



Lehrstuhl für Gießereikunde

Masterarbeit



Siliziumvergiftung und der Einfluss von
Tantal auf die Kornfeinung von AlSi-
Legierungen

Maria Elisabeth Pammer, BSc

Juni 2022



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 26.05.2022

Unterschrift Verfasser/in
Maria Elisabeth Pammer

Danksagung

Mit dieser Seite möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich auf unterschiedliche Art und Weise beim Gelingen dieser Arbeit und meines Studiums unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Peter Schumacher für die tatkräftige Unterstützung meiner Masterarbeit. Des Weiteren bedanke ich mich besonders bei Herrn Priv.-Doz. MSc PhD Jiehua Li und bei meinen Kollegen am Lehrstuhl für Gießereikunde für deren Einsatz. Außerdem möchte ich mich bei der Firma AMG Aluminium für die Bereitstellung der Kornfeinungsmittel und für die Finanzierung über das FWF Projekt (P 32378-N37) bedanken.

Kurzfassung

Die Kornfeinung von Al-Si Legierung ist eine unabdingbare Methode für die Verbesserung der Vergießbarkeit und der mechanischen Eigenschaften. Industriell werden dafür Impfmittel eingebracht, welche aus TiB_2 Partikel bestehen, welche durch Adsorption mit metastabilem Al_3Ti beschichtet sind. Für die Bildung dieser metastabilen Phase, sowie für die nachfolgende Wachstumsbehinderung ist freies Titan in der Schmelze notwendig. Daher wird industriell meist der überstöchiometrische Kornfeiner Al-5Ti-1B verwendet, welcher 2,2 Gew.-% Titan über dem Verhältnis der TiB_2 Partikel enthält. Über eine peritektische Reaktion dieser Schicht bildet sich α -Aluminium. Allerdings wird ab einem Silizium-Gehalt von 3,5 Gew.-% eine Vergrößerung der Körner verzeichnet, welche aufgrund der Siliziumvergiftung auftritt. Dabei handelt es sich um die Bildung der ternären τ_1 Phase ($Ti_7Al_5Si_{14}$), wodurch keine peritektische Reaktion mehr möglich und somit der Kornfeinungseffekt beeinträchtigt ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mithilfe des, nach ASTM standardisierten, TP1-Tests die Siliziumvergiftung einer Al-10Si Legierung mit stöchiometrischem und überstöchiometrischem Kornfeiner quantifiziert werden. Im Anschluss wurde 0,02 Gew.-% Tantal als Gegenmittel gegen die τ_1 Phase eingebracht, wodurch sich wieder ein feineres Gefüge einstellte. Grund dafür ist die Bildung einer Al_3Ta Schicht auf TiB_2 Partikel, welche auch über eine peritektische Reaktion α -Aluminium bildet und keine ternären Phasen mit Ti oder Si aufweist. Parallel zu den TP1-Tests wurde ein PoDFA (Porous Disc Filtration Analysis) Apparatur verwendet, um die Vergiftungsphase im Filterkuchen zu sammeln und mithilfe des Rasterelektronenmikroskops zu untersuchen. Nach der Zugabe von Tantal zu einer „vergifteten“ Schmelze konnte im Zuge dessen eine Löslichkeit von Tantal in der τ_1 Phase, bei gleichzeitiger Verfeinerung der Mikrostruktur, nachgewiesen werden.

Abstract

Grain refinement of Al-Si alloy is an essential method for improving castability and mechanical properties of the material. Industrially, inoculants consisting of TiB_2 particles coated with metastable Al_3Ti by adsorption, are added into the melt. Free titanium in the melt is necessary for the formation of this metastable phase and the subsequent growth restriction. For this reason, the superstoichiometric grain refiner Al-5Ti-1B, which contains 2.2 wt.-% titanium above the ratio of TiB_2 particles, is used. Via a peritectic reaction of this layer, α -aluminium is formed. However, above a silicon content of 3.5 wt.-%, a coarsening of the grains is observed, which occurs due to silicon poisoning effect. This is the formation of the ternary τ_1 phase ($Ti_7Al_5Si_{14}$), whereby a peritectic reaction is no longer possible and thus the grain refinement effect deteriorates. Within the scope of this work, the silicon poisoning of an Al-10Si alloy with stoichiometric and superstoichiometric grain refiner was quantified with by using the ASTM standardised TP1 test. Subsequently, 0.02 wt.-% tantalum was added as an antidote to the τ_1 phase, resulting in a finer microstructure. The reason for this is the formation of an Al_3Ta layer on TiB_2 particles, which also forms α -aluminium via a peritectic reaction and has no ternary phases with Ti or Si. In parallel with the TP1 tests, a PoDFA (Porous Disc Filtration Analysis) apparatus was used to collect the poisoning phase in the filter cake and examine it using the scanning electron microscope. After the addition of tantalum to a "poisoned" melt, a solubility of tantalum in the τ_1 phase with simultaneous refinement of the microstructure were detected.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung.....	II
Kurzfassung	III
Abstract.....	IV
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Kornfeinung	3
2.2 Heterogene Keimbildung	4
2.3 Wachstumsbehinderung	8
2.4 Al-Si Legierungen	14
2.4.1 Kornfeinung von Al-Si Legierungen.....	15
2.4.2 Siliziumvergiftung im Al-Si-Ti System.....	17
2.4.3 Tantal in Al-Si Legierungen	18
3 Praktische Durchführung.....	22
3.1 Ofenreisen	23
3.2 Abgüsse	24
3.2.1 TP1-Tests	24
3.2.2 PoDFA Versuche	27
3.3 Metallographische Untersuchung.....	29
3.3.1 Probenvorbereitung	29

3.3.2	Lichtmikroskopie	30
3.3.3	Korngrößenauswertung	30
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	30
3.4	Probennomenklatur	33
4	Ergebnisse und Diskussion.....	35
4.1	Untersuchung des Siliziumvergiftungseffekts.....	36
4.1.1	TP1 Korngrößenauswertung	36
4.1.2	Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktors Q	42
4.1.3	PoDFA Auswertung der τ_1 Phase.....	44
4.2	Einfluss von Tantal auf die τ_1 Phase	47
4.2.1	TP1 Korngrößenauswertung	47
4.2.2	PoDFA Analyse der τ_1 Phase mit Tantal	53
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	56
6	References	58
7	Abbildungsverzeichnis.....	62
A.	Anhang: Einwaage und Gießplan.....	66
B.	Anhang: Chemische Analyse	72

1 Einleitung

Die Relevanz von Aluminium-Legierungen hierzulande steigt stetig seit den letzten Jahren. Grund dafür ist die immer weiter in den Fokus rückende Streben nach leichter werdenden Bauteilen. Beispielsweise kann dadurch in der Automobilindustrie der ökologische Fußabdruck der Produkte verbessert werden. Insbesondere recycelte Aluminium-Legierungen besitzen ein hohes CO₂ Sparpotential gegenüber primären Aluminium-Legierungen. Mit zunehmender Nachfrage am Werkstoff steigen allerdings auch die Anforderungen der Eigenschaften daran. Aufgrund der besseren Verformung von Fe-haltigen Phasen können durch die Verfeinerung des Gefüges mechanische Eigenschaften optimiert und Ungenzen verringert werden.

Somit ist die Kornfeinung von Aluminium-Silizium Legierungen ein wesentlicher Bestandteil in der Herstellung von Gussstücken, um die Massenspeisung zu verbessern und mechanische Eigenschaften positiv zu beeinflussen [1]. Industriell wird dazu bevorzugt im Al-Ti-B System gearbeitet. Das am häufigsten verwendete Kornfeinungsmittel ist der überstöchiometrische Kornfeiner Al-5Ti-1B, welcher aus TiB₂ Partikel, Al₃Ti in einer Matrix aus Aluminium besteht. Nach der Zugabe zur Schmelze geht Al₃Ti in Lösung, während die TiB₂ Partikel als heterogene Phase bestehen bleiben. Auf diesen heterogenen Partikeln befinden bzw. bilden sich epitaktische Schichten aus Al₃Ti, welche über eine peritektische Reaktion zur Keimbildung von α-Aluminium führen.

Jedoch wird ab einem Si-Gehalt von 3,5 Gew.-% eine negative Beeinflussung der Kornfeinung in diesem System beobachtet [2]. Dabei handelt es sich um die Bildung der τ₁ Phase (Ti₇Al₅Si₁₄), welche auch als Si-Vergiftung bekannt ist. Sie führt zur einer Unterbindung der peritektischen Reaktion, wodurch in das Prinzip der kornfeinenden Wirkung überstöchiometrischer Kornfeiner eingegriffen wird.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Vergiftungsphase und deren Wechselwirkung mit Tantal. – Warum Tantal? Tantal bildet mit Aluminium ein Peritektikum, gleich wie Titan. Die peritektische Temperatur liegt leicht über jener von Ti und Al_3Ta weist keine ternären Phasen mit Silizium auf.

Zunächst wurde die Kinetik der Si-Vergiftung mit steigendem Titan-Gehalt untersucht. Die Bewertung der resultierenden Korngrößen erfolgte auf Basis des nach ASTM standardisierten TP1-Tests. Für einen starken Effekt der Siliziumvergiftung wurde eine Legierung mit hohem Si-Gehalt, Al-10Si, für die praktische Versuchsdurchführung verwendet. Nachdem die Entwicklung der Korngröße durch Zugabe von stöchiometrischem Kornfeiner mittel TP1 festgestellt wurde, wurde neben dem stöchiometrischen Kornfeiner der freie Ti-Gehalt über 0,03 und 0,06 auf 0,12 Gew.-% erhöht. Durch thermodynamische Modellierung (ThermoCalc) konnte die theoretisch erreichbare Korngröße bestimmt und mit jener aus den Versuchen resultierenden Korngröße verglichen werden. Zur genaueren Untersuchung der Vergiftungsphase wurde eine PoDFA (Porous Disc Filtration Analysis) Apparatur eingesetzt. Die gesammelten Vergiftungsphasen bei 0,12 und 0,2 Gew.-% freiem Titan in Anwesenheit von TiB_2 Partikel wurden am Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Im letzten Schritt wurden 0,02 Gew.-% Tantal der vergifteten Schmelze zulegiert und die Entwicklung der Korngröße wieder mittels TP1 dokumentiert. Der Tantal-Gehalt wurde anschließend auf 0,05 Gew.-% erhöht, woraufhin TP1 und PoDFA-Versuche durchgeführt wurden. Die Wechselwirkung zwischen Tantal und der τ_1 Phase wurde am REM genauer untersucht.

Diese Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. Nach einer Übersicht über theoretische Grundlagen über kornfeinende Prozesse, Aluminium-Silizium Legierungen und Siliziumvergiftung wird auf die Vorgehensweise in der praktischen Durchführung eingegangen. Anschließend werden die Resultate präsentiert und diskutiert. Im letzten Teil werden die Ergebnisse der theoretischen Grundlage gegenübergestellt und ein kleiner Ausblick auf mögliche weitere Schritte gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel umfasst die theoretischen Grundlagen von Kornfeinungsmechanismen. Anfangs wird auf allgemeine Zusammenhänge der heterogenen Keimbildung und des Wachstumsbehinderungsfaktors Q eingegangen. Darauf folgt die Spezifikation dieser Themen auf Al-Si-Legierungen.

2.1 Kornfeinung

Bei den meisten Anwendungen von Gussteilen werden deren wichtigsten Eigenschaften im festen Zustand genutzt. Die dafür erwünschte Gussstruktur beläuft sich dabei auf feine, globulitisch erstarrte Primärgefüge [2–4].

Nach John Campbell werden durch eine feinere Mikrostruktur sämtliche Verbesserungen in der Anwendung verzeichnet – besserer Widerstand gegen (Heiß-)risse, geringere Streuung bei zerstörungsfreier Prüfung mittels Röntgenstrahlung, verbesserter Widerstand gegen interkristalline Korrosion, höhere Zugfestigkeit, höhere Duktilität und Zähigkeit, bessere Ermüdungsbeständigkeit und weniger und kleinere Porenbildung [5]. Außerdem führt die Kornfeinung zu Isotropie und homogener mechanischer Eigenschaft [6].

Eine oft zitierte und weit verbreitete Formel, welche den Zusammenhang zwischen Korngröße und resultierender erhöhter Streckgrenze für kubisch flächenzentrierte Gefügestrukturen beschreibt, ist von Hall [7] und Petch [8]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_1}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

wobei σ_0 und k_1 Konstanten sind und d der mittleren Korngröße entspricht. Die Spannung σ_0 enthält Beiträge von gelösten Stoffen und Partikeln, aber nicht von Versetzungen. Dadurch ergibt sich jener Zusammenhang, dass die Festigkeitssteigerung umso größer ist je feiner die Mikrostruktur ist [9]. Armstrong beschreibt in seiner Arbeit die Zusammenhänge der Hall-Petch Beziehung und dem kubisch flächenzentrierten Aluminium [10]. Aufgrund der relativ großen Gehalte an gelösten Stoffen in Aluminium variieren die Konstanten σ_0 und k_1 deutlich stärker als in anderen Metallsystemen, wodurch die Beziehung nicht direkt angewendet werden kann. Durch die Anwendung der Taylor-Theorie, welche das Versetzungskonzept beschreibt, konnte die positive Beeinflussung der Verformungseigenschaften durch Kornfeinung in Aluminium-Legierungen beschrieben werden [10]. Außerdem müssen für die genaue Beschreibung der Änderung der mechanischen Eigenschaften von Aluminium-Legierungen alle Verfestigungsmechanismen berücksichtigt werden [11].

Korngefeinte Gefüge können aus sehr hohen Kühlraten resultieren. Speziell bei geringen Abkühlraten muss auf weitere Mechanismen zurückgegriffen werden. Mögliche angewandte Vorgehensweisen sind:

- Impfung der Schmelze: Zugabe von feinen Partikeln zur heterogenen Keimbildung,
- Agitation der Schmelze: Einsatz kontrollierter elektromagnetischer Felder oder Ultraschall.

Dabei ist die sogenannte Impfung, dem die Theorie der heterogene Keimbildung zugrunde liegt, eine sehr verbreitete Methode für Al-Legierungen [2].

2.2 Heterogene Keimbildung

Die heterogene Keimbildung ist neben der homogenen Keimbildung Teil der Gleichgewichtstheorie der Keimbildung. Unter homogener Keimbildung versteht man die spontane Formierung von Eigenteilchen in einer homogenen Schmelze, welche aufgrund

atomarer Fluktuationen auftreten und somit intrinsisch auftritt [4]. Diese ist jedoch kaum erreichbar, da meist Fremdatome in oder um die Schmelze (z.B. Feuerfestmaterialien, etc.) am Keimbildungsprozess beteiligt sind, welche die Keimbildung katalysieren und daher als extrinsische Prozesse bezeichnet werden. **Abbildung 2-1** zeigt das zugehörige Prinzip der heterogenen Keimbildung auf einer soliden Fremdphase aus einer Schmelze [1].

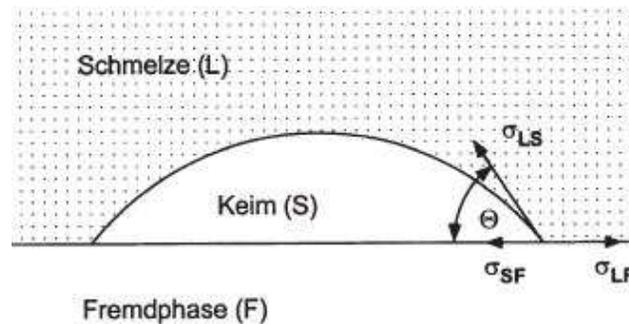


Abbildung 2-1: Schema der heterogenen Keimbildung auf einer festen Fremdphase [1].

In der flüssigen Schmelze liegen Atome ungeordnet vor und sind in ständiger Bewegung. Die treibende Kraft für den Übergang zum festen Aggregatzustand stammt aus der Abnahme des Energiegehalts durch den Wärmeentzug während der Abkühlung [6]. Im Bereich der Phasenumwandlung wird in der Praxis oft beobachtet, dass die Umwandlung nicht unmittelbar beim Überschreiten der Stabilitätsgrenze geschieht. Dies bedeutet, dass sich das System vor der Umwandlung in den thermodynamischen stabilen Zustand im Ungleichgewicht befindet. Schlussfolgernd wird deutlich, dass dies eine Überwindung einer Energieschwelle zu bedeuten hat, welche zu Beginn die Umwandlung hemmt. Man spricht dabei von der Unterkühlung als treibende Kraft [1].

Bei der heterogenen Keimbildung stammt die Gesamtänderung der Gibbs Energie ΔG aus der Summe der Verringerung der Volumenenergie ΔG_V , die Änderung der Oberflächenenergie $\Delta G_{O,LS}$ zwischen Keim und Schmelze und der geänderten Oberflächenenergie $\Delta G_{O,SF}$ zwischen Keim und Wand [1]:

$$\Delta G_{Keim} = \Delta G_V + \Delta G_{O,LS} + \Delta G_{O,SF} \quad (2)$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Energiebilanzen und Umformen erhält man die Aktivierungsenergie bei der heterogenen Keimbildung. Diese entspricht der homogenen Keimbildung, welche mit dem Benetzungsfaktor $f(\theta)$ multipliziert wird [1]:

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi \gamma_{LS}^3 f(\theta)}{3 \Delta G_V^2} = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (3)$$

Der Benetzungsfaktor $f(\theta)$ variiert abhängig vom Benetzungswinkel θ zwischen 0 ($\theta=0$) und 1 ($\theta=\pi$) und wird mittels folgender Formel bestimmt [1]:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta)) \quad (4)$$

Da die einzelnen freien Enthalpien Funktionen vom Radius sind, kann dieser Zusammenhang wie in **Abbildung 2-2** zu sehen ist, visualisiert werden. Zur Bildung eines Keims muss dabei der kritische Keimradius r^* überschritten werden, um die benötigte Energieschwelle ΔG^* zu überschreiben [1].

