder Carbiden (Abbildung 4.6 a). An diesen weicheren Bereichen kommt es zu Einsickerungsvorgängen der Aluminiumschmelze und zur Mischkristallbildung von Eisen und Aluminium, wodurch die Korngrenzen sehr stark angegriffen beziehungsweise gelockert werden. Solch ein Korngrenzenangriff ist in Abbildung 4.7 abgebildet.



Abbildung 4.7: Anfänglicher Angriff auf weichere Bereiche an der Oberfläche des Werkzeugstahls durch flüssiges Aluminium [14]

Durch starke Zugkräfte, welche beim Ausstoßvorgang des Gussteils eingeleitet werden, können halbkugelförmige Bereiche aus dem Substrat herausgerissen werden, was Lochfraß genannt wird. Wenn diese Grübchen nun in neuerlichen Kontakt mit frischer Aluminiumschmelze treten, bilden sich an deren Oberfläche binäre Phasen entsprechend dem Phasendiagramm Eisen-Aluminium aus (Abbildung 4.6 b), welche in weiterer Folge mit Aluminium und Silizium zu ternären α -(Al, Fe, Si)-Phasen reagieren. Da das Wachstum der intermetallischen Phasen aus den Grübchen heraus radial erfolgt, treten die intermetallischen Schichten pyramidenförmig in Erscheinung. In der Nähe zum Warmarbeitsstahl bestehen diese Pyramiden daher hauptsächlich aus der η-Phase, während im Bereich der anhaftenden Aluminiumlegierung ternäre α -(Al, Fe, Si)-Phasen in Erscheinung treten (Abbildung 4.6 c). Die Anwesenheit von frischer Aluminiumschmelze nach jedem einzelnen Schuss begünstigt die Wachstumskinetik der ternären Phase. Mindere Legierungselemente des Substrats und der Gusslegierung scheiden entsprechend dem in Kapitel 4.2 Gesagten aus. Mit der Zeit verbreitern sich diese Lochfraßgrübchen und beginnen miteinander zu verschmelzen, wie dies in Abbildung 4.6 d dargestellt ist. Die Aluminiumgusslegierung kann mit dem Stahl nur über Risse und Bereiche zwischen den Grübchen in Kontakt treten. In weiterer Folge schließen sich diese Risse und Übergangsbereiche, sodass keine direkte chemische Reaktion mehr zwischen Eisen und Aluminium stattfinden kann. In diesem Stadium ist die Bildung der n-Phase mehr begünstigt als jene der ternären Phase, da die chemische Reaktion zwischen Eisen und Aluminium abgenommen hat, aber die Diffusionsrate von Eisen konstant bleibt. Das Wachstum der intermetallischen Schicht verläuft weiter, bis alle Risse und Übergangsbereiche geschlossen sind und sich eine einheitliche, konstant dicke Schicht ausgebildet hat (Abbildung 4.6 e). Auflösungserscheinungen sind äußerst unwahrscheinlich, da die Kontaktzeiten zwischen der heißen, frischen Schmelze und der intermetallischen Schicht im Druckgussprozess sehr kurz sind.

Nun kann ein dauerhaftes Ankleben der Aluminiumlegierung an den intermetallischen Schichten stattfinden. Die intermetallischen Schichten wirken daher wie ein Klebstoff zwischen Druckgießform und Gussmetall, wofür die geringe thermische Leitfähigkeit dieser intermetallischen Phasen sowie die Oberflächenenergie als Ursache genannt werden kann. Aufgrund der geringen thermischen Leitfähigkeit der intermetallischen Schicht kann die Gusslegierung die Wärme nicht so schnell an den Formenwerkstoff abgeben, bleibt daher länger flüssig, wodurch vermehrtes Anhaften in Erscheinung tritt. Beim Ausstoßvorgang können folglich Teile der Aluminiumlegierung an den intermetallischen Phasen haften bleiben [16].

Die höheren Temperaturen im Grenzbereich zwischen der intermetallischen Schicht und dem Gussteil ist auch der Grund dafür, dass beim Ausstoßvorgang ein
Aufbrechen in diesen Bereichen und nicht in jenen Bereichen zwischen dem Stahl und den intermetallischen Schichten stattfindet [25].

4.6 Einflüsse auf das Auswasch-, Klebe- und Auflösungsverhalten

Unter Kleben versteht man nach Kapitel 4.5 das Anhaften des erstarrenden Gussteiles an den sich ausbildenden intermetallischen Phasen an der Oberfläche der Druckgießform.

Da das Auflösungsverhalten wie in Kapitel 3.3 und 4.2.2 geschildert sehr stark zur intermetallischen Schichtbildung (beziehungsweise deren Auflösung) und damit zum Klebeverhalten beiträgt, sollen mögliche Einflüsse auf diese beiden Erscheinungen zusätzlich zu den Einflüssen auf Auswaschvorgänge gemeinsam in diesem Unterkapitel abgehandelt werden.

Abbildung 4.8 zeigt mögliche Einflüsse auf das Auswasch- und Klebeverhalten, auf die in den folgenden Unterkapiteln näher eingegangen wird.



Abbildung 4.8: Einflüsse auf das Auswasch- und Klebeverhalten [23]

4.6.1 Einfluss von Legierungselementen in der Aluminiumgusslegierung

<u>Eisen</u>

Die Löslichkeit von Eisen in reinem Aluminium beträgt nach dem Phasendiagramm Eisen-Aluminium in Abbildung 3.1 bei einer Temperatur von 800°C etwa drei Gewichtsprozent. Das Auflösungsvermögen [17] sowie die Klebeneigung [14, 16] wird reduziert, wenn sich der Eisengehalt seinem Sättigungswert in der Aluminiumschmelze annähert. Der Grund hierfür liegt, wie in Kapitel 2.5 erläutert, in der Verminderung des chemischen Potentialgradienten, welcher die Diffusion von Eisenatomen in Richtung Metallschmelze stark beeinträchtigt [16].

Bei Reaktionsversuchen zwischen einem H13-Warmarbeitsstahl und Aluminium-Silizium-Legierungen mit entweder 0,15 oder 0,6 Gewichtsprozent Eisen kommt es bei beiden Legierungstypen zur Ausbildung von jeweils zwei Schichten. Bei jener mit 0,6 Gewichtsprozent Eisen legierten Aluminium-Silizium-Legierung bildet sich insgesamt eine weniger dicke Schicht aus. Jedoch tritt die erste Schicht wesentlich kompakter auf, worin eine weitere Ursache für eine Verminderung der Diffusion gesehen wird [17]. Die Verhältnisse sind in Abbildung 4.9 abgebildet.



Abbildung 4.9: Schichtdickenverlauf, H13, Al-Si-Legierung mit (a) 0,15% Fe und (b) 0,6% Fe [17]

Eine Aluminiumlegierung mit 0,6 Gewichtsprozent Eisen verursacht daher weniger starkes Kleben als eine Aluminiumlegierung mit 0,15 Gewichtsprozent Eisen an einem H13-Warmarbeitsstahl. Die Verwendung von Beginn an gesättigten Metalllegierungen ist daher ein einfacher Weg um Korrosion zu vermeiden.

Der Eisengehalt soll dabei Werte zwischen 0,8 und 1,1 Gewichtsprozent einnehmen, da die eutektische Reaktion Al-Si-Fe bei 0,8 Gewichtsprozent Eisen auftritt und eine solche übersättigte Aluminiumschmelze eine geringe Tendenz zur Stahlauflösung zeigt [18].

<u>Silizium</u>

Nach W. Kajoch [19] nimmt die Klebeneigung von Aluminiumlegierungen in der folgenden Aufzählung von oben nach unten ab:

- Aluminiumlegierungen mit geringem Gehalt an Legierungselementen
- Aluminium-Magnesium-Legierungen
- Untereutektische Aluminium-Silizium-Legierungen
- Aluminium-Silizium-Kupfer-Legierungen
- Eutektische Aluminium-Silizium-Legierungen

Mit steigendem Siliziumgehalt wird daher die Klebeneigung stark reduziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein steigender Siliziumgehalt die Diffusionsrate von Aluminiumatomen in der Schicht reduziert und daher die Wachstumsrate von intermetallischen Schichten verringert. Bei Reaktionen von Reineisen mit siliziumhältigem Flüssigaluminium wird dies dadurch erklärt, dass die Siliziumatome die strukturellen Leerstellen der η -Phase besetzen (Kapitel 3.1) und so das Wandern von Aluminiumatomen erheblich behindert wird [20]. Von Lainer und Kurakin [21] stammt die Theorie, dass bei der Reaktion von Stählen mit siliziumhältigen Aluminiumlegierungen intermetallische Phasen vom Typ Fe_xAl_ySi_z entstehen, welche viel langsamer wachsen als die η -Phase. Bei Untersuchungen von niedriglegierten Stählen mit siliziumreichen (2 Gewichtsprozent) Aluminiumlegierungen konnte ebenfalls die Ausbildung viel dünnerer Schichten beobachtet und die zuvor erwähnten Theorien bestätigt werden [22].

Umgekehrt könnte es möglich sein, dass Legierungselemente wie zum Beispiel Silizium, welches eine viel höhere Schmelzwärme als Eisen erfordert, die Klebeneigung erhöhen können. Siliziumreiche Schmelzen besitzen eine viel größere Schmelzwärme und damit eine große Erstarrungsbreite sowie Klebeeigenschaft, da die Schmelzwärme in direktem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung, der Benetzung und den intermolekularen Kräften steht [23].

Mangan, Magnesium, Kupfer, Zink, Zinn

Dies sind Elemente mit geringerer Schmelzwärme als Eisen, wodurch die Klebeneigung der Gusslegierung herabgesetzt werden könnte [23].

<u>Titan</u>

Der Zusatz von Titan verbessert die Schichtqualität und verhindert das Ausscheiden eisenreicher polygonaler und stabförmiger intermetallischer Phasen. Dadurch bleibt mehr Eisen in der Schmelze gelöst, womit Konzentrationsgradient und Diffusion verringert werden [24].

4.6.2 Einfluss der Stahlzusammensetzung

In Abbildung 4.10 sind Ergebnisse von Auflösungsversuchen unterschiedlicher Werkstoffe nach vier Stunden Reaktionszeit in einer Al-10Si-0,8Fe-Schmelze bei einer Temperatur von 735°C dargestellt.

Der Werkstoff P20 ist der am wenigsten legierte Stahl mit dem größten Gehalt an Eisen. H10, H13 und H21 sind verschiedene Varianten von Warmarbeitsstählen, wohingegen H21 zusätzlich mit Wolfram legiert ist. Bei 304 handelt es sich um einen austenitischen, nichtrostenden Stahl, Mar 300 ist ein Maraging Stahl und Rene eine Nickelbasislegierung. Die chemischen Zusammensetzungen der Werkstoffe sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Nach Kapitel 2.5 wird offensichtlich bei Verwendung eines Materials, dessen Legierungselemente eine große Löslichkeit in flüssiger Aluminiumschmelze aufweisen, die Auflösung stark begünstigt. Nickel und Kupfer weisen im flüssigen Aluminium viel höhere Löslichkeiten im Vergleich zu Eisen auf. Das Auftreten dieser selektiven Korrosion wird als Grund dafür angesehen, dass die Werkstoffe Mar 300 und Rene besonders starke Gewichtsverluste in Aluminiumschmelzen erleiden.



Abbildung 4.10: Gewichtsverluste unterschiedlicher Werkstoffe in einer Al-10Si-0,8Fe-Schmelze bei einer Temperatur von 735°C [23]

Dies wird durch eine Betrachtung der Diffusionskoeffizienten D und der maximalen Löslichkeiten der Legierungselemente in der Schmelze C_H in Tabelle 4.1, welche für Mar300 und Rene ähnliche Werte annehmen und gegenüber den anderen Werkstoffen deutlich erhöht sind, bestätigt [23].

Element	P20	H10	H13	H21	304	Mar 300	Rene
С	0.28-0.4	0.35	0.37-0.42	0.26	0.08	0.03	0.04-0.12
Cr	0.14-2	3.5	5-5.55	3-3.75	18-20		17.5-20
Mn	0.6-1	2.5	0.2-0.5	0.15-0.4	2	0.1	0.1
Мо	0.3-5.5		1.2-1.75				9-10.5
Si	0.2-0.8		0.8-1.2	0.15-0.5	0.75	0.1	0.5
W				8.5-10			
Ni					8-10.5	18	55
Al							1.4-1.8
В							0.003-0.1
Co							10-20
Ti							3-3.33
$D\left(10^9 \frac{m^2}{s}\right)$	2.81	2.76	2.75	2.72	2.77	3.10	3.26
С _н (at%)	1.2	1.14	1.144	1.08	1.34	1.86	2.81

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Werkstoffe [23]

4.6.3 Temperatur und Geschwindigkeit der Schmelze

Eine hohe Temperatur der Schmelze kann sich negativ auf die Härte der Oberfläche der Druckgussform auswirken, womit sie anfälliger gegenüber Erosion wird.

Ebenso bewirken hohe Temperaturen eine Erhöhung der Diffusionsraten der im Diffusionsprozess beteiligten Aluminium- und Eisenatome, wodurch ein rascheres Wachstum der intermetallischen Schichten eintritt. Hohe Schmelztemperaturen fördern daher das Kleben an Druckgussformen.

Die Rate der Auflösung nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur zu, da hohe Temperaturen die Löslichkeit verschiedenster Elemente in der Aluminiumschmelze erhöhen [23].

Rührbewegungen in der Schmelze bewirken eine gleichmäßigere Verteilung der in das flüssige Aluminium wandernden Eisenatome. Die Ausbildung von mit an Eisen gesättigten, flüssigen Aluminiumschichten an der Grenzfläche zwischen dem Stahl und der flüssigen Aluminiumlegierung wird dadurch verhindert. Der Konzentrationsgradient wird somit während des gesamten Vorganges aufrechterhalten und weitere Auflösung begünstigt [23]. Weiters bestimmt die Temperatur der Schmelze die Intensität der Erosion. Wird die Temperatur erhöht, so verringert sich der feste Anteil im flüssigen Metall, womit die Erosion verringert wird [23].

Die Intensität der Erosion wird ebenso von der Geschwindigkeit der Schmelze entsprechend der Gleichung $E \sim v^n$ bestimmt. E ist die Erosionsrate und v die Geschwindigkeit der Schmelze. n ist eine vom Werkstoff und der Schmelze abhängige Konstante [23].

4.6.4 Geometrie und Temperatur der Druckgussform

Druckgussformen mit komplizierten Geometrien sind besonders gegenüber Klebevorgängen gefährdet. Scharfe Winkel, Ecken sowie Risse behindern den Wärmefluss und verursachen dabei Stellen mit erhöhter Temperatur, so genannte "hot spots", an welchen besonders starkes Kleben auftritt. Durch die hohen Temperaturen wird die Diffusion in den Grenzflächenbereichen und damit das Wachstum von intermetallischen Schichten gefördert. Durch eingeschränkten Zugang von kühlenden Sprühmitteln an diese schwer zugänglichen Bereiche wird der Klebeeffekt erhöht [23].

Die Temperatur der Druckgussform bestimmt die Erstarrungszeit t_f eines Gussteiles, welche in einem dickeren Bereich des Gussteiles besonders groß ist, während in dünneren Bereichen kürzere Erstarrungszeiten auftreten. Ein typischer Temperaturverlauf an der Formoberfläche während eines Druckgusszyklus mit den auftretenden Erstarrungszeiten t_f ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Da die Klebeneigung mit steigender Erstarrungsdauer zunimmt, stellt die Erstarrungszeit eine wesentliche Einflussgröße auf das Klebeverhalten dar [25].



Abbildung 4.11: Einfluss der Erstarrungszeit t_f auf das Klebeverhalten. Oberflächentemperatur für dicke und dünne Gussteile während zwei Druckgusszyklen [26]

4.6.5 Schutzschichten

<u>Trennmittel</u> wirken wie Schutzschichten, welche die Oberfläche des Werkzeugstahles vor dem Angriff der flüssigen Aluminiumschmelze schützen. Durch das Aufsprühen der flüssigen Trennmittel auf die Druckgussform wird diese gekühlt und somit dem Auftreten von Stellen erhöhter Temperatur entgegengewirkt [23].

<u>Oxidschichten</u> können sich während des Druckgussprozesses von selbst ausbilden sobald das fertige Gussteil aus der Form ausgestoßen wird. Einige Gesetzmäßigkeiten des Oxidschichtwachstums sind in Kapitel 2.2 vorgestellt. Abbildung 4.12 zeigt Masseverlustergebnisse von H13-Warmarbeitsstählen mit verschieden aufgebrachten Oxidschichten nach Tauchversuchen in einer flüssigen Aluminiumlegierung Al-10Si-0,8Fe nach jeweils vier Stunden bei 735°C. Die aufgebrachte Oxidschicht nach Methode C erreichte eine Dicke von 1 μ m, wohingegen die im Wasserdampf aufgebrachte Oxidschicht (Methode D) einen Wert von 15 μ m aufwies, da der Wasserdampf mehr Sauerstoffatome zur Ausbildung der Oxidschicht bereitstellen kann.



Abbildung 4.12: Masseverlust von oxidierten Warmarbeitsstählen [23]

Aus Abbildung 4.12 ist zu erkennen, dass durch Aufbringen von Oxidschichten der Auflösungsvorgang von Warmarbeitsstählen erheblich hinausgezögert wird [23].

Durch Kratzer und Risse in der Oxidschicht kann das flüssige Aluminium dennoch in Kontakt mit dem darunter liegenden Substrat treten. An diesen ungeschützten Stellen kommt es zur Ausbildung von intermetallischen Schichten, welche kegelförmig in Erscheinung treten und deren Größe mit fortschreitender Reaktionszeit zunimmt. Solch kegelförmige, intermetallische Gebilde sind in Abbildung 4.13 dargestellt [27].



Abbildung 4.13: Kegelförmige, intermetallische Phasen an oxidierten H13-Proben [27]

Eine Bewertung von, für Druckgussanwendungen technisch relevanter Schutzschichten, wie zum Beispiel <u>CrN-, BC-, VC-, CrC-Schichten</u> erfolgt in der Literaturstelle [28]. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle Schutzschichten in Tauchversuchen das Auflösungsverhalten zwar erheblich reduzieren aber im Druckgussprozess aufgrund der dort auftretenden Belastungen (Kapitel 1.2) ebenfalls keine wesentlich verbesserten Ergebnisse gegenüber unbeschichteten Warmarbeitsstählen liefern. Als Ursache kann die Anfälligkeit gegenüber thermischer Ermüdung aufgrund der Unterschiede in den thermischen Expansionskoeffizienten der Schicht und des Substrates genannt werden.

5 Aluminiumdruckgusslegierungen

5.1 Festigkeitssteigerung und Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen

Reinaluminium wird als Konstruktionswerkstoff aufgrund seiner geringen Festigkeit so gut wie gar nicht verwendet. Für technische Anwendungen muss Aluminium daher legiert werden, wodurch es eine Festigkeitssteigerung erfährt und somit mit Erfolg in verschiedensten Gebieten wie zum Beispiel Schiffsbau, Flugzeug- und Fahrzeugbau eingesetzt werden kann. Aluminium ist daher aufgrund seiner geringen Dichte der optimale Werkstoff, wenn Leichtbau im Vordergrund steht.

Die einzelnen Mechanismen der Festigkeitssteigerung beruhen auf dem Einbau von Hindernissen in den Gleitweg der Versetzungen. Die Hindernisse bewirken einen Anstieg der Härte, da weiteres Abgleiten nur über einen höheren Kraftaufwand stattfinden kann. In Aluminiumdruckgusslegierungen erfolgt die Festigkeitssteigerung durch Mischkristallverfestigung (nicht aushärtbare Aluminiumlegierungen) und Dispersionsverfestigung (aushärtbare Aluminiumlegierungen). Darauf wird im Folgenden kurz eingegangen.

Bei der <u>Mischkristallverfestigung</u> wird durch die Wechselwirkung der Legierungsatome mit den Versetzungen die Versetzungsbewegung behindert [5].

Bei der <u>Dispersionsverfestigung</u> (Teilchenhärtung) erschweren Teilchen den Gleitvorgang von Versetzungen, welche zum Beispiel durch Aushärtungsbehandlungen eingebaut werden [29]. Diese Teilchen können in Abhängigkeit ihrer Größe von den Versetzungen entweder geschnitten (Fine-Kelly-Mechanismus) oder unter Hinterlassung eines Versetzungsringes (Orowan Mechanismus) umgangen werden. Beide Mechanismen erfordern einen zusätzlichen Kraftaufwand, wodurch die Verfestigung bewirkt wird. Es wird stets der Mechanismus verwirklicht, für den die kleinere zusätzliche Spannung aufzubringen ist. Da der zum Überwinden des Teilchens zusätzlich aufzubringende Spannungsbetrag von der Teilchengröße abhängig ist (Abbildung 5.1), ergibt sich der größte Festigkeitsgewinn somit genau beim kritischen Teilchendurchmesser d_{krit}.

Die Art der Phasengrenze zur Matrix spielt neben der Teilchengröße ebenfalls eine große Rolle. Je nachdem ob sich kohärente, teilkohärente oder inkohärente Grenzflächen ausbilden, ergeben sich verschieden stark verspannte Gitter, welche die Festigkeitswerte unterschiedlich stark beeinflussen.





Die weitaus wichtigste Wärmebehandlung nach dem Vergießen von Aluminium-Gusslegierungen ist das <u>Aushärten</u>. Durch diese Wärmebehandlung können die Festigkeitseigenschaften nach dem Prinzip der Teilchenhärtung wesentlich verbessert werden. Voraussetzung hierfür ist das Vorhandensein mindestens eines Legierungsbestandteiles, dessen Löslichkeit im Mischkristall mit sinkender Temperatur abnimmt (Abbildung 5.2).



Abbildung 5.2: Zur Aushärtung geeignetes Zweistoffsystem mit Schema der Aushärtung, L Lösungsglühtemperatur, A Abschrecktemperatur, W Warmauslagerungstemperatur [29]

Aushärtbar sind folgende Gusslegierungstypen [30]:

- G- AlCu
- G-AlCuMg
- G-AlSiMg
- G-AlMgSi
- G-AlZnMg

Die Aushärtung umfasst drei Schritte:

Lösungsglühen

Durch das Glühen bei hoher Temperatur im Gebiet des homogenen Mischkristalls wird möglichst viel von den zur Aushärtung führenden Legierungszusätzen im Aluminiummischkristall gelöst.

Abschrecken

Ein rasches Abkühlen von der Lösungsglühtemperatur bewirkt, dass die Fremdatome übersättigt in Lösung bleiben. Es entsteht ein an Leerstellen und Fremdatomen doppelt übersättigter Mischkristall, da die bei der Glühtemperatur eingestellte Leerstellenkonzentration eingefroren wird.

<u>Auslagern</u>

Durch längeres Lagern kommt es dabei zur Ausscheidung von Fremdatomen aus dem Mischkristall unter Bildung von Teilchen, die infolge der kritischen Größe und/oder der Phasengrenze zum Anstieg der Festigkeit führen. Im Gegensatz zum Kaltauslagern, welches bei Raumtemperatur stattfindet, erfolgt das Warmauslagern bei mäßig erhöhter Temperatur.

Der nach dem Aushärten eingestellte Zustand entspricht nicht dem stabilen thermodynamischen Gleichgewicht. Daher ist die Bezeichnung metastabil besser geeignet, da sich wegen der geringen Beweglichkeit der Fremdatome dennoch ein relativ stabiler Zustand einstellt [29].