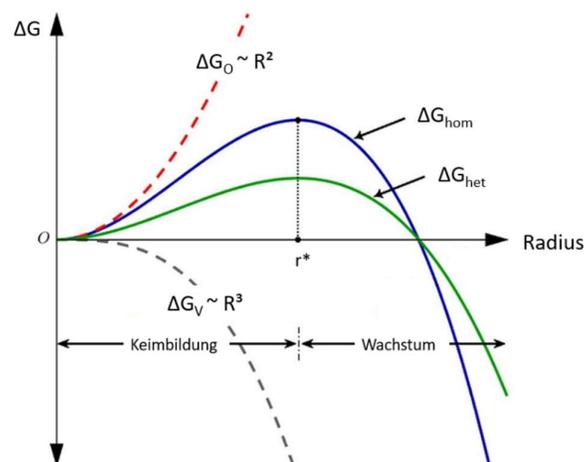


Abbildung 2-2: Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Keimradius.

Durch die Ableitung der freien Enthalpie und dessen Gleichsetzung mit Null wird das Maximum berechnet

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (5)$$

und in weiterer Folge der kritische Keimradius r^* bestimmt:

$$r = r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad (6)$$

Somit hängt der kritische Keimbildungsradius von mehreren Faktoren ab, wodurch sich folgende Zusammenhänge ergeben: [12]

- Bei großer Unterkühlung ist der kritische Keimradius klein,
- Eine Keimbildung ist ohne Unterkühlung nicht möglich,
- Durch eine große Kristallisationswärme oder eine kleine Grenzflächenenergie ergibt sich ein kleiner kritischer Keimbildungsradius,
- Beim Erreichen des kritischen Keimradius r^* wird die benötigte Energieschwelle ΔG^* überschritten und das Wachstum beginnt.

In Aluminiumlegierungen werden meist heterogene Keime in die Schmelze eingebracht, worauf in 2.4.1 genauer eingegangen wird. Auf Basis der heterogenen Keimbildung wurde von Greer et al. das freie Wachstumsmodell entwickelt, welches in **Abbildung 2-3** am Beispiel eines TiB_2 Partikels erklärt wird [13]. Durch Adsorption können Teilchen aus der Schmelze an der Oberfläche des Partikels schon bei geringer Unterkühlung einen Keim bilden. Dieser wächst seitwärts bis die Basalebene des TiB_2 Partikels benetzt ist, woraufhin er vom Partikel weg wächst [14]. Dadurch wird der Krümmungsradius zwischen Keim und Schmelze reduziert. Wird im Rahmen dieses Fortschritts der kritische Keimradius überschritten, wurde erfolgreich ein Keim gebildet. Voraussetzung dafür ist, dass der Durchmesser d des Partikels mindestens zweimal dem kritischen Keimbildungsradius r^* ($d \geq 2r^*$) entspricht [15].

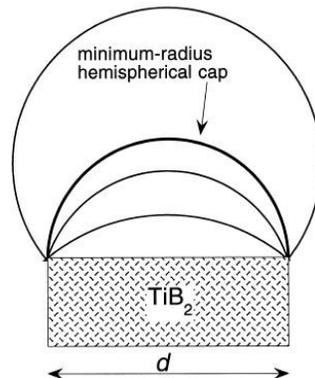


Abbildung 2-3: Kristallwachstum nach der Keimbildung basierend auf dem Modell der heterogenen Keimbildung oder auf Adsorption auf der Basalebene eines TiB_2 Partikels [13].

2.3 Wachstumsbehinderung

Nach der Bildung eines stabilen Keims erfolgt dessen weiteres Wachstum, welches durch den Aufstau von Legierungselementen vor der Erstarrungsfront unterdrückt wird. Dieses Phänomen ist neben der heterogenen Keimbildung ein wichtiger Faktor für einen erfolgreichen Kornfeinungseffekt und kann mithilfe der konstitutionellen Unterkühlung quantifiziert werden [16].

Durch die Abkühlung bei der Erstarrung von der Liquidustemperatur T_L auf die Solidustemperatur T_S bei anfänglicher Legierungskonzentration c_0 kann der Ausgleich der Konzentrationen zwischen Feststoff und Schmelze nicht rapide genug ablaufen, wodurch vor der Erstarrungsfront Seigerungen oder Verarmung an Legierungselementen auftreten [17]. Durch Mikroseigerungen tritt lokal eine Verschleppung der Erstarrung ein und die Temperatur unmittelbar vor der Erstarrungsfront fällt unter die Liquidustemperatur. Dieser Temperaturunterschied entspricht der konstitutionellen Unterkühlung und bestimmt die Morphologie der Erstarrung. Der Konzentrationsunterschied, woraus die konstitutionelle Unterkühlung resultiert, wird durch den Verteilungskoeffizienten k definiert [18]:

$$k = \frac{c_S}{c_L} \quad (7)$$

Abbildung 2-4 zeigt das Schema der konstitutionellen Unterkühlung für dendritisches Wachstum [12].

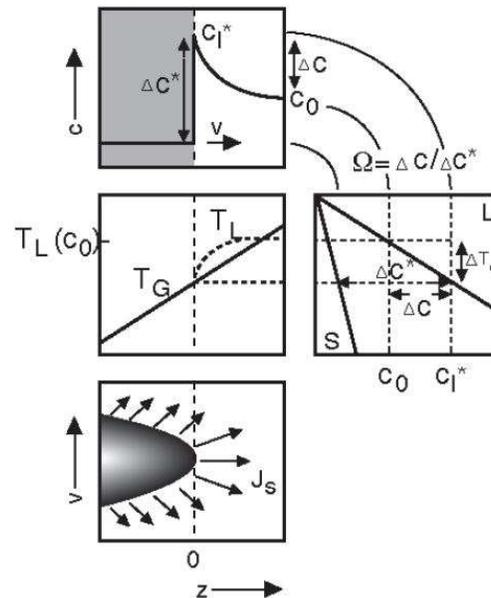


Abbildung 2-4: Darstellung des dendritischen Wachstums durch konstitutionelle Unterkühlung und Übersättigung [12].

Im Laufe der Erstarrung sind die wichtigsten Einflussgrößen die chemische Analyse und die Abkühlgeschwindigkeit. Das dendritische Wachstum erfolgt schneller als jenes des planaren Wachstums, wodurch sich eine dünnere Diffusionsgrenzschicht ausbildet und die Diffusion unmittelbar vor der Erstarrungsfront des Dendriten den limitierenden Faktor darstellt. [12,18].

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Dendriten und somit der Primärabstand sind stark von den Vorgängen an der Dendritenspitze abhängig. Für eine ideal runde Dendritenspitze besteht ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis des Spitzenradius zur charakteristischen Diffusionslänge und der Übersättigung Ω . Dieser Zusammenhang wird über die Peclet-Zahl beschrieben [12]:

$$P_c = \frac{Rv}{2D} \quad (8)$$

mit R als Radius der Dendritenspitze, v der Wachstumsgeschwindigkeit und D dem Diffusionskoeffizienten. Daraus ergibt sich, dass bei konstanter Übersättigung (das Produkt

$R \cdot v$ ist konstant) ein Dendrit mit kleinem Radius schnell oder ein Dendrit mit großem Radius langsam wächst. Bei sehr geringen Radien wird das Wachstum nicht mehr von Diffusion limitiert, sondern auch noch von der Kapillarität zwischen den Dendriten, wodurch sich ein minimaler Radius für die Dendritenspitze ergibt [12].

Bei der Interpretation des rechten Bildes von **Abbildung 2-4** (weiterer Ausschnitt in **Abbildung 2-5**), also einem idealen binären System an der Stelle $f_s=0$ mit geraden Phasengrenzlinien, sind die Steigung m_L und k nicht vom gelösten Gehalt abhängig [19]. c_s^* und c_L^* sind die Gleichgewichtskonzentrationen in der jeweiligen Phase an der Grenzfläche. Deren Grad der Verteilung wird durch die Differenz $c_L^* - c_s^*$ bestimmt und wird oft durch $c_0(1-k)$ genähert wenn $\Delta T_s \ll (T_m - T_L)$, wobei ΔT_s der Unterkühlung entspricht und sich eine inverse Proportionalität zur konstitutionellen Unterkühlung ergibt [19]. Diese Näherung ist nur zulässig, da die zugegebenen Partikel für die Kornfeinung das Kornwachstum schon bei sehr geringer Unterkühlung bewirken und der Vorgang somit als isotherm betrachtet werden kann [13,16].

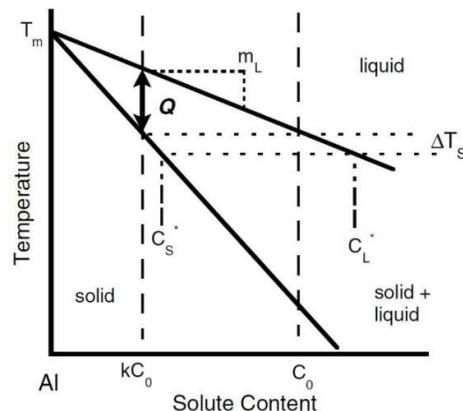


Abbildung 2-5: Ideales Zweistoffsystem mit linearen Phasengrenzlinien und Überleitung zum Wachstumsbehinderungsfaktor Q [19].

Die Entwicklung der Bugwelle an der Erstarrungsfront bzw. der Diffusionslänge Δx kann durch die Verwendung der Unterkühlung ΔT_s und des Temperaturgradienten G bzw. des Diffusionskoeffizienten D und der Erstarrungsgeschwindigkeit v beschrieben werden:

$$\Delta x = \frac{\Delta T_S}{G} = \frac{D}{v} \quad (9)$$

Durch die Formel des Konzentrationsgradienten $c_L^* - c_0 = \frac{-\Delta T_S}{m_L}$ wird deutlich, dass sich bei einer gegebenen Unterkühlung mit größerer Steigung m_L ein kleinerer Konzentrationsgradient ergibt und daher auch die treibende Kraft für Diffusion abnimmt und die Wachstumsbehinderung Q zunimmt. Diese Behinderung des Wachstums auf die erstarrende Phase kann nach Quedsted et al. durch den Faktor Q quantifiziert werden [19]:

$$Q = m_L (k - 1)c_0 \quad (10)$$

Die benötigten Werte können aus binären Phasendiagrammen abgeleitet werden oder auch aus der Literatur, wie zum Beispiel von Johnsson und Bäckerud für Al-Systeme, entnommen werden (siehe **Tabelle 2-1**) [20]. Aus der Tabelle geht hervor, dass Titan den größten Effekt auf die Wachstumsbehinderung hat. Der Beitrag von Silizium zu Q ist im Rahmen dieses Experiments auch nicht zu unterschätzen, da 10 Gew.-% Si eingesetzt wurden.

Tabelle 2-1: Parameter binärer Phasendiagramme von relevanten Legierungselementen mit Aluminium zur Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktors Q [20]:

Element	k_i	m_i	$(k_i-1)m_i$	Max. Konz. [Gew.-%]	Reaktion
Ti	~9	30,7	245,6	0,15	Peritektisch
Ta	2,5	70	105	0,1	Peritektisch
Si	0,11	-6,6	5,9	12,6	Eutektisch

Diese Methode zur Bestimmung von Q ist allerdings nur zulässig, wenn m und k als konstant und somit unabhängig von der Legierungskonzentration annimmt, wodurch Abweichungen zwischen theoretischen Bestimmungen und der Praxis entstehen. Außerdem werden die Wechselwirkungen mehrerer gelöster Stoffe nicht berücksichtigt und ist somit nur für binäre Systeme geeignet [19].

Als Näherung für Multiphasensysteme kann Q nach

$$Q \approx \sum m_i(k_i - 1)c_{0,i} \quad (11)$$

aufsummiert werden, wobei auch hier keine Wechselwirkungen der gelösten Stoffe berücksichtigt werden [19].

Für eine genaue Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktors Q muss die Entwicklung der konstitutionellen Zone unter Berücksichtigung von f_s im Bereich $f_s \rightarrow 0$ einbezogen werden. Dies kann mithilfe einer thermodynamischen Software durchgeführt werden, beispielsweise mittels ThermoCalc [21] unter Gulliver-Scheil Erstarrungsbedingungen. Hierfür wird die Temperatur über den Feststoffanteil aufgetragen und aus dem kleinstmöglichen Temperaturschritt der verwendeten Software fünf Punkte entnommen und unter Verwendung der folgenden Formel für die konstitutionellen Unterkühlung

$$\Delta T_S = T_L - T \quad (12)$$

$$\Delta T_S = a + b * f_s + c * f_s^2 \quad (13)$$

ein Fit durchgeführt [22]. Die Ableitung des Feststoffanteils f_s bezugnehmend auf die Unterkühlung ist invers proportional zu Q [23]:

$$Q = \left(\frac{\partial(\Delta T_S)}{\partial f_s} \right)_{f_s \rightarrow 0} \quad (14)$$

Dadurch ergibt sich aus Formel (13) für $f_s \rightarrow 0$: $Q = b$.

Greer et al. [13] erstellten ein Diagramm (siehe **Abbildung 2-6**), welches die Korngröße als Funktion des Wachstumsbehinderungsfaktors darstellt. Dabei beinhaltet es Daten aus einem berechneten Modell und experimentelle Daten von Spittle und Sadli [24], welche hochreine Legierungszusätze verwendeten.

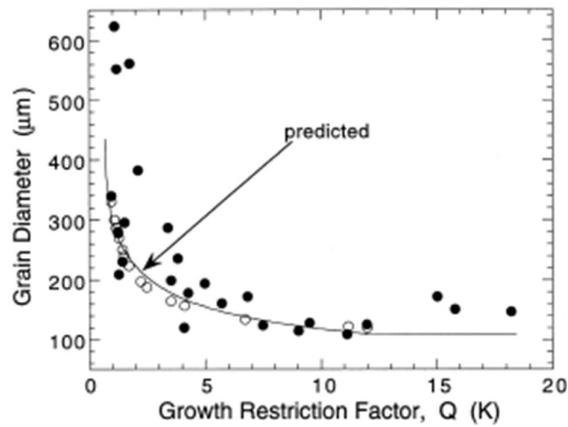


Abbildung 2-6: Korngröße als Funktion des Wachstumsbehinderungsfaktors Q mit (\circ) Werten aus dem Modell von Greer et al. [13] im Vergleich mit (\bullet) experimentellen Werten von Spittle und Sadli [24].

Schmid-Fetzer und Kozlov [22] berechneten den Wachstumsbehinderungsfaktor Q im Al-Si-Ti System (**Abbildung 2-7**). Bei der Anwesenheit von Ti in Kombination mit höheren Si-Gehalten wurde das metastabile System verwendet, um die Bildung metastabiler Phasen zu unterdrücken. Es wird deutlich, dass aus einem höheren Legierungsgehalt eine größere Wachstumsbehinderung resultiert. Außerdem nimmt der Einfluss von Ti auf den Wachstumsbehinderungsfaktor mit zunehmendem Si-Gehalt ab [22].

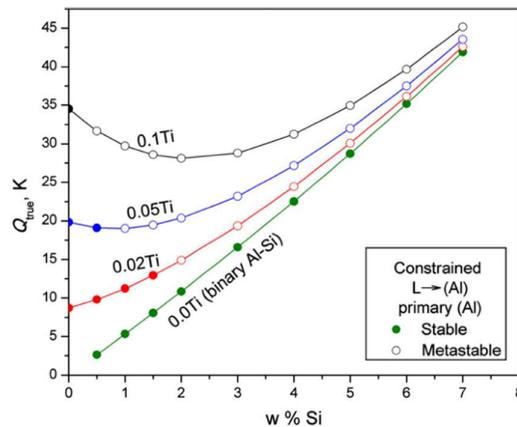


Abbildung 2-7: Berechnete Werte des Wachstumsbehinderungsfaktors Q in Al-Si-Ti Legierungen bei konstanten Ti-Gehalten (von 0-0,1 Gew.-%) und variierenden Si-Gehalten unter metastabilen Bedingungen bei höherem Si-Gehalt in Anwesenheit von Ti zur Unterdrückung der Bildung intermetallischer Phasen [22].

2.4 Al-Si Legierungen

Aluminium ist eines der am weitesten verbreiteten Nichteisenmetalle. Grund dafür sind die Breite an Anwendungsgebieten und die herausragenden Materialeigenschaften, worunter die gute Korrosionsbeständigkeit, hohe Fließfähigkeit, geringe Schrumpfung und niedrige Ausdehnungskoeffizienten während der Erstarrung fallen. In Kombination mit dem geringen Gewicht sind diese Legierungen äußerst attraktiv für den Leichtbau in der Automobilindustrie [25].

Aluminium mit Silizium legiert bildet ein einfaches eutektische System mit einer Randlöslichkeit bis zu 1,65 Gew.-% Si bei eutektischer Temperatur, wie in **Abbildung 2-8** zu sehen ist [26]. Der eutektische Punkt des binären Al-Si-Phasendiagramms wird bei 12,6 Gew.-% Si und einer Temperatur von 577 °C erreicht. Links von diesem Punkt spricht man vom hypo- bzw. untereutektischen Bereich und rechts davon vom hyper- bzw. übereutektischen Legierungsbereich. Jedoch werden Legierungen um das Eutektikum bei 11-13 Gew.-% Si als naheutektisch bezeichnet [27].

Oberhalb der Randlöslichkeit von Silizium und im hypoperitektischen Bereich bildet sich bei der Erstarrung der α -Mischkristall dendritenförmig aus. Nach Erreichen der Solidustemperatur erfolgt die Erstarrung der eutektischen Strukturen in den Zwischenräumen der Dendriten. Diese eutektische Erstarrung erfolgt irregulär, ist grobkörnig und plattenartig, wodurch mechanische Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Durch die Zugabe geringer Mengen an Natrium und Strontium wird die Morphologie des Eutektikums positiv beeinflusst und die mechanischen Eigenschaften optimiert [27,28]. In der Regel beeinflusst die Kornfeinung nicht den Veredelungseffekt. Außer die Anwendung von AlB_2 in Kombination mit Strontium führen zu Vergiftungseffekten.

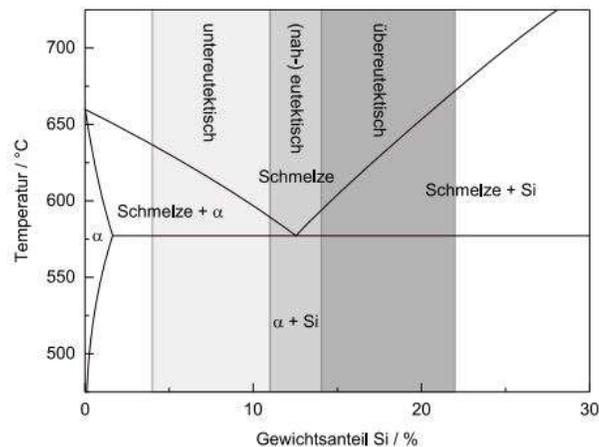


Abbildung 2-8: Al-Si binäres Phasendiagramm [26].

Neben der Veredelung des Eutektikums ist es auch wichtig ein feines, ungerichtetes Primärgefüge zu erreichen, um die mechanischen Eigenschaften und die Vergießbarkeit zu verbessern [29].

2.4.1 Kornfeinung von Al-Si Legierungen

In der Vergangenheit wurde viel Forschung in der Metallurgie rund um die Festigkeitssteigerung und Verbesserung der Zähigkeit betrieben [30]. Für Aluminium ging dabei besonders die Methode der Kornfeinung hervor. Guan und Tie fassten die Fortschritte, Herausforderungen und Aussichten der Kornfeinung von Aluminiumlegierungen zusammen [29]. In diesem Rahmen gehen sie auf elektromagnetisches Rühren und Vibration, die Verwendung beschleunigter Abkühlung und auf die Anwendung von Kornfeinungsmittel ein. Da im Rahmen dieser Arbeit letzteres als Kornfeinungseffekt verwendet wurde, wird nur darauf eingegangen.

Die Kornfeinung durch Impfmittel ist eine sehr häufig verwendete Methode in der Industrie, um eine feine Mikrostruktur zu erreichen [29]. Allerdings wird im industriellen Gebrauch das Kornfeinungsmittel oft überdosiert, da zu wenig über den tatsächlichen Kornfeinungseffekt bekannt ist [31].

Der Mechanismus der Kornfeinung mit Impfmittel, also mittels chemischer Substanzen, kann in zwei Prinzipien unterteilt werden [32,33]:

- heterogene Keimbildung, wie sie schon in 2.2 beschrieben wurde und
- gelöste Stoffe zur Erzielung feinerer Strukturen, auf welche in 2.3 als Wachstumsbehinderung eingegangen wurde.

Für eine erfolgreiche Kornfeinung von Al-Si Legierungen sind beide Prinzipien notwendig [34]. Als heterogener Keim wird hauptsächlich an Karbiden und Boriden geforscht. Diese Partikel haben einen sehr hohen Schmelzpunkt und können fein verteilt in der Schmelze vorliegen [29].

TiB₂ Partikel in Kornfeinungsmittel liegen als hexagonales Prisma [14,35,36] vor und können Durchmesser von 0,1-10 µm haben, wobei der durchschnittliche Durchmesser bei 0,76 µm liegt [37]. Quested und Greer [35] beschäftigten sich nach Bunn et al. [38] genauer mit den anwesenden Partikeln in überstöchiometrischem Kornfeinungsmittel und kamen zu der Erkenntnis, dass eine logarithmische Normalverteilung (**Abbildung 2-9**) der Größe der TiB₂ Partikel, welche zur Kornfeinung beitragen, vorliegt. Basierend auf diese Verteilung und deren

Erkenntnisse sind nur 1-2 % der geimpften Partikel an der Keimbildung beteiligt. Die restlichen Partikel werden vor die Phasengrenze gepusht und befinden sich nach der Erstarrung an Korngrenzen [13,14].

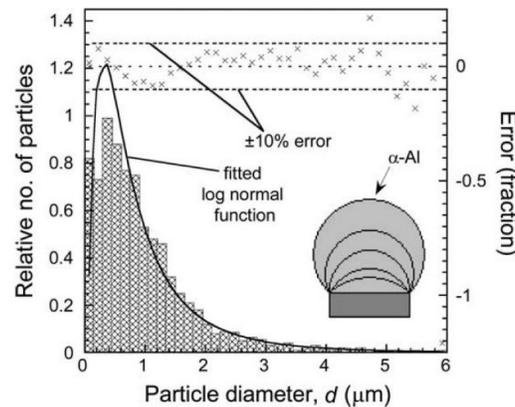


Abbildung 2-9: Normalverteilung keimbildender TiB_2 Partikel von Quested und Greer [35] nach A. Bunn et al. [38].

Häufig werden 0,1 bis 1 Gew.-% von Al-3Ti-1B (nahestöchiometrisch) oder Al-5Ti-1B (überstöchiometrisch) als Impfmittel verwendet [2,39]. Beim stöchiometrischen Kornfeiner handelt es sich um TiB_2 Partikel in einer Matrix aus Aluminium. Der überstöchiometrische Kornfeiner Al-5Ti-1B besteht aus TiB_2 Partikel und 2,2 Gew.-% freiem Titan über dem stöchiometrischen Verhältnis von TiB_2 , welches im Kornfeiner als Aluminid Al_3Ti vorliegt. Nach Zugabe des Kornfeinungsmittels löst sich Al_3Ti auf, wodurch das freie Titan auf der Basalebene der TiB_2 Partikel reagiert und eine epitaktische Al_3Ti Schicht bildet und die Basalebene des Partikels benetzt [14,37,40]. Bei den heutzutage verwendeten Kornfeinungsmitteln liegen meist TiB_2 Partikel vor, welche schon mit Al_3Ti benetzt sind. Bei Ti-Gehalten kleiner 0,15 Gew.-% ist Al_3Ti instabil und kann auch nur als Monolayer am Partikel existieren und in weiterer Folge über die peritektische Reaktion zu α -Aluminium reagieren [2,41]:



2.4.2 Siliziumvergiftung im Al-Si-Ti System

Schon seit Jahrzehnten wird der negative Einfluss von Silizium auf die Kornfeinung im Al-Ti-B System ab 3,5 Gew.-% Si untersucht [42–44]. Als häufigster Grund für den schädlichen Effekt wird die Bildung von Ti-Siliciden genannt, welche die betroffenen TiB₂ Partikel für die heterogene Keimbildung beeinträchtigen bzw. inaktivieren [45]. Allerdings bestehen mehrere Theorien um den Vergiftungseffekt von Silizium auf die Kornfeinung im Al-Si-Ti-B System, welche von Doppelhofer zusammengefasst wurden [46].

Für ein besseres Verständnis dieses Effekts müssen thermodynamische und kinetische Vorgänge berücksichtigt werden, welchen sich Gröbner et al. angenommen haben [39]. Sie beschäftigten sich mit der Modellierung der ternären Systeme Al-Si-Ti, Al-B-Ti und Al-Si-B und dem quarternären System Al-Si-Ti-B.

Aus dem resultierenden Phasendiagramm des Al-Si-Ti Systems (**Abbildung 2-10**) geht hervor, dass sich im isothermen Schnitt bei 700 °C zwei ternäre Phasen bilden: τ_1 Phase (Ti₇Al₅Si₁₄) und τ_2 Phase (Ti₃Al₂Si₅). Die Reaktion zur Bildung der τ_1 Phase



findet vergleichsweise zur binären peritektischen Reaktion (664,2 °C und 0,1 Gew.-% Ti) bei niedrigen Temperaturen (653,6 °C) und niedrigen Ti-Gehalten (0,03 Gew.-%) statt [39].

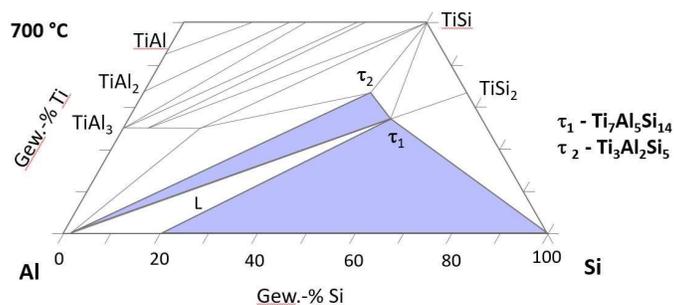


Abbildung 2-10: Ternärer Schnitt des Phasendiagramms Al-Si-Ti bei 700 °C nach Gröbner et al. [39].

Die ternäre τ_2 Phase weist keine primäre Phasenbildung auf, sondern tritt über eine peritektische Reaktion mit τ_1 bei 704 °C auf. Bei geringen Si-Gehalten (1 Gew.-%) und zunehmendem Ti-Gehalt bilden sich Ti-Silicide (TiSi und TiSi₂). Die vorwiegend primär gebildeten Phasen werden bei höherem Si-Gehalt (in unserem Fall 10 Gew.-%) von der ternären Phase τ_1 bis 900 °C (siehe **Abbildung 2-11**) abgelöst [39].

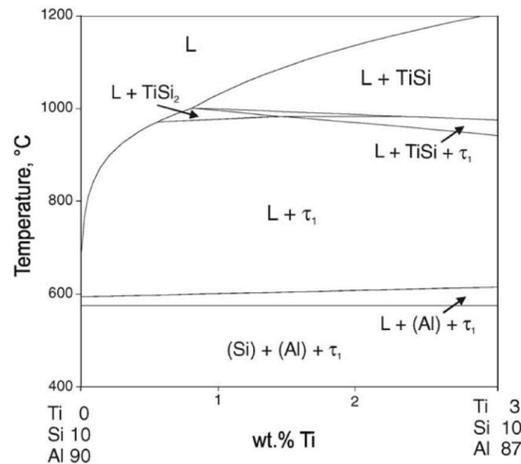


Abbildung 2-11: Berechnetes Al-reicher Bereich des vertikalen Schnitts des Al-Si-Ti System bei 10 Gew.-% Si nach Gröbner et al. [39].

2.4.3 Tantal in Al-Si Legierungen

Tantal wurde 1802 entdeckt und zählt zu den Refraktärmetallen in der Vanadiumgruppe. Mit 8 ppm Tantal in der Erdhülle zählt es zu den seltenen Elementen der Erde [47]. Tantal ist ein sehr dichtes Material (16,6 g/cm³) mit einem sehr hohen Schmelz- (~ca. 3100 °C) und Siedepunkt (~5425 °C) [48].

Erste Erkenntnisse über Tantal in der Kornfeinung von Al-Si Legierungen erfolgten von Schumacher et al. vor über 20 Jahren [49]. Dabei gelang Tantal versehentlich als Verunreinigung von Legierungszugaben in die Schmelze. Ziel war die Untersuchung der Aluminidschichten, wobei Tantal in der benetzenden Schicht um TiB₂ Partikel gefunden wurde [49].

Das Zustandsdiagramm von Aluminium und Tantal in der aluminiumreichen Ecke ist in **Abbildung 2-12** abgebildet [47] und zeigt, dass eine peritektische Reaktion (Formel (17) bei

668 bis 669 °C erfolgt [47]. Somit liegt die peritektische Temperatur höher als jene von Al_3Ti , was darauf hindeutet, dass Tantal positive Effekte auf die Kornfeinung von Al-Si Legierungen hervorrufen kann [49].

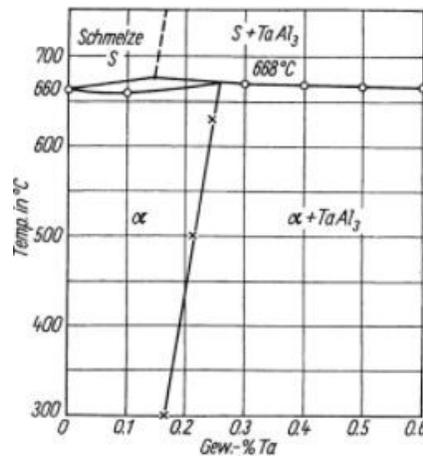


Abbildung 2-12: Aluminiumreiche Ecke des Al-Ta Phasendiagramms [47].

In vorangegangenen Arbeiten wurden erste Vorversuche zur Überprüfung der Eignung von Tantal in der Kornfeinung einer Al-Si Legierung durchgeführt. Erste Ergebnisse stammen von Spacil et al., der mithilfe der DFT (Dichtefunktionaltheorie) Simulation die Grenzflächenenergien zwischen Al, Al_3Ti und Al_3Ta auf der Basalebene von TiB_2 Partikel bestimmte. Dabei wurde deutlich, dass die abschließende Atomschicht der TiB_2 Partikel an der Grenzfläche aus Ti besteht, da die freie Energie geringer ist als jene bei B-terminierten Partikeln. Außerdem wurde Ti durch Ta für die Bildung von Al_3Ti bzw. Al_3Ta berechnet. Daraus resultierte, dass die Grenzflächenenergien bei $\text{TiB}_2 - \text{Al}_3\text{Ti}$ ähnlich jener von $\text{TiB}_2 - \text{Al}_3\text{Ta}$ ist, was darauf hindeutet, dass freies Ti durch Ta ersetzt werden kann [50].

Auf diese Erkenntnisse folgten praktische Versuche im Rahmen einer Bachelorarbeit. Mithilfe der standardisierten TP1-Tests wurde der Kornfeinungseffekt von 0,07 Gew.-% Tantal auf eine Al-10Si-0,4Mg Legierung bestimmt. Ohne Zugabe gängiger Kornfeinungsmittel und nur durch eine Al-10Ta Vorlegierung konnte dadurch eine Abnahme der Korngröße um ca.

80 % erreicht werden (siehe **Abbildung 2-13**). Durch darauffolgende Zugabe von stöchiometrischem Kornfeiner konnte die Mikrostruktur noch weiter verfeinert werden [51].

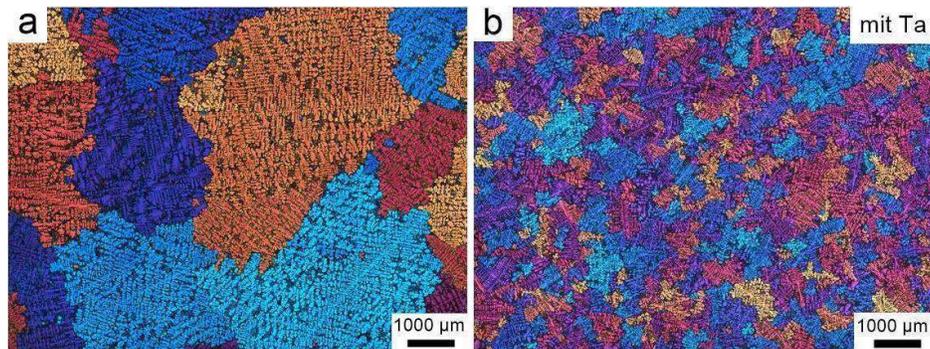


Abbildung 2-13: Mikrostruktur (a) vor der Zugabe von Tantal und (b) nach der Zugabe von Tantal [51].

Der Grund für diese erfolgreiche kornfeinende Wirkung konnte auch mithilfe des Rasterelektronenmikroskops bestimmt werden. Dort wurde jene Probe mit stöchiometrischem Kornfeiner und 0,07 Gew.-% Ta untersucht. Die markierte Ta-reiche Phase in **Abbildung 2-14** entspricht Al_3Ta und ist jenem Layer zuzuordnen, der den Partikel zur Kornfeinerung aktiviert [51].

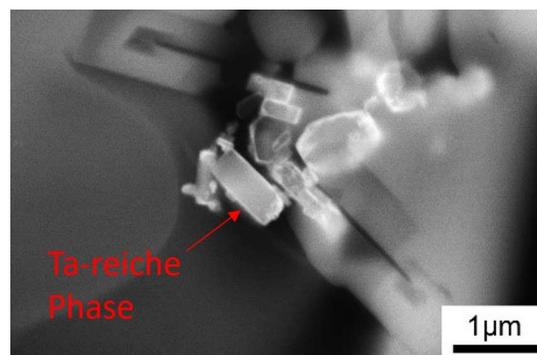


Abbildung 2-14: Agglomerat von TiB_2 Partikel, welche mit einer Ta-reichen Schicht auf der Basalebene benetzt sind [51].

Auch Doppelhofer hat erste Versuche mit Tantal im Rahmen ihrer Masterarbeit über die Kornfeinung in Al-Si-Legierungen durchgeführt. Das Hauptaugenmerk ihrer Arbeit lag auf der Untersuchung der Siliziumvergiftung, allerdings konnte durch die Zugabe von Tantal ein guter Einfluss auf die Kornfeinung beobachtet werden [46].