Es gibt eine Reihe von Legierungen, die nicht ausgehärtet werden, obwohl sie aufgrund ihrer Zusammensetzung aushärtbar sind. Diese Werkstoffe zeigen bei einfacher Lagerung einen Festigkeits- und Härteanstieg durch <u>Selbstaushärtung</u>, welche durch geeignete Wahl der Zusammensetzung stark begünstigt werden kann. Der Selbstaushärtungseffekt ist umso stärker, je schneller das Gussteil abkühlt. Druckgussteile werden im Allgemeinen nicht mehr wärmebehandelt, da beim Druckgießen die Gussteile rasch abgekühlt werden und dadurch stark übersättigte Mischkristalle entstehen, welche in weiterer Folge den Selbstaushärtungseffekt begünstigen. Der Vorteil der Selbstaushärtung liegt darin, dass auf energieaufwändige Wärmebehandlungen verzichtet werden kann. Weiters ist Selbstaushärtung besonders interessant, wenn Gussstücke aufgrund ihrer Größe nicht in Öfen wärmebehandelt werden können [30].

5.2 Einfluss der Legierungselemente auf unterschiedliche Eigenschaften der Aluminiumlegierungen

5.2.1 Silizium

Silizium wirkt der Erstarrungsschrumpfung entgegen, da es sich beim Erstarren ausdehnt. Dadurch wird die Lunkerneigung sowie der Schwindungsbetrag bei der Abkühlung wesentlich verringert. Weiters bewirkt Silizium ein verbessertes Fließ- und Formfüllungsvermögen.

Silizium bewirkt eine eher mäßige Steigerung der Festigkeit aufgrund einer geringeren Löslichkeit im Mischkristall im Vergleich zu Magnesium oder Kupfer [30].

5.2.2 Kupfer

Der Zusatz von Kupfer zu Aluminium bewirkt immer eine bedeutende Steigerung der Härte und Festigkeit. Dieser Effekt wird durch gleichzeitig anwesende Legierungselemente wie Magnesium oder Zink noch verstärkt. Die Anwesenheit von Kupfer bewirkt Aushärtbarkeit aufgrund der stark temperaturabhängigen Löslichkeit im Aluminium-Mischkristall. Selbstaushärtung wird vor allem durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kupfer und Magnesium und nach rascher Erstarrung und Abkühlung begünstigt [30].

5.2.3 Eisen

Eisen bewirkt normalerweise keine Veränderungen der Gießeigenschaften. Jedoch können mit zunehmendem Eisengehalt unerwünschte Lunkererscheinungen, Warmrisse sowie spröde Gussteile hervorgerufen werden. Bei Druckguss können sich höhere Eisengehalte positiv auswirken, da sie die Klebeneigung der Schmelze an der Formoberfläche vermindern [30] (siehe Kapitel 4.6.1).

5.2.4 Zink

Mit zunehmendem Gehalt an Zink wird das Fließ- und Formfüllungsvermögen verbessert sowie die Festigkeit gesteigert. In Verbindung mit Magnesium bewirkt Zink Aushärtbarkeit [30].

5.2.5 Magnesium

Binäre Aluminium-Magnesium-Legierungen sind wegen ihres großen Erstarrungsintervalls schwierig gießbar, weshalb der Schmelze häufig Zusätze von Silizium hinzulegiert werden.

Magnesium bewirkt eine Steigerung der Härte und Festigkeit in Aluminiumlegierungen. In Verbindung mit Silizium, Kupfer oder Zink werden Aluminium-Magnesium-Legierungen aushärtbar [30].

5.2.6 Mangan, Titan und Beryllium

Mangan seigert sehr stark in Verbindung mit Eisen und Chrom und verringert die Klebeneigung bei Druckguss.

Titan steigert die Festigkeit durch Mischkristallhärtung und wirkt alleine oder mit Bor zusammen kornfeinernd.

Berylliumzusätze bremsen das Oxidationsverhalten des Magnesiums, wodurch ein besseres Fließvermögen resultiert. Ebenso vermindert Beryllium die Reaktion des Metalls mit der Formfeuchtigkeit [30].

5.3 Aluminiumlegierung 226 (AlSi9Cu3(Fe))

Die Aluminiumlegierung AlSi9Cu3(Fe) ist aufgrund des guten Fließ- und Formfüllungsvermögens bei guten mechanischen Eigenschaften die meistverwendete Aluminium-Druckgusslegierung. Sie zeichnet sich durch geringe Warmriss- und Groblunkerneigung und sehr gute Spanbarkeit aus. Die chemische Zusammensetzung der Legierung kann aus Tabelle 5.1 entnommen werden und der Einfluss der Legierungselemente in Kapitel 5.2 nachgeschlagen werden.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	AI
min	8.0		2.0		0.05							Post
max	11.0	1.3	4.0	0.55	0.55	0.15	0.55	1.2	0.35	0.25	0.25	Nesi

Anwendung findet diese Aluminiumlegierung unter anderem in der Fahrzeugindustrie für komplizierte Maschinen- und Motorenteile.

Werden die Gussteile ohne Vakuumunterstützung hergestellt, entstehen in der "zweiten Phase" des Druckgussprozesses (Kapitel 1.1) Lufteinschlüsse in der Schmelze. Damit ist eine Wärmebehandlung mit Lösungsglühen nicht beziehungsweise kaum möglich, da das Lösungsglühen starke Blisterbildung (Blasenbildung) an der Oberfläche bewirkt. Die guten mechanischen Eigenschaften werden durch den Selbstaushärtungseffekt (Kapitel 5.1) eingestellt [31].

Die Erstarrung der Legierung AlSi9Cu3(Fe), welche einer untereutektischen Legierung entspricht, beginnt mit der Bildung des Dentritennetzwerkes aus α -Aluminium gefolgt von der Bildung des (α -Al+Si)-Eutektikums. Noch vor (vordentritisch) oder zwischen (voreutektisch) diesen Vorgängen werden aufgrund des erhöhten Eisengehaltes der Aluminiumlegierung AlSi9Cu3(Fe) polygonale Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂-Phasen sowie Al₅FeSi-Phasen gebildet. Bei weiterer Abkühlung bilden sich sekundäre Eutektika mit Al₂Cu-Phasen und Mg₂Si-Phasen sowie in weiterer Folge komplexe Eutektika aus, bis schlussendlich ein Gefüge auftritt, welches in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt ist. Mit der in Abbildung 5.3 enthaltenen Tabelle werden die einzelnen auftretenden Phasen bezeichnet und der Erstarrungsvorgang noch einmal übersichtlich zusammengefasst [31].

T in °C	Phase	Bildungszeitpunkt
650	$AI_{15}(Fe,Mn)_{3}Si_{2}$ (primär)	vordendritisch -
600	α -Al-Dendriten und Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ und/oder Al ₅ FeSi	dendritisch – nachdendritisch – voreutektisch –
550	(Al+Si)-Eutektikum und Al₅FeSi	eutektisch – koeutektisch –
540 520-540	Mg ₂ Si (Mg>0,2%) Al ₂ Cu	nacheutektisch – nacheutektisch –
480-500	Komplexe Mehrstoffphasen (mit Si, Fe, Mg, Cu und Zn)	nacheutektisch -

Abbildung 5.3: Schematische Darstellung und Bildungszeitpunkt der Phasen in der Legierung AlSi9Cu3(Fe) [31]

5.4 Aluminiumlegierung Magsimal-59 (AIMg5Si2Mn)

Die Aluminiumlegierung Magsimal-59 weist nach den hohen Abkühlgeschwindigkeiten, welche im Druckgussprozess auftreten, so gute mechanische Eigenschaften auf, dass in weiterer Folge keine Wärmebehandlung mehr erforderlich ist. Die chemische Zusammensetzung zeigt Tabelle 5.2.

Si	Fe	Cu	Mn	Ma	Zn	Ti	De	A 1
					211	11	ве	AI
min 1.8			0.5	5.0				Post
max 2.6	0.2	0.05	0.8	6.0	0.08	0.2	0.004	Resi

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumlegierung Magsimal-59 [32]

Die Legierung Magsimal-59 gehört zum Typ AlMg5Si2Mn und ist eine eisenarme Druckgusslegierung, die sich durch eine hohe Duktilität in Verbindung mit guten, aber von der Wanddicke des Gussstücks abhängigen Festigkeitseigenschaften (ebenso wie die Legierung AlSi9Cu3(Fe)), hohe Korrosionsbeständigkeit infolge des Magnesiumüberschusses, sowie guter Schweißbarkeit auszeichnet. Sie ist daher für hochbeanspruchte Teile im Automobilbau wie zum Beispiel für Lenkradskelette, Querträger, Motorradfelgen, Türinnenteile und Ölwannen geeignet.

Legierungen mit solchen Magnesium-Silizium-Verhältnissen weisen einen eutektischen Anteil von 40-50 % bestehend aus einem α -Al-Mg₂Si-Eutektikum auf, wodurch ein sehr gutes Gießverhalten resultiert. Die Gießtemperatur soll abhängig von der Gestalt, Größe und Wanddicke des Gussteiles zwischen 690 und 730°C liegen, sowie gegenüber AlSi-Druckgusslegierungen um etwa 25°C angehoben sein, da die Liquidustemperatur mit 618°C über jenen der AlSi-Druckgusslegierungen liegt [32].

Die hohen Gießtemperaturen, bei denen die Legierung Magsimal-59 vergossen wird, verursachen starke thermische Belastungen an den im Druckguss verwendeten Dauerformen. Infolgedessen sind beim Vergießen der Legierung Magsimal-59 verstärkt Brandrisse als häufigste Ausfallursache der Gießformen zu nennen.

Ein durch sehr schnelle Abkühlung erstarrtes Druckgussgefüge ist in Abbildung 5.4 abgebildet. In der Abbildung 5.4 erkennt man eine gleichmäßige Verteilung der α -Phase. Um die α -Dentriten herum ist das Eutektikum aus α -Aluminium und Mg₂Si sehr fein verteilt, wodurch ein sehr zähes Gefüge resultiert. Mit zunehmender

Wanddicke beziehungsweise lokaler Erstarrungszeit des Gussstückes nimmt die Größe der Aluminium-Mischkristalle zu, während das Eutektikum kaum gröber wird. Weiters kann im Gefüge die Phase Al₆Mn partikelförmig in Erscheinung treten. Da sich keine groben Phasen zu erkennen geben, handelt es sich hierbei um ein sehr duktiles Gefüge.



Abbildung 5.4: Gefügebild von Magsimal-59, AlMg5Si2Mn

6 Warmarbeitsstähle

6.1 Eigenschaften von Warmarbeitsstählen

Die Druckgussform unterliegt nach Kapitel 1.1 im Gießbetrieb hohen mechanischen und thermischen Beanspruchungen. Die sich dadurch für einen Formwerkstoff ergebenden, notwendigen Eigenschaften werden sehr gut von Warmarbeitsstählen erfüllt. Warmarbeitsstähle sind Werkzeugstähle, die für das spanlose Umformen von Metallen bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden. Die Dauertemperatur, welche diese Stähle während des Einsatzes annehmen, liegt dabei über 200°C. Neben dem Druckguss liegt ihr Hauptanwendungsgebiet in Strangpresswerkzeugen sowie Gesenke und Hämmer für Schmiedemaschinen.

Warmarbeitsstähle müssen daher folgende Eigenschaften aufweisen [33]:

- gute Anlassbeständigkeit
- Formbeständigkeit bei erhöhter Temperatur
- hohe Warmzähigkeit
- hoher Warmverschleißwiderstand
- gute Temperaturwechselbeständigkeit
- Beständigkeit gegen Reaktionen mit dem zu verarbeitenden Werkstoff

Anlassbeständigkeit

Beim Anlassen fällt die Härte aufgrund von Martensitzerfall. Ein Stahl ist umso anlassbeständiger, je geringer der Härteabfall dabei ist. Bei den anlassbeständigen Warmarbeitsstählen kommt es aufgrund der carbidbildenden Legierungselemente Chrom, Molybdän und Vanadin bei hohen Anlasstemperaturen (zwischen 500 und 600°C) zu einer Festigkeitssteigerung und zu einer Verschiebung des Festigkeitsabfalles zu höheren Temperaturen, was als Sekundärhärtung (Abbildung 6.1) bezeichnet wird. Wenn dann bei einem späteren Einsatz (zum Beispiel im Druckguss) der Stahl bis nahe der Anlasstemperatur erwärmt wird, so bleibt seine Härte weitgehend erhalten. Man spricht von Warmhärte, welche für die bei höheren Temperaturen betriebenen Werkzeuge immer niedriger als die Härte bei Raumtemperatur ist [35].





Warmzähigkeit

Die Zähigkeitskenngrößen werden von der Legierungslage und vom Homogenitätsgrad des Ausgangsgefüges beeinflusst, während Warmhärte, -festigkeit und Anlassbeständigkeit vergütbarer Warmarbeitsstähle eine Funktion der Wärmebehandlung sind. Der Homogenitätsgrad des Ausgangsgefüges (Block- und Kristallseigerungen sowie Art, Menge und Verteilung der Einschlüsse wie Oxide, Sulfide und Carbide) wird durch das Stahlherstellungsverfahren beeinflusst.

Warmverschleißwiderstand

Unter Verschleiß ist die Abnützung der Arbeitsfläche von Werkzeugen zu verstehen. Der Verschleißwiderstand bei erhöhten Temperaturen wird ebenso wie die Warmhärte und die Warmfestigkeit durch carbidbildende Legierungselemente wie Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob oder Titan erhöht. Dabei ist der Verschleißwiderstand neben Art, Menge und Verteilung auch von der Form der Carbide abhängig [35].

Temperaturwechselbeständigkeit

Nach dem in Kapitel 1.4 geschilderten Modell zur Entstehung von Brandrissen lässt sich die Rissbildung hinauszögern, wenn der zum Einsatz kommende Warmarbeitsstahl eine hohe Warmfließgrenze und eine hohe Warmzähigkeit (großes plastisches Verformungsvermögen) aufweist [35]. Ein durch Umschmelzvorgänge gleichmäßig eingestelltes Vergütungsgefüge bringt ebenfalls Vorteile hinsichtlich der Temperaturwechselbeständigkeit mit sich. Weiters kann durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit der Stähle die Brandrissneigung herabgesetzt werden. Durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit werden weniger große Temperatur- und Spannungsfelder aufgebaut, da örtlich eingebrachte Wärmemengen schnell abgeführt werden können [35]. Aus den von D. Caliskanoglu [36] gemessenen Wärmeleitfähigkeitswerten unterschiedlicher Warmarbeitsstähle geht hervor, dass mischkristallverfestigende Elemente wie Silizium und Aluminium (nehmen nicht an der Sekundärhärtecarbidausscheidung teil) die Wärmeleitfähigkeit sehr stark herabsetzen.

Nach dem Gesagten werden daher jene Warmarbeitsstähle eine gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen, welche eine optimale Kombination zwischen thermomechanischen und thermophysikalischen Werkstoffkennwerten anbieten können [2].

6.2 Wärmebehandlung von Warmarbeitsstählen

<u>Der Anlieferungszustand</u> ist für alle Warmarbeitsstähle der weichgeglühte Zustand, bestehend aus 5 % kugelig eingeformten Carbiden vom Typ $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C und MC in einer ferritischen Matrix [37, 38].

Vor dem Härten erfolgt ein <u>Spannungsarmglühen</u> bei Temperaturen von 600 bis 650°C mit anschließender langsamer Ofenabkühlung, um die durch Bearbeitungsvorgänge eingebrachten Spannungen abzubauen.

Zum Härten wird der Werkstoff stufenweise (auftretende Wärmespannungen werden dadurch niedrig gehalten) auf Temperaturen, welche vom Legierungsgehalt abhängig sind, zwischen 1020°C und 1080°C erhitzt. Dabei wird die ferritische Matrix austenitisiert und die Weichglühcarbide in Lösung gebracht. Die Härtetemperatur (Austenitisierungstemperatur) richtet sich dabei nach der Löslichkeitsgrenze der Carbide und wird so gewählt, dass bis zu 1 % der sekundären Carbide unaufgelöst bleiben. Diese Carbide verhindern das Wachsen der Austenitkörner während des Härtens und bewirken daher sehr gute Zähigkeitseigenschaften [36]. Beim Härten gehen bevorzugt die M₂₃C₆ - und die M₇C₃ -Carbide in Lösung, sodass die Warmarbeitsstähle im gehärteten Zustand nur noch Carbide vom M₆C- und MC-Typ, eingelagert in der martensitischen Matrix, aufweisen [37, 38]. Der Werkstoff wird je nach Abmessung 15 bis 60 Minuten bei Härtetemperatur gehalten, womit eine gleichmäßige Verteilung der Legierungselemente erzielt wird. Das Abschrecken von der Härtetemperatur erfolgt je nach Stahlsorte und Werkstückabmessung an Luft, in Öl, im Warmbad oder durch Druckstickstoff im Vakuumofen. Bei der Abkühlung scheiden sich noch vor Beginn der Austenitumwandlung an dessen Korngrenzen voreutektoidische Carbide aus, welche die Zähigkeitseigenschaften besonders negativ

beeinflussen [39]. Das Gefüge nach dem Härten besteht daher aus Martensit, nicht gelösten Carbiden und aus geringen Anteilen an Restaustenit. Da das Gitter des Martensit stark verspannt ist und dadurch eine unzureichende Zähigkeit resultiert, werden Warmarbeitsstähle zur Verbesserung der Warmhärte beziehungsweise Warmfestigkeit sowie der Verschleißbeständigkeit auf höheren Temperaturen (550 bis 600°C, 2 Stunden) angelassen.

Beim Anlassen des gehärteten Zustandes bei zunächst niedrigeren Temperaturen tritt ein Härteabfall ein, der auf die Entspannung des Martensit sowie auf die Ausscheidung von Fe₂C- und Fe₃C-Carbiden zurückzuführen ist. Weiters können hier die beim Härten nicht aufgelösten Carbide M₆C und MC nachgewiesen werden. Erst bei höheren Anlasstemperaturen steigt die Härte wieder an, um dann nach Überschreiten des Sekundärmaximums, wieder abzufallen. Die sich hier ausscheidenden Carbide sind kohärente, vanadinreiche Carbide vom Typ MC (kugelförmig, Durchmesser 2 bis 3 nm) und treten großflächig und wolkenförmig in Erscheinung. Dadurch sind diese und die zusätzlich nur in diesem Anlasstemperaturbereich auftretenden Carbide vom Typ M₂C als Träger der Sekundärhärte anzusehen. Bei sehr hohen Anlasstemperaturen treten weitere Carbidausscheidungen auf und die metastabilen Sekundärhärtecarbide werden schließlich in die stabilen Carbide M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C und MC umgewandelt. Das Gefüge zeigt dann bereits Ähnlichkeiten mit einem Weichglühgefüge [38]. Warmarbeitsstähle werden in der Regel mehrmals angelassen, da der Restaustenit erst während der Abkühlung von der Anlasstemperatur umgewandelt wird, um das Vorhandensein von nicht angelassenem Martensit zu vermeiden.



Abbildung 6.2: Zeit-Temperatur-Folge-Schaubild für die Wärmebehandlung von Warmarbeitsstählen mit Härtetemperaturen über 900°C [37]

6.3 Nitrieren von Warmarbeitsstählen

Nach V. Läpple [40] ist das Nitrieren eine thermochemische Behandlung eines Stahles in Stickstoff abgebender Umgebung zur Erzeugung einer hochharten, verschleißbeständigen Randschicht. Beim Nitrieren werden die Werkstücke in Stickstoff abgebender Umgebung je nach Verfahren, auf Temperaturen zwischen 500 und 550°C erwärmt und wenige Minuten bis zu 100 h auf Temperatur gehalten.

Die Nitrierschicht ist nicht einheitlich aufgebaut, sondern besteht aus einer äußeren Schicht, welche als Verbindungsschicht bezeichnet wird und einer inneren Schicht, welche Diffusionsschicht genannt wird.

Verbindungsschicht:

Die Verbindungsschicht besteht aus unterschiedlichen Kristallphasen, zu deren Verständnis eine Betrachtung des Fe-N-Zustandsdiagramms, welches die beim Nitrieren möglichen Phasen und deren Existenzbereiche zeigt, notwendig ist.



Abbildung 6.3: Eisen-Seite des Zustandsdiagrammes Eisen-Stickstoff [40]

Führt man einem Stahl unterhalb der eutektoidischen Temperatur von 592°C (übliche Nitriertemperatur) Stickstoff in atomarer Form zu, so lagert sich dieser zunächst auf Zwischengitterplätze in das Kristallgitter des α -Eisen beziehungsweise Ferritkristalls ein. Während bei einem Stickstoffgehalt von rund 0,1 % das Kristallgitter an Stickstoffatomen gesättigt ist, bildet sich bei Stickstoffgehalten um 5,6 % das Eisennitrid Fe₄N (γ '- Nitrid) mit kubisch-flächenzentriertem Kristallgitter. Ein weiteres Eisennitrid

Fe_{2...3}N (ε-Nitrid) mit hexagonalem Kristallgitter bildet sich, sobald der Stickstoffgehalt rund 7 % überschreitet. Während das ε-Nitrid aufgrund der hohen Stickstoffkonzentration sich überwiegend am äußeren Rand der Verbindungsschicht befindet, kann das γ'-Nitrid bevorzugt am Übergang zur Diffusionsschicht gefunden werden. Bei Stickstoffkonzentrationen zwischen 6 und 8 % können sowohl das γ'-Nitrid als auch das ε-Nitrid stabil nebeneinander vorliegen. Da das ε-Nitrid sehr spröde und daher unerwünscht ist wird verständlich, warum das Nitrieren unterhalb der eutektoidischen Temperatur von 592°C erfolgt. Oberhalb dieser Temperatur muss bereits bei niedrigen Stickstoffgehältern mit dem Auftreten des ε-Nitrides gerechnet werden. Schlussendlich bildet sich bei Stickstoffgehalten zwischen 11,1 % und 11,3 % und Temperaturen unter 500°C das orthorhombische ζ-Nitrid (Fe₂N). Da die im Stahl stets anwesenden Carbide entweder in die Nitridphasen eingebaut oder durch Stickstoffaufnahme in Carbonitride umgewandelt werden, können in der äußeren Schicht auch Eisencarbonitride der Form Fe_xC_yN_z gefunden werden [40].

Während die Verbindungsschicht unlegierter Stähle daher aus den soeben genannten Nitriden (γ '-Nitrid, ε -Nitrid, ζ -Nitrid und Carbonitride Fe_xC_yN_z) aufgebaut ist, können sich bei den Warmarbeitsstählen (legierte Stähle) noch zusätzliche Nitride und Carbonitride der Legierungselemente (zum Beispiel Aluminiumnitrid AIN, Vanadiumnitride VN und Chromnitride CrN) bilden [40].

Mit zunehmender Dicke der Verbindungsschicht müssen die Stickstoffatome einen immer längeren Weg bis zur Stahloberfläche zurücklegen, wodurch sich die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht verlangsamt. Die Geschwindigkeit der Nitriervorgänge gehorcht somit dem parabolischen Wachstumsgesetz (Kapitel 2.2).

Diffusionsschicht

Die Diffusionsschicht schließt sich als deutlich abgegrenzte Schicht an die Verbindungsschicht an, wobei der Name der Diffusionsschicht etwas irreführend ist, da auch die Verbindungsschicht durch Diffusion zustande kommt.