3 Praktische Durchführung

Im Rahmen der praktischen Durchführung wurden drei Ofenreisen unternommen. Dabei wurde in der ersten Ofenreise zur Analyse der Silizium-Vergiftung die Titan-Gehalte einer 40 kg Schmelze auf Pilotskala variiert. Nach einer Spülgas-Behandlung wurde der Schmelze Kornfeiner zugegeben und im Anschluss der standardisierte TP1-Test durchgeführt. Daraufhin wurde der freie Ti-Gehalt erhöht.

Während der zweiten Ofenreise wurden PoDFA-Versuche im kleinen Maßstab (1,5-2 kg Schmelze) bei kritischem freien Ti-Gehalten als Vorversuch durchgeführt und das Gefüge des Filterkuchens mittel REM untersucht.

Aufbauend auf die Vorversuche wurden während der dritten Ofenreise mit 40 kg Schmelze mit kritischem (0,12 Gew.-%) und überkritischem (0,20 Gew.-%) freiem Ti-Gehalt PoDFA- und begleitend TP1-Versuche ausgeübt. Nachdem die Si-Ti-Vergiftung schon in vorhergehenden Ofenreisen eruiert wurde, wurde als Gegengift Tantal eingesetzt. Daraufhin erfolgte die Bewertung der Korngröße von TP1- und Auswertungen mittels Rasterelektronenmikroskopie mit integrierter EDX Analyse der PoDFA-Filterkuchen-Proben.

3.1 Ofenreisen

Für die Herstellung der Schmelze wurde ein widerstandsbeheizter Schmelzofen der Marke Nabertherm GmbH (Mod. KF 40/12, Nr. 206423, Baujahr 2009) herangezogen, welcher in **Abbildung 3-1** abgebildet ist. Die genauen Angaben zur Einwaage und der Schmelzplan können Anhang A entnommen werden.



Abbildung 3-1: Verwendeter Schmelzofen von Nabertherm für die Herstellung von 40 kg Schmelze.

Im ersten Schritt sollte der Vergiftungseffekt ein Al-10Si Schmelze bestimmt werden. Der Schmelzvorgang startete hierfür am Vorabend, um zu Versuchsbeginn eine flüssige Schmelze vorzufinden. Daraufhin erfolgte die Si-Zugabe. Nach dem Erreichen einer Schmelztemperatur von ca. 780 °C (Bestimmung mittels Typ-K Thermoelement) erfolgte die Entgasung mithilfe eines Minidegassers der Firma Foseco GmbH (Geräte-Nr.: 1345, Baujahr 2009). Anschließend wurde wieder die Temperatur bestimmt, bevor abgekrätzt und die ersten TP1-Abgüsse erfolgten.

Für erste Vorversuche von PoDFA wurden kleine Schmelzmengen (~ 2 kg) erzeugt, welche in zwei kleineren widerstandbeheizten Ofen (Nabertherm, Modell T20, Seriennummer 35804, Baujahr 1976 und Nabertherm, Modell K1, Seriennummer 78084, Baujahr 1990) erschmolzen wurden (siehe **Abbildung 3-2**). Dabei konnte aufgrund der Größe des Ofens und keinem kompatiblen Entgasungsapparat keine Entgasung durchgeführt werden. Diese Versuche stellten sich als ungeeignet heraus, da sich große Oxide nicht sammeln konnten und zu großteils erfolglosen PoDFA-Proben führten. Nur durch die Verwendung eines Vorfilters für Oxide konnte eine weiter verarbeitbare Probe hergestellt werden.



Abbildung 3-2: Verwendete Schmelzöfen für PoDFA Vorversuche.

Abschließend wurde wieder die größere Schmelzmenge von 40 kg verwendet, wobei keine Impeller Entgasung durchgeführt wurde, um eine möglichst reine Schmelze ohne Oxiden vorzufinden, da diese zu Komplikationen bei der Anwendung der PoDFA-Apparatur führen. Zum Ausgleich wurde das Intervall zwischen Aufschmelzen und Abguss verlängert, damit sich Oxide und Krätze an der Oberfläche absetzen und vor Beginn der Abgüsse abgezogen werden können. Im Rahmen dieses Versuchs wurden parallel zu PoDFA-Versuchen auch TP1-Tests durchgeführt, um mögliche Parallelen ziehen zu können.

3.2 Abgüsse

Abhängig von den Zielen der jeweiligen Versuche wurden neben Proben für die Spektralanalyse (siehe Anhang B) Ergebnis hauptsächlich TP1-Tests und Proben aus dem PoDFA-Filterkuchen erzeugt, worauf in diesem Kapitel genauer eingegangen wird.

3.2.1 TP1-Tests

Die Durchführung des TP1-Tests erfolgte bestmöglich nach der Norm ASTM E112 [52]. Für die Durchführung werden nach ASTM standardisierte, stumpfkegelförmige Kellen (siehe **Abbildung 3-3**) benötigt, welche nach deren Erwärmung in die Schmelze eingetaucht werden, um diese zu füllen. Daraufhin werden sie eine Vorrichtung gesetzt, worunter sich ein mit Wasser durchströmter Behälter befindet. Die Durchflussrate des Wassers beträgt 3,8 l/m,

wodurch sich bei der vorgegebenen Wassertemperatur vor 16 °C eine Kühlrate von ca. 4 °C/s einstellt. Dies entspricht in etwa jener Kühlrate des Aluminium-Stranggusses.

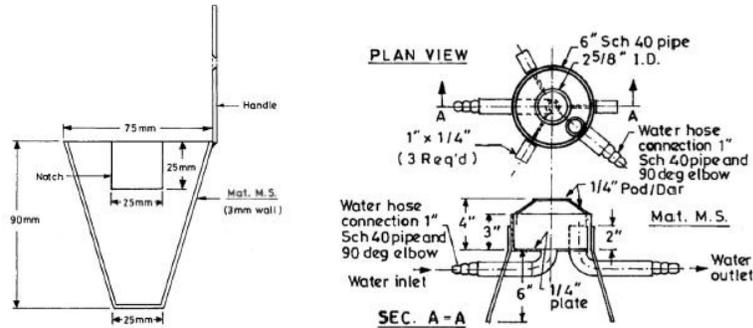


Abbildung 3-3: Notwendiges Equipment für TP1-Tests nach ASTM Norm; links: Kelle; rechts: Behälter zu Kühlung [52].

Die verwendete Apparatur am Lehrstuhl für Gießereikunde ist in **Abbildung 3-4** ersichtlich. Im Rahmen der Versuche wurden Proben bis maximal 60 min nach Zugabe der Vorlegierung produziert. Auf jene Probennahme nach 120 min wurde verzichtet, da sich erfahrungsgemäß zwischen 60 und 120 min keine wesentlichen Veränderungen auf tun. Anschließend and die vollständige Erstarrung und Abkühlung des Aluminiums wird der konische Probenkörper aus der Kelle entnommen und in einer Höhe von 38 mm geschnitten, damit die Korngrößenbestimmung im gleich Bereich jedes Körpers erfolgt.



Abbildung 3-4: Versuchsaufbau TP1-Test am Lehrstuhl für Gießereikunde.

Zur Bestimmung der Si-Vergiftung ein Al-10Si Legierung wurden insgesamt vier TP1-Testreihen in folgenden Schritten durchgeführt:

1. Zugabe von stöchiometrischem Kornfeiner (Al-2,2Ti-1B) im Verhältnis von 2 kg pro Tonne Schmelze,
2. Einstellung des freien Ti-Gehalts auf 0,03 Gew.-% durch die Zugabe von Al-10Ti,
3. Erhöhung des freien Ti-Gehalts auf 0,06 Gew.-% durch die Zugabe von Al-10Ti,
4. Erhöhung des freien Ti-Gehalts auf 0,12 Gew.-% durch die Zugabe von Al-10Ti.

Nach der Entnahme einer Referenzprobe und darauffolgender Zugabe der Vorlegierung wurden Proben nach 2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min und 60 min gegossen. Vor dem Start der nächsten Testreihe wurden die Schmelze durchgerührt, um der Sedimentation der feinen, benetzten Titandiborid-Partikel entgegen zu wirken. Die resultierenden Korngrößen wurden mit den mittels ThermoCalc bestimmten Wachstumsbehinderungsfaktoren verglichen, um den Si-Ti Vergiftungseffekt quantitativ zu gewichten.

Während der letzten Ofenreise wurden zeitgleich TP1-Tests und PoDFA-Proben angefertigt. Die Anfertigung der Proben erfolgte nach folgenden Legierungsschemata:

1. Zugabe von stöchiometrischem Kornfeiner (Al-2,2Ti,-1B) im Verhältnis von 2 kg pro Tonne Schmelze,
2. Einstellung des freien Ti-Gehalts auf 0,12 Gew.-% durch die Zugabe von Al-10Ti,
3. Erhöhung des freien Ti-Gehalts auf 0,20 Gew.-% durch die Zugabe von Al-10Ti,
4. Einstellung des Ta-Gehalts auf 0,02 Gew.-% durch die Zugabe von Al-10Ta,
5. Erhöhung des Ta-Gehalts auf 0,05 Gew.-%.

Hierbei wurden die einzelnen Zeitschritte nicht genau der standardisierten Norm eingehalten und Proben bis 45 min nach der Zugabe der jeweiligen Vorlegierung gegossen. Auf die Nomenklatur der Proben und der genauen Zeitpunkte der Probennahme wird zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen.

3.2.2 PoDFA Versuche

Das Prinzip von PoDFA (Porous Disc Filtration Analysis) basiert darauf, Schmelze mittels Druckunterschieden durch einen Filter zu drücken oder zu ziehen, um ungelöste Verunreinigungen qualitativ im Filterkuchen abzuschneiden. Das Schema eines Apparates, welches mit Unterdruck betrieben und auch in diesem Versuch verwendet wurde ist in **Abbildung 3-5** ersichtlich. Dabei wird ein spezieller Tiegel verwendet, an dessen Boden ein Filter angebracht wird. Jener Tiegel wird zuvor für mindestens drei Stunden auf ca. 250 °C vorgewärmt, bevor er in eine Vorrichtung gesetzt und die Schmelze mithilfe eines Gießlöffels direkt in den Tiegel überführt wird. Daraufhin wird in der Kammer unter dem Tiegel mittels einer Vakuumpumpe Unterdruck erzeugt, wodurch die Schmelze durch jenen Filter gezogen wird. Der erzeugte Druck kann am angebrachten Barometer abgelesen werden und die aufgefangene, bereinigte Schmelze wird abgewogen, um den Fortschritt überwachen zu können. Typische Verunreinigungen einer Al-Si Legierung sind Al-Oxide, Al-Karbide, Ti-Boride, Al-Nitride und Spinelle und werden im Filterkuchen gesammelt [53]. Für weitere Auswertungen kann die Summe der in der Schmelze befindlichen Verunreinigungen in mm²/kg bestimmt werden.

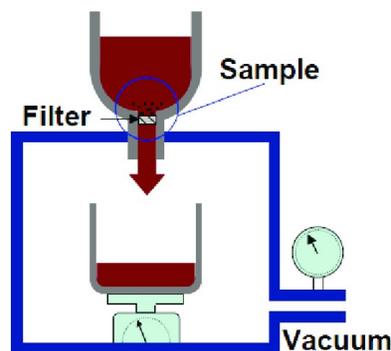


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines PoDFA [53].

Die verwendete Apparatur der PoDFA während dem Einsatz ist in **Abbildung 3-6** zu sehen. Es handelte sich dabei um ein PoDFA-f, Modell: PZM800D mit der Seriennummer 1053066 aus dem Baujahr September 2003.



Abbildung 3-6: Verwendete PoDFA-Vorrichtung (Porous Disc Filtration Apparatus) während dem Prozess.

Wie schon erwähnt, stammten die eingesetzten Schmelzen aus zwei verschiedenen Ofenreisen mit unterschiedlichen Einsatzmengen. Dabei stellte sich heraus, dass die größeren Schmelzmengen (40 kg) geeigneter sind, um erfolgreich Proben herzustellen, da sich große Einschlüsse, welche den Filter ansonsten verstopfen, absetzen können. Trotzdem konnte durch den Einsatz eines Vorfilters für grobe Oxide ein gelungener Filterkuchen im Rahmen der Vorversuchsreihe mit ca. 2 kg Schmelze erzeugt werden. Hierfür wurde eine Al-10Si Legierung mit stöchiometrischem Kornfeiner (Al-2,2Ti-1B) im Verhältnis von 2 kg Kornfeiner auf eine Tonne Schmelze und 0,12 Gew.-% freiem Titan verwendet.

Bei Schmelzmengen von 40 kg wurden parallel TP1-Tests durchgeführt, welche schon beschrieben wurden. Die verwendeten Legierungen wurden in 3.2.1 aufgezählt.

Die Erstarrung der Filtrats erfolgte in einer Auffangschale im unteren Bereich der Apparatur und jene des Filterkuchens direkt im Tiegel der PoDFA-Vorrichtung. Nach Entfernung der Dichtungen konnte der Filterkuchen entfernt und der Filter abgeschnitten werden. Diese Schnittfläche und der unterste Bereich des Querschnitts wurden zur weiteren Auswertung metallographisch präpariert.

3.3 Metallographische Untersuchung

Der nächste Schritt nach den Gießversuchen war die Vorbereitung für die metallographische Präparation. Hierfür wurden die TP1-Proben in einer Tiefe von 38 mm geschnitten und der Filter vom Filterkuchen der PoDFA-Proben abgeschnitten.

3.3.1 Probenvorbereitung

Für die Betrachtung der Proben mit verschiedenen Mikroskopen ist die Erstellung plan geschliffenen und polierten Ebene notwendig. Dieser Prozess erfolgt in mehreren Schritten. Die Schleif- und Polierschritte wurden auf einer Maschine von ATM (Saphir 350) durchgeführt. Im ersten Schritt wird mithilfe von SiC-Nassschleifpapier mit Körnungen von P80, P220, P800 und P1000 die Probe eben geschliffen. Im Anschluss erfolgte die Feinpolitur mit einer 3 µm Diamand Suspension und 50 nm Alkaline Silica Suspension. Beim Übergang von einem gröberen zu einem feineren Schleifmaterial ist die Drehung der Probe um 90 ° notwendig, um schon mit freiem Auge die Fortschritte im Schleif- bzw. Polierprozess überprüfen zu können und tiefe Kratzer zu vermeiden.

Die TP1-Proben wurden benötigt, um die Korngröße der Probe zu bestimmen. Um den polykristallinen Aufbau von Aluminium und die Orientierung der einzelnen Körner erkennbar zu machen, werden die Proben nach Barker geätzt [54]. Hierbei handelt es sich um eine elektrolytische Ätzung, mit einem Elektrolyten aus dem Barker-Reagenz (HF, H₃BO₃, H₂O). Der Probekörper wird über eine metallische Verbindung anodisch geschaltet und Körner aufgrund derer unterschiedlichen Ausrichtung im polarisierten Licht unterschiedlich kontrastiert [55]. Dieser Vorgang wurde am ÖGI (Österreichisches Gießerei-Institut) in Leoben mithilfe eines Geräts der Firma ATM (Kristall 620) durchgeführt (siehe **Abbildung 3-7**).



Abbildung 3-7: Verwendetes elektrolytischer Barker Ätzgerät am ÖGI.

3.3.2 Lichtmikroskopie

Eine der häufigsten Methoden, um Gefügestrukturen zu untersuchen ist die mikroskopische Betrachtung unter einem Lichtmikroskop. Nach der Präparation und entsprechender Ätzung des Probenmaterials kann durch die Verwendung eines Filters am Mikroskop das unterschiedliche Reflexions- und Adsorptionsvermögen dargestellt werden [56].

Beim verwendeten Lichtmikroskop am Lehrstuhl für Gießereikunde handelte es sich um ein Carl Zeiss Axio lamger.A1m, welches in **Abbildung 3-8** abgebildet ist, mit einem Objektivrevolver, welcher über eine Vergrößerungsreihe von 1,25 x bis 100 x verfügt. Daraus resultiert ein Auflösungsvermögen von ca. 0,5 μm .



Abbildung 3-8: Verwendetes Lichtmikroskop am Lehrstuhl für Gießereikunde.

3.3.3 Korngrößenauswertung

Für die Bestimmung der Korngrößenverteilung gibt es verschiedene digitale und analoge Verfahren. Im Rahmen dieses Experiments wurde das analoge Linienschnittverfahren verwendet, bei dem drei Linien über das Gefügebild gezogen werden, welches mithilfe des Lichtmikroskops erstellt wurde. Im Anschluss werden alle geschnittenen Körner vermessen und diese Werte gemittelt.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop ist ein vielseitiges Instrument zur Charakterisierung und Analyse von heterogenen anorganischen und organischen Materialien im Mikro- und

Nanometerbereich. Mithilfe eines REMs lassen sich dreidimensionale Bilder von Oberflächen verschiedenster Materialien erstellen [57]. Das Prinzip eines Rasterelektronenmikroskop beruht auf der Bestrahlung des Probenmaterials mit einem Elektronenstrahl, der vor dem Aufprall auf das Präparat mittels mehrerer Elektronenlinsen stark gebündelt wird und die Probenfläche rasterförmig abtastet. Dieser Strahl wird auch Primärstrahl genannt und tritt mit der Probenoberfläche in Wechselwirkung. Dadurch entstehen Sekundärelektronen und eine für das Material charakteristische Röntgenstrahlung, welche emittiert und von entsprechenden EDX Detektoren erfasst, zunächst verstärkt und bildlich dargestellt werden kann [58]. Beim Durchtritt durch den Festkörper bis zur Probenoberfläche durchlaufen die Röntgenphotonen einer Reihe komplexer Prozesse, wobei Fluoreszenz und Absorption von Röntgenstrahlung und das kontinuierliche Abbremsen der Primärelektronen die wichtigsten Wechselwirkungsprozesse für die EDX-Analyse sind. Durch diese Wechselwirkungen entsteht ein nicht scharf definiertes Volumen im Probenkörper, welches als Anregungs- oder Wechselwirkungsbirne (siehe **Abbildung 3-9**) bezeichnet wird und woraus die Wechselwirkungsprodukte von Elektronenstrahl und Materie stammen [59]. Die Größe der Anregungsbirne ist von der Beschleunigungsspannung (U_A) und der Ordnungszahl (Z) bzw. der Dichte des Material abhängig und ist größer, je kleiner Z und je höher U_A sind. Dadurch können unter Umständen bei einer Punktanalyse auch Bereiche unter jenem Punkt unbemerkt mit erfasst werden, wodurch die quantitative Aussage verfälscht wird.

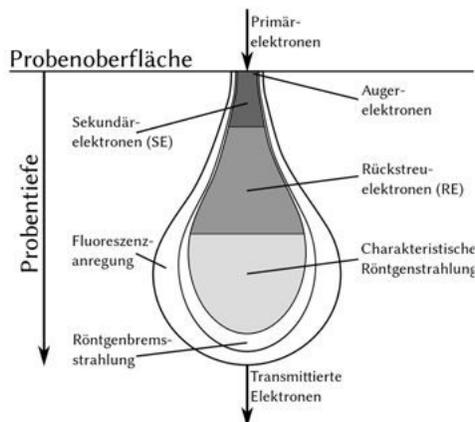


Abbildung 3-9: Anregungsbirne der verschiedenen Produkte aus Wechselwirkungen von Primärelektronen und Materie am REM [59].

Die Darstellung des EDX Spektrums erfolgt in einem Diagramm, in welchem die Signalintensität über die Energie der Röntgenquanten aufgetragen wird. Dabei entstehen Peaks, welche elementspezifisch sind. Von Elemente, welche mehrere Elektronenschalen haben, können dadurch auch mehrere Peaks im Spektrum abgebildet werden. Für die genaue Zuordnung der Peaks eines Elements müssen somit weitere vorhandene charakteristische Peaks dieses Elements abgebildet sein, wessen Intensitäten in einem gewissen Verhältnis zueinanderstehen. Bei der Identifikation der vorhandenen elementspezifischen Peaks ist die Berücksichtigung von überlappenden Peaks von besonderer Bedeutung, da es dabei zu Verwechslungen kommen kann [60].

In **Tabelle 3-1** sind jene Werte für relevante Elemente dieser Arbeit angeführt [61].

Tabelle 3-1: Energien relevanter Elemente für die EDX Analyse dieser Arbeit [61].

	Al	Si	Mg	Ti	Ta	P	Ca	Fe	Ni	Ag
Kα [keV]	1,486	1,739	1,253	4,508		2,013	3,690	6,398	7,471	2,984
Lα [keV]				0,452	8,145			0,705	0,851	
M [keV]					1,709					

Tantal fällt besonders auf, da es aus vielen Elektronenschalen aufgebaut ist und ein breites Spektrum aufweist, wie es in **Abbildung 3-10** erkennbar ist, wobei Ta und Si- Linien teilweise überlappen. In diesem Spektrum wurde Tantaloxid auf einem Siliziumsubstrat untersucht [62].

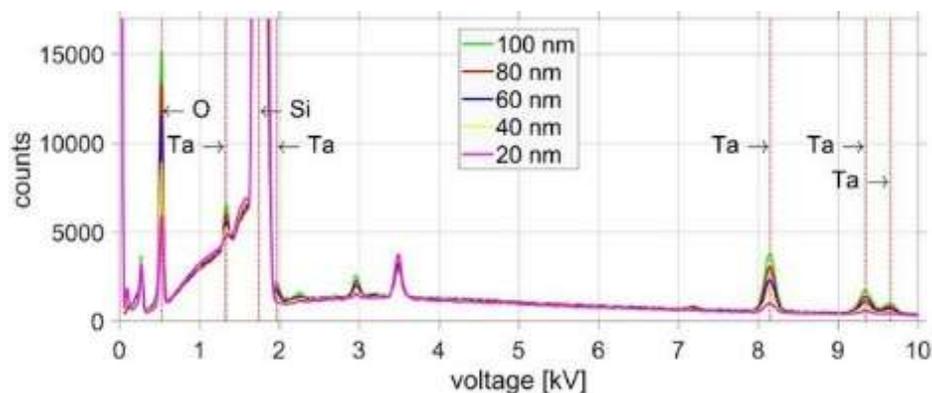


Abbildung 3-10: EDX Spektrum von Ta₂O₅ Schichten mit unterschiedlichen Dicken [62].

Im Rahmen des Experiments in dieser Arbeit stand ein REM von JOEL (JSM-7200) mit Rückstreuelektronen-Detektor (EBSD) und energiedispersivem Detektor (EDX) zur Verfügung welches in **Abbildung 3-11** abgebildet ist. Damit konnten einzelne Phasen genauer untersucht und besonders nach der τ_1 -Phase gesucht werden.



Abbildung 3-11: Verwendetes REM mit EBSD und EDX Einheit.

3.4 Probennomenklatur

Für die Zuordnung der Ergebnisse zu den entsprechenden Proben, wurde eine Nomenklatur verwendet, welche in diesem Kapitel aufgeschlüsselt wird. Sie wird in drei Bereiche eingeteilt:

1. Oben wurden drei Punkte genannt, worauf auch der erste Punkt der Nomenklatur abzielt:
 - V1 ... steht für die 1. Versuchsreihe, in welcher die Siliziumvergiftung untersucht wird,
 - V2 ... entspricht der 2. Versuchsreihe, welche als Vorversuche mit PoDFA dienten,
 - V3 ... gleicht der dritten Versuchsreihe, in welcher die Schmelze „vergiftet“ wurde und der Einfluss von Tantal untersucht wurde.
2. Der nächste Bereich der Nomenklatur entspricht der Zugabe an kornfeinenden Mitteln in der Probe:
 - TiB₂ ... stöchiometrischer Kornfeiner,
 - TiB₂-0,03Ti ... stöchiometrischer Kornfeiner und 0,03 Gew.-% freies Ti,
 - TiB₂-0,06Ti ... stöchiometrischer Kornfeiner und 0,06 Gew.-% freies Ti,

- $\text{TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti}$... stöchiometrischer Kornfeiner und 0,12 Gew.-% freies Ti,
- $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti}$... stöchiometrischer Kornfeiner und 0,20 Gew.-% freies Ti,
- $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,02\text{Ta}$... stöchiometrischer Kornfeiner, 0,06 Gew.-% freies Ti und 0,02 Gew.-% Ta,
- $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,05\text{Ta}$... stöchiometrischer Kornfeiner, 0,06 Gew.-% freies Ti und 0,05 Gew.-% Ta.

3. Im letzten Punkt der Nomenklatur wird die Zeit der Probennahme angegeben, wobei das System nach ASTM Standard des TP1 Tests verwendet wurde. Es handelt sich somit um die Zeit in Minuten nach der letzten Zugabe des kornfeinenden Mittels.

Als Beispiel:



4 Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurden Versuche mit unterschiedlichen Zielen durchgeführt:

- Untersuchung der Siliziumvergiftung in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt mittels TP1 Test,
- Vorversuche mit der PoDFA Appatur zur Untersuchung der τ_1 Phase an 2 kg Schmelzen,
- Bewertung der τ_1 Phase und Einfluss von Tantal auf die τ_1 Phase durch parallel laufende TP1- und PoDFA-Versuche.

In diesem Kapitel wird zuerst die Probenomenklatur erklärt. Daraufhin werden die Ergebnisse aus der Untersuchung des Vergiftungseffekts vorgestellt und diskutiert, welche aus TP1-Tests stammen. Im Anschluss wird genauer auf die τ_1 Phase eingegangen und erste Bilder vom Rasterelektronenmikroskop präsentiert. Der letzte Schritt besteht aus den neuen Erkenntnissen über den Einfluss von Tantal auf die τ_1 Phase. Dabei wird der letzte Versuch diskutiert, in welchem die Schmelze gezielt vergiftet und Tantal als mögliches Gegengift getestet wurde. Hierbei wurde auf parallel geführte TP1- und PoDFA-Versuche gesetzt.

4.1 Untersuchung des Siliziumvergiftungseffekts

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurde die Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit vom freien Titan-Gehalt mittels TP1-Test untersucht und in weiterer Folge mit thermodynamischen Daten unter Verwendung von ThermoCalc [21] verglichen.

4.1.1 TP1 Korngrößenauswertung

Im ersten Durchgang der ersten Versuchsreihe wurde nur stöchiometrischer Kornfeiner zugegen. Die zugehörigen Gefügebilder sind in **Abbildung 4-1** abgebildet. Dabei wurde eine minimale Korngröße nach 30 min Kontaktzeit von $448,58 \pm 233,94 \mu\text{m}$ erreicht. Grund für die große Standardabweichungen in diesem Versuch ist die Tatsache, dass durch die Verwendung des Linienschnittverfahrens teilweise kleine Bereiche von Körner erreicht werden, während in anderen Bereichen große Teile der Körner geschnitten werden. Der Anstieg der Korngröße nach 60 min liegt an der Sedimentation der kornfeinenden Partikel bzw. der Clusterbildung kornfeinender Partikel und ist ein bekannter Effekt der heterogenen Kornfeinung [63].

Im zweiten Durchgang des Alcan TP1-Tests wurde durch die Zugabe der Al-10Ti Vorlegierung ein Ti-Gehalt von 0,03 Gew.-% Ti eingestellt. **Abbildung 4-2** zeigt die erreichten Gefügestrukturen und auch den Korngrößenverlauf. Die minimal erlangte Korngröße betrug $308,31 \pm 186,32$ nach 20 min. Aufgrund des freien Titans in der Schmelze ist davon auszugehen, dass sich Al_3Ti auf dem TiB_2 Partikel bildet, wodurch über die peritektische Reaktion α -Aluminium gebildet wird. Somit resultiert im Vergleich zum ersten Durchgang des TP1-Tests ein feineres Gefüge. Anfängliche Schwankungen zwischen den ersten beiden Proben sind darauf zurückzuführen, dass durch Rühren der Sedimentation entgegengewirkt wurde und dabei eventuelle Unterschiede zur idealen Kurve auftreten. Die vorkommenden Effekte im späteren Verlauf der Korngröße in Abhängigkeit der Zeit entsprechen jenen des ersten Durchgangs.

Für den dritten Durchgang des TP1-Tests wurde der freie Ti-Gehalt durch die Zugabe von Al-10Ti auf 0,06 Gew.-% erhöht. Zugehörige Gefügebilder und der Verlauf der Korngröße über die Zeit sind in **Abbildung 4-3** zu sehen. Die minimal erreichte Korngröße betrug $340,45 \pm 173,07 \mu\text{m}$ nach 30 min Kontaktzeit.

Abbildung 4-4 zeigt die erlangten Gefügebilder und den Verlauf der Korngröße für den letzten TP1 bei 0,12 Gew.-% freiem Ti. Die geringste Korngröße wurde nach 30 min erreicht und ist mit $281 \pm 152,05 \mu\text{m}$ die minimalste Korngröße der ersten Versuchsreihe. Dies deutet auf ein effizientes Adsorptionsverhalten von Al_3Ti auf den heterogenen TiB_2 Partikel und in weiterer Folge auf die Bildung von α -Aluminium hin. Allerdings ist die Korngröße am Ende dieses TP1-Veruchs mit $388 \pm 205,70 \mu\text{m}$ der höchste Wert nach 60 min Kontaktzeit aller drei Versuche mit freiem Titan. Das Sedimentationsverhalten der kornfeinenden Partikel ist aufgrund der gleichbleibenden Bedingungen gleichbleibend, allerdings tritt nach längerer Kontaktzeit der Vergiftungseffekt ein, wodurch der Anstieg am Ende des TP1-Tests am deutlichsten zu erkennen ist.

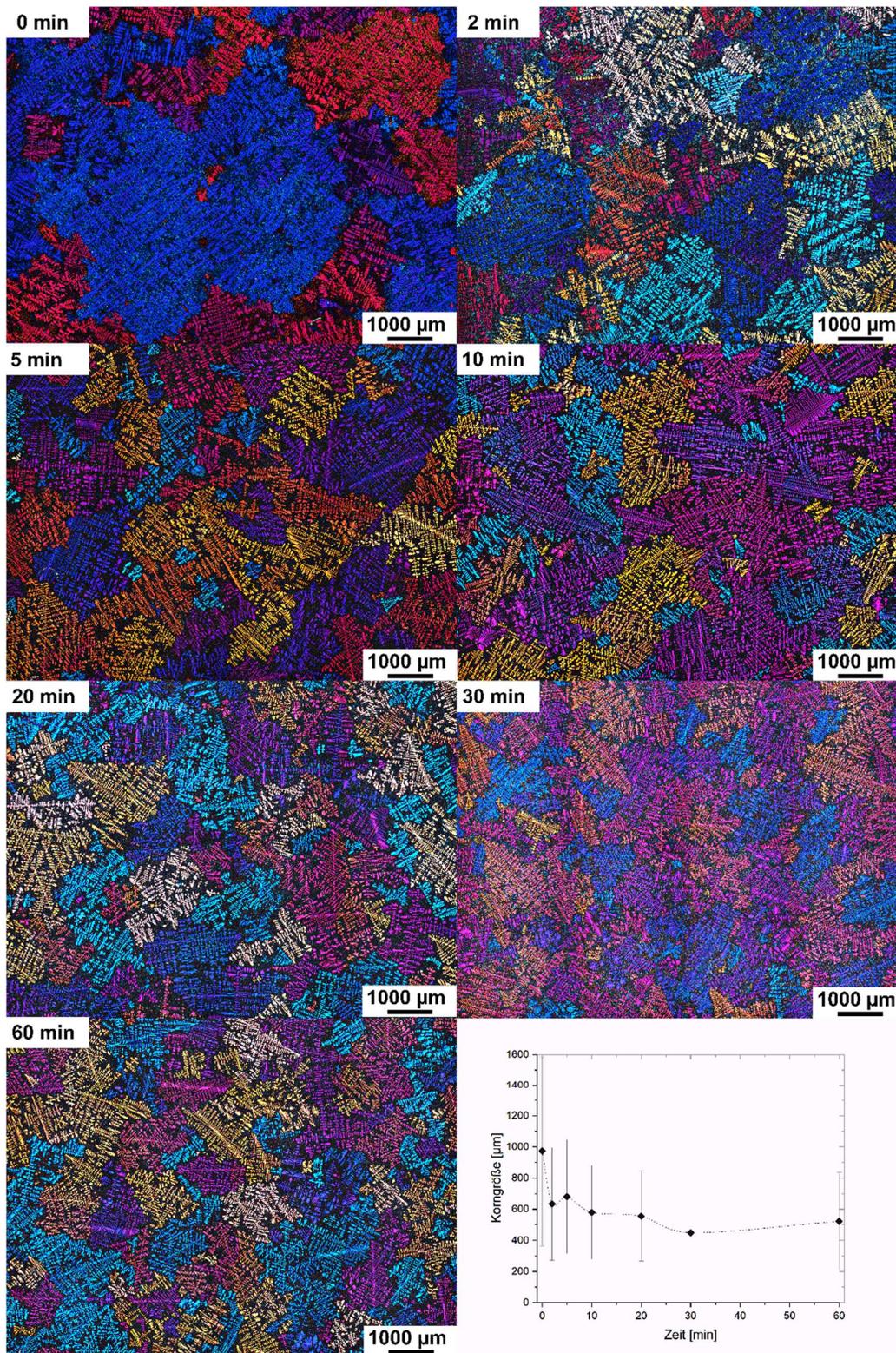


Abbildung 4-1: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von V₁-TiB₂; erreichte Korngrößen [µm]: 0 min:974 ± 609, 2 min: 633 ± 362, 5 min: 680 ± 365, 10 min: 580 ± 301, 20 min: 555 ± 289, 30 min: 449 ± 234, 60 min: 522 ± 313.