Bei den unlegierten Stählen hängt die Art der sich bildenden Nitride im Wesentlichen von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Auf unlegierte Stähle soll hier nicht weiter eingegangen werden und daher wird auf die Literatur [40] verwiesen.

Bei legierten Stählen scheiden sich Nitride und Carbonitride der nitridbildenden Legierungselemente bereits während des Aufstickens submikroskopisch fein aus. Beachtliche Härteanstiege sind die Folge. Bei Warmarbeitsstählen findet man solch typische Carbonitridausscheidungen entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen, wodurch die Zähigkeit der Diffusionsschicht, die Heißriss- und Temperaturwechselbeständigkeit sowie der Verschleißwiderstand verringert wird. Die Abkühlgeschwindigkeit spielt bei den legierten Stählen (Warmarbeitsstähle) im Gegensatz zu den unlegierten Stählen keine wesentliche Rolle, da sich an diesen Nitridausscheidungen beim Abkühlen nichts Wesentliches mehr ändert [40].

Informationen über Nitrierverfahren können in der Literatur [40, 41] nachgelesen werden.

7 Versuchsdurchführung

7.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollen die Warmarbeitsstähle W300, W315 und W360 bezüglich ihrer chemischen Beständigkeit in flüssigen Aluminiumschmelzen getestet werden. Deshalb werden sie im Folgenden nun kurz vorgestellt. Die Tabelle 7.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der Stähle.

Tabelle 7.1: Chemische Zusammensetzung der Stähle

	С	Cr	Мо	V	Si	Mn	AI
W300	0.38	5	1.3	0.4	1.1	0.4	
W315	0.39	5	1.3	0.45	0.2	0.25	1
W360	0.5	4.5	3	0.55	0.2	0.25	

Auf die Wirkung der Legierungselemente auf verschiedene Eigenschaften wurde bereits kurz in Kapitel 6.1 eingegangen. Für ausführliche Informationen sei wiederum auf die Literatur verwiesen [36, 39, 41, 42].

Der Werkstoff <u>W300</u> wird vielseitig als Werkzeug für die spanlose Formgebung eingesetzt.

Der Werkstoff <u>W315</u> wird zusätzlich mit 1% Aluminium legiert, wodurch die Sekundärhärte und die Warmfestigkeit erhöht werden, da Aluminium einerseits eine verstärkte Ausscheidung von Carbiden bewirkt und andererseits mischkristall-verfestigend wirkt [42].

Der <u>W360</u> kombiniert eine hohe Härte mit hervorragenden Zähigkeitswerten. Weiters zeichnet sich diese Qualität durch eine hohe thermische Stabilität sowie durch eine gute thermische Leitfähigkeit aus. Diese im Werkstoff kombinierten Eigenschaften gewährleisten einen hohen Widerstand gegen thermische Ermüdung [43].

Mit Hilfe eines Rührwerkes werden die bereitgestellten Warmarbeitsstahlproben hinsichtlich Auflösungsverhalten (Korrosion) und Klebeverhalten (Ausbildung intermetallischer Phasen) untersucht. Dazu werden im Folgenden Masseverlustversuche sowie Schichtdickenversuche durchgeführt.

Die Warmarbeitsstähle W300, W315 und W360 in jeweils nitriertem und nichtnitriertem Zustand sollen dabei in je 2 verschiedenen Aluminiumschmelzen (Aluminiumlegierung 226 und Magsimal-59) zur Anwendung kommen.

Die Warmarbeitsstähle wurden im weichgeglühten Zustand bearbeitet und anschließend am Materials Center Leoben (MCL) vergütet und plasmanitriert. Nach den Bearbeitungsschritten lagen die Stähle mit den in Tabelle 7.2 angegebenen Abmessungen vor.

Tabelle 7.2: Probenabmessungen

	W300	W315	W360
Durchmesser:	20 mm	20 mm	20 mm
Länge:	200 mm	185 mm	200 mm

7.2 Allgemeine Beschreibung der Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der Masseverlust- und Schichtdickenversuche wurde ein Rührwerk verwendet, welches in Abbildung 7.1 zusammen mit dem Schmelzofen abgebildet ist.

Zum Schmelzen und Warmhalten der Aluminium-Legierung stand ein widerstandbeheizter Tiegelofen der Fa. Nabertherm (Type BU 200) zur Verfügung. Die Schmelzleistung des Ofens beträgt 120 kg Aluminium pro Stunde.

Der SiC-Grafit-Tiegel weist ein Fassungsvermögen von maximal 200 kg flüssiger Aluminiumschmelze auf. Die Messung der Schmelzetemperatur erfolgte mit einem kalibrierten Marshall-Thermoelement des Typs K, Kl. I.



Abbildung 7.1: Rührwerk und Schmelzofen

Die gesamten Bestandteile des Rührwerkes bestehend aus der Probenhalterung und dessen Antrieb wurden mit Hilfe eines Statives an den Deckel des Schmelztiegels geschraubt, womit das Rührwerk mit einem 30-Tonnen-Fachwerkkran jederzeit problemlos auf den Schmelzofen gesetzt werden konnte.

Abbildung 7.2 zeigt schematisch die Versuchsanordnung und ein Detailbild einer für Versuchszwecke modifizierten Probe aus Warmarbeitsstahl.

Um die zylinderförmigen Warmarbeitsstahlproben (5 in Abbildung 7.2) mit der Aluminiumschmelze zur Reaktion zu bringen, wurden Stahlzylinder (3 in Abbildung 7.2) aus handelsüblichem Baustahl auf die Proben stirnseitig aufgeschweißt.



Abbildung 7.2: Versuchsanordnung und Detailbild einer Probe (schematisch)

Bei jeder einzelnen Probe musste der Stahlzylinder nach dem Schweißvorgang, welcher keine gerade Anordnung zuließ, mit Hammerschlägen an der Drehbank begradigt werden. Danach konnte der mit dem Stahlstab verschweißten Probe ein ebenfalls zylinderförmiger Adapter (4 in Abbildung 7.2) mit zylinderförmigen Innenbohrungen aufgesetzt werden. Nach dem Aufsetzen eines kleinen Stahlrohres (2 in Abbildung 7.2) wurde der Stahlstab mit einer Schieberplatte (1 in Abbildung 7.2) aus Flachstahl verschweißt. Um dies zu erleichtern, war es zweckmäßig, die Schieberplatten mit Bohrungen entsprechend den Stahlstabdurchmessern vorzubohren.

Nun konnte die Warmarbeitsstahlprobe entlang der Führungsschienen der Probenhalterung entsprechend der Prinzipskizze in Abbildung 7.2 in das am Fachwerkkran hängende Rührwerk eingeschoben werden. Zur Sicherung der Proben gegenüber seitliches Verrutschen infolge der Rührbewegung dienten Splinte, welche durch die Probenhalterung in vorgebohrte Bohrungen im Flachstahl geschoben werden konnten. Um eine Verwechslung der Proben auszuschließen, wurde die kreisförmige Probenplatte in 15 nebeneinander liegende, dreieckförmige Sektoren unterteilt und die Zahlen von 1 bis 15 stirnseitig an der Platte eingraviert. Jeder Sektor kann 2 Proben, eine davon in einer vorderen und die andere in einer dahinter liegenden Position, über die Führungsschienen aufnehmen. Somit kann das Rührwerk maximal 30 Proben aufnehmen, wobei sich für die Proben abhängig von vorderer und hinterer Position unterschiedliche Umfangsgeschwindigkeiten beziehungsweise unterschiedlich zurückgelegte Wege im Aluminiumbad ergaben. Aus der Drehzahl der Probenplattenwelle konnte eine Geschwindigkeit von 14 cm/sec für Proben in den vorderen Sektorpositionen sowie eine Geschwindigkeit von 10 cm/sec für Proben in dahinter liegenden Positionen berechnet werden.

Nach dem Bestücken des Rührwerkes wurde die gesamte Vorrichtung über dem Ofen (wie in Abbildung 7.1) für ein paar Minuten angewärmt, um einen eventuellen Thermoschock der Proben zu verhindern. Vor dem Absenken der Proben in das Aluminiumbad wurde mit Hilfe eines Schöpflöffels die sich an der Oberfläche bildende Oxidschicht abgeschöpft, um ein Hineinziehen dieser durch die Abwärtsbewegung der Proben zu verhindern.

Das Eintauchen der Proben erfolgte schlussendlich durch langsames Niederfahren des Kranes. Dabei war darauf zu achten, dass mit den Proben ebenfalls der Adapter bis ungefähr zur Hälfte seiner Höhe in das Schmelzbad getaucht wird, wie dies in Abbildung 7.2 dargestellt ist. Dazu war es vor dem Versuch notwendig, die Distanz zwischen dem Badniveau und der Probenhalterung auszumessen, um darauf folgend Stahlstäbe (3 in Abbildung 7.2) mit entsprechender Länge zur Verwirklichung dieser Bedingung herzustellen. Die Verwendung von solchen Adaptern ist bei dieser Versuchsanordnung unumgänglich, da diese die Warmarbeitsstahlprobe vor starken Erosionsbeanspruchungen infolge der Rührbewegung an der Grenzfläche zwischen Schmelzbad und Luft schützen. Bei Nichtverwenden der Adapter kommt es daher an der Grenzfläche zwischen Warmarbeitsstahl, Flüssigaluminium und Luft zu besonders starken Angriffserscheinungen durch Erosion infolge der Rührbewegung, wodurch die Proben bereits nach wenigen Stunden an diesen Bereichen durchtrennt werden und vorzeitig in das Schmelzbad fallen.

Die Aufgabe der kleinen Stahlrohre (2 in Abbildung 7.2) lag darin, ein Aufschwimmen des Adapters auf der Schmelzbadoberfläche zu verhindern. Weiters konnte somit eine konstante Eintauchlänge (EL in Abbildung 7.2) der Warmarbeitsstahlproben garantiert werden. Die sich durch die Eintauchlänge EL ergebende Masse der Warmarbeitstahlproben wurde als Anfangsmasse für die Auswertung der Masseverlustversuche herangezogen. Dies ist zulässig, da die Warmarbeitsstahlprobe stahlprobe an den durch den Adapter geschützten Stellen nicht angegriffen wird.

7.3 Vorversuche

Vor dem Ausführen der Masseverlustversuche und Schichtdickenversuche wurden Vorversuche gestartet, um neben der Prüfung der Versuchsdurchführbarkeit Aussagen über die Versuchsdauer zu erhalten.

In einer ersten Versuchsserie wurde lediglich eine Warmarbeitsstahlprobe der Qualität W300 mit 140 kg Aluminiumschmelze (AlSi9Cu3(Fe)) entsprechend Kapitel 7.2 zur Reaktion gebracht. Als Adaptermaterial (4 in Abbildung 7.2) diente Graphit, welcher sich zwar im flüssigen Aluminium als beständig erwies, hingegen an der heißen Luft besonders stark angegriffen beziehungsweise zersetzt wurde. Mit Graphit konnte somit keine konstante Eintauchlänge EL (EL in Abbildung 7.2) der Proben garantiert werden, was jedoch für die Auswertung der Masseverlustversuche eine dringend notwendige Bedingung ist. Die Lösung des Problems gelang mit der Verwendung des in der Gießereitechnik bekannten Formmaterials Insural, ein isolierendes Feuerfestmaterial auf der Basis von Aluminiumsilikatfasern mit anorganischem Bindemittel, welches sich genauso wie Graphit sehr leicht zu Zylindern mit entsprechenden Innenbohrungen bearbeiten lässt. Insural wird durch flüssiges Metall schlecht benetzt und kann bis zu Temperaturen von 1000°C angewendet werden.

7.4 Masseverlustversuche

Zur Untersuchung der eintretenden Masseverluste der Warmarbeitsstahlsorten in flüssigen Aluminiumschmelzen wurden insgesamt 4 Versuche durchgeführt, welche in Tabelle 7.3 zusammengefasst sind.

Hieraus ist ersichtlich, dass jede zu untersuchende Warmarbeitsstahlqualität in ihren Zuständen nichtnitriert und nitriert (N in Tabelle 7.3) genau einmal in allen beiden Aluminiumschmelzen zur Anwendung kam. Die drei je Versuch zur Anwendung kommenden Proben (Tabelle 7.3) wurden in die vorderen Positionen (Umfangsgeschwindigkeit 14 cm/sec) von zueinander um 120° versetzte Sektoren eingeschoben und mit der Aluminiumschmelze zur Reaktion gebracht. Die Versetzung der Proben um 120° wurde bewusst gewählt, um ein Nachlaufen von Proben im Fließschatten der anderen Proben zu verhindern.

Tabelle 7.3: Masseverlustversuche

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Aluminiumlegierung:	226	226	Magsimal-59	Magsimal-59
Werkstoffe:	W300	W360	W300	W360
	W300 N W315	W360 N W315 N	W300 N W315	W360 N W315 N

Ziel der Masseverlustversuche war es, charakteristische Werte des Masseverlustes der Proben nach zehnstündiger Reaktionszeit bei einer konstanten Temperatur von 750°C zu erhalten. Die eingewogene Masse der Aluminiumschmelze betrug bei allen Versuchen 140 kg.

Zur Ermittlung der Masseverluste wurden zuvor die Gewichte der einzelnen Proben im Ausgangszustand (Warmarbeitsstahlprobe alleine) sowie im versuchsfähigen Zustand (d.h. Warmarbeitsstahlprobe im verschweißten Zustand mit Schieberplatte, Stahlrohr, Stahlstab und Adapter) notiert und darauf folgend wie in Kapitel 7.2 geschildert in das Aluminiumbad eingesetzt.

Zur Bestimmung der Masse der Proben während des Versuches wurde nach bestimmten Reaktionszeiten das Rührwerk hochgefahren, um die Proben direkt über dem Aluminiumbad zu positionieren. Die einzelnen Proben konnten mit Hilfe einer Eisenstange von kleben gebliebener Aluminiumschmelze befreit werden, was durch die hohen Temperaturen direkt über der Badoberfläche einfach gelang. Anschließend erfolgte die Entnahme der heißen Proben mit Hilfe einer Zange zwischen Schieberplatte und Adapter sowie deren Massebestimmung durch eine mit einem schützend aufliegenden Feuerfestziegel ausgestatteten Waage. Zur Fortsetzung des Versuches wurden die Proben wieder auf das Rührwerk aufgebracht und in dasselbe Aluminiumbad, aus welcher sie zuvor entnommen wurden, wieder eingesetzt.

Nach der Messung des letzten Massewertes eines Versuchsganges nach zehnstündiger Reaktionszeit wurden die noch warmen Proben zusätzlich mit Natronlauge behandelt und dazu vorsichtig in einen mit Natronlauge gefüllten Behälter getaucht. Im warmen Zustand reagiert die Lauge mit dem an der Werkzeugstahlprobe kleben gebliebenem Aluminium besonders stark und vermag dieses noch besser von der Warmarbeitsstahlprobe abzulösen, als dies durch die Reinigung mit der Eisenstange alleine möglich ist. Vorhergehende Tests haben gezeigt, dass Natronlauge die blanken Stähle nicht angreift und die Probenoberflächen weder in der chemischen Zusammensetzung noch in ihrer Struktur verändert werden. Allerdings muss erwähnt werden, dass sich die erhaltenen Massen der mit Natronlauge behandelten Proben kaum von jenen der unbehandelten Proben unterschieden (Die Unterschiede der Massen lagen in einem Bereich von einem Gramm).

Zur Auswertung der Versuche wurden Stahlstab, Stahlrohr, Schieberplatte und der Adapter von der Warmarbeitsstahlprobe abgetrennt und als Ausgangsmasse der Warmarbeitsstahlprobe die sich über die Eintauchlänge EL (EL in Abbildung 7.2) ergebende Masse herangezogen.

Da die W315-Proben mit kürzeren Längen (Kapitel 7.1) vorlagen, wurden für die W300- (und W360-) Proben längere Stahlstäbe sowie Adapter mit unterschiedlich tiefen Innenbohrungen gefertigt, um für alle Proben eine gleich lange Eintauchlänge garantieren zu können.

Weiters wurden Dickenwerte an einer charakteristischen Stelle der Proben gemessen. Diese charakteristische Stelle wurde für alle Proben bei einer Länge von 18 cm, von der nicht angegriffenen Seite der Warmarbeitsstahlprobe aus gemessen, gewählt, wie dies in Abbildung 7.3 anhand einer Probe nach einem abgelaufenen Versuch dargestellt ist. Zur Bestimmung der charakteristischen Stelle einer W315-Probe wurde dessen kürzere Länge berücksichtigt.

Anschließend wurden die Proben an dieser Stelle durchtrennt und die erhaltenen Probenstücke für lichtmikroskopische Betrachtungen entsprechend präpariert.



Abbildung 7.3: Planke, durch Natronlauge von anklebendem Aluminium befreite Warmarbeitsstahlprobe nach einem Masseverlustversuch

7.5 Anreicherung der Legierungselemente in der Aluminiumschmelze

Bei jeder einzelnen Gewichtsmessung während eines Masseverlustversuches, wozu ein Auffahren mit dem Rührwerk notwendig war, erfolgte ebenfalls eine Entnahme von Proben der Aluminiumschmelze, um die Anreicherung der Legierungselemente infolge der Reaktion des Warmarbeitsstahles mit der Aluminiumlegierung mit der Zeit zu verfolgen. Dabei wurde mit Hilfe eines Schöpflöffels nach kurzem Rühren der Aluminiumschmelze, um eine gute Durchmischung zu erreichen, Aluminiumschmelze entnommen und in einer geeigneten Vorrichtung zu kleinen Plättchen vergossen. Mit Hilfe von ICP-OES-Analysen konnten diese dann im Labor hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht werden. ICP-OES steht für Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma). Die Methode des induktiv gekoppelten Plasmas beruht auf der Verwendung eines sehr heißen (ca. 8000K) Argonplasmas zur Anregung der optischen Emission der zu analysierenden Elemente. Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas, welches neben Atomen auch Elektronen und Ionen enthält. Als Gas wird aus verschiedenen Gründen (hohe Ionisationsenergie, inert, günstig) meist Argon verwendet. Das Plasma wird durch Stöße von Elektronen, welche in einem elektrischen Feld beschleunigt und durch das Plasma geleitet werden, aufgeheizt.

7.6 Schichtdickenversuche

Zur Untersuchung der entstehenden intermetallischen Schichten in den Grenzflächenbereichen zwischen Stahl und Aluminiumlegierung dienten zwei Schichtdickenversuche, welche Tabelle 7.4 zusammenfasst.

Die Schichtdickenversuche wurden ebenfalls in 140 kg Aluminiumschmelze durchgeführt, welche während der gesamten Versuchsdauer auf einer konstanten Temperatur von 750°C gehalten wurde.

Im Gegensatz zu den Masseverlustversuchen wurden die dem Aluminiumbad nach den unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommenen Proben nicht mit Natronlauge behandelt, sondern samt der kleben gebliebenen Aluminiumschmelze in einer bereitgestellten Wasserwanne abgekühlt, um die einmal entstandenen Schichtdicken im Grenzflächenbereich sofort einzufrieren.

		Vei	rsuch 5			Versuch 6
Reaktio	nszeiten	Aluminium	legierung	226		Magsimal-59
20 Sekunden		Werkstoffe:				
40 Sekunden	1.Teilversuch					
60 Sekunden						
5 Minuten	2. Teilversuch		W300	W36	0	W315
10 Minuten			W300 N	W36	0 N	W315 N
20 Minuten						
30 Minuten	3. Teilversuch					
40 Minuten						
50 Minuten						

Tabelle 7.4: Schichtdickenversuche

Zur Erleichterung der Versuchsdurchführung teilte man einen Schichtdickenversuch in 3 Teilversuche (siehe Tabelle 7.4) auf. Dies war notwendig, da das Eintauchen der Proben für kurze Reaktionszeiten (20, 40 und 60 Sekunden) mit dem unhandlichen Rührwerk als schwierig durchführbar erschien.

<u>Teilversuch 1</u> erfolgte unter händischem Rühren jeder einzelnen Probe mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung, mit welcher jede einzelne Probe mit dem flüssigen Aluminium zur Reaktion gebracht werden konnte. Dazu wurde in der Werkstätte an das Ende einer entsprechend langen Stahlstange ein vorgefertigter Adapter aus Baustahl aufgeschweißt, welcher die Warmarbeitsstahlprobe durch das Zudrehen einer Schraube aufnehmen konnte.

<u>In Teilversuch 2</u> (5-Minuten-Schichtdickenversuch) kam wieder das Rührwerk zum Einsatz, auf welches die 6 Proben (W300, W300N, W360, W360N, W315, W315N) entsprechend Kapitel 7.2 aufgebracht und in das Aluminiumbad eingesetzt wurden.

Im 3. Teilversuch erfolgte alle 10 Minuten die Entnahme der 6 Proben (W300, W300N, W360, W360N, W315 und W315N) nacheinander mit Hilfe einer Zange und ebenso wie in Teilversuch 1 und 2 ein sofortiges Abschrecken im Wasserbad. Zur Durchführung dieses Teilversuches wurde das Rührwerk daher vor Beginn mit 30 Proben bestückt, sodass kein Platz für weitere Proben mehr vorhanden und das Rührwerk somit vollständig besetzt war. Für die Auswertung ist es daher wichtig zu erwähnen, dass sich auch Proben auf den hinteren Positionen der Sektoren befanden und sich somit mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten durch die Schmelze bewegten.

Zur Auswertung der Versuche wurden von der Probe kleine Scheibchen mit dem daran kleben gebliebenen Aluminium abgetrennt und diese für Untersuchungen am Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop entsprechend präpariert. Bei diesen Versuchen waren keine Insuraladapter notwendig, da die Schichtdickenversuche innerhalb von 50 Minuten durchgeführt wurden und damit die Erosionserscheinungen an der Grenzfläche Aluminiumbad-Warmarbeitsstahl-Luft vernachlässigbar sind. Weiters konnten die Warmarbeitsstahlproben (Durchmesser 20 mm, Länge 200 mm) in deren Länge halbiert werden, um Material einzusparen.

8 Resultate und Diskussion

8.1 Schichtdickenversuche

Das Ziel der entsprechend Kapitel 7.6 durchgeführten Schichtdickenversuche war, Aussagen über das Klebeverhalten in Abhängigkeit des Formenwerkstoffes im Rahmen von Tauchversuchen zu erhalten.

8.1.1 Ausbildung der Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit in Aluminiumlegierung 226 und Magsimal-59 bei 750°C

Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2 zeigen Lichtmikroskopbilder von dem sich ausbildenden Grenzflächenbereich zwischen dem Warmarbeitsstahl W300 und der Aluminiumlegierung 226 (bzw. der Aluminiumlegierung Magsimal-59) nach einer Reaktionszeit von 3000 Sekunden bei 750°C nach anschließender Wasserabkühlung. Für die Werkstoffe W315 und W360 ergeben sich ähnliche Grenzflächenbilder, sodass diese zwei Abbildungen typische Gefügebilder des sich zwischen dem Werkzeugstahl und der Aluminiumlegierung 226 (bzw. Aluminiumlegierung Magsimal-59) ausbildenden Grenzflächenbereich repräsentieren.

In Abhängigkeit der Zeit bilden sich entsprechend des Angriffsmechanismus von Aluminiumschmelzen auf Warmarbeitsstähle (siehe Kapitel 4.2.2) unterschiedliche Schichtdicken aus, welche nun in Diagrammen (Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4) dargestellt werden. Alle zu dieser Darstellung notwendigen Gefügebilder des Grenz-flächenbereiches können im Anhang Bb und Bc gefunden werden.

Abbildung 8.1 zeigt, dass bei der Reaktion von Werkzeugstählen mit der Aluminiumlegierung 226 drei typische Schichten in Erscheinung treten. Um welche Schichten es sich dabei handeln könnte, wird in Kapitel 8.1.3 diskutiert. An dieser Stelle muss erwähnt sein, dass die in Abbildung 8.3 aufgetragenen Schichtdicken (Reaktion von Werkzeugstählen mit Aluminiumlegierung 226) jenen addierten Dicken von Schicht 1 und 2 (siehe Abbildung 8.1) entsprechen. In Kapitel 8.1.3 wird darauf eingegangen, warum die sich ausbildende 3. Schicht nicht in die Gesamtschichtdicke mit einbezogen wurde.



Abbildung 8.1: W300, Aluminiumlegierung 226, t=3000 sec, T=750°C



Abbildung 8.2: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=3000 sec, T=750°C
Abbildung 8.2 zeigt, dass bei der Reaktion von Werkzeugstählen mit der Aluminiumlegierung Magsimal-59 (im Gegensatz zur Aluminiumlegierung 226) nur zwei typische Schichten auftreten. Die sich hier ausbildende, dendritenförmig in Erscheinung tretende zweite Schicht kann in Lichtmikroskopbildern nicht eindeutig identifiziert werden sondern wurde bei den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (siehe Kapitel 8.1.3) entdeckt. Die Ununterscheidbarkeit der zwei Schichten im Lichtmikroskop deutet zunächst darauf hin, dass es sich bei diesen Schichten um chemisch ähnliche intermetallische Phasen handeln muss.

In Abbildung 8.3 sind (wie bereits erwähnt) die ausgemessenen Schichtdicken, welche sich durch die Reaktion der Werkzeugstähle mit der Aluminiumlegierung 226 ergeben, in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.



Abbildung 8.3: Ausbildung der Schichtdicken in Aluminiumlegierung 226 bei 750°C

Zusätzlich zu den ausgemessenen Schichtdicken sind in diesem Diagramm (Abbildung 8.3) die Verläufe der Schichtdicken aus Abbildung 4.5 (Literaturstelle [15]) als schwarze Kurven, welche für die konstanten Temperaturen 710°C beziehungsweise 740°C gültig sind, eingezeichnet. Die aus den durchgeführten Versuchen erhaltenen Schichtdickenverläufe für Temperaturen bei 750°C zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit jenen aus der Literatur. Erhöht man also die Temperatur des flüssigen Aluminiumbades, so wird der Auflösungsmechanismus begünstigt, woraus dünnere Schichten resultieren und die Spitze der glockenförmigen Kurve zu kürzeren Zeiten verschoben wird (Kapitel 4.2.2). Die Versuchsergebnisse bestätigen somit das Modell der im Wettbewerb stehenden Mechanismen in jeder Hinsicht.

Abbildung 8.4 zeigt Ergebnisse der Schichtdickenversuche durchgeführt in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei 750°C. Die entsprechenden Lichtmikroskopiebilder sind im Anhang Bc abgebildet.



Abbildung 8.4: Ausbildung der Schichtdicken in Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei 750°C

Man erkennt, dass hier der Auflösungsmechanismus im Gegensatz zu den Versuchen in der Aluminiumlegierung 226 weniger stark ausgeprägt in Erscheinung tritt, womit nun eine Erklärung für das allgemein geringere Auflösungsverhalten in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 gegenüber jenem in der Aluminiumlegierung 226 (siehe Kapitel 8.2) gefunden ist. Die sich dadurch in weiterer Folge wesentlich dicker ausbildenden Schichten in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bestätigen das aus der Literatur [19] bekannte Ergebnis, dass siliziumarme Legierungen die Klebeneigung erhöhen (Kapitel 4.6.1). Die Klebeneigung einer Aluminiumlegierung wird allgemein umso höher sein, je dicker die intermetallischen Phasen zwischen Formenwerkstoff und Aluminiumschmelze ausgebildet sind, an welchen die Legierung beim Abkühlen anhaften kann. Darauf basierend können aus Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4 des Weiteren Aussagen über die Klebeneigung in Abhängigkeit des Werkzeugwerkstoffes gefunden werden. Da sich am W300 in beiden Versuchen deutlich dünnere Schichten ausbilden, könnte dieser Werkstoff

hinsichtlich des Klebeverhaltens Vorteile mit sich bringen. Der W360 zeigt neben dem in Kapitel 8.2 gefundenen vermindertem Auflösungsverhalten aber ein unter Umständen schlechteres Klebeverhalten (Ausbildung viel dickerer Schichten). Es wurde bewusst das Wort "könnte" verwendet, da die durchgeführten Tauchversuche zur Ermittlung der Schichtdicken nicht die im Druckgussprozess auftretenden Bedingungen simulieren können.

Ebenso wie der Siliziumgehalt der Aluminiumlegierung (Kapitel 4.6.1, [19, 20, 21 und 22]) scheint daher ebenfalls der Siliziumgehalt der Stähle einen wachstumshemmenden Einfluss auf die Schichtbildung <u>bei Langzeitreaktionsversuchen</u> (bis zu 3500 Sekunden, Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4) mit sich zu bringen.

Da die im Druckgussprozess auftretenden Zyklenzeiten nur einige Millisekunden in Anspruch nehmen, wurden ebenfalls Schichtdickenversuche bei kurzen Reaktionszeiten (20 sec, 40 sec, 60 sec) durchgeführt, da es trotz der sehr hohen Zeitunterschiede (zwischen Druckguss und Tauchversuchen) von unmittelbarem Interesse schien, die Ausbildung der Schichtdicken in diesem Anfangsbereich näher zu betrachten. Die Ergebnisse zu den Kurzzeitschichtdickenversuchen sind zwar in der Abbildung 8.3 und der Abbildung 8.4 eingezeichnet aber aufgrund der hier gewählten Skalierung der Zeitachse schlecht interpretierbar. Deshalb werden diese in eigenen Diagrammen dargestellt, welche im folgenden Unterkapitel zu finden sind.

8.1.1.1 Schichtdicken im Anfangsbereich

Abbildung 8.5 zeigt die Ausbildung der Schichtdicken im Anfangsbereich, welche aus den in der Aluminiumlegierung 226 bei 750°C durchgeführten Versuche erhalten wurden. Hier wird zunächst die Aussage bestätigt, dass der W300 gegenüber des W360 ein vermindertes Klebeverhalten aufweisen könnte. Die sich am geringsten ausbildenden Schichtdicken im Anfangsbereich (geringste Klebeneigung) werden allerdings am W315 beobachtet.

Die in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 erhaltenen Schichtdicken sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Bei einer Reaktionszeit von 20 Sekunden zeigen sich die Schichtdicken des W300 und W315 gegenüber des W360 am dünnsten ausgebildet. Nach 40 Sekunden weist der W300 die dicksten Schichten auf. Nach 60 Sekunden dreht sich die bei 40 Sekunden gefundene Reihung um, wobei der Schichtdickenwert des W360 wieder zwischen jenen des W300 und W315 gefunden werden kann. Die auftretenden Sprünge könnten dabei auf die reaktionskontrollierte Schichtbildung (Kapitel 2.4 und 4.2.2) im Anfangsbereich zurückzuführen sein. Ein wachstumshemmender Einfluss des Legierungselementes Silizium auf die Ausbildung der Schichten geht aus <u>Kurzzeitreaktionsversuchen</u> allerdings nicht eindeutig hervor.



Abbildung 8.5: Schichtdicken im Anfangsbereich (Aluminiumlegierung 226, 750°C)



Abbildung 8.6: Schichtdicken im Anfangsbereich (Aluminiumlegierung Magsimal-59, 750°C)

8.1.1.2 Nitrierte Werkstoffe

Bis jetzt wurden nur Werkstoffe in ihrem nichtnitrierten Zustand bezüglich der Ausbildung von Schichtdicken behandelt und diese in Diagrammen in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

Der Grund dafür liegt darin, dass sich bei dem Angriff von Flüssigaluminium auf nitrierte Werkstoffe keine einheitlichen Schichtdicken an den zylinderförmigen Proben ausbilden. Vielmehr scheint, dass der Angriff auf weichere Stellen (Kapitel 4.5) innerhalb der Nitrierschicht beschränkt ist. Es entstehen anfangs kleine Lochfraßgrübchen, welche sich mit zunehmender Zeit vergrößern und schlussendlich miteinander verschmelzen und so die Auflösung der Nitrierschicht bewirken (Vergleich mit Kapitel 4.5). Abbildung 8.7 zeigt dabei vier solch miteinander verschmelzen.

In den folgenden Tabellen wurde versucht, anhand der durch Lichtmikroskopie erhaltenen Gefügebilder (siehe Anhang Bd), die durch die einwirkende Aluminiumlegierung beschädigte Nitrierschicht hinsichtlich der Stärke der Schädigung zu beurteilen. Dies ist in den folgenden Tabellen zusammengefasst dargestellt. Die Beurteilung und Einteilung in 3 verschiedene Schädigungsstufen erfolgte anhand der Größe (Länge) der geschädigten Bereiche an der Nitrierschicht:

- leicht (geschädigte Bereiche bis 500 μm)
- mittel (500 1500 μm)
- schwer (ab 1500 μm)

Die folgenden Bilder zeigen auftretende Schädigungen der Nitrierschicht des Werkstoffes W300 infolge der Einwirkung der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei T=750°C nach verschiedenen Reaktionszeiten.

In Abbildung 8.7 entspricht der geschädigte Bereich etwa einer Länge von 500 μ m. Die auftretende Schädigung wurde daher (gerade noch) als "leicht" eingestuft. Zu erkennen ist, dass hier vier miteinander verschmolzene pyramidenförmige Gebilde in Erscheinung treten. Nach kürzeren Reaktionszeiten mit den flüssigen Aluminiumlegierungen kann man diese pyramidenförmigen Gebilde auch einzeln in unverschmolzenem Zustand beobachten (siehe Anhang Bd).

In Abbildung 8.8 erreicht der geschädigte Bereich etwa 1500 μm und wurde daher in die Kategorie "mittel" eingeteilt. Hier sind ebenfalls mehrere zusammengewachsene Lochfraßgrübchen eindeutig zu erkennen.

Abbildung 8.9 zeigt eine "schwere" Schädigung der auf den Werkstoff W300 aufgebrachten Nitrierschicht, welche, wie in der linken Hälfte des Bildes zu sehen ist, bereits völlig aufgelöst ist.



Abbildung 8.7: W300, Aluminiumleg. Magsimal-59, Reaktionszeit: 600sec, Schädigung: leicht



Abbildung 8.8: W300, Aluminiumleg. Magsimal-59, Reaktionszeit: 600sec, Schädigung: mittel



Abbildung 8.9: W300, Aluminiumleg. Magsimal-59, Reaktionszeit:1800sec, Schädigung: schwer

Beurteilung der Schädigung der Nitrierschicht							
Aluminiumlegierung 226, 750°C							
Reaktionszeit [sec]	W300 N	W315N	W360N				
20	-	-	-				
40	-	-	-				
60	-	-	-				
300	leicht	-	-				
600	-	-	-				
1200	leicht	leicht	-				
1800	mittel	-	schwer				
2400	leicht	-	schwer				
3000	mittel	mittel	schwer				

Tabelle 8.1: Beurteilung der geschädigten Nitrierschicht (Al.-Leg. 226, T=750°C)

Beurteilung der Schädigung der Nitrierschicht Aluminiumlegierung Magsimal-59, 750°C						
Reaktionszeit [sec]	W300 N	W315N	W360N			
20	-	-	-			
40	-	-	-			
60	leicht	-	-			
300	leicht	leicht	leicht			
600	mittel	leicht	leicht			
1200	schwer	leicht	schwer			
1800	schwer	schwer	schwer			
2400	schwer	schwer	schwer			
3000	schwer	schwer	schwer			

Tabelle 0.2. Deuttellung der geschauigten Mitherschicht (Al-Leg. Magsinal-33, 1-130 0

Die an den nitrierten Werkstoffen vorgenommenen Schichtdickenversuche bestätigen das Verhalten der Aluminiumlegierung Magsimal-59 hinsichtlich ihrer stärkeren Klebeneigung. Während bei der Reaktion der Werkzeugstähle mit der Aluminiumlegierung 226 bis zu den Reaktionszeiten bei 1200 Sekunden kaum flüssiges Aluminium an den Nitrierschichten haften blieb (dies wurde bereits während der Versuchsdurchführung festgestellt und ist an den unmittelbar nach den Versuchen aufgenommenen Bildern im Anhang Ba zu erkennen) und damit auch keine wesentlichen Schädigungen bis hierhin in Erscheinung treten, ruft die Aluminiumlegierung Magsimal-59 bereits ab 300 Sekunden Reaktionszeit leichte und ab 1200 Sekunden schwere Schädigungen hervor.

Demzufolge müssten daher auch bei den in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 durchgeführten Masseverlustversuchen (siehe Kapitel 8.2) die Haltbarkeit der Nitrierschichten zu kürzeren Zeiten verschoben sein, was nach einer Betrachtung der Abbildung 8.25 und der Abbildung 8.30 wiederum bestätigt wird. Aus diesen 2 Abbildungen ist erkennbar, dass die Nitrierschichten der nitrierten Werkstoffe (bis auf jenen des W300N) bei den Versuchen in der Aluminiumlegierung 226 die beginnende Auflösung bis zu ungefähr 3 Stunden hinauszögern (Abbildung 8.25), während die Haltbarkeit der Nitrierschichten (bis wiederum auf jene des W300N) in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 auf 2 Stunden beschränkt bleibt (Abbildung 8.30). Die sowohl in beiden Versuchen in Erscheinung tretende kürzere Haltbarkeit der auf den W300 Werkstoffen aufgebrachten Nitrierschichten muss in dünner aufgebrachten Diffusionsschichten während des Plasmanitrierens begründet liegen.

8.1.2 Untersuchung der Grenzfläche zwischen intermetallischer Schicht und Aluminium

Aus den Lichtmikroskopbildern (siehe Abbildung 8.1, Abbildung 8.2 und Anhang Bb-Bc) ist ein dendritenförmiges Wachstum der intermetallischen Phasen in Richtung der Aluminiumlegierung zu erkennen. Um abzuklären, ob dieses in unmittelbarem Zusammenhang mit den Wachstums- und Wiederauflösungsvorgängen steht, wurden die Rauigkeiten der dendritenförmigen Grenzflächen mit Hilfe von lichtmikroskopischen Methoden ausgemessen, welche ebenfalls in den Lichtmikroskopbildern im Anhang eingezeichnet sind. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.10 und Abbildung 8.12 dargestellt. Direkt unter diesen Graphen sind noch einmal die bereits in Kapitel 8.1.1 gezeigten Verläufe der sich ausbildenden Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit (Abbildung 8.11 und Abbildung 8.13) dargestellt.

Nach einem entsprechenden Vergleich (Abbildung 8.10 mit Abbildung 8.11 und Abbildung 8.12 mit Abbildung 8.13) ist zu erkennen, dass die Spitzen der glockenförmigen Rauigkeitskurven entweder kurz vor oder zu denselben Zeitpunkten wie die Schichtdickenmaxima auftreten. Der Auflösungsvorgang scheint damit genau dann einzutreten, wenn die durch konstitutionelle Unterkühlung entstandenen Dendriten eine kritische Oberfläche erreichen. Das Wachstum der Dendriten wäre über die sogenannte Ostwaldreifung vorstellbar, bei welcher große Dendriten auf Kosten kleinerer Dendriten vergröbern können. Aufgrund des höheren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses feinerer Dendriten entstehen in deren Umgebung höhere Konzentrationen der gelösten Elemente in der Schmelze (im Gegensatz zu größeren Dendriten), wodurch ein Diffusionsstrom von den feineren Dendriten hin zu den Gröberen einsetzt. Weiters ist vorstellbar, dass sich von diesen, auf diese Weise zu groß gewachsenen Dendriten, größere Teile ablösen und in die umgebende Schmelze wandern und sich in weiterer Folge wieder auflösen können.

Konstitutionelle Unterkühlung tritt bei der Erstarrung von flüssigen Legierungen auf und bewirkt ein dendritenförmiges Wachstum bei der Erstarrung. Zum Verständnis betrachtet man die Verhältnisse an der Erstarrungsfront. In Legierungen haben Kristall und Schmelze eine unterschiedliche Zusammensetzung, da in Legierungen gewöhnlich ein Temperaturbereich besteht, in dem Schmelze und Kristall im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Sind nun die daraus resultierenden Diffusionsvorgänge sowohl in Schmelze als auch im Kristall stark eingeschränkt, so verbleiben die an die Schmelze abgegebenen Atome innerhalb eines kleinen Bereiches an der Erstarrungsfront. Damit ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze an der Erstarrungsfront besonders stark, wodurch die lokale Liquidustemperatur ansteigt.



Abbildung 8.10: Rauigkeitsverlauf der Grenzfläche zwischen intermetallischer Phase und Aluminiumlegierung 226 in Abhängigkeit der Zeit bei T=750°C



Abbildung 8.11: Ausbildung der Schichtdicken in Aluminiumlegierung 226 bei 750°C



Abbildung 8.12: Rauigkeitsverlauf der Grenzfläche zwischen intermetallischer Phase und Aluminiumlegierung Magsimal-59 in Abhängigkeit der Zeit bei T=750°C



Abbildung 8.13: Ausbildung der Schichtdicken in Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei 750°C

Wenn dieser Anstieg größer als der tatsächliche Temperaturgradient der Schmelze ist, dann ist die Temperatur hinter der Erstarrungsfront geringer als die Liquidustemperatur der Schmelze und die Schmelze somit in diesem Bereich konstitutionell unterkühlt. Ein rasches Wachstum in diese konstitutionell unterkühlte Zone ist die Folge, sodass bei der Erstarrung von Legierungen auf diese Weise Dendriten entstehen, ohne dass eine echte Unterkühlung der Schmelze vorliegt [5, 44]. Abbildung 8.14 zeigt dabei schematisch die geschilderten Verhältnisse an der Erstarrungsfront. c ist die Konzentration eines gelösten Zusatzelementes, V die Erstarrungsgeschwindigkeit, z der Abstand von der Erstarrungsfront, T₁ die Liquidustemperatur, T₂ die Solidustemperatur und T_q die tatsächlich vorliegende Temperatur [44].



Abbildung 8.14: Morphologische Instabilität einer Legierung. Ist der Verlauf der wahren Temperatur T_q vor der Phasengrenze flacher als die Liquidustemperatur T_l , tritt die konstitutionelle Unterkühlung auf, welche zur Instabilität der Phasengrenze führt [44].

Für das Auftreten der konstitutionellen Unterkühlung ergibt sich nach [44] folgende Grenzbedingung:

$$\frac{G}{V} = \frac{\Delta T_0}{D} \tag{8.1}$$

Hierin ist G der Temperaturgradient an der Grenzfläche, V die Erstarrungsgeschwindigkeit, ΔT_0 die Temperaturdifferenz zwischen T_q und T₁ und D der Diffusionskoeffizient.

Nach Gleichung 8.1 kann also eine planare Erstarrungsfront nicht mehr stabil weiterwachsen, wenn das Verhältnis von G und V das Kriterium unterschreitet. Mit kleiner werdendem G/V-Wert (zunehmende konstitutionelle Unterkühlung) bilden sich zunächst Zellen, dann Dendriten und schlussendlich freiwachsende globulitische Kristalle [45].



Abbildung 8.15: Erstarrungsmorphologie als Funktion des Temperaturgradienten G und der Erstarrungsgeschwindigkeit V bei gerichteter Erstarrung [44].

8.1.3 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Abbildung 8.16 zeigt ein durch Rasterelektronenmikroskopie erhaltenes Gefügebild von dem sich ausbildenden Grenzflächenbereich zwischen dem Warmarbeitsstahl W300 und der Aluminiumlegierung 226 nach einer Reaktionszeit von 600 Sekunden bei 750°C nach anschließender Wasserabkühlung. Für die Werkstoffe W315 und W360 ergeben sich ähnliche Grenzflächenbilder, sodass die Abbildung 8.16 ein typisches Gefügebild des sich zwischen dem Werkzeugstahl und der Aluminium-legierung 226 ausbildenden Grenzflächenbereiches repräsentiert.



Abbildung 8.16: Rechtes Teilbild: W300, Aluminiumlegierung 226, t=3000 sec, T=750°C, Linkes Teilbild: Konzentrationsverlauf der Stahllegierungselemente mit sich ausbildendem, exponentiell abklingenden Diffusionsfeld (schematisch) im Bereich der Schmelze.

Im Folgenden wurden EDX-Analysen an den sich jeweiligen ausbildenden Phasen durchgeführt, welche in Tabelle 8.3 übersichtlich für jeden einzelnen Werkzeugstahl dargestellt sind. Die in Tabelle 8.3 genannten Schichten sind in der Abbildung 8.16 eingezeichnet. Die Schicht 3 besteht aus deutlich erkennbaren hellen und dunklen Bereichen, an welchen jeweils EDX-Punktspektren vorgenommen wurden. Ebenfalls

wurden EDX-Analysen an den in Abbildung 8.16 sehr gut erkennbaren Aluminiummischkristallen durchgeführt.

Tabelle 8.3: EDX-Analysen der intermetallischen Schichten zwischen Werkzeugstahl und der Aluminiumlegierung 226 nach jeweils 10 Minuten Reaktionszeit bei T=750°C

	Element.	O a la la la h d d	O a h i a h t O	O a la i		A I	
	Element	Schicht 1	Schicht 2	Schi	cnt 3	Aluminiur	nieg. 226
	[Wt%]			dunkel	hell	Seigerung	Al- Mkr.
	AI	48.48	59.23	84.84	71.24	62.24	91.52
	Fe	43.32	29.4	6.69	15.64	23.81	8.48
	Si	5.43	9.89	6.06	8.23	7.6	
W300	Cr	2.77	1.48	1.06	2.01	2.18	
	Cu			1.34	1.26	1.15	
	Mn				1.62	3.01	
	Total	100	100	100	100	100	100
	Al	53.6	59.21	89.49	66.55	62.38	98.18
	Fe	40.6	27.64	4.96	17.56	24.16	
	Si	3.56	9.9	3.62	11.43	7.77	1.82
W315	Cr	2.23	1.55	0.63	1,99	1.75	
	Cu		0.97	0.9	1	1.19	
	Mn		0.74	0.39	1.46	2.75	
	Total	100	100	100	100	100	100
	Al	53.08	58.52	82.81	66.18	62.93	97.08
	Fe	40.76	29.06	9.37	18.3	23.31	0.29
	Si	2.91	9.99	3.56	8.28	7.71	1.83
	Cr	1.75	1.22	1.1	2.19	2.07	0.02
W360	Cu	1.29		1.59	1.33	0.96	0.66
	Mn	0.2	0.39	0.6	1.14	1.33	
	Мо	1.29	0.82	0.97	2.59	1.69	0.12
	Total	100	100	100	100	100	100

Abbildung 8.17 zeigt wieder ein typisches Beispielbild für den sich ausbildenden Grenzflächenbereich zwischen dem Warmarbeitsstahl W360 und der Aluminiumlegierung Magsimal-59 und enthält eine Bezeichnung der auftretenden Schichten. Die nachfolgende Tabelle 8.4 zeigt die Ergebnisse der hier durchgeführten EDX-Analysen.