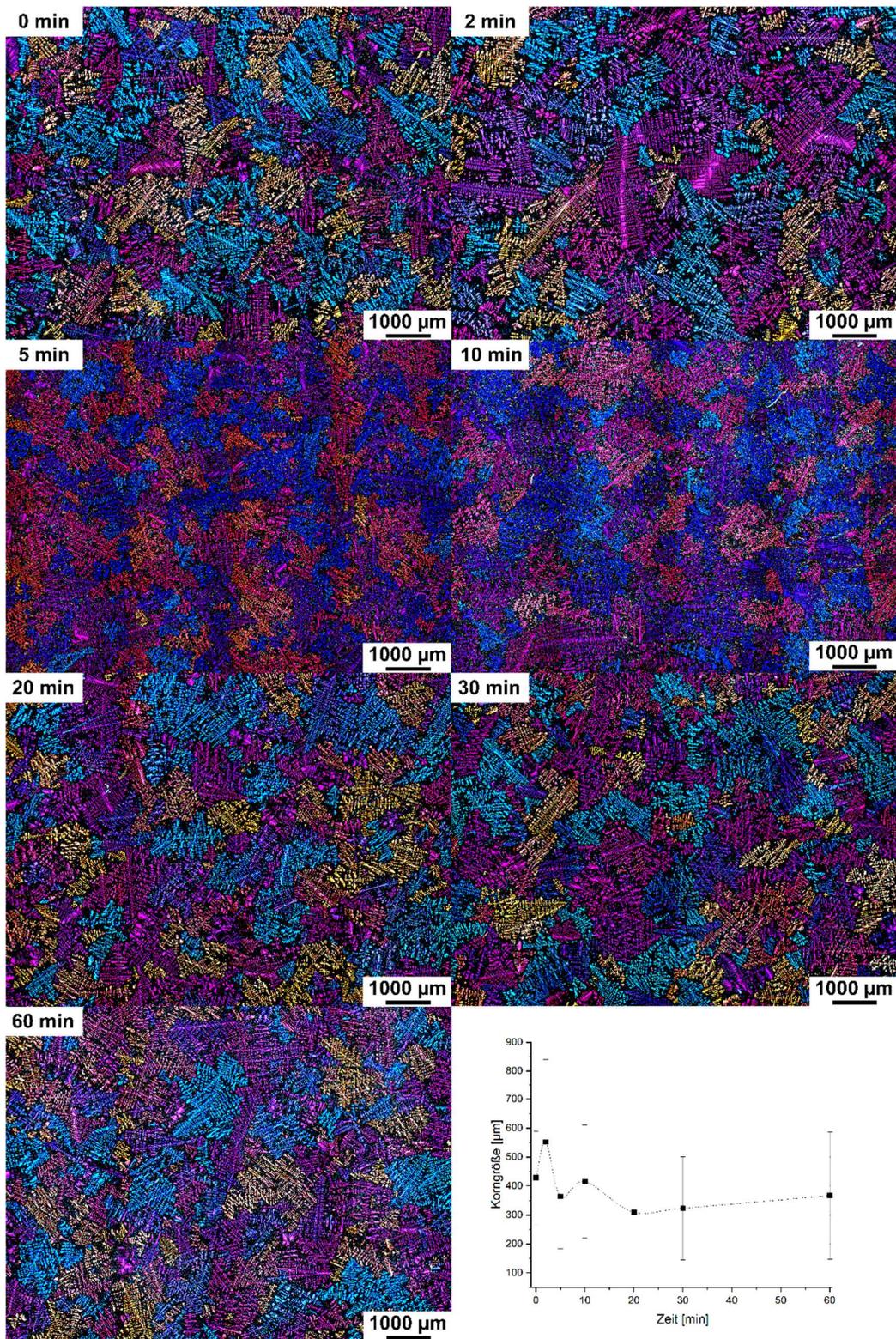


Abbildung 4-2: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von $V_1-TiB_2-0,03Ti$; erreichte Korngrößen [µm]: 0 min: 429 ± 160 , 2 min: 552 ± 289 , 5 min: 364 ± 180 , 10 min: 415 ± 195 , 20 min: 308 ± 186 , 30 min: 323 ± 178 , 60 min: 367 ± 220 .

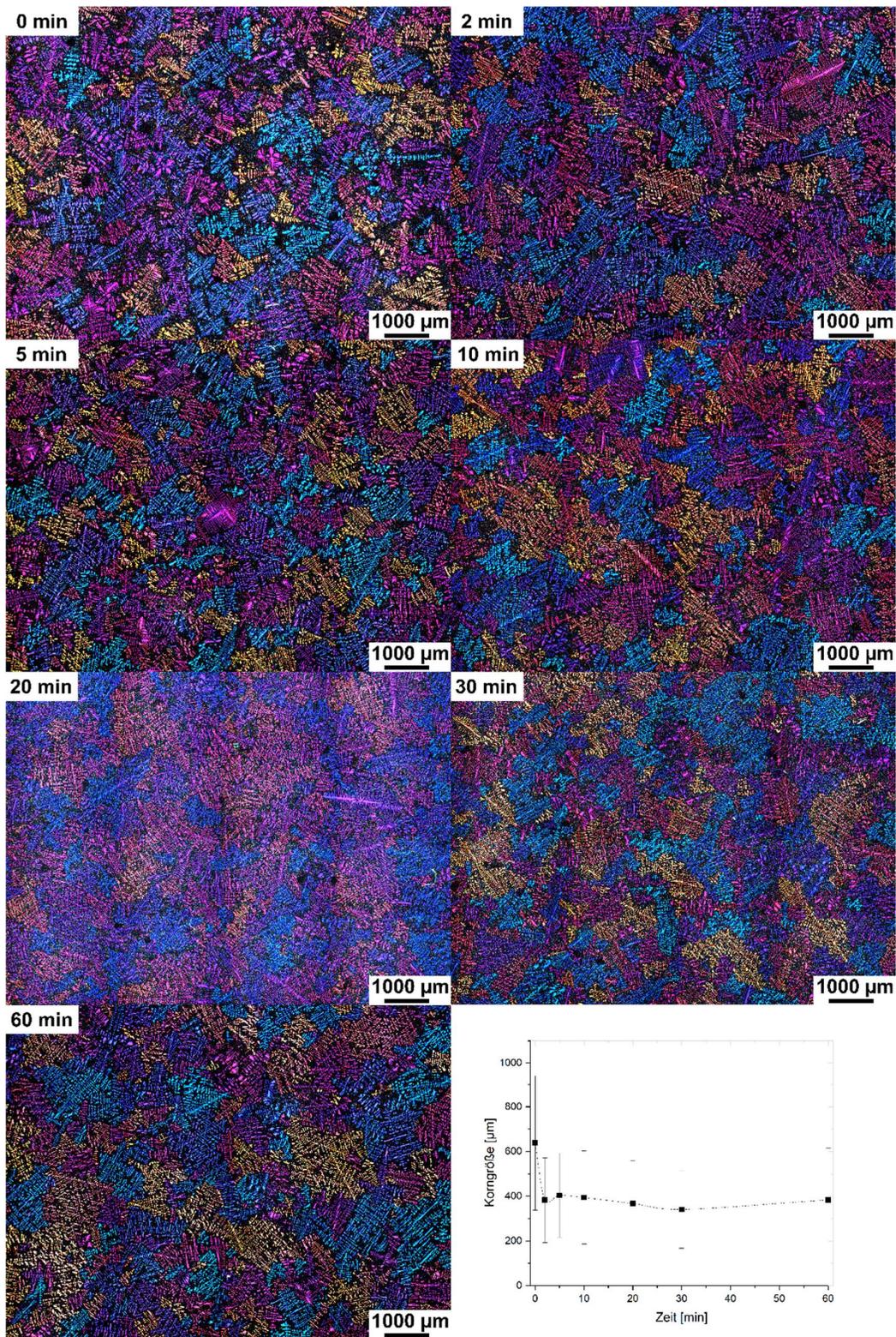


Abbildung 4-3: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von V₁-TiB₂-0,06Ti; erreichte Korngrößen [μm]: 0 min: 368 ± 301, 2 min: 382 ± 190, 5 min: 403 ± 188, 10 min: 394 ± 208, 20 min: 367 ± 192, 30 min: 340 ± 173, 60 min: 384 ± 231.

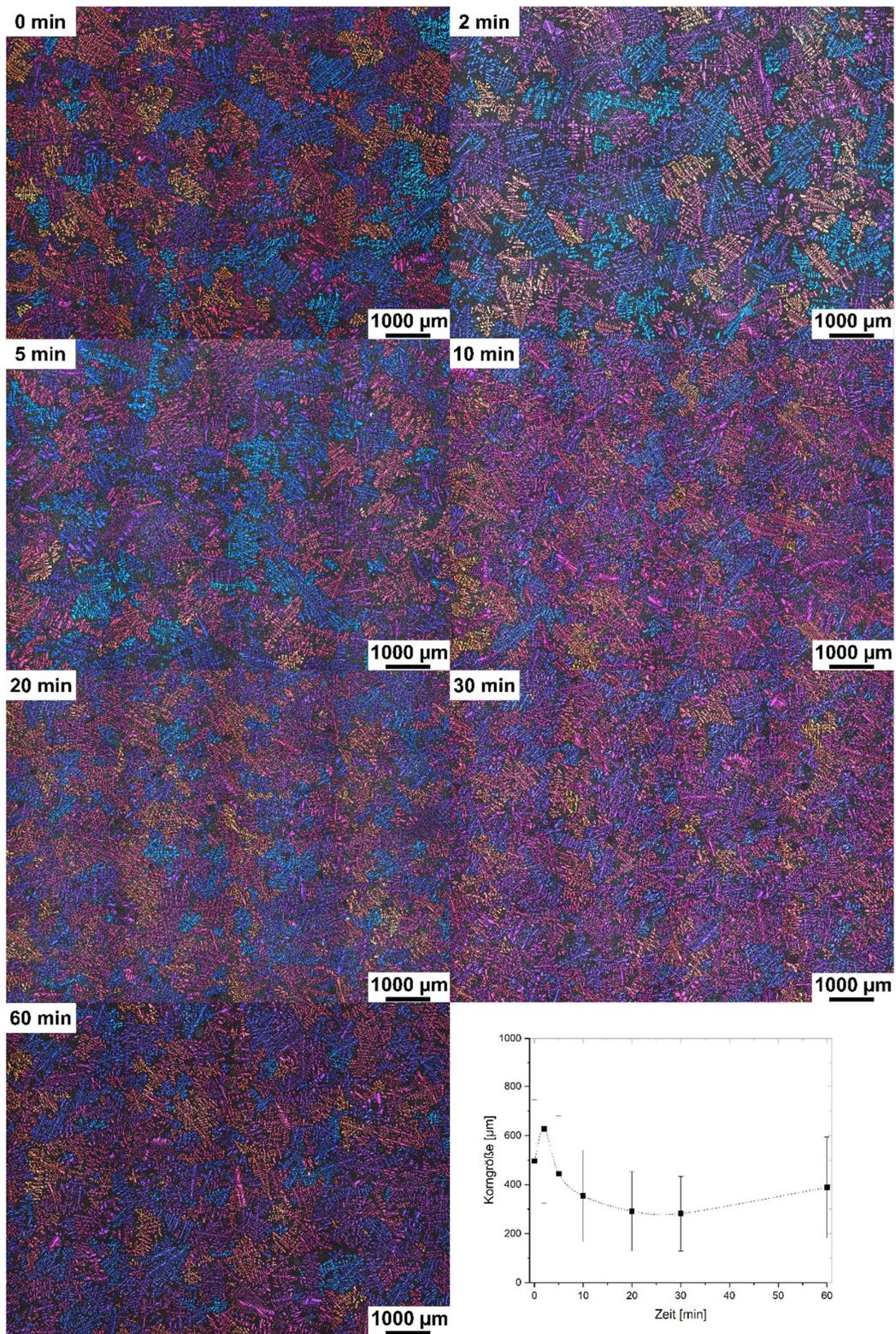


Abbildung 4-4: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von V₁-TiB₂-0,12Ti; erreichte Korngrößen [µm]: 0 min: 496 ± 250, 2 min: 627 ± 303, 5 min: 444 ± 236, 10 min: 354 ± 187, 20 min: 291 ± 161, 30 min: 282 ± 152, 60 min: 388 ± 206.

4.1.2 Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktors Q

Um den Effekt der Siliziumvergiftung zu quantifizieren erfolgte die Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktor. Hierfür wurden einerseits die Daten von Johnsson und Bäckerud [20] verwendet und nach folgender Formel aufsummiert [19]:

$$Q \approx \sum m_i(k_i - 1)c_{0,i} \quad (18)$$

Tabelle 4-1: Parameter binärer Phasendiagramme von relevanten Legierungselementen mit Aluminium zur Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktors Q [20]:

::Element	k_i	m_i	$(k_i-1)m_i$	Max. Konz. [Gew.-%]	Reaktion
Ti	~9	30,7	245,6	0,15	Peritektisch
Ta	2,5	70	105	0,1	Peritektisch
Si	0,11	-6,6	5,9	12,6	Eutektisch

Wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt wurde, ist dies nur eine Näherung, da Phasengrenzlinien bei dieser Methode als konstant angenommen werden. Dies ist allerdings nicht für mehrphasige Systeme der Fall.

Daher wurde der Wachstumsbehinderungsfaktor Q auch nach dem Modell von Schmid-Fetzer [22] et al. unter Verwendung von ThermoCalc [21] bestimmt, welches auch Wechselwirkungen der Legierungselemente berücksichtigt.

Tabelle 4-2 zeigt die Ergebnisse beider Methoden. Zusätzlich sind die zugehörigen Korngrößen aus dem Gießversuch aufgeführt. Dabei wird schnell deutlich, dass durch die Ermittlung mithilfe von ThermoCalc der Titan-Gehalt keinen großen Einfluss auf den Wachstumsbehinderungsfaktor Q hat. Dies verdeutlicht die Tatsache, dass der Silizium-Gehalt von 10 Gew.-% in den verwendeten Legierungen eine größere Bedeutung für die Wachstumsbehinderung spielen als der freie Titan-Gehalt.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Bestimmung des Wachstumsbehinderungsfaktors Q aus Berechnungen bzw. mittels ThermoCalc für Al-10Si und die minimale Korngröße aus den jeweiligen TP1-Durchgängen der 1. Versuchsreihe:

freier Ti-Gehalt [%]	Q berechnet [K]	Q mittels ThermoCalc [K]	Korngröße nach TP1 [μm]
V ₁ -TiB ₂ -30	59,00	60,25 ± 1,48	449 ± 234
V ₁ -TiB ₂ -0,03Ti-20	66,37	60,45 ± 7,39	448,58 ± 233,94
V ₁ -TiB ₂ -0,06Ti-30	73,74	60,84 ± 7,00	308,31 ± 186,33
V ₁ -TiB ₂ -0,12Ti-30	88,47	62,15 ± 3,31	281 ± 152,05

Abbildung 4-5 zeigt eine Kombination der Modelle von Greer et al. [13] und Schmid-Fetzer [22]. Die roten Pfeile zeigen die theoretischen Werte aus den Modellen bei 10 Gew.-% Si. Demnach entspricht der Wachstumsbehinderungsfaktor Q für alle Legierungen ca. 63 K. Da der Einfluss des geringen Titan-Gehalts neben den 10 Gew.-% Si relativ klein ist, resultiert für alle verwendeten Legierungen eine ähnlicher Wert für den Wachstumsbehinderungsfaktor. Nachdem aus dem Modell von Greer et al. bei steigendem Wachstumsbehinderungsfaktor eine asymptotische Näherung der Korngröße an knapp über 100 μm hervorgeht, müsste nach empirischer Betrachtung jene Korngröße aus den Experimenten erreicht werden.

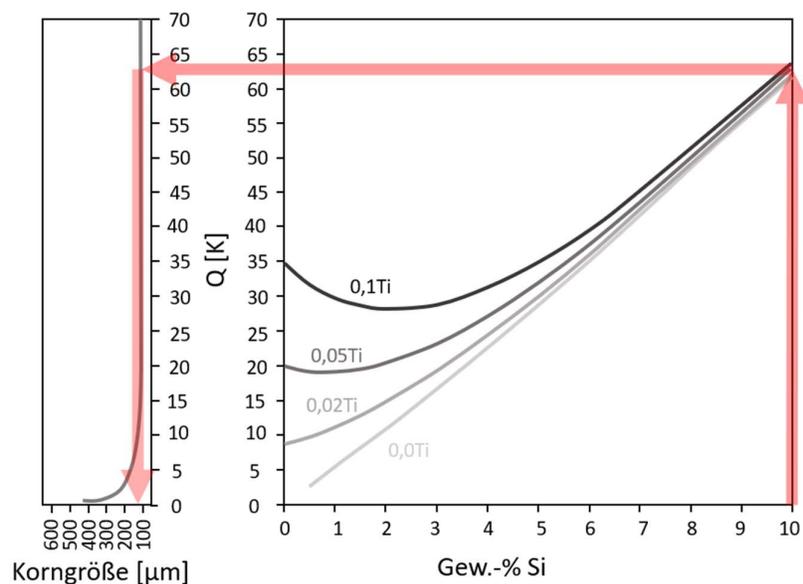


Abbildung 4-5: Kombination aus den Modellen von Schmid-Fetzer [22] und Greer et al. [13].

Somit liegen die erreichten Korngrößen in diesem Experiment trotz immer steigender Q-Wert deutlich höher als in dem empirischen Modell. Dies zeigt auf, dass in dem Modell die Bildung der ternären Vergiftungsphase nicht berücksichtigt wird und dass die ermittelte Korngröße auf Basis des Wachstumsbehinderungsfaktors nicht erreicht werden kann. Des Weiteren berücksichtigt das Modell von Quested und Greer nicht die eutektische Erstarrung wie sie beispielsweise im eutektischen Al-10Si auftritt.

4.1.3 PoDFA Auswertung der τ_1 Phase

Für die Analyse des PoDFA Filterkuchens wurden Proben aus den Vorversuchen (V_2) und aus der letzten Versuchsreihe (V_3) herangezogen. Diese wurden metallographisch präpariert und mithilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) auf die Vergiftungsphase τ_1 untersucht. Die Zuordnung der Phase erfolgte durch die Verwendung der EDX-Einheit des REMs. Bevorzugt wurden Punkt-EDX-Analysen an Phasen durchgeführt und die Anteile auf Atomprozent umgerechnet. Daraufhin erfolgte die Zuordnung der Messpunkte zur τ_1 bzw. $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ Phase mithilfe des Diagramms in **Abbildung 4-6**. Dabei entsprechen die Datenpunkte im blauen Bereich der τ_1 Phase und jene im grünen Bereich der $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ Phase. Deren Zuordnung erfolgt aufgrund des Verhältnisses zwischen dem Ti- und Si-Gehalt, da die Vergiftungsphase aus 7 Atomen Ti, 6 Atomen Al und 14 Atomen Si besteht und somit ein Verhältnis zwischen Ti und Si von 1:2 ergibt.