Aus den durchgeführten EDX-Analysen kann gesehen werden, dass die erhaltenen chemischen Analysen der einzelnen auftretenden <u>Schichten 1 und 2</u> (Abbildung 8.16 und Abbildung 8.17), sowohl in der Aluminiumlegierung 226 als auch in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 keinen allzu großen Schwankungen unterliegen. Es kann daher die Vermutung aufgestellt werden, dass sich bei den durchgeführten

Versuchen unabhängig vom verwendeten Werkzeugstahl und unabhängig von der verwendeten Aluminiumlegierung immer dieselben intermetallischen Schichten (1 und 2 in Abbildung 8.16 und Abbildung 8.17) ausbilden.



Abbildung 8.17: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=3000 sec, T=750°C

Bei der Schicht 1 könnte es sich dabei um die Fe₂Al₅-Phase handeln, da die durch EDX-Analysen erhaltenen chemischen Zusammensetzungen (Schicht 1, Tabelle 8.3 und Tabelle 8.4) ähnliche Werte wie die theoretische Zusammensetzung der Fe₂Al₅-Phase (54,71 Gew% Aluminium und 45,3 Gew% Eisen) annehmen. Durch diesen einfachen Vergleich kann die Schicht 2 als intermetallische Phase Fe₂SiAl₈ (60,7 Gew% Aluminium, 31,4 Gew% Eisen und 7,89 Gew% Silizium) angesehen werden. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur [46] (und [14]), wo neben EDX-Analysen Röntgenbeugungsanalysen zur Charakterisierung der Schichten durchgeführt wurden.

Die 2. Schicht erscheint sehr rau, facettiert und dendritisch. Die Ausbildung von Dendriten könnte – wie bereits in Kapitel 8.1.2 geschildert – durch ein in die Aluminiumschmelze abklingendes Diffusionsfeld (ist in Abbildung 8.16 schematisch dargestellt), welches zu konstitutionell unterkühlten Bereichen der Schmelze führt, erklärt werden. Facettiertes Wachstum tritt bei intermetallischen Verbindungen auf. Atome aus der Schmelze lagern sich bevorzugt an jenen Plätzen an, wo viele Bindungen mit den Kristallatomen eingegangen werden können. Da solch bevorzugte Plätze nicht an der Oberfläche sondern in Winkeln und Löchern zu finden sind, erfolgt das Wachstum immer erst durch Auffüllen einer einzelnen Kristallebene bevor mit einer Nächsten begonnen wird. Im atomaren Bereich erscheint die Phasengrenze glatt und der Kristall wird als facettiert bezeichnet [44, 45]. Einen weiteren Einfluss auf das facettierte Wachstum ist durch höher indizierte Ebenen gegeben, welche schneller wachsen und dadurch schneller verschwinden als niedrig Indizierte. Folglich wird der Kristall dann nur mehr von langsam wachsenden, niedrig indizierten Ebenen begrenzt [44].

Die 2. Schicht, welche sehr rau und dendritenförmig in Erscheinung tritt, könnte einen erheblichen Einfluss auf den Klebevorgang darstellen, da an einer solchen Grenzfläche ein starkes Anhaften der flüssigen Aluminiumlegierung beim Abkühlvorgang vorstellbar ist (Vergleich mit Kapitel 4.5). Auftretende konstitutionelle Unterkühlung der Schmelze infolge von Diffusionsvorgängen könnte somit einen weiteren wichtigen Einflussfaktor auf das Klebeverhalten darstellen.

Bei der nur bei der Verwendung der Aluminiumlegierung 226 entstehenden <u>3. Schicht</u> (Abbildung 8.16) handelt es sich nach der Literaturstelle [46] um eine Art Verbindungsschicht, bestehend aus irregulären intermetallischen Phasen und erstarrter Gusslegierung. Es kann daher angenommen werden, dass sich diese Schicht erst beim Abkühlen der mit Aluminiumlegierung überzogenen Warmarbeitsstahlproben ausbildet. Weiters bedeutet dies also, dass, solange der Warmarbeitsstahl in der flüssigen Aluminiumlegierung eingetaucht ist, nur die 2 intermetallischen Phasen Fe₂Al₅ und Fe₂SiAl₈ beständig sind. Da die Versuche bei einer Temperatur von 750°C durchgeführt wurden, und die Fe₂Al₅ - Phase nach dem Phasendiagramm Eisen-Aluminium in Abbildung 3.1 bis zu 1200°C beständig ist, kann dies leicht eingesehen werden.

Das soeben Gesagte ist nun auch der Grund dafür, warum die in Abbildung 8.3 (und Abbildung 8.5) dargestellten Schichtdicken (in Abhängigkeit der Zeit) nur die Gesamtdicke von 1. und 2. Schicht zusammen repräsentieren. Würde man die 3. Schicht zur Gesamtdicke hinzuzählen, würde sich zwar ebenfalls ein sinusförmiger Verlauf ergeben, aber die Werte würden nicht mit den in der Literatur [15] gefundenen Schichtdickenwerten, welche zusätzlich als schwarze Kurven in Abbildung 8.3 eingetragen sind, übereinstimmen.

Da die Verbindungsschicht (Schicht 3 in Abbildung 8.16) nur bei der Reaktion mit der Aluminiumlegierung 226 auftritt, könnte die Ausbildung dieser Schicht durch das Zusammenwirken folgender 3 Umstände erklärt werden:

- Abkühlgeschwindigkeit (Wasserbad)
- höherer Siliziumgehalt der Aluminiumlegierung 226 gegenüber der Aluminiumlegierung Magsimal-59
- Diffusion von Legierungselementen aus dem Stahl durch die intermetallische Schicht und damit verbundene Legierungsanreicherung in dem Bereich vor der intermetallischen Schicht (ähnlich wie bei der konstitutionellen Unterkühlung in Kapitel 8.1.2 infolge schlechter Diffusion in der flüssigen Aluminiumlegierung), womit sich die Zusammensetzung der Schmelze in diesem Bereich stark ändert. Das sich ausbildende Diffusionsfeld ist wie bereits erwähnt in Abbildung 8.16 schematisch dargestellt. Zum Unterschied zu den Bereichen nahe an der Grenzfläche zwischen der Schicht 2 und der Aluminiumschmelze, an welchen die Konzentrationen der in die Aluminiumschmelze wandernden Legierungselemente groß sind und zur konstitutionellen Unterkühlung der Schmelze in diesem Bereich führen (Ausbildung von Dendriten), ist in weiter entfernten Bereichen der Aluminiumschmelze das Diffusionsfeld bereits stark abgeklungen, sodass die Grenzbedingung für konstitutionelle Unterkühlung (Gleichung 8.1) überschritten wird und die Erstarrungsfront in diesem Bereich stabil wächst. Abbildung 8.18 a zeigt dabei die geschilderten Verhältnisse.



Abbildung 8.18: Teilbild a: Der Verlauf der wahren Temperatur T_q vor der Phasengrenze ist steiler (oder gleich) als (wie) die Liquidustemperatur T_l . Ein stabiles, ebenes Wachsen der Kristallisationsfront ist die Folge. Teilbild b: Der Verlauf der wahren Temperatur T_q vor der Phasengrenze ist flacher als die Liquidustemperatur T_l . Es tritt die konstitutionelle Unterkühlung auf, welche zur Instabilität der Phasengrenze (Ausbildung von Dendriten) führt [44]. Wenn der Verlauf der wahren Temperatur T_q vor der Phasengrenze steiler (oder gleich) als (wie) die Liquidustemperatur T_l ist (Abbildung 8.18 a), so erfolgt ein stabiles, ebenes Wachsen der Kristallisationsfront wobei die Kristalle globulitisch oder stängelig ausgebildet in Erscheinung treten [47]. In Abbildung 8.16 ist dabei der Fall globulitischer Kristalle zu erkennen. Das Teilbild b in Abbildung 8.18 zeigt dabei nochmals den Fall der konstitutionellen Unterkühlung (siehe Kapitel 8.1.2), welcher zu dem dendritischen Wachstum der 2. Schicht führt.

Da die Ausbildung dieser 3. Schicht sehr stark von dem in die Schmelze abklingenden Diffusionsprofil (Abbildung 8.16) beeinflusst wird, kann diese Schicht daher als "Diffusionseinflusszone" bezeichnet werden.

Tabelle 8.4: EDX-Analysen der intermetallischen Schichten zwischen Werkzeugstahl und der Aluminiumlegierung Magsimal-59 nach jeweils 10 Minuten Reaktionszeit bei T=750°C

	- (0.11.144	0.1114.0			
	Element	Schicht 1	Schicht 2	Aluminium	legierung N	lagsimal-59
	Wt%			Seigerung	Al- Mkr.	Eutektikum
	Al	54.01	59.57	57.25	90.2	78.43
	Fe	42.38	33.46	30.8	6.27	11.03
	Si	1.47	1.66	3.98	0.41	4.11
W300	Cr	1.8	0.95	1.07	0.22	0.32
	Mn	0.35	2.25	5.62	1.06	2.47
	Mg		2.12	1.28	1.85	3.63
	Total	100	100	100	100	100
	Al	54.25	59.42	54.83	97.28	83.63
	Fe	41.29	37.73	40.11		
	Si	1.22	1.1	1.4		8.63
W315	Cr	2.32	1.75	1.49		
	Мо	0.92				
	Mn			1.21		
	Mg			0.96	2.72	7.74
	Total	100	100	100	100	100
	Al	52.65	58.93	70.14	98.01	88.03
	Fe	42.42	36.81	1.06		
	Si	1.56	1.59			5.35
	Cr	1.72	1.5	4.37		
W360	Мо	1.41	1.08	9.02		
	V	0.23	0.09	3.21		
	Ti			6.37		
	Mg			5.82	1.99	6.61
	Total	100	100	100	100	100

Bei den in beiden <u>Aluminiumgusslegierungen</u> blockig in Erscheinung tretenden Gefügebestandteilen handelt es sich um Seigerungen von Eisen, Mangan und Chrom. Seigerungen werden durch Entmischungen (unterschiedliche Löslichkeit der Elemente in der festen und flüssigen Phase) und durch Stofftransportvorgänge im Festen und im Flüssigen (Diffusionsvorgänge) bestimmt. Das sich ausbildende Diffusionsprofil nimmt dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Seigerungsbildung.

Da die Fe₂Al₅-Phase (Schicht 1 in Abbildung 8.16) äußerst dünn in Erscheinung tritt und damit die EDX-Analysen verfälschte chemische Zusammensetzungen liefern könnten, wurde ein <u>weiterer Schichtdickenversuch</u> durchgeführt. Dabei wurde eine Probe der Qualität W300 in nur 5 kg Aluminiumlegierung 226 getaucht. Als Versuchstemperatur wurde bewusst 650°C gewählt, um Wiederauflösungsvorgänge (Kapitel 4.2.2) der einmal gebildeten intermetallischen Schichten so gut es geht zu vermeiden. In Abbildung 8.19 ist der Grenzflächenbereich zwischen dem Warmarbeitsstahl W300 und der Aluminiumlegierung 226 nach 8-stündiger Reaktionszeit dargestellt. Tatsächlich ist die Fe₂Al₅-Phase auf ungefähr 100μm angewachsen,



Abbildung 8.19: W360, Aluminiumlegierung 226, t=8h, T=650°C

womit der Angriffsmechanismus von flüssigen Aluminiumlegierungen auf Warmarbeitsstähle nochmals bestätigt wird. Die hier durchgeführten EDX-Analysen brachten allerdings keine neuen Erkenntnisse.

Die Abbildung 8.20 zeigt die Abbildung 8.19 mit den Ergebnissen aus durchgeführten Linescans. Daraus ist zu erkennen, dass das in Abbildung 8.16 schematisch dargestellte Diffusionsprofil vor allem mit den Konzentrationsverläufen der Legierungselemente Vanadin und Molybdän gut übereinstimmt.

Gegenüber der Abbildung 8.16, in welcher eine globulitisch ausgebildete 3. Schicht zu erkennen ist, zeigt die Abbildung 8.19 (und Abbildung 8.20) eine stängelförmig ausgebildete 3. Schicht. Das stängelig erscheinende Gefüge ist eine Folge der mit 650°C niedrig gewählten Temperatur.

Weiters zeigen alle bis zu den Reaktionszeiten von 3000 Sekunden durchgeführten Schichtdickenversuche der Werkzeugstähle mit der Aluminiumlegierung Magsimal-59 (Abbildung 8.17) gegenüber der Reaktion mit der Aluminiumlegierung 226 (Abbildung 8.16) einen "hügeligen" ("zungenförmigen") Verlauf des Grenzflächenbereiches zwischen der Schicht 1 und dem angrenzenden Werkzeugstahl. Im Gegensatz dazu tritt die eben erwähnte Grenzfläche zwischen dem Werkstoff und der Aluminiumlegierung 226 bei allen Reaktionszeiten "eben" ausgebildet in Erscheinung. Dass sich solch charakteristisch "wellenförmig" ausgebildete Grenzflächenbereiche (zwischen Schicht 1/Werkzeugstahl) aber auch bei der Reaktion von Werkzeugstählen mit der Aluminiumlegierung 226 ausbilden können, kann nach einem Betrachten der Abbildung 8.19, welche den Grenzflächenbereich nach 8-stündiger Reaktionszeit bei 650°C zeigt, gesehen werden. Daraus können nun folgende Vermutungen geäußert werden:

- Selektiver Angriff von beiden Aluminiumlegierungen auf Warmarbeitsstähle, da auch bei der Reaktion mit der Aluminiumlegierung 226 nach längerer Reaktionszeit die Grenzfläche zwischen dem Werkzeugstahl und Schicht 1 "hügelig" in Erscheinung tritt. Die hügelig ausgebildete Grenzfläche könnte dabei durch das Herauslösen bestimmter Elemente im Werkzeugstahl (Lochfraß) zustande kommen.
- Aus den bis zu <u>den Reaktionszeiten von 3000 Sekunden</u> durchgeführten Schichtdickenversuchen scheint hervorzugehen, dass bei der Reaktion mit der Aluminiumlegierung 226 eher ein Aufwachsen von intermetallischen Phasen erfolgt, während nach diesen Reaktionszeiten mit der Aluminiumlegierung Magsimal-59 die besprochene Grenzfläche bereits stark wellenförmig in Erscheinung tritt, was ein bevorzugtes Wachstum in Richtung des Werkzeugstahles andeuten könnte. Zusätzlich bilden sich, wie auf den

Ergebnissen in Kapitel 8.1.1 beruhend, wesentlich dickere Schichtdicken an den Werkzeugwerkstoffen bei der Reaktion mit der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei 750°C aus. Aus diesen beiden Gründen müsste die Aluminiumlegierung Magsimal-59 beim Vergießen im Druckgussprozess bei Temperaturen um 750°C die deutlich aggressivere Legierung sein. Durch Ausstoßvorgänge der fertig erstarrten Druckgussteile könnten demnach verstärkt regelrechte Teile aus dem Werkzeugwerkstoff herausgerissen werden (Vergleich mit Kapitel 4.5). Die Legierung Magsimal-59 wird in der Praxis aufgrund deren höheren Schmelzpunktes bei etwas höheren Temperaturen vergossen als die Aluminiumlegierung 226, wodurch stärkere thermische Belastungen an den im Druckguss verwendeten Dauerformen auftreten, und infolgedessen ist beim Vergießen der Legierung Magsimal-59 verstärkt mit dem Auftreten von Brandrissen in den Gießformen zu rechnen. Dieses Ergebnis, nämlich dass die Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei 750°C die deutlich aggressivere Legierung ist, wird auch durch Schichtdickenversuche mit nitrierten Werkstoffen bestätigt (siehe Kapitel 8.1.1.2), aus welchen hervorgeht, dass aufgebrachte Nitrierschichten durch das Einwirken der Aluminiumlegierung Magsimal-59 (im Gegensatz zur Aluminiumlegierung 226) stärker geschädigt werden. Ebenso ist die Haltbarkeit der Nitrierschichten in Masseverlustversuchen (siehe Kapitel 8.2.1) in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 deutlich zu kürzeren Zeiten verschoben.

Durch den verstärkten Lochfraß infolge des selektiven Angriffes könnten, wie bereits erwähnt, beim Ausstoßvorgang des erstarrten Gussteiles regelrechte Stücke aus dem Stahlsubstrat herausgerissen werden. Da sich am Werkstoff W300 sowohl in der Aluminiumlegierung 226 als auch in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 die geringsten Schichtdicken ausbilden (Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4), könnte von diesem Werkstoff ein vermindertes Klebeverhalten im Druckguss gegenüber den Werkstoffen W360 und W315 erwartet werden (siehe Kapitel 8.1.1).



Abbildung 8.20: Linescans im Grenzflächenbereich (Werkstoff W300, Aluminiumlegierung 226, t=8h, T=650°C), Grün: Vanadin, Blau: Molybdän, Violett: Chrom, Gelb: Niob, Rot: Mangan.

8.2 Masseverlustversuche

Um das Korrosionsverhalten verschiedener Warmarbeitsstähle in Aluminiumlegierungen zu untersuchen, wurden im Folgenden Masseverlustversuche durchgeführt.

Bei allen durchgeführten Masseverlustversuchen wurde durch die geeignete Anfertigung der Insuraladapter eine konstante Eintauchlänge (Kapitel 7.2) von 17 cm für alle Proben über die gesamte Reaktionszeit hinweg realisiert. Die sich durch diese konstante Eintauchlänge ergebende Anfangsmasse betrug für alle Werkstoffe 415 Gramm.

8.2.1 Masseverlustverhalten in 140 kg Aluminiumlegierung 226 bei T=750°C

8.2.1.1 Vergleich der Werkstoffe W300, W300N und W315 (Versuch 1)

Wie bereits in Kapitel 7.4 beschrieben, wurden bei diesem Versuch 3 Proben der Qualitäten W300, W300N und W315 mit 140 kg der Aluminiumlegierung 226 bei einer Temperatur von 750°C zur Reaktion gebracht, zu bestimmten Zeitpunkten herausgenommen, deren Massen gemessen und zur Versuchsfortsetzung wieder ins Aluminiumbad eingesetzt. Nach 10 Stunden Reaktionszeit erfolgte dann die letzte Massemessung. Die sich daraus ergebenden Masseverlustdiagramme sind in Abbildung 8.21 dargestellt.

Alle drei Stähle zeigen ein abfallendes Auflösungsverhalten, welches der Gleichung 2.10 entsprechen könnte, wobei der Werkstoff W315 hierbei gegenüber der Qualität W300 ein schnelleres Auflösungsverhalten aufweist. Der Unterschied im Verlauf der Auflösungskurven der Qualität W300 und W300N ergibt sich durch die aufgebrachte Nitrierschicht, welche den Auflösungsbeginn hier etwa eine Stunde hinauszögert und sich im Diagramm als anfänglich auftretendes Plateau zu erkennen gibt. Sobald die Nitrierschicht aber aufgelöst ist, zeigt sich dasselbe Auflösungsverhalten wie bei der nichtnitrierten Probe. Der W300N verschafft sich somit in der ersten Stunde einen Vorsprung, welcher zu den besseren Masseverlustwerten gegenüber dem nichtnitrierten W300 nach 10-stündiger Reaktionszeit führt.

Abbildung 8.22 zeigt die nach 10-stündiger Reaktionszeit übrig gebliebenen, blanken Stähle.



Abbildung 8.21: Korrosionsverhalten der Werkstoffe W300, W300N und W315 in 750°C heißer Aluminiumlegierung 226



Abbildung 8.22: Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit, Versuch 1, Aluminiumlegierung 226, T=750°C, W300N (links), W300 (Mitte), W315 (rechts)

8.2.1.2 Vergleich der Werkstoffe W360, W360N und W315N (Versuch 2)

Ähnlich den Ergebnissen zuvor könnte das Auflösungsverhalten (Abbildung 8.23) wieder entsprechend dem exponentiellen Gesetz aus Gleichung 2.10 erfolgen. Der W360N zeigt das gleiche Auflösungsverhalten wie die nichtnitrierte Probe sobald die Nitrierschicht aufgelöst ist. Zum Unterschied zu Versuch 1 verzögerten hier die Nitrierschichten den Zeitpunkt beginnender Auflösung bei beiden Werkstoffen (W360N und W315N) bis zu ungefähr 3 Stunden gegenüber 1 Stunde (W300N, Versuch 1), was auf dicker aufgebrachte Diffusionsschichten hinweist. Der Werkstoff W315N liefert trotz aufgebrachter Nitrierschicht wieder die schlechtesten Ergebnisse bezüglich des Masseverlustes nach 10-stündiger Reaktionszeit.



Abbildung 8.23: Korrosionsverhalten der Werkstoffe W360, W360N, W315N in 750°C heißer Aluminiumlegierung 226

Abbildung 8.24 zeigt wieder die nach 10-stündiger Reaktionszeit übrig gebliebenen, blanken Stähle.



Abbildung 8.24: Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit, Versuch 2, Aluminiumlegierung 226, T=750°C, W360N (links), W360 (Mitte), W315N (rechts)

8.2.1.3 Werkstoffverhalten in der Aluminiumlegierung 226

Nach der Zusammenfassung der beiden Versuche 1 und 2 in einem Diagramm (Abbildung 8.25) fällt bei einem Vergleich der Werkstoffe W315 und W315N sofort auf, dass hier nach dem Auflösen der Nitrierschicht das Auflösungsverhalten auf einmal, völlig konträr zu den anderen Werkstoffpaarungen (W300N-W300, W360N-W360), nicht dasselbe ist. Da das Auflösungsverhalten des W315N gegenüber des W315 aber um ein Vielfaches schneller und nicht langsamer stattfindet, kann dennoch eine sehr aussagekräftige Reihung der Werkstoffe bezüglich ihres Auflösungsverhaltens in der Aluminiumschmelze 226 bei T=750°C gefunden werden. Am leichtesten lässt sich diese Reihung nachvollziehen, wenn man anfangs nur die nichtnitrierten Warmarbeitsstähle betrachtet:

- 1. W360 mit dem langsamsten Korrosionsverhalten
- 2. W300 mit geringfügig schnellerem Korrosionsverhalten und
- 3. W315 mit dem schnellsten Auflösungsverhalten.



Abbildung 8.25: Werkstoffverhalten in der Aluminiumlegierung 226 bei T=750°C

Das besonders schnelle Auflösungsverhalten der W315-Werkstoffe in Aluminiumlegierungen wird wohl in deren größeren Aluminiumgehältern gegenüber den anderen Werkstoffen (siehe Tabelle 7.1) begründet liegen, da die Aluminiumatome im Festkörper (besetzen im Werkstoff W315 Zwischengitterplätze und wirken mischkristallverfestigend) in ihrer eigenen Schmelze gegenüber anderen Legierungselementen am besten löslich sein werden. Nach C. Mortimer [48] gilt allgemein die Regel, dass ähnliche Substanzen gute Lösungsmittel darstellen.

Demnach sollten die aluminiumlegierten Stähle einer verstärkten selektiven Korrosion unterliegen, wodurch die schnellere Auflösungskinetik erklärt werden könnte. Folglich könnte diese verstärkt auftretende selektive Korrosion auch eine Erklärung dafür liefern, warum an allen W315 Werkstoffen (und nur bei diesen!) nach der Reaktionszeit von 10 Stunden typische dreieckförmige Querschnitte der anfangs zylinderförmigen Stahlproben in Erscheinung traten. Im Gegensatz dazu konnten an allen anderen Werkstoffen (W300, W360 und deren nitrierten Varianten) gleichmäßig kreisförmige Querschnitte nach 10-stündiger Reaktionszeit an den übrig gebliebenen, blanken Proben beobachtet werden.

Nach dem Gesagten ist das schnellere Auflösungsverhalten des W315N gegenüber dessen nichtnitriertem Äquivalent (W315) vielleicht ebenfalls durch unterschiedlich auftretende Erosionserscheinungen erklärbar, was sich in der Ausbildung von dreieckförmigen Querschnitten äußert.

8.2.2 Masseverlustverhalten in 140 kg Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei T=750°C

8.2.2.1 Vergleich der Werkstoffe W300, W300N und W315 (Versuch 3)

Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 8.26 dargestellt.



Abbildung 8.26: Korrosionsverhalten der Werkstoffe W300, W300N und W315 in 750°C heißer Aluminiumlegierung Magsimal-59

Hier ist zu erkennen, dass das Auflösungsverhalten der Proben gegenüber dem Versuch in der Aluminiumlegierung 226 wesentlich langsamer stattfindet. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass hier der Auflösungsmechanismus der sich bildenden intermetallischen Schichten (Kapitel 3.3 und 4.2.2) nicht so stark in Erscheinung tritt, was durch sich wesentlich dicker ausbildende Schichten (siehe Kapitel 8.1.1) erklärt werden könnte. Ansonst zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie in den zuvor durchgeführten Versuchen. Das Auflösungsverhalten des W300N wird durch die Nitrierschicht etwa eine Stunde hinausgezögert und verläuft dann mit derselben Kinetik wie sein nichtnitriertes Äquivalent. Der W315 nimmt nach 10-stündiger Reaktionszeit wieder den niedrigsten, noch verbliebenen Massewert an. Abbildung 8.27 zeigt die nach 10-stündiger Reaktionszeit übrig gebliebenen, blanken Stähle.



Abbildung 8.27: Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit, Versuch 3, Aluminiumlegierung Magsimal-59, T=750°C, W300N (links), W300 (Mitte), W315 (rechts)

8.2.2.2 Vergleich der Werkstoffe W360, W360N und W315N (Versuch 4)

In Abbildung 8.28 ist zu erkennen, dass die nitrierten Werkstoffe W360N und W315N im Bereich zwischen 8 und 10 Stunden einen Knick in der Auflösungskurve aufweisen. Wäre dies beim W360N (und W315N) nicht der Fall, so würde das Auflösungsverhalten nach Auflösung der Nitrierschicht wieder denselben Verlauf annehmen, wie jenen bei seiner nichtnitrierten Version.

Nach einem Betrachten der nach 10 Stunden Reaktionszeit übrig gebliebenen, blanken Proben der Qualitäten W360N und W315N (Abbildung 8.29) kann jeweils visuell eine Stelle mit bevorzugtem Erosionsangriff beobachtet werden. Für den Werkstoff W315N ist diese in der Abbildung 8.29 allerdings nicht zu erkennen, da bedingt durch die Lage des Werkstoffes die Erosionsmulde verdeckt ist.

Infolge der Rührbewegung entstehende Erosionsstellen (Erosionsmulden), an welchen die Auflösung verstärkt stattfindet, könnten die erhaltenen Knicke der Werkstoffe W360N und W315N im Masseverlustdiagramm erklären.



Abbildung 8.28: Korrosionsverhalten der Werkstoffe W360, W360N und W315N in 750°C heißer Aluminiumlegierung Magsimal-59



Abbildung 8.29: Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit, Versuch 4, Aluminiumlegierung Magsimal-59, T=750°C, W360N (links), W360 (Mitte), W315N (rechts)

8.2.2.3 Werkstoffverhalten in der Aluminiumlegierung Magsimal-59

In Abbildung 8.30 sind die Ergebnisse aus den Versuchen 3 und 4 wieder in einem Diagramm zusammengefasst dargestellt.

Auch die Versuche bei 750°C in 140 kg der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bestätigen die gefundene Reihung der Werkstoffe bezüglich ihres Auflösungsverhaltens aus Kapitel 8.2.1.3:

- 1. W360 mit dem langsamsten Korrosionsverhalten
- 2. W300 mit geringfügig schnellerem Korrosionsverhalten und
- 3. W315 mit dem schnellsten Auflösungsverhalten.

Das besonders schnelle Auflösungsverhalten des W315-Werkstoffes könnte (wie bereits in Kapitel 8.2.1.3 erwähnt) in dem höheren Aluminiumgehalt begründet liegen. Ebenso konnte bei diesen Versuchsserien (Aluminiumlegierung Magsimal-59) bei allen W315 Proben nach dem Betrachten der nach 10-stündiger Reaktionszeit übrig gebliebenen Proben deutliche Abweichungen von gleichmäßigen, kreisförmigen Querschnitten beobachtet werden. Die Querschnitte der W315-Proben traten zwar nicht dreieckförmig in Erscheinung, aber doch deutlich abweichend von kreisförmigen Querschnitten.



Abbildung 8.30: Werkstoffverhalten in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei T=750°C

8.2.3 Masseverlustwerte der Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit

Die in diesem Unterkapitel dargestellten Masseverlustdiagramme erhält man, wenn von der sich über die Eintauchlänge (17 cm) ergebenden Ausgangsmasse (415 g) jene verbliebene Masse nach 10-stündiger Reaktionszeit abgezogen wird.

Abbildung 8.31 zeigt dabei die Masseverlustwerte nach 10-stündiger Reaktionsdauer (Kapitel 8.2.1) der zu untersuchenden Werkstoffpaarungen W300-W300N, W315-W315N sowie W360-W360N in flüssiger Aluminiumschmelze 226 bei 750°C. Hieraus ist nochmals die etwas verbesserte Beständigkeit des W360 gegenüber des W300 zu erkennen. Die W315-Proben erleiden die größten Masseverluste.

In Abbildung 8.32 sind die Masseverlustwerte nach dem Eintauchen (10 Stunden) in die Aluminiumlegierung Magsimal-59 dargestellt. Auffallend ist, dass hier die nitrierten Werkstoffe W315N und W360N gegenüber ihren nichtnitrierten Versionen größere Masseverluste erleiden. Dies könnte wiederum auf die in Kapitel 8.2.2.2 besprochene schnellere Auflösung infolge von örtlicher Muldenkorrosion zurückzuführen sein.



Abbildung 8.31: Masseverlust der Werkstoffe in Aluminiumlegierung 226



Abbildung 8.32: Masseverlust der Werkstoffe in Aluminiumlegierung Magsimal-59

8.2.4 Dickenabnahme der Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit an einer charakteristischen Stelle

Die Abbildung 8.33 und Abbildung 8.34 zeigen die Dickenabnahmen der Proben an der charakteristischen Stelle (siehe Kapitel 7.4) nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden bei 750°C in der Aluminiumlegierung 226 beziehungsweise Magsimal-59. Abbildung 8.33 zeigt dabei die auftretenden Dickenabnahmen in der Aluminium-legierung 226, welche sehr gut mit den vorhergehenden Ergebnissen in Zusammenhang stehen.

Abbildung 8.34 zeigt für die nitrierten Werkstoffe größere Dickenabnahmen. Als Grund dafür kann nur der geringe Unterschied in den verbliebenen Dicken der Proben nach verstrichener Reaktionszeit, welche für alle Werkstoffe zu Dickenabnahmen in einem Bereich um ungefähr 2 mm führen, genannt werden. Weiters erscheint, dass hier der gegenteilige Effekt, nämlich dass Nitrierschichten nun plötzlich eine etwas bessere Auflösung bewirken sollen, auszuschließen ist. Dies wird durch ein nochmaliges Betrachten der Abbildung 8.30, in welcher die Nitrierschichten die Auflösung bis zu 2 Stunden hinauszögern und das Auflösungsverhalten nach dem Auflösen der Nitrierschicht dieselbe Auflösungstendenz zeigt wie die nichtnitrierten Proben, bestätigt.



Abbildung 8.33: Dickenabnahme der Werkstoffe in Aluminiumlegierung 226



Abbildung 8.34: Dickenabnahme der Werkstoffe in Aluminiumlegierung Magsimal-59

8.2.5 Härtewerte der Proben nach 10-stündiger Reaktionszeit

Die folgenden Tabellen (Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6) geben die gemessenen Härtewerte in HRC der Proben vor sowie nach der Durchführung der Masseverlustversuche (750°C, 10h) an. Zu erwähnen ist, dass die gemessenen Ausgangshärten allerdings nicht an jenen Proben gemessen wurden, welche dann auch zum direkten Einsatz kamen. Weiters entsprechen die Härtewerte der nitrierten Proben nicht jenen der aufgebrachten Nitrierschicht selbst sondern der jeweiligen darunter liegenden Werkstoffmatrix. Deshalb nehmen die als nitriert bezeichneten Werkstoffe ähnliche Härtewerte wie ihre nichtnitrierten Versionen ein und dienen somit nur zur deren Überprüfung. Die in den folgenden Tabellen aufgelisteten Härtewerte ergaben sich als Mittelwert aus jeweils drei aktuell gemessenen Werten.

Die Tabellen zeigen, dass die Härtewerte durch das Aussetzen in 750°C Aluminiumschmelzen besonders stark abnehmen, wobei der W360 mit ungefähr 35 HRC den größten Härteverlust erfährt.

Tabelle 8.5: H	lärte der	Proben voi	r und nach	10-stündiger	Reaktionszeit i	n Aluminiumlegieru	ng
226							

	W300	W300N	W315	W315N	W360	W360N
Ausgangshärte [HRC]	46.1	46.6	47.0	45,9	55.3	55.0
Härte nach 10h [HRC]	19.7	20.1	17.8	15.4	20.2	20.1

Tabelle 8.6: Härte der Proben vor und nach 10-stündiger Reaktionszeit in Aluminiumlegierung Magsimal-59

	W300	W300N	W315	W315N	W360	W360N
Ausgangshärte [HRC]	46.1	46.6	47.0	45.9	55.3	55.0
Härte nach 10h [HRC]	18.8	20.4	15.3	16.7	20.3	20.5
Im Anhang Ab sind Gefügebilder der Stähle im Ausgangszustand sowie nach der Reaktionsdauer von 10 Stunden bei 750°C in der Aluminiumlegierung 226 dargestellt (Die sich durch die Einwirkung der Aluminiumlegierung Magsimal-59 ergebenden Gefüge sind im Anhang Ab nicht als Bilder eingefügt, da die Ausbildung der Gefüge nicht von der verwendeten Aluminiumlegierung sondern nur von der Reaktionszeit und der Temperatur abhängig ist).

Der Abfall der Härte liegt nach einer Betrachtung der sich nach 10 h Reaktionszeit bei T=750°C ergebenden Gefüge in der Ausbildung typischer Weichglühgefüge (ferritische Grundmatrix mit darin kugelförmig eingelagerten Carbiden) begründet.

Da die Struktur der Weichglühgefüge von dem vor dem Weichglühen im Stahl vorliegenden Gefügezustand geprägt ist, bildet sich ein Glühgefüge mit einer nadeligen Struktur aus, wenn grob martensitische oder bainitische Gefügebereiche weichgeglüht werden. Dies liegt darin begründet, dass die beim Glühen ausgeschiedenen Carbide bevorzugt an ehemaligen Martensit- oder Bainitnadelgrenzen ankristallisieren. Gleichmäßig feine Glühgefüge ohne jegliche Orientierung entstehen, wenn feinmartensitische Gefüge weichgeglüht werden [49].

Die Gefügebilder der Stähle nach 10-stündiger Reaktionszeit bei 750°C (Anhang Ab) scheinen dabei Merkmale beider Weichglühgefüge zu enthalten.

Aus den Resultaten der gemessenen Härtewerte geht hervor, dass die Härte der verwendeten Werkstoffe von untergeordneter Bedeutung für das Auflösungsverhalten ist. Dies könnte aus den nun folgenden Betrachtungen eingesehen werden.

Einerseits weisen die Werkstoffe W300 und W315 nach Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6 ähnliche Festigkeitswerte vor und nach der 10-stündigen Reaktionszeit mit der 750°C heißen Aluminiumschmelze auf. Trotzdem zeigt der Werkstoff W315 aber ein deutlich schnelleres Auflösungsverhalten (Abbildung 8.25 und Abbildung 8.30).

Weiters ist der Werkstoff W360 mit einer Ausgangshärte von 55 HRC der deutlich härteste Werkstoff. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden nehmen die Härtewerte des W360 allerdings bereits etwa dieselben Werte wie der Werkstoff W300 an. Trotz des sehr hohen Härteverlustes des Werkstoffes W360 zeigt sich die Auflösungskurve des W360 in Abbildung 8.25 aber nur unwesentlich gegenüber jener des W300 verschoben. Nach einer genaueren Betrachtung kann aber doch gesehen werden, dass sich die Auflösungskurve des W360 ab einer Reaktionszeit von etwa 7 Stunden zumindest etwas an jene des W300 annähert.

Nach dem Gesagten kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Härte der verwendeten Werkstoffe einen untergeordneten Einfluss auf das Auflösungsverhalten einnimmt aber sich dennoch zu erkennen gibt.

8.2.6 Zusatzversuch 1: W300 und W315 in Aluminiumlegierung 226 bei T=750°C

In diesem Versuch wurden je 10 Proben der Qualitäten W300 und W315, also insgesamt 20 Proben mit 750°C heißer Aluminiumschmelze 226 zur Reaktion gebracht. Nach bestimmten Zeitabständen wurde jeweils eine Probe beider Qualitäten entnommen und deren noch verbliebene Masse bestimmt, sodass sich das in Abbildung 8.35 gezeigte Masseverlustdiagramm ergibt. Nach einer Reaktionszeit von 25 Stunden wurde nur die W315-Probe entnommen, um ein anschaulicheres Diagramm zu erhalten, da hier bereits (wieder) ein deutlich verzögertes Auflösungsverhalten der W300-Proben zu erkennen war.



Abbildung 8.35: W300 und W315 in Aluminiumlegierung 226

8.2.7 Zusatzversuch 2: W300, W300N und W315 in Aluminiumlegierung 226 bei T=610°C

Wie erwartet erfolgt bei diesem Versuch, bei welchem die 3 Werkstoffproben W300, W300N und W315 mit nur 610°C heißer Aluminiumschmelze zur Reaktion gebracht wurden, das Auflösungsverhalten besonders langsam. Durch die auf 610°C abgesenkte Temperatur treten die Auflösungsvorgänge der einmal gebildeten intermetallischen Phasen sehr langsam in Erscheinung. Die Tabelle 8.7 zeigt die nach einer Reaktionszeit von 96 Stunden (4 Tage) erhaltenen Gewichtsverluste.

	W300	W300N	W315
Ausgangsmasse [g] Gewichtsverlust [g]	32	alle 415 33	31

Tabelle 8.7: Gewichtsverluste nach 96 Stunden (4 Tage) in der Aluminiumlegierung 226 bei T=610°C

8.3 Anreicherung der Legierungselemente in der Aluminiumschmelze

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der ICP-Analysen der dem Schmelzbad entnommenen Aluminiumproben jedes einzelnen Masseverlustversuches dargestellt. Wie bereits erwähnt, erfolgte die Entnahme der Aluminiumproben während der Masseverlustversuche genau zum selben Zeitpunkt als die Massewerte gemessen wurden.

Vor Beginn jedes einzelnen Masseverlustversuches wurde eine Probe des Schmelzbades entnommen, um eine <u>chemische Ist-Analyse</u> der eingeschmolzenen Aluminiumlegierung zu erhalten. Diese ist in den folgenden Tabellen zum Zeitpunkt Null angegeben und mit der Farbe grün markiert. Von einigen Verunreinigungen abgesehen lagen die Ist-Werte der verwendeten Aluminiumlegierungen alle im Bereich der Sollwerte der Aluminiumlegierungen 226 und Magsimal-59 entsprechend Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2.

Zu erkennen ist, dass sich die <u>Legierungselemente der Stähle</u> wie Eisen und Chrom besonders stark im flüssigen Aluminium anreichern (dies ist in den Tabellen rot markiert) und sich hingegen die Werte von Mangan, Molybdän und Vanadin kaum mit der Zeit ändern. Dies ist aber auch leicht nachvollziehbar, da die Legierungselemente Eisen und Chrom im Gegensatz zu Mangan, Molybdän sowie Vanadin Hauptlegierungselemente des Stahles darstellen.

Die sonstigen Legierungselemente der Aluminiumlegierung (Cu, Mg, Ni, Pb, Sn, Ti) können über die gesamte Versuchsdauer als konstant angesehen werden.

Versuc	Versuch 1: W300, W300N, W315, 140 kg Aluminiumlegierung 226, T=750°C											
	Legierungselemente des Stahles					Leg	ierung	selem	ente de	er Alumii	niumlegi	erung
Zeit [h]	Mn	Cr	Мо	V	Fe	Cu	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
0	0.22	0.020	<0.003	0.002	0.88	2.42	0.26	0.15	0.70	0.082	0.024	0.059
1	0.25	0.027	<0.003	0.003	0.98	2.40	0.26	0.15	0.70	0.083	0.026	0.059
2	0.25	0.029	<0.003	0.003	1.03	2.40	0.26	0.15	0.70	0.082	0.027	0.059
5	0.25	0.036	<0.003	0.003	1.16	2.42	0.26	0.15	0.70	0.082	0.027	0.059
6	0.25	0.038	<0.003	0.003	1.2	2.41	0.25	0.15	0.70	0.082	0.030	0.058
8	0.25	0.041	0.003	0.003	1.25	2.42	0.26	0.15	0.70	0.083	0.031	0.059
10	0.25	0.045	0.003	0.003	1.33	2.42	0.25	0.15	0.70	0.083	0.033	0.058

 Tabelle 8.8: Anreicherung der Legierungselemente in der Aluminiumschmelze (Versuch 1)

Tabelle 8.9: Anreicherung) der Legierungselemente in der Aluminiumschmelze (Versuch 2)
---------------------------	-----------------------------------------------------	------------

Versu	Versuch 2: W360, W360N, W315N, 140 kg Aluminiumlegierung 226, T=750°C												
	Le	gierungs	selemente	des Stah	les	Leę	Legierungselemente der Aluminiumlegierung						
Zeit [h]	Mn	Cr	Мо	V	Fe	Cu	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	
0	0.2	0.039	<0.003	<0.005	0.68	2.77	0.23	0.050	0.87	0.09	0.03	0.042	
1	0.21	0.045	<0.003	<0.005	0.72	2.78	0.23	0.051	0.87	0.09	0.04	0.041	
3	0.22	0.047	<0.003	<0.005	0.77	2.71	0.23	0.050	0.87	0.09	0.04	0.041	
4	0.21	0.049	<0.003	<0.005	0.81	2.72	0.22	0.049	0.86	0.09	0.04	0.041	
5	0.21	0.051	<0.003	<0.005	0.87	2.75	0.22	0.049	0.86	0.09	0.04	0.041	
7	0.21	0.054	0.003	<0.005	0.93	2.74	0.22	0.048	0.85	0.09	0.04	0.040	
8	0.21	0.056	0.003	<0.005	0.97	2.71	0.22	0.048	0.85	0.09	0.04	0.041	
10	0.21	0.060	0.004	<0.005	1.05	2.70	0.21	0.048	0.85	0.09	0.04	0.040	

Ve	Versuch 3: W300, W300N, W315, 140 kg Alleg. Magsimal-59, T=750°C												
	Le	egierungs	nles	Legierungselemente der Aluminiumlegierung									
Zeit [h]	Mn	Cr	Мо	V	Fe	Cu	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	
0	0.48	<0.005	<0.003	0.005	0.12	0.03	5.51	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.070	
1	0.48	<0.005	<0.003	0.005	0.14	0.03	5.52	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.071	
3	0.48	0.006	<0.003	0.005	0.18	0.03	5.48	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.070	
4	0.48	0.006	<0.003	0.005	0.20	0.03	5.49	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.069	
5	0.47	0.007	<0.003	0.005	0.22	0.03	5.42	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.070	
6	0.47	0.007	<0.003	0.005	0.22	0.03	5.52	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.070	
8	0.48	0.009	<0.003	0.005	0.25	0.03	5.38	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.069	
10	0.47	0.011	<0.003	0.005	0.28	0.03	5.4	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	0.069	

Tabelle 8.11: Anreicherung der	Legierungselemente in der Aluminiumso	hmelze (Versuch 4)
--------------------------------	---------------------------------------	--------------------

Ver	Versuch 4: W360, W360N, W315N, 140 kg Alleg. Magsimal-59, T=750°C												
	Legierungselemente des Stahles					Leç	gierung	gselemer	nte der <i>l</i>	Alumini	umlegie	erung	
Zeit [h]	Mn	Cr	Мо	V	Fe	Cu	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	
0	0.49	0.003	<0.003	<0.005	0.13	0.04	6.00	<0.005	0.011	<0.01	<0.01	0.051	
1	0.47	0.003	<0.003	<0.005	0.13	0.03	5.76	<0.005	0.009	<0.01	<0.01	0.069	
2	0.48	0.004	<0.003	<0.005	0.15	0.04	5.91	<0.005	0.010	<0.01	<0.01	0.072	
5	0.49	0.006	<0.003	0.005	0.19	0.04	5.93	<0.005	0.010	<0.01	<0.01	0.074	
6	0.48	0.007	<0.003	0.005	0.21	0.03	5.84	<0.005	0.009	<0.01	<0.01	0.072	
8	0.48	0.008	<0.003	0.005	0.23	0.03	5.87	<0.005	0.010	<0.01	<0.01	0.072	
10	0.49	0.011	<0.003	0.005	0.30	0.03	5.87	<0.005	0.009	<0.01	<0.01	0.072	

Zusatzversuch 1: W300, W315, Aluminiumlegierung 226, T=750°C												
	Leg	ierungse	lemente d	es Stahl	es	Legierungselemente der Aluminiumlegierung						
Zeit [h]	Mn	Cr	Мо	V	Fe	Cu	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
0	0.25	0.024	<0.003	0.003	0.94	2.45	0.27	0.16	0.72	0.086	0.027	0.059
1	0.25	0.042	0.003	0.003	1.30	2.41	0.27	0.16	0.71	0.086	0.035	0.059
2	0.25	0.053	0.005	0.004	1.50	2.39	0.26	0.16	0.71	0.084	0.040	0.058
3	0.25	0.063	0.006	0.004	1.69	2.39	0.26	0.16	0.72	0.085	0.044	0.059
5	0.24	0.074	0.007	0.004	1.90	2.38	0.26	0.16	0.71	0.084	0.049	0.058
6	0.24	0.080	0.008	0.005	1.98	2.40	0.26	0.16	0.71	0.085	0.052	0.058
8	0.24	0.086	0.009	0.005	2.13	2.37	0.25	0.16	0.70	0.084	0.053	0.058
10	0.25	0.093	0.010	0.005	2.26	2.39	0.26	0.16	0.71	0.085	0.056	0.058
12	0.24	0.095	0.010	0.005	2.31	2.38	0.25	0.16	0.70	0.083	0.058	0.057
21.5	0.24	0.112	0.012	0.006	2.60	2.37	0.24	0.16	0.70	0.083	0.067	0.057
26	0.25	0.117	0.012	0.006	2.70	2.38	0.24	0.16	0.71	0.085	0.068	0.058
27	0.24	0.118	0.013	0.006	2.71	2.36	0.24	0.16	0.70	0.086	0.067	0.058
29	0.24	0.117	0.013	0.006	2.75	2.36	0.24	0.16	0.71	0.085	0.067	0.058
30	0.24	0.119	0.013	0.006	2.73	2.34	0.24	0.16	0.69	0.082	0.070	0.057
32	0.24	0.119	0.013	0.006	2.74	2.34	0.25	0.16	0.69	0.085	0.067	0.057
36	0.24	0.121	0.014	0.006	2.77	2.34	0.23	0.16	0.69	0.083	0.069	0.057

Tabelle 8.12: Anreicherung d. Legierungselemente in der Aluminiumschmelze (Zusatzversuch1)

Wie in Kapitel 2.5 erwähnt, kann die Auflösung eines Metalls in einem flüssigen Metall entweder über den Mechanismus der "wahlweisen (selektiven) Auflösung" oder über jenen der "einheitlichen (nichtselektiven) Auflösung" stattfinden. Es ist nun von unmittelbarem Interesse, das Verhalten der Legierungselemente der Warmarbeitsstähle diesbezüglich zu untersuchen.