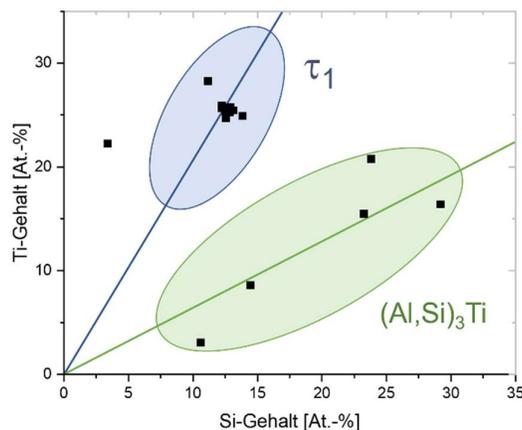


Abbildung 4-6: Diagramm zur Zuordnung der τ_1 Phase bzw. der $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ für die Probe $V_2\text{-TiB}_2\text{-0,12Ti}$.

Zu Beginn der Untersuchung wurde eine überblicksmäßige Aufnahme der Probe $V_2-TiB_2-0,12Ti$ gemacht, welche in **Abbildung 4-7** abgebildet ist. Darin sind sehr große, nadelartige Phasen zu erkennen. Von diesen Phasen wurde in weiterer Folge Nahaufnahmen produziert.

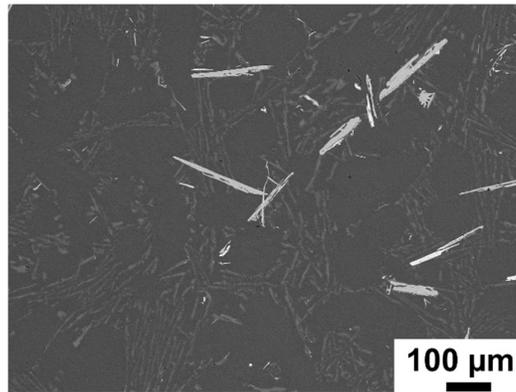


Abbildung 4-7: Übersicht einer REM Aufnahme der Probe $V_2-TiB_2-0,12Ti$.

Im nächsten Schritt wurden Nahaufnahmen produziert. **Abbildung 4-8** zeigt typische Phasen, an welchen die Punktanalyse durchgeführt wurde und welche der τ_1 Phase zuzuordnen sind (blauer Bereich von **Abbildung 4-6**).

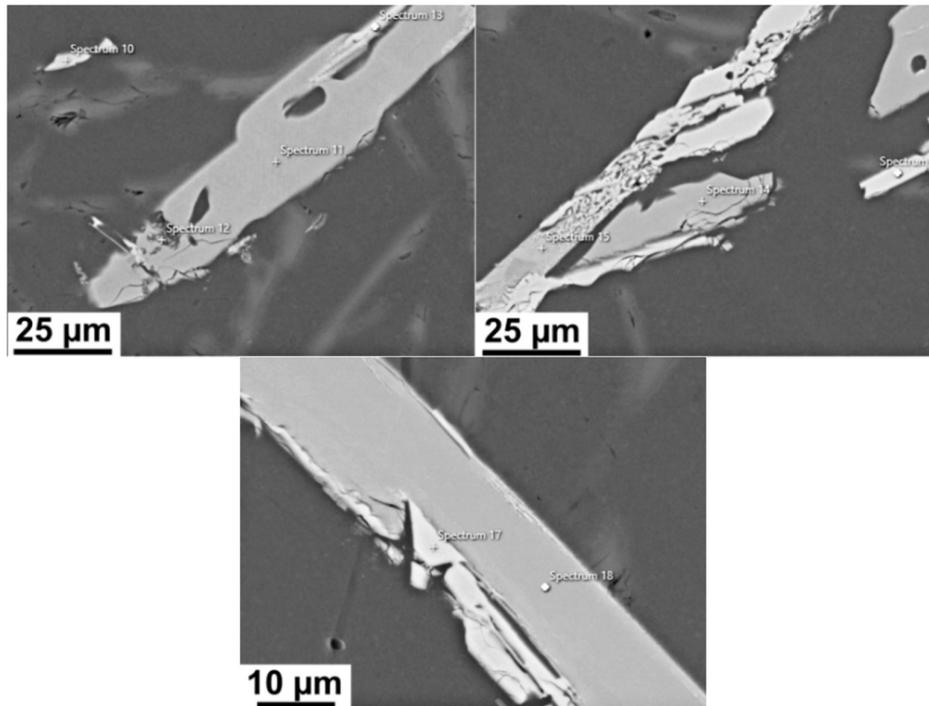


Abbildung 4-8: REM-Aufnahmen von τ_1 Phase der Probe $V_2-TiB_2-0,12Ti$.

Die τ_1 Phase wurde auch in Proben der letzten Ofenreise (V_3) bei hohen Ti-Gehalten gefunden (**Abbildung 4-9**). Auch hier fallen die Vergiftungsphasen τ_1 sehr groß und nadelig aus. Daraus würde eine schlechte Vergießbarkeit resultieren.

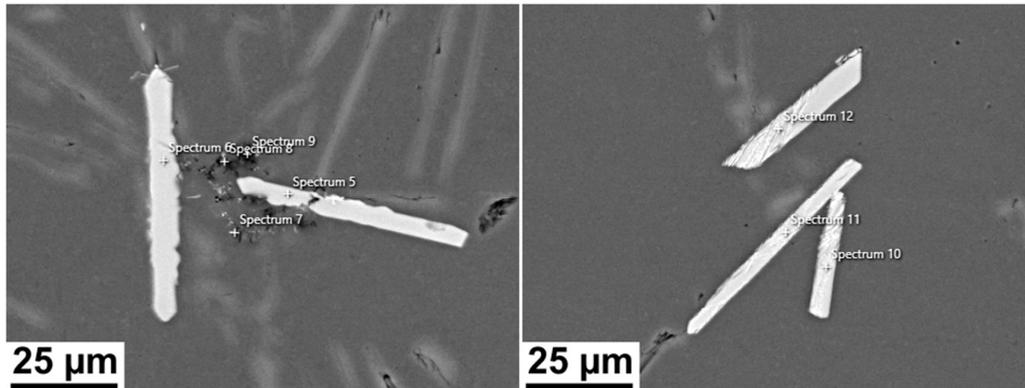


Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen der τ_1 Phase in V_3 -TiB₂-0,12Ti-20.

Zusätzlich zu den EDX-Punktanalysen wurden auch EDX-Mappings durchgeführt, um leichter Titanborid-Partikel zu finden. Neben den türkisen Partikeln sind auch Porositäten mit Oxiden vorhanden. Des Weiteren sind auch Si-haltige Phasen im Hintergrund erkennbar. Um die Partikel im unteren Bereich sind auch leicht Layer von Aluminium, Titan und Silizium in den Randbereichen der heterogenen Partikel zu erkennen, welche auf Benetzungen der Partikel hindeuten.

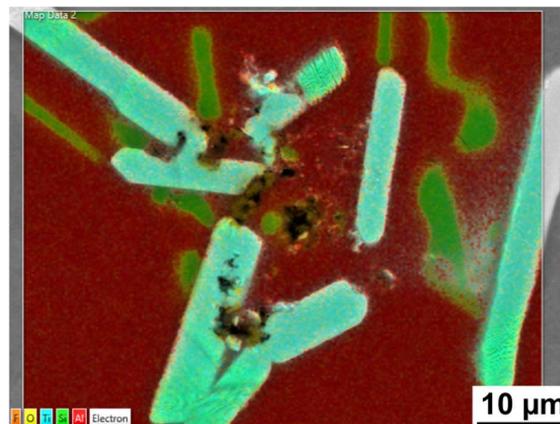


Abbildung 4-10: EDX-Mapping eines Agglomerats aus Titanborid-Partikel in V_3 -TiB₂-0,12Ti-20.

4.2 Einfluss von Tantal auf die τ_1 Phase

Die dritte und letzte Versuchsreihe war die umfangreichste, da sie unterschiedliche chemische Zusammensetzungen, TP1-Tests und PoDFA-Versuche beinhaltet zur Ermittlung des Einflusses von Tantal auf die τ_1 Phase.

Dazu wurde im ersten Schritt stöchiometrischer Kornfeiner, welcher nur aus TiB_2 Partikel ohne freien Titan besteht, im Verhältnis von 2 kg pro Tonne Schmelze zugegeben. Nach der parallelen Entnahme der PoDFA- und TP1-Proben wurde der freie Ti-Gehalt in der Schmelze auf 0,12 Gew.-% erhöht und wieder alle Proben gezogen. Am nächste Versuchstag wurde wieder eine Referenz für TP1-Proben entnommen und anschließend der Ti-Gehalt auf 0,20 Gew.-% erhöht. Der nächste Schritt bestand aus der Beimengung von Ta auf einen Gehalt von 0,02 Gew.-% und in weiterer Folge auf 0,05 Gew.-%.

4.2.1 TP1 Korngrößenauswertung

Über den Verlauf der dritten Versuchsreihe ergab sich der Korngrößenverlauf, welcher in **Abbildung 4-11** zu sehen ist. Für die TP1-Tests wurden nicht die Zeitabstände laut ASTM Standard verwendet, sondern repräsentativ Proben bis zu 45 min nach Zugabe der Kornfeiner bzw. Vorlegierungen entnommen. Die Zeitangaben sind aber wie schon erwähnt im Rahmen der Nomenklatur angegeben.

Über den gesamten Verlauf hinweg ist eine deutliche Verfeinerung der Mikrostruktur bis ans Ende der Versuchsreihe erkennbar. Auf die einzelnen Schritte wird nachfolgend eingegangen.

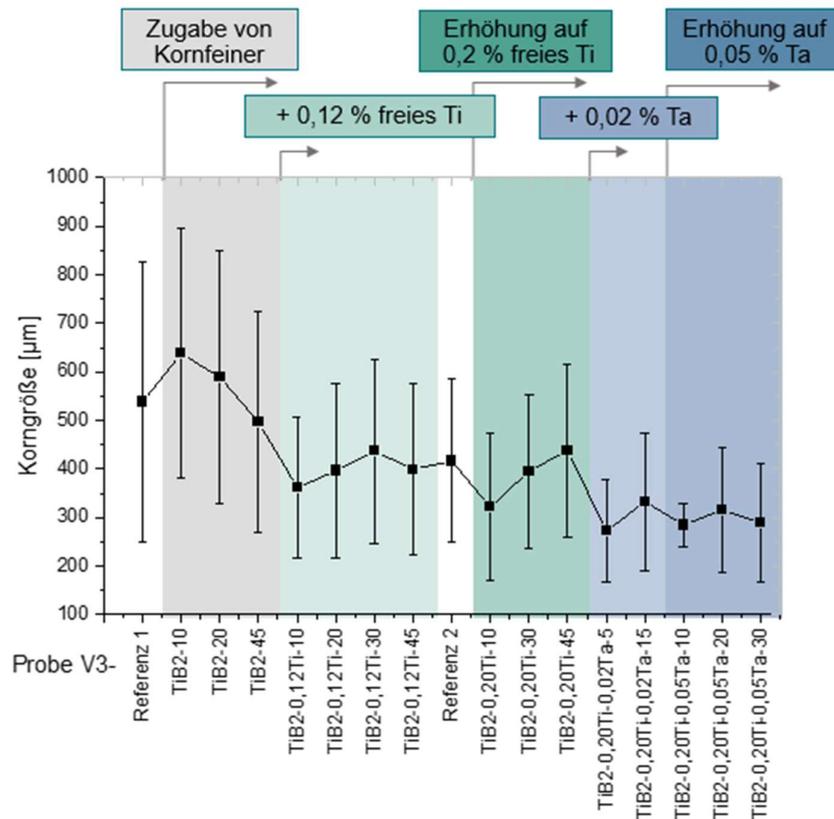


Abbildung 4-11: Korngrößenverlauf während der Vergiftung der Schmelze und nach Zugabe von Tantal.

In **Abbildung 4-12** ist die Entwicklung des Gefüges vor der Zugabe des Kornfeinungsmittels bis 45 min nach dessen Zugabe zu sehen. Allein daran ist noch keine große Veränderungen an der Mikrostruktur zu sehen und die Korngröße befindet sich in dieser Reihe in einer ähnlichen Größenordnung, wobei die minimalste Korngröße am Ende des Versuchs nach 45 min mit $496,76 \pm 227,56 \mu\text{m}$ erreicht wurde.

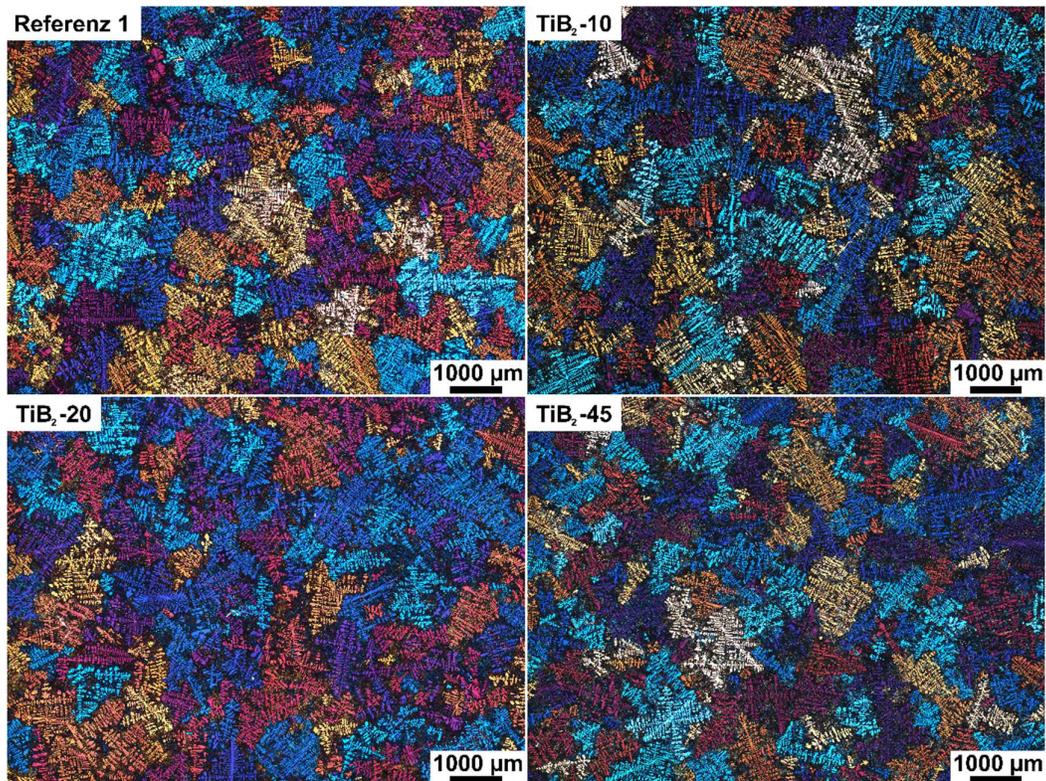


Abbildung 4-12: Gefügebilder aus dem TP1-Test der 1. Referenz und mit stöchiometrischem Kornfeiner; resultierende Korngrößen [μm]: Referenz 1: 539 ± 289 , TiB_2 -10: 638 ± 257 , TiB_2 -20: 589 ± 261 , TiB_2 -45: 497 ± 228 .

Im zweiten Schritt wurde der freie Ti-Gehalt auf 0,12 Gew.-% erhöht. In den Bildern der Mikrostruktur (**Abbildung 4-13**) ist schon eine deutliche Verfeinerung im Vergleich zur vorherigen Zusammensetzung zu erkennen, was auch die Theorie bestätigt, dass freies Ti neben den kornfeindenden Partikel vorhanden sein muss, um eine erfolgreiche Kornfeinung im Al-Ti-B-System durchzuführen. Die minimale Korngröße beträgt $361,58 \pm 145,03 \mu\text{m}$ und wurde nach 10 min gemessen.

Wie in anderen TP1-Testreihen zu sehen ist, wird die minimale Korngröße für gewöhnlich nach 20-30 min Kontaktzeit erreicht bevor die Sedimentation eintritt. Allerdings ist in diesem Versuch bei längerer Kontaktzeit eine Steigung in der Korngröße zu verzeichnen, was auf das Auftreten der Vergiftungsphase und der Inaktivierung der kornfeinenden Partikel hindeutet.