Allerdings muss an dieser Stelle eingesehen werden, dass die aus den Versuchen 1 bis 4 (Tabelle 8.8 bis Tabelle 8.11) ermittelten Werte der Legierungselemente in der Aluminiumlegierung keine sinnvollen Ergebnisse bringen werden. Dies liegt darin begründet, dass nach der Reaktionszeit von 10 Stunden zu geringe Unterschiede zwischen den Legierungselementen in der angereicherten Aluminiumschmelze und der Ausgangsaluminiumlegierung resultierten.

Deshalb wurde ein Zusatzversuch durchgeführt, bei welchem je 10 Proben der Qualitäten W300 und W315, also insgesamt 20 Proben mit 750°C heißer Aluminiumschmelze 226 36 Stunden zur Reaktion gebracht wurden. Nach bestimmten Zeitabständen wurde jeweils eine Probe beider Qualitäten entnommen deren noch verbliebene Masse bestimmt. Das sich sowie eraebende Masseverlustdiagramm wurde bereits in Kapitel 8.2.6 dargestellt, bringt aber keine wesentlichen neuen Erkenntnisse bezüglich der Auflösungstendenzen der Qualitäten W300 und W315. Stattdessen soll dieser Zusatzversuch ganz der Untersuchung der Anreicherung von Legierungselementen in der Aluminiumschmelze gewidmet sein. Nach Gleichung 2.7 ist die Geschwindigkeit der Anreicherung von Legierungselementen in Schmelzen proportional zur Oberfläche der verwendeten Probe. Daher reichert sich die Aluminiumschmelze bei diesem Zusatzversuch schneller mit Legierungselementen an, da hier mehr Proben zum Einsatz kamen. Tabelle 8.12 zeigt die Ergebnisse der ICP-Analysen dieses Versuches.

Die nun folgende <u>Methode, mit welcher durch einen Vergleich der Konzentrationsverhältnisse im Stahl und in der Aluminiumlegierung das Auflösungsverhalten (selektiv oder nichtselektiv) beurteilt werden kann, stammt ursprünglich von V. Dybkov [8], welcher bei dem rostfreien Stahl 18Cr-10Ni sowohl in reinem als auch legiertem flüssigen Aluminium dessen nichtselektives Auflösungsverhalten feststellte. Tabelle 8.13 zeigt die berechneten Konzentrationsverhältnisse im Stahl sowie in der Aluminiumlegierung nach 2 verschiedenen Reaktionszeiten. Bei der Berechnung der Konzentrationsverhältnisse in der Aluminiumlegierung wurde berücksichtigt, dass bereits Legierungselemente vor dem Versuch zum Zeitpunkt Null in der Schmelze sind und wurden daher dementsprechend subtrahiert.</u>

Wenn die Auflösung des Stahles im flüssigen Aluminium dem nichtselektiven Mechanismus folgt, dann werden die Konzentrationsverhältnisse sowohl im Stahl als auch in der Aluminiumschmelze dieselben Werte annehmen. Da dies nach Tabelle 8.13 nur für das Eisen-Chrom-Verhältnis zutrifft, kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass Warmarbeitsstähle (im Gegensatz zum rostfreien Stahl) einem selektiven Auflösungsverhalten in flüssigen Aluminiumschmelzen unterliegen. Selektiv in der Hinsicht, dass die Legierungselemente Eisen und Chrom sich im Vergleich zu Mangan, Molybdän und Vanadin bevorzugt im Aluminiumbad anreichern. Dieses Ergebnis erhält man durch alleiniges Betrachten der Konzentrationsverhältnisse in Tabelle 8.13, in welcher die Konzentrationsverhältnisse von Fe/Mo (in Aluminium) sowie Fe/V (in Aluminium) stark gegenüber jenen im Stahl ansteigen.

	$\frac{C_{Fe}}{C_{Mn}}$	$rac{c_{Fe}}{c_{Cr}}$	$rac{c_{Fe}}{c_{Mo}}$	$rac{c_{Fe}}{c_V}$
Verhältnisse im Stahl				
W300	228.55	18.28	70.32	228.55
W315	365.8	18.28	70.3	203.13
Verhältnisse im Aluminium				
10 Stunden	ungenau	19.1	188.6	660
30 Stunden	ungenau	18.8	179	596

Tabelle 8.13: Konzentrationsverhältnisse

Nach einem Vergleich der Konzentrationsverhältnisse Mo/V (Stahl) = 3,25 und Mo/V (in Aluminium) = 3,33 kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich Molybdän sowie Vanadin ähnlich langsam im flüssigen Aluminium anreichern. Dasselbe wird wohl auch für das Legierungselement Mangan gelten.

Nach einem Betrachten der Abbildung 4.10 und Tabelle 4.1 scheint, dass der besonders geringe Gewichtsverlust des niedrig legierten Stahles P20 gegenüber jenen des Warmarbeitsstahles H13 auf den geringeren Chromgehalt und auf die erhöhten Mangan- und Molybdängehälter zurückzuführen ist.

Demnach könnte das verminderte Auflösungsverhalten des Werkstoffes W360 (siehe Kapitel 8.2.1 und 8.2.2) eventuell durch ein Absenken des Chromgehaltes und durch eine Erhöhung der Molybdän-, Vanadin- und Mangangehälter noch weiter verlangsamt werden.

8.4 Auflösungsverhalten und Schichtdickenverhalten des Werkstoffes W320 in der Aluminiumlegierung 226 im Vergleich zu den Werkstoffen W360, W300 und W315

Mit einem weiteren Zusatzversuch 3 soll die auf den in Kapitel 8.3 gefundenen Ergebnissen beruhende Hypothese, dass ein abgesenkter Chromgehalt das <u>Auflösungsverhalten</u> weiter verringern könnte, überprüft werden. Da sich die Werkstoffe W360 und W320 im Wesentlichen nur in deren Chromgehältern unterscheiden (siehe Tabelle 8.14), kann die aufgestellte Hypothese mit einem entsprechenden Versuch überprüft werden.

Tabelle 8.14: Chemische Zusammensetzung der	Warmarbeitsstähle (inklusive W320)
---------------------------------------------	------------------------------------

	С	Cr	Мо	V	Si	Mn	Al	Summe Legierungselemente
W300	0.38	5	1.3	0.4	1.1	0.4		8.58
W315	0.39	5	1.3	0.45	0.2	0.25	1	8.59
W360	0.5	4.5	3	0.55	0.2	0.25		9
W320	0.31	2.9	2.8	0.5	0.3	0.35		7.16

Dazu wurden wieder 140 kg der Aluminiumlegierung 226 chargiert und die Versuche bei einer Temperatur von 750°C durchgeführt. Dann wurden zwei Werkstoffe der Qualitäten W320 und ein Werkstoff der Qualität W360 mit der Aluminiumschmelze entsprechend Kapitel 7.4 zur Reaktion gebracht.

Es wurde bewusst eine zweite W320-Probe gewählt, bei welcher es sich um eine Ersatzprobe handelt, falls an der ersten Probe eine, die Auflösungskinetik beschleunigende, Erosionsmulde (siehe Kapitel 8.2.2.2) auftreten sollte.

Damit der Versuch unter ähnlichen Bedingungen wie alle anderen durchgeführten Masseverlustversuche stattfindet, wurde eine 3. Probe hinzugegeben. Da der Versuch das Verhalten der Werkstoffe W320 und W360 vergleichen soll, wurde als 3. Probe auch gleich der Werkstoff W360 herangezogen. Da der Werkstoff W360 bereits einmal in der Aluminiumlegierung 226 zur Anwendung kam (siehe Versuch 2 in Kapitel 8.2.1.2), ist dieser Versuch gleichzeitig hinsichtlich der Reproduzierbarkeit des Auflösungsverhaltens des W360-Werkstoffes interessant.

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigt die Abbildung 8.36:



Abbildung 8.36: Korrosionsverhalten der Werkstoffe W320 (Probe 1), W320 (Probe 2) und W360 in 750°C heißer Aluminiumlegierung 226, (Zusatzversuch 3)

Aus der Abbildung 8.36 ist sofort zu erkennen, dass sich die Hypothese des abgesenkten Chromgehalts nicht bestätigt. Stattdessen wird das Auflösungsverhalten sogar noch wesentlich verschlechtert. Ebenfalls wie bei den W315-Werkstoffen konnte nach der Reaktionszeit von 10 Stunden die Ausbildung typischer, dreieckförmiger Querschnitte beobachtet werden. Im Gegensatz zum W315, bei welchem der Aluminiumgehalt der Grund für das stark selektive Auflösungsverhalten und damit in weiterer Folge der Grund für die Ausbildung der dreieckförmigen Querschnitte sein könnte (Kapitel 8.2.1.3), ist dies beim W320-Werkstoff wahrscheinlich auf den abgesenkten Chromgehalt zurückzuführen. Der geringere Chromgehalt führt daher zu einem stärkeren selektiven Angriff als ein höherer und damit im Werkstoff gleichmäßiger verteilter Chromgehalt.

Bei der 1. Probe des Werkstoffes W320 wurden nur Massewerte bis zu einer Reaktionszeit von 8 Stunden gemessen, da die Probe bei der Entnahme (um den Massewert zu messen) in das Schmelzbad fiel. Diese konnte zwar sofort wieder aus dem Aluminiumtiegel herausgezogen werden, allerdings war es unmöglich, die Probe zur Versuchsfortsetzung wieder auf das Rührwerk aufzubringen, sodass der Versuch in den letzten 2 Stunden nur mit den beiden Werkstoffen W360 und W320 (2) fortgesetzt wurde. Die folgende Abbildung 8.37 fasst alle bei der Reaktion von Werkzeugstählen mit der Aluminiumlegierung 226 erhaltenen Auflösungskurven in einem Diagramm zusammen.

Zu erkennen ist, dass das Auflösungsverhalten des W320-Werkstoffes jenem dem W315 sehr ähnlich ist.

Die Abbildung 8.37 zeigt, dass die Auflösungstendenz der W360-Werkstoffe dieselbe ist. Es wird darauf hingewiesen, dass die erhaltenen Unterschiede im Bereich von 20 Gramm liegen und damit sehr klein sind. Dasselbe gilt für die Werkstoffe W320 (1) und W320 (2).





Schlussendlich ist zu erkennen, dass die Werkstoffe W360 und W300 hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens in der Aluminiumschmelze 226 eindeutig am beständigsten sind.

Falls die Legierungselemente der Werkzeugstähle, und nicht andere Eigenschaften der Werkzeugstähle (zum Beispiel Gefügeeinflüsse oder physikalische Eigenschaften wie die thermische Leitfähigkeit), einen Einfluss auf das Auflösungsverhalten haben, dann kann ihre Bedeutung wie folgt beschrieben werden: Bei Werkzeugstählen bringt ein erhöhter Gehalt der Legierungselemente Kohlenstoff, Chrom, Molybdän, Vanadin und Mangan Vorteile hinsichtlich des Auflösungsverhaltens. Aluminium- und niedrige Chromgehälter sollten vermieden werden.

Weiters wurden <u>Schichtdickenversuche</u> mit dem W320-Werkstoff in der Aluminiumlegierung 226 bei 750°C durchgeführt. Das Ergebnis dieses Versuches mit dem Vergleich zu den Schichtdickenverlaufskurven der Werkstoffe W360, W300 und W315 ist in Abbildung 8.38 dargestellt. Zu beachten ist die in Abbildung 8.38 anders gewählte Skalierung der Schichtdickenachse im Vergleich zu den in Kapitel 8.1.1 gezeigten Schichtdickenkurven.



Abbildung 8.38: Ausbildung der Schichtdicken in Aluminiumlegierung 226 bei T=750°C

Zu erkennen ist, dass die Schichtdickenverlaufskurve des W320-Werkstoffes wieder entsprechend des Angriffsmechanismus von Aluminiumschmelzen auf Warmarbeitsstähle wellenförmig in Erscheinung tritt. Weiters zeigt die Abbildung 8.38, dass sich beim W320-Werkstoff im Vergleich zu allen anderen Werkstoffen (W360, W300 und W315) äußerst dünne Schichten in Abhängigkeit der Zeit ausbilden. In der Abbildung 8.39 sind alle Ergebnisse der Kurzzeitschichtdickenversuche (20 sec, 40 sec und 60 sec) in einem separaten Diagramm dargestellt.



Abbildung 8.39: Schichtdicken im Anfangsbereich (Aluminiumlegierung 226, 750°C)

Da die Kurzzeitschichtdickenversuche (Abbildung 8.39) die Ergebnisse der Langzeitschichtdickenversuche (Abbildung 8.38) bestätigen, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass der Werkstoff W320 ein verringertes Klebeverhalten im Druckgussprozess aufweisen könnte. Durch die sich geringer ausbildenden Schichtdicken ist somit ein geringeres Anhaften der flüssigen Aluminiumlegierung an diese Schichten (Kleben) sowie vermindert auftretende Schädigungen des Werkstoffes bei den Ausstoßvorgängen der Druckgussteile zu erwarten.

Das Auftreten von konstitutionell unterkühlten Bereichen in der Schmelze könnte einen weiteren wichtigen Einflussfaktor auf das Klebeverhalten darstellen. Dabei diffundieren die Legierungselemente des Stahles durch die intermetallischen Phasen, verbleiben in einem kleinen Bereich vor der Erstarrungsfront aufgrund schlechter Diffusion in der Aluminiumschmelze, womit lokal die Liquidustemperatur in diesem Bereich erhöht wird, und wodurch die Grenzfläche in weiterer Folge dendritenförmig in Erscheinung tritt. Beim Abkühlvorgang ist dann ein bevorzugtes Anlagern an dieser Grenzfläche vorstellbar.

Ein vermindertes Klebeverhalten ist dann zu erwarten, wenn die Diffusion der Stahllegierungselemente in Richtung Aluminiumschmelze unterbunden werden kann

oder die Anreicherung von Legierungselementen vor der Erstarrungsfront verhindert wird. Dies kann zum Beispiel durch Schutzschichten (Nitrierschichten) erfolgen. Weiters ist vorstellbar, dass die Klebeneigung verringert wird je weniger Legierungselemente an den Diffusionsvorgängen beteiligt sind, d. h. je geringer legiert der Warmarbeitsstahl vorliegt.

Dann könnte die Ursache der sich äußerst dünn ausbildenden Schichten des Werkstoffes W320 in den, gegenüber dem W360 abgesenkten Legierungselementen (siehe Tabelle 8.14) begründet liegen. Dies sei nun folgend am Beispiel des am stärksten abgesenkten Legierungselementes Chrom diskutiert. Nach der Diffusion der Chromatome aus dem Stahlsubstrat durch die intermetallischen Schichten liegen diese an der Grenzfläche zwischen der intermetallischen Schicht und der flüssigen Aluminiumlegierung (Erstarrungsfront) in geringeren Konzentrationen vor als bei höher chromlegierten Stählen. Damit ist die Schmelze in diesem Bereich konstitutionell unterkühlt aber die Grenzfläche resultiert und das Anhaften von Aluminiumlegierung (Kleben) beim Abkühlen erschwert sein könnte. Der Effekt von Chrom könnte weiters dadurch erklärbar sein, dass sich die Chromatome bevorzugt in der Aluminiumschmelze anreichern (siehe Kapitel 8.3).

Nach den in diesem Kapitel gefundenen Ergebnissen scheint, dass das Auflösungsverhalten und das Klebeverhalten von Warmarbeitsstählen zwei von Legierungselementen konträr beeinflusste Vorgänge darstellen. Will man einerseits das Auflösungsverhalten vermindern, ist andererseits mit einer erhöhten Klebeneigung zu rechnen und umgekehrt. Dies geht eindeutig aus den Versuchsergebnissen der Werkstoffe W360 und W320 hervor, welche sich im Wesentlichen nur in deren Chromgehältern unterscheiden. Während durch einen erhöhten Chromgehalt ein vermindertes Auflösungsverhalten erzielt wird, könnte ein erhöhter Gehalt an Chrom konträr dazu Klebevorgänge fördern.

Für die Praxis bedeutet dies, dass für die Anwendung in Gießkammern vor allem die Werkstoffe W360 und W300 verwendet werden sollten, da in Gießkammern eine verstärkte Korrosionsbeanspruchung zu erwarten ist. Als Formenwerkstoff sollte der Werkstoff W320 herangezogen werden, da in Druckgussformen mit verstärktem Klebeangriff zu rechnen ist. Auflösungserscheinungen der gebildeten intermetallischen Schicht sind äußerst unwahrscheinlich, da im Druckgussprozess die Kontaktzeiten mit der heißen, frischen Schmelze sehr kurz sind. Weiters könnte der Werkstoff W300 gegenüber den Werkstoffen W360 und W315 ein vermindertes Klebeverhalten zeigen, da sich sowohl in der Aluminiumlegierung 226 als auch in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 an diesem Werkstoff geringere Schichtdicken ausbilden. Dies könnte auf den erhöhten Siliziumgehalt zurückzuführen sein (siehe Kapitel 8.1.1). Trifft dies zu, dann nimmt das Legierungselement Silizium eine Ausnahmerolle bezüglich des Klebeverhaltens ein.

9

Zusammenfassung und Ausblick

Gegen den Lösungsangriff von flüssigem Aluminium ist kein Metall völlig immun. Bei der Reaktion von Warmarbeitsstählen mit flüssigen Aluminiumlegierungen liegt dies in der sehr hohen Reaktionsfreudigkeit von Eisen mit Aluminiumatomen begründet. Trotz dieser Feststellung, welche aus den 50er Jahren stammt, kann die Beständigkeit dennoch erheblich verbessert werden.

Untersuchungen in der Vergangenheit beschäftigten sich vor allem mit der Modifikation der in der Aluminiumlegierung enthaltenen Legierungselemente, um ein verringertes Korrosions- und Klebeverhalten zu erreichen [17, 19, 24].

Mit dieser Diplomarbeit soll vor allem auf das Korrosions- und Klebeverhalten in Abhängigkeit der Formenwerkstoffe eingegangen werden, um daraus Ideen zu weiteren Verbesserungen der Warmarbeitsstähle gegenüber chemischen Angriffen infolge flüssiger Aluminiumschmelzen zu erhalten.

Aus den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen konnten dabei folgende Ergebnisse gewonnen werden:

• Angriffsmechanismus von flüssigen Aluminiumschmelzen auf Warmarbeitsstähle:

Mit Hilfe der Literatur wurde ein Angriffsmechanismus von flüssigen Aluminiumschmelzen auf Warmarbeitsstähle erarbeitet, welcher durch die in dieser Diplomarbeit durchgeführten Schichtdickenversuche bei 750°C und 650°C in allen wichtigen Details bestätigt wurde.

• Tauchversuche:

Sowohl in der Aluminiumlegierung 226 als auch in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 konnte folgende Reihung der Werkstoffe bei 750°C bezüglich ihres Auflösungsverhaltens gefunden werden:

- 1. W360 mit dem langsamsten Korrosionsverhalten
- 2. W300 mit geringfügig schnellerem Korrosionsverhalten und
- 3. W315 mit dem schnellsten Auflösungsverhalten.

Das Auflösungsverhalten des Werkstoffes W320, welches nur in der Aluminiumschmelze 226 untersucht wurde, nimmt dabei ein ähnlich schnelles Auflösungsverhalten wie jenes des Werkstoffes W315 an.

Im Druckgussprozess sollten daher die Werkstoffe W360 und W300 gegenüber den Werkstoffen W315 und W320 bevorzugt als Gießkammer-

werkstoffe eingesetzt werden, da in Gießkammern eine verstärkte Korrosionsbeanspruchung zu erwarten ist.

Chemische Analysen der Schmelzen während der Tauchversuche in der Aluminiumlegierung 226 bei 750°C zeigten, dass sich die Legierungselemente der Warmarbeitsstähle Eisen und Chrom im Gegensatz zu Vanadin, Molybdän und Mangan bevorzugt in der Aluminiumschmelze 226 anreichern. Warmarbeitsstähle unterliegen in flüssigen Aluminiumschmelzen somit dem selektiven (wahlweisen) Auflösungsmechanismus. Nach einem Vergleich der Werkstoffe W360 und W320, welche hauptsächlich im Chromgehalt verschieden sind, konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Chromgehalt (trotz stark selektiver Wirkung) das Auflösungsverhalten erheblich verringert. Bei Werkzeugstählen bringt daher ein erhöhter Gehalt der Legierungselemente Chrom, Molybdän, Vanadin (sowie auch Kohlenstoff und Mangan) Vorteile hinsichtlich des Auflösungsverhaltens. Niedrige Chromgehälter (Werkstoff W320) und Aluminiumgehälter (der erhöhte Aluminiumgehalt des Werkstoffes W315 wird als Ursache für das schlechte Auflösungsverhalten angesehen) sollten vermieden werden.

• Schichtdickenversuche:

Das Ziel der durchgeführten Schichtdickenversuche war, Aussagen über das Klebeverhalten in Abhängigkeit des Formenwerkstoffes im Rahmen von Tauchversuchen zu erhalten. Es muss erwähnt werden, dass die durchgeführten Tauchversuche zur Ermittlung der Schichtdicken nicht die im Druckgussprozess auftretenden Bedingungen (Temperaturzyklen, sehr kurze Zeiten eines Druckgusszyklus) simulieren können, aber Hinweise bezüglich des Klebeverhaltens liefern können.

Am Werkstoff W320 bilden sich im Vergleich zu allen anderen Werkstoffen (W360, W300 und W315) äußerst dünne Schichten in Abhängigkeit der Zeit bei der Reaktion mit der Aluminiumlegierung 226 bei 750°C aus, womit ein geringeres Anhaften der flüssigen Aluminiumlegierung an diese Schichten (Kleben), sowie geringer auftretende Schädigungen des Werkstoffes bei den Ausstoßvorgängen der Druckgussteile zu erwarten sind.

Auftretende konstitutionelle Unterkühlung der Schmelze infolge von Diffusionsvorgängen (Legierungselemente des Stahles diffundieren durch die intermetallischen Phasen, verbleiben in einem kleinen Bereich vor der Erstarrungsfront aufgrund schlechter Diffusion in der Aluminiumschmelze und erhöhen lokal die Liquidustemperatur in diesem Bereich, wodurch die Grenzfläche dendritenförmig in Erscheinung tritt, und so ein bevorzugtes Anlagern an dieser Grenzfläche vorstellbar ist) könnte einen weiteren wichtigen Einflussfaktor auf das Klebeverhalten darstellen. Ein vermindertes Klebeverhalten ist dann zu erwarten, wenn die Diffusion der Stahllegierungselemente in Richtung Aluminiumschmelze unterbunden werden kann. Dies kann zum Beispiel durch Schutzschichten erfolgen. Es ist vorstellbar, dass die Klebeneigung durch geringere Gehälter an Legierungselementen verringert wird, wie anhand einem Vergleich der Versuchsergebnisse der Werkstoffe W360 und W320 gesehen werden konnte.

Möglicher Legierungselementeinfluss (des Stahles) auf das Auflösungsund Klebeverhalten

Nach den gewonnenen Erkenntnissen in den letzten beiden Unterpunkten scheint nun, dass das Auflösungsverhalten (verzögert sich durch das Legieren mit Chrom, Molybdän, Vanadin, Mangan und Kohlenstoff) und das Klebeverhalten (verringert sich durch niedrigere Gehälter an Legierungselementen) zwei, von Legierungselementen konträr beeinflusste Vorgänge darstellen.

Das Legierungselement Silizium könnte bezüglich der Klebeneigung (in beiden zur Anwendung gekommenen Aluminiumlegierungen konnten am höher siliziumlegierten Stahl W300 dünnere Schichten beobachtet werden) und dem Auflösungsverhalten (Silizium ist in Aluminium sehr gut löslich) eine Ausnahmerolle einnehmen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigen, wie Werkzeugstähle hinsichtlich der chemischen Beständigkeit gegenüber Aluminiumschmelzen noch weiter legierungstechnisch verbessert werden könnten. Es erscheint dabei als sinnvoll, weitere Versuche unter praxisnäheren Bedingungen durchzuführen. Weiters wäre es von Interesse zu erforschen, wie sich Gefügeeinflüsse (Martensitpaketgröße, bainitische Strukturen) auf die Beständigkeit der Stähle auswirken.

• Nitrierschichten

Durch das Aufbringen von Nitrierschichten wird sowohl das Auflösungsverhalten als auch das Klebeverhalten von Werkzeugstählen erheblich verringert. Dies liegt darin begründet, dass durch Nitrierschichten (wirken wie Schutzschichten) auftretende Diffusionsvorgänge (zwischen dem Stahlsubstrat und der Aluminiumlegierung), welche den beiden Angriffsformen zugrunde liegen, gehemmt werden. An chemisch bevorzugten, reaktionsfreudigen Stellen der Nitrierschicht beginnt der Angriff durch die flüssige Aluminiumschmelze, wodurch kleine Lochfraßgrübchen entstehen, welche mit zunehmender Reaktionsdauer schließlich miteinander verschmelzen und so die Auflösung der Nitrierschicht bewirken. Sobald die Nitrierschicht aufgelöst ist, erfolgen Auflösungs- und Klebevorgänge mit derselben Kinetik wie bei anfangs nichtnitrierten Stählen.

• Aluminiumlegierung 226 – Aluminiumlegierung Magsimal-59

Die Aluminiumlegierung Magsimal-59 sollte beim Vergießen im Druckgussprozess die deutlich aggressivere Legierung sein.

Dies geht aus den durchgeführten Schichtdickenversuchen hervor, welche zeigten, dass bei allen Reaktionszeiten mit der Aluminiumlegierung Magsimal-59 die Grenzfläche zwischen dem Werkzeugstahl und den sich ausbildenden intermetallischen Schichten stark wellenförmig in Erscheinung tritt, was ein bevorzugtes Wachstum in Richtung des Werkzeugstahles andeuten könnte. Da sich zusätzlich wesentlich dickere Schichtdicken an den Werkzeugwerkstoffen bei der Reaktion mit der Aluminiumlegierung Magsimal-59 bei 750°C ausbilden, könnten bei den Ausstoßvorgängen der fertig erstarrten Druckgussteile demnach verstärkt regelrechte Teile aus dem Werkzeugwerkstoff herausgerissen werden. Weiters wird die Legierung Magsimal-59 aufgrund deren höheren Schmelzpunktes in der Praxis bei etwas höheren Temperaturen vergossen als die Aluminiumlegierung 226, wodurch in den Gießformen verstärkt mit dem Auftreten von Brandrissen zu rechnen ist.

Das in den Versuchen beobachtete geringere Auflösungsverhalten der Warmarbeitsstähle in der Aluminiumlegierung Magsimal-59 (im Vergleich zur Aluminiumlegierung 226) wird dabei in engem Zusammenhang mit den sich wesentlich dicker ausbildenden Schichten stehen.

• Einfluss der Härte der Werkstoffe auf das Auflösungsverhalten

Aus den vor und nach den Masseverlustversuchen gemessenen Härtewerten der Proben konnte gesehen werden, dass die Härte der Werkstoffe einen untergeordneten Einfluss auf das Auflösungsverhalten einnimmt.

10 Literaturverzeichnis

- 1 N. Ruhland: 'Druckgießen für Praktiker', Gießerei-Verlag, 2003, S. 11-21.
- 2 I. Siller, H. Schweiger, Einfluss der thermomechanischen und physikalischen Werkstoffeigenschaften auf die Brandrissbeständigkeit von Warmarbeitsstählen für die Druckgussanwendung, Gießerei-Rundschau <u>53</u> (2006) 44-46.
- 3 L. Eliasson, O. Sandberg, Einfluss verschiedener Parameter auf die Temperaturwechselbeständigkeit von Warmarbeitsstählen für Druckgießformen, Gießerei-Praxis <u>9</u> (1990) 154-160.
- 4 H. Berns, Beispiele zur Schädigung von Warmarbeitswerkzeugen, Druckgusspraxis <u>2</u> (2005) 65-72.
- 5 G. Gottstein: 'Physikalische Grundlagen der Materialkunde', Springer-Verlag, 2001, S. 146-156.
- 6 R. Bürgel: 'Handbuch Hochtemperatur Werkstofftechnik', Vieweg-Verlag, 2006, S. 259-338.
- 7 V. Dybkov, Reaction diffusion in heterogeneous binary systems Part1, Journal of Materials Science <u>21</u> (1986) 3078-3084.
- V. Dybkov, Interaction of 18Cr 10Ni stainless steel with liquid aluminium, Journal of materials science <u>25</u> (1990) 3615-3633.
- 9 G. Eggeler, W. Auer, H. Kaesche, Zum Angriff von Aluminiumschmelzen auf niedriglegierten Stahl, Werkstoffe und Korrosion <u>38</u> (1987) 351-356.
- K. Bouche, F. Barbier, A. Coulet, Intermetallic compund layer growth between solid iron and molten aluminium, Materials Science and Engineering <u>A249</u> (1998) 167-175.
- 11 T. Heumann, S. Dittrich, Über die Kinetik der Reaktion von festem und flüssigem Aluminium mit Eisen, Zeitschrift Metallkunde <u>50</u> (1959) 617-625.
- 12 A. Bouayad, C. Gerometta, A. Belkebir, A. Ambari, Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium, Materials Science and Engineering <u>A363</u> (2003) 53-61.
- H. Shahverdi, M. Ghomashchi, S. Shabestari, J. Hejazi, Kinetics of interfacial reaction between solid iron and molten aluminium, Journal of Materials Science <u>37</u> (2002) 1061-1066.
- 14 S. Shankar, D. Apelian, Die Soldering: Mechanism of the Interface Reaction between Molten Aluminium Alloy and Tool Steel, Metallurgical and Materials Transactions B <u>33B</u> (2002) 465-476.
- 15 V. Joshi, A. Srivastava, R. Shivpuri, Intermetallic formation and its relation to interface mass loss and tribology in die casting dies, Wear <u>256</u> (2004) 1232-1235.

- 16 S. Shankar, D. Apelian, Mechanism and Preventive Measures for Die Soldering during AI Casting in a ferrous mold, JOM – The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society <u>54</u> (2002) 47-54.
- 17 M. Jahedi, G. Winkelman, Z. Chen, D. St John, The effect of the iron content of an Aluminium Die Casting Alloy on the Rate of Reaction Between the Molten Alloy and H13 Die Steel, International Die Casting Congress & Exposition <u>21</u> (2001) 1-8.
- 18 Y. Chu, P. Cheng, R. Shivpuri, Soldering Phenomenon in Aluminium Die Casting: Possible Causes and Cures, International Die Casting Congress & Exposition, <u>17</u> (1994) 361-371.
- 19 W. Kajoch, A. Fajkiel, Testing the Soldering Tendencies of Aluminium Die Casting Alloys, 16th International die casting congress and exhibition.Transactions. (1991) 67-74.
- 20 J. Nicholls, Corrosion Technology <u>11</u> (1964) 16.
- D. Lainer, A. Kurakin, Fizika metallov i metallovedenie <u>18</u> (1964) 145.
- G. Eggeler, W. Auer, H. Kaesche, On the influence of silicon on the growth of the alloy layer during hot dip aluminizing, Journal of Materials Science <u>21</u> (1986) 3348-3350.
- 23 S. Gopal, A. Lakare, R. Shivpuri, Soldering in Die Casting: Aluminium Alloy and Die Steel Interactions, Die Casting Engineer <u>44</u> (2000) 70-81.
- 24 S.Shankar, D. Apelian, The Role of Aluminium Alloy Chemistry and Die Material on Die Soldering, International Die Casting Congress & Exposition, <u>20</u> (1999) 285-293.
- Z. Chen, M. Jahedi, The effect of temperature on soldering and the sequence of formation of the soldered layer during high pressure die casting of Al-11Si-3Cu alloy, International Journal of Cast Metals Research <u>11</u> (1998) 129-138.
- 26 Z. Chen, Formation and progression of die soldring during high pressure die casting, Materials Science and Engineering <u>A397</u> (2005) 356-369.
- M. Sundqvist, S. Hogmark, Effects of liquid aluminium on hot-work tool steel, Tribology International <u>26</u> (1993) 129-134.
- 28 S. Gopal, A. Lakare, R. Shivpuri, Evaluation of thin film Coatings for Erosive-Corrosive Wear Prevention in Die Casting Dies, Surface Engineering <u>15</u> (1999) 297-300.
- 29 C. Kammer: 'Aluminium Taschenbuch, Band1: Grundlagen und Werkstoffe', Aluminium Verlag, 1995, S. 212-215.
- 30 Verein deutscher Schmelzhütten: 'Aluminium Gusslegierungen', Aluminium Verlag, 1988, S. 79-91.
- 31 H. Rockenschaub, T. Pabel, G. Geier, H. Holzer, M. Hopfinger, Neue Wärmebehandlung für beste mechanische Eigenschaften im Aluminium-Druckguss, Gießerei <u>93</u> (2006) 20-33.

- Aluminium Rheinfelden GmbH, Die innovative Druckgusslegierung Magsimal 59 und ihre Anwendung, Druckguss Praxis Special <u>2</u> (2003) 5-6.
- 33 P. Gümpel, K. Rasche, Entwicklungsstand bei Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelstahl Technische Berichte <u>7</u> (1981) 151-160.
- 34 W. Bergmann: 'Werkstofftechnik, Teil1: Grundlagen', Carl Hanser Verlag, 2005, S. 246-249.
- 35 Verein Deutscher Eisenhüttenleute: 'Werkstoffkunde Stahl, Band 2: Anwendungen'; Verlag Stahleisen m.b.H Düsseldorf, 1985, S. 305-377
- 36 D. Caliskanoglu: 'Einfluss der Legierungslage auf das Anwendungspotential temperaturwechselbeanspruchter Warmarbeitsstähle', Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2002.
- Schruff; Zusammenstellung der Eigenschaften und Werkstoffkenngrößen der Warmarbeitsstähle X38CrMoV51, X40CrMoV51, X32CrMoV33 und X38CrMoV53; Thyssen Edelstahl Technische Berichte <u>15</u> (1989) 70-81.
- 38 P. Gümpel, H. Hellmonds, M. Hoock, Carbidausscheidungen in dem Warmarbeitsstahl X38CrMoV51, Thyssen Edelstahl Technische Berichte <u>11</u> (1985) 143-149.
- 39 A. Dittrich, E. Haberling, K. Rasche, I. Schruff, Legierungsoptimierung des Warmarbeitsstahles X40CrMoV51 für großformatige Werkzeuge mit hoher Zähigkeitsbeanspruchung, Thyssen Edelstahl Technische Berichte <u>15</u> (1989) 63-69.
- 40 V. Läpple: 'Wärmebehandlung des Stahls', Verlag Europa-Lehrmittel, 2003, S. 217-232.
- 41 G. Reiter: 'Nitrierhärtbarkeit verschiedener Warmarbeitsstähle im Vergleich', Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben.
- 42 J. Blaha: 'Weiterentwicklung eines aluminiumlegierten Hochleistungswarmarbeitsstahles', Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 1999.
- 43 Böhlerbroschüre: 'Böhler W360', W360 DE 02.2004 2.000 CD
- 44 W. Kurz, D. Fisher: 'Fundamentals of solidification', Trans tech publications ttp, 1998, p. 50-55.
- 45 P. Sahm, I. Egry, T. Volkmann: 'Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen', Vieweg-Verlag, 1999, S. 138-148.
- 46 Z. Chen, D. Fraser, M. Jahedi, Structures of intermetallic phases formed during immersion of H13 tool steel in an Al-11Si-3Cu die casting alloy melt, Materials science and Engineering, <u>A260</u> (1999) 199-196.
- 47 W. Bergmann: 'Werkstofftechnik, Teil 2: Werkstoffherstellung Werkstoffverarbeitung - Werkstoffanwendung', Carl Hanser Verlag, 2005, S. 95-97.
- 48 C. Mortimer: 'Chemie Das Basiswissen der Chemie', Georg Thieme Verlag, 1996, S. 198.

49 H. Berns, E. Haberling, F. Wendl, Einfluss des Glühgefüges auf die Zähigkeit von Warmarbeitsstählen, Thyssen Edelstahl Technische Berichte <u>11</u> (1985) 150-157.

ANHANG A: Masseverlustversuche

ANHANG Aa: Bilder



Abbildung Aa1: Versuch 1, W300N (links) W300 (Mitte) W315 (rechts), Aluminiumlegierung 226, T=750°C, Versuchsdauer 10 h



Abbildung Aa2: Versuch 2, W360N (links) W360 (Mitte) W315N (rechts), Aluminiumlegierung 226, T=750°C, Versuchsdauer 10 h



Abbildung Aa3: Versuch 3, W300N (links) W300 (Mitte) W315 (rechts), Aluminiumlegierung Magsimal-59, T=750°C, Versuchsdauer 10 h



Abbildung Aa4: Versuch 4, W360N (links) W360 (Mitte) W315N (rechts), Aluminiumlegierung Magsimal-59, T=750°C, Versuchsdauer 10 h



Abbildung Aa5: Zusatzversuch 1, W300, Aluminiumlegierung 226, T=750°C, Versuchsdauer von links nach rechts: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 21.5, 32, 36 Stunden



Abbildung Aa6: Zusatzversuch 1, W315, Aluminiumlegierung 226, T=750°C, Versuchsdauer von links nach rechts: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 21.5, 26, 32 Stunden



Abbildung Aa7: Zusatzversuch 2, W300N (links) W300 (Mitte) W315 (rechts), Aluminiumlegierung 226, T=610°C, Versuchsdauer 10 h

ANHANG Ab: Gefügebilder der Stähle vor und nach der Reaktion



Abbildung Ab1: W300 (Ausgangshärte: 46,1 HRC)



Abbildung Ab2: W315 (Ausgangshärte: 47 HRC)



Abbildung Ab3: W360 (Ausgangshärte: 55,3 HRC)



Abbildung Ab4: W300 (Versuch 1, Reaktionszeit: 10h bei T=750°C, Härte: 19,7 HRC)



Abbildung Ab5: W315 (Versuch 1, Reaktionszeit: 10h bei T=750°C, Härte: 17,8 HRC)



Abbildung Ab6: W360 (Versuch 2, Reaktionszeit: 10h bei T=750°C, Härte: 20,2 HRC)

ANHANG B: Schichtdickenversuche

ANHANG Ba: Bilder

<u>Werkzeugstahl – Aluminiumlegierung 226</u>



Abbildung Ba1: W300N – Aluminiumlegierung 226 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)



Abbildung Ba 2: W315N – Aluminiumlegierung 226 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)



Abbildung Ba 3: W360N – Aluminiumlegierung 226 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)



Abbildung Ba 4: W360 – Aluminiumlegierung 226 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)

Werkzeugstahl – Aluminiumlegierung Magsimal-59



Abbildung Ba 5: W300 (oben) und W300N (unten) – Aluminiumlegierung Magsimal-59 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)



Abbildung Ba 6: W315 (oben) und W315N (unten) – Aluminiumlegierung Magsimal-59 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)



Abbildung Ba 7: W360 (oben) und W360N (unten) – Aluminiumlegierung Magsimal-59 (Reaktionszeiten von links nach rechts: 20, 40, 60, 300, 600, 1200, 1800, 2400 und 3000 sec)

ANHANG Bb: Grenzfläche Werkzeugstahl – Aluminiumlegierung 226

<u>W300 – Aluminiumlegierung 226</u>



Abbildung Bb1: W300, Aluminiumlegierung 226, t=20 sec, T=750°C


Abbildung Bb2: W300, Aluminiumlegierung 226, t=40 sec, T=750°C



Abbildung Bb3: W300, Aluminiumlegierung 226, t=60 sec, T=750°C



Abbildung Bb4: W300, Aluminiumlegierung 226, t=300 sec, T=750°C



Abbildung Bb5: W300, Aluminiumlegierung 226, t=600 sec, T=750°C



Abbildung Bb6: W300, Aluminiumlegierung 226, t=1200 sec, T=750°C



Abbildung Bb7: W300, Aluminiumlegierung 226, t=1800 sec, T=750°C



Abbildung Bb8: W300, Aluminiumlegierung 226, t=2400 sec, T=750°C



Abbildung Bb9: W300, Aluminiumlegierung 226, t=3000 sec, T=750°C

<u> W315 – Aluminiumlegierung 226</u>



Abbildung Bb10: W315, Aluminiumlegierung 226, t=20 sec, T=750°C



Abbildung Bb11: W315, Aluminiumlegierung 226, t=40 sec, T=750°C



Abbildung Bb12: W315, Aluminiumlegierung 226, t=60 sec, T=750°C



Abbildung Bb13: W315, Aluminiumlegierung 226, t=300 sec, T=750°C



Abbildung Bb14: W315, Aluminiumlegierung 226, t=600 sec, T=750°C



Abbildung Bb15: W315, Aluminiumlegierung 226, t=1200 sec, T=750°C



Abbildung Bb16: W315, Aluminiumlegierung 226, t=1800 sec, T=750°C



Abbildung Bb17: W315, Aluminiumlegierung 226, t=2400 sec, T=750°C



Abbildung Bb18: W315, Aluminiumlegierung 226, t=3000 sec, T=750°C

<u>W360 – Aluminiumlegierung 226</u>



Abbildung Bb19: W360, Aluminiumlegierung 226, t=20 sec, T=750°C



Abbildung Bb20: W360, Aluminiumlegierung 226, t=40 sec, T=750°C



Abbildung Bb21: W360, Aluminiumlegierung 226, t=60 sec, T=750°C



Abbildung Bb22: W360, Aluminiumlegierung 226, t=300 sec, T=750°C



Abbildung Bb23: W360, Aluminiumlegierung 226, t=600 sec, T=750°C



Abbildung Bb24: W360, Aluminiumlegierung 226, t=1200 sec, T=750°C



Abbildung Bb25: W360, Aluminiumlegierung 226, t=1800 sec, T=750°C



Abbildung Bb26: W360, Aluminiumlegierung 226, t=2400 sec, T=750°C



Abbildung Bb27: W360, Aluminiumlegierung 226, t=3000 sec, T=750°C

ANHANG Bc: Grenzfläche Werkzeugstehl-Aluminiumlegierung Magsimal-59

<u>W300 – Aluminiumlegierung Magsimal-59</u>



Abbildung Bc1: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=20 sec, T=750°C



Abbildung Bc2: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=40 sec, T=750°C



Abbildung Bc3: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=60 sec, T=750°C



Abbildung Bc4: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=300 sec, T=750°C



Abbildung Bc5: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=600 sec, T=750°C



Abbildung Bc6: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=1200 sec, T=750°C



Abbildung Bc7: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=1800 sec, T=750°C



Abbildung Bc8: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=2400 sec, T=750°C



Abbildung Bc9: W300, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=3000 sec, T=750°C

<u>W315 – Aluminiumlegierung Magsimal-59</u>



Abbildung Bc10: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=20 sec, T=750°C



Abbildung Bc11: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=40 sec, T=750°C



Abbildung Bc12: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=60 sec, T=750°C



Abbildung Bc13: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=300 sec, T=750°C



Abbildung Bc14: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=600 sec, T=750°C



Abbildung Bc15: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=1200 sec, T=750°C



Abbildung Bc16: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=1800 sec, T=750°C



Abbildung Bc17: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=2400 sec, T=750°C



Abbildung Bc18: W315, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=3000 sec, T=750°C

<u>W360 – Aluminiumlegierung Magsimal-59</u>



Abbildung Bc19: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=20 sec, T=750°C



Abbildung Bc20: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=40 sec, T=750°C



Abbildung Bc21: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=60 sec, T=750°C



Abbildung Bc22: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=300 sec, T=750°C



Abbildung Bc23: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=600 sec, T=750°C



Abbildung Bc24: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=1200 sec, T=750°C



Abbildung Bc25: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=1800 sec, T=750°C



Abbildung Bc26: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=2400 sec, T=750°C



Abbildung Bc27: W360, Aluminiumlegierung Magsimal-59, t=3000 sec, T=750°C

ANHANG Bd: Nitirierte Werkstoffe

Nitrierte Werkstoffe – Aluminiumlegierung 226



Abbildung Bd1: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 300 sec



Abbildung Bd2: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 300 sec



Abbildung Bd3: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd4: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd5: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd6: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Bd7: W300N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd8: W315N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd9: W315N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd10: W360N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd11: W360N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd12: W360N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Bd13: W360N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 2400 sec


Abbildung Bd14: W360N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd15: W360N, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 3000 sec

Nitrierte Werkstoffe – Aluminiumlegierung Magsimal-59



Abbildung Bd16: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 60 sec



Abbildung Bd17: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 60 sec



Abbildung Bd18: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 300sec



Abbildung Bd19: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 600 sec



Abbildung Bd20: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 600 sec



Abbildung Bd21: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd22: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd23: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd24: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd25: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Bd26: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Bd27: W300N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd28: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 600 sec



Abbildung Bd29: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd30: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd31: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Bd32: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Bd33: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd34: W315N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd35: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 300 sec



Abbildung Bd36: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd37: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Bd38: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd39: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Bd40: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 3000 sec



Abbildung Bd41: W360N, Aluminiumlegierung Magsimal-59, Reaktionszeit: 3000 sec

ANHANG Be: W320 – Aluminiumlegierung 226



Abbildung Be1: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 20 sec



Abbildung Be2: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 40 sec



Abbildung Be3: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 60 sec



Abbildung Be4: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 300 sec



Abbildung Be5: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 600 sec



Abbildung Be6: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1200 sec



Abbildung Be7: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 1800 sec



Abbildung Be8: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 2400 sec



Abbildung Be9: W320, Aluminiumlegierung 226, Reaktionszeit: 3000 sec