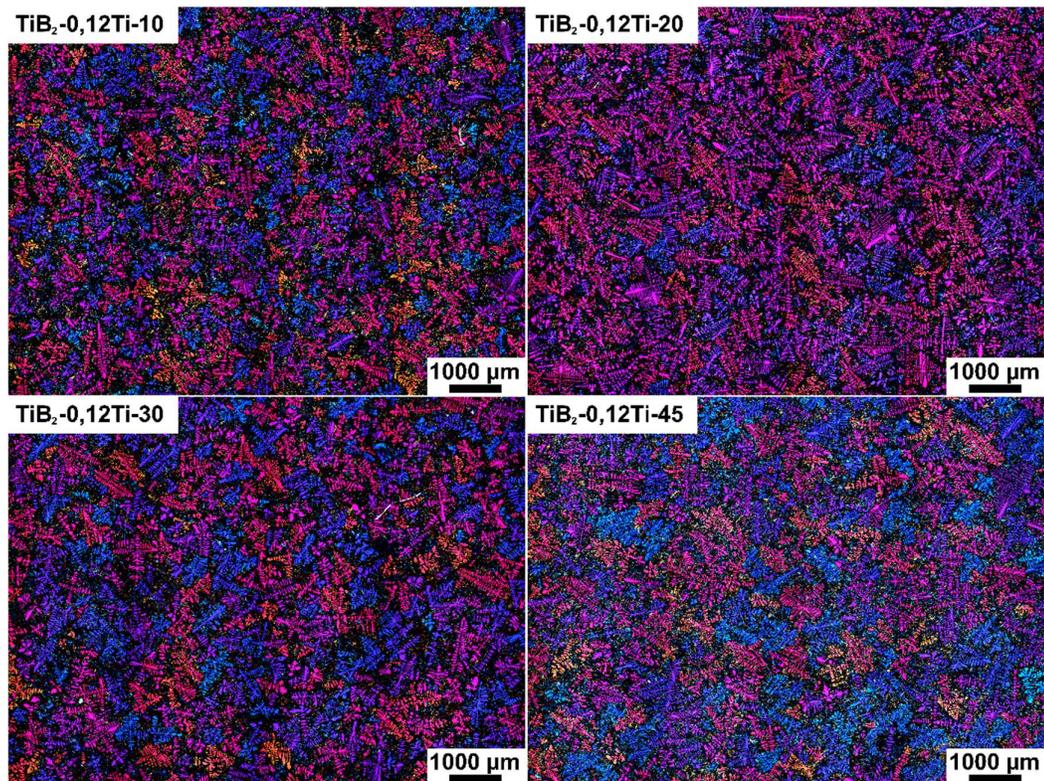


Abbildung 4-13: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner und 0,12 Gew.-% Titan; resultierende Korngrößen [μm]:

TiB₂-0,12Ti-10: 362 ± 145 , TiB₂-0,12Ti-20: 397 ± 178 , TiB₂-0,12Ti-30: 437 ± 190 ,
TiB₂-0,12Ti-45: 400 ± 175 .

Der nächste Schritt bestand daraus den freien Titan-Gehalt auf 0,20 Gew.-% zu erhöhen. Zugehörige Mikrostrukturen sind in **Abbildung 4-14** zu sehen. Die Referenz war notwendig, da die Schmelze zuvor abgegossen wurde, allerdings enthält sie die Zusammensetzung aus dem vorherigen Schritt. Mit einer minimalen Korngröße von $322,00 \pm 151,53 \mu\text{m}$ zu Beginn nach 10 min Kontaktzeit stieg die Korngröße bis zum Ende auf über $430 \mu\text{m}$ und ist damit knapp unter der minimalen Korngröße ohne freiem Ti. Schon in **Abbildung 4-11** ist erkennbar, dass mit höherem Ti-Gehalt auch die Steigung im Verlauf der Korngröße in Abhängigkeit der Zeit zunimmt. Aufgrund der gleichbleibenden Bedingungen bleibt das Sedimentationsverhalten der Partikel stetig. Daher wird angenommen, dass kornfeinende Partikel aufgrund chemischer Reaktionen inaktiviert wurden und die Vergrößerung des Gefüges nicht nur auf die Sedimentation der Partikel zurückzuführen ist.

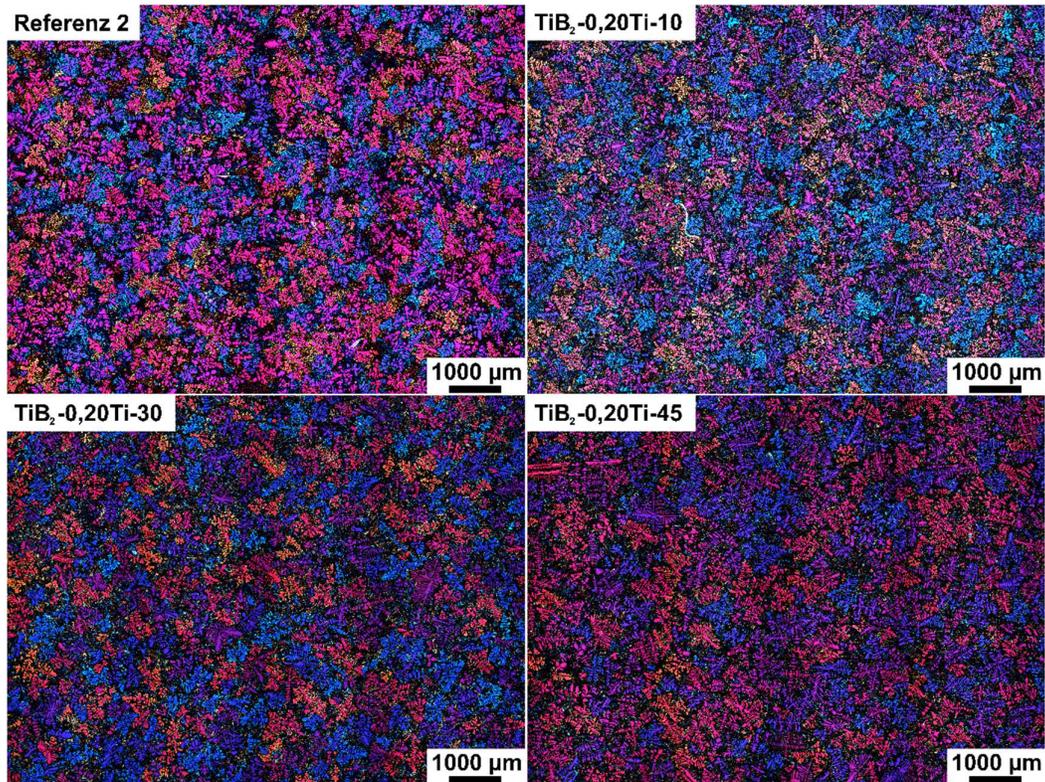


Abbildung 4-14: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner und 0,20 Gew.-% Titan; resultierende Korngrößen [μm]:
Referenz 2: 417 ± 168 , TiB₂-0,20Ti-10: 322 ± 152 , TiB₂-0,20Ti-30: 396 ± 159 ,
TiB₂-0,20Ti-45: 438 ± 177 .

Als Zwischenschritt wurde geprüft, ob schon sehr geringe Mengen von Tantal (0,02 Gew.-%, siehe **Abbildung 4-15**) zu einer ausreichend guten Kornfeinung führen, ob dem Vergiftungseffekt entgegengewirkt werden kann und Partikel wieder für die Kornfeinung aktiviert werden können.

Im Verlauf der Korngröße über die gesamte Versuchsreihe in **Abbildung 4-11** ist schon an der ersten Probe nach 5 min der Tantal-Zugabe ein deutlicher Abfall der Korngröße auf $272,28 \pm 106,08 \mu\text{m}$ zu verzeichnen. Neben dieser Probe wurde nur eine weitere TP1-Probe gezogen, bevor der Tantal-Gehalt auf 0,05 Gew.-% erhöht wurde.

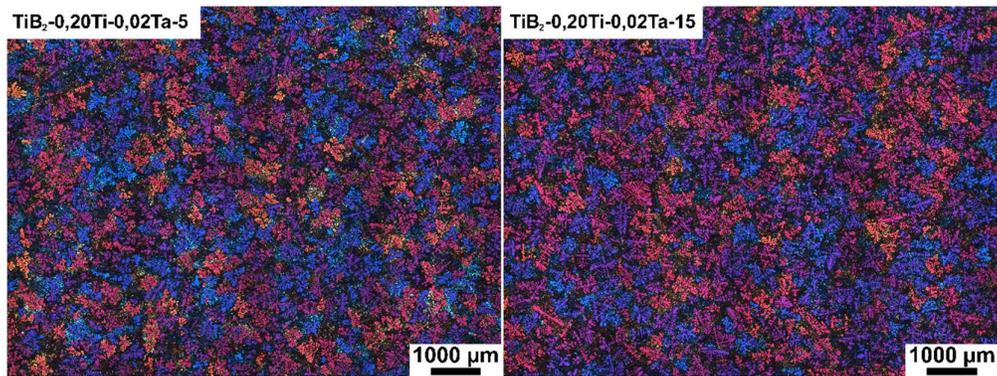


Abbildung 4-15: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner, 0,20 Gew.-% Titan und 0,02 Gew.-% Tantal; resultierende Korngrößen [μm]:

$\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,02\text{Ta-}5$: 272 ± 106 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,02\text{Ta-}15$: 333 ± 142 .

Der Schritt der Erhöhung des Ta-Gehalts resultierte in einer minimalen Korngröße von $284,72 \pm 44,75 \mu\text{m}$ nach 10-minütiger Kontaktzeit. In weiterer Folge blieb die Korngröße auf relativ konstantem Wert bis 30 min nach Zugabe der Ta-haltigen Vorlegierung, was darauf hindeutet, dass bei Tantal keine Vergiftung der Partikel auftritt. Gefügebilder sind in **Abbildung 4-16** zu sehen, wobei die Feinkörnigkeit sehr gut zu erkennen ist.

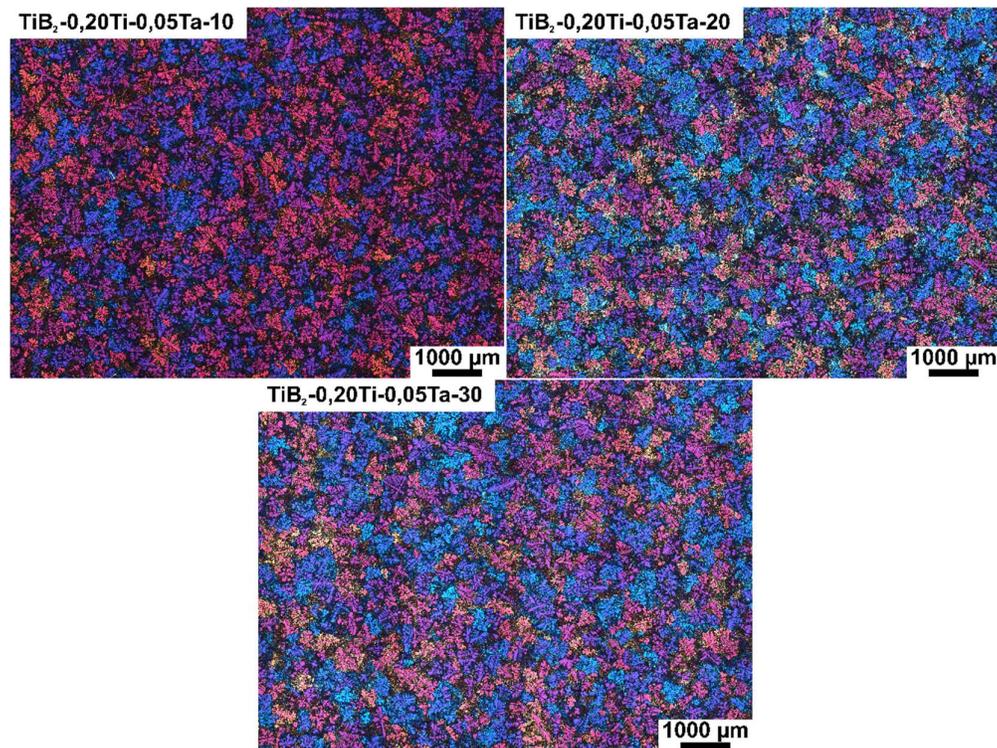


Abbildung 4-16: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner, 0,20 Gew.-% Titan und 0,05 Gew.-% Tantal; resultierende Korngrößen [µm]:

TiB₂-0,20Ti-0,05Ta-10: 285 ± 45, TiB₂-0,20Ti-0,05Ta-20: 316 ± 128,

TiB₂-0,20Ti-0,05Ta-30: 289 ± 123.

4.2.2 PoDFA Analyse der τ_1 Phase mit Tantal

Interessant war in diesem Teil der Versuchsreihe die Entwicklung der Siliziumvergiftung, der τ_1 Phase. Dies wurde wieder im REM untersucht. Ausgewählte Partikel, bei welchen Ti und Si im passenden Verhältnis für die τ_1 Phase vorhanden sind, sind in **Abbildung 4-17** dargestellt. Dabei wurden mehrere EDX Punktanalysen durchgeführt, in welchen auch geringe Mengen (bis zu 1,5 At.-%) von Tantal vorzufinden waren.

In Kombination mit der Abnahme der Korngröße im Rahmen der TP1-Tests bedeutet dies, dass Tantal die Vergiftungsphase beeinflusst und somit Partikel wieder positiv den heterogenen Kornfeinungsprozess beeinflussen können.

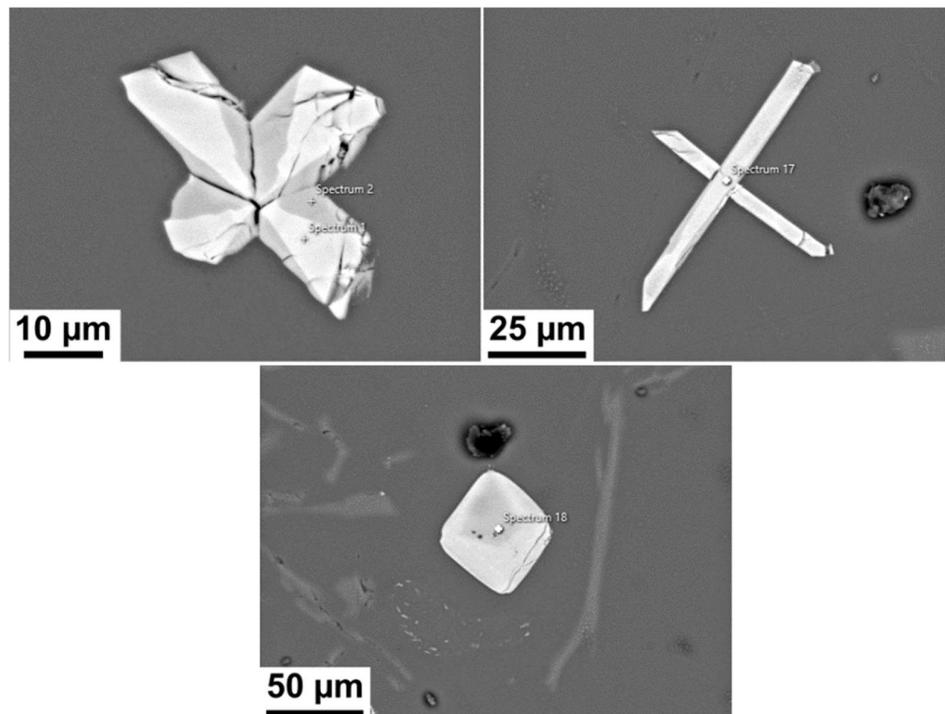


Abbildung 4-17: REM-Aufnahmen der τ_1 Phase mit Einlagerungen von Ta in $V_3-TiB_2-0,20Ti-0,05Ta-20$.

Eine weitere Analyse erfolgte über das EDX-Mapping (siehe **Abbildung 4-18**) derselben Probe. Dabei wurde im oberen Bereich, wo sich auch die Punktanalysen befinden, die τ_1 Phase mit Tantal. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass eine Verbindung (Al_3Ta) mit Tantal gegenüber der τ_1 Phase auf TiB_2 Partikel bevorzugt wird. Über die peritektische Reaktion mit Schmelze könnte sich α -Aluminium bilden, was auch eine mögliche Erklärung für das Wiedereintreten der kornfeinenden Wirkung ist. Eine Möglichkeit besteht darin, dass die τ_1 Phase eine Löslichkeit für Ta hat, wodurch in weiterer Folge Kornfeinung auftritt.

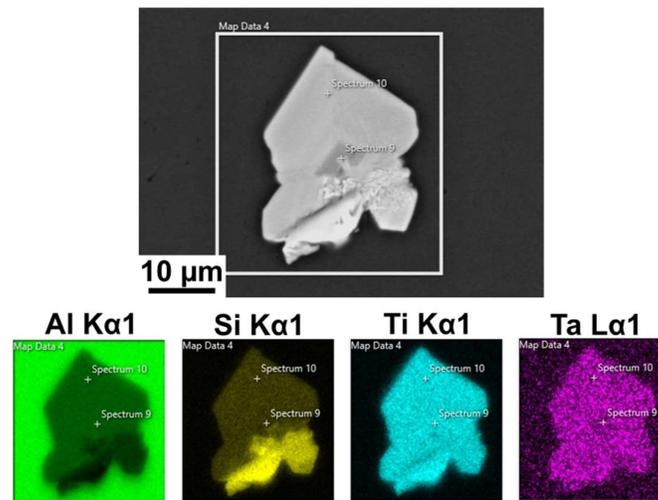


Abbildung 4-18: EDX Mapping der τ_1 Phase mit deutlich homogener Verteilung von Tantal über die gesamte Phase.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit der Kornfeinung von Al-10Si im Al-Ti-B System und die Auswirkung von Tantal auf die Kornfeinung. Ab einem Si-Gehalt von 3,5 Gew.-% ist die Bildung der τ_1 Phase bekannt, welche auch als Siliziumvergiftung beschrieben wird. Die τ_1 Phase führt dazu, dass TiB₂-Partikel nicht mehr mit Al₃Ti benetzt sind. Dadurch kann keine peritektische Reaktion zur Bildung von α -Aluminium erfolgen, wodurch der betroffene Partikel inaktiv für die Kornfeinung wird.

Für die Bewertung des Vergiftungseffekts wurde zur Auswertung der Korngröße der nach ASTM standardisierte TP1-Test herangezogen. Die Proben wurden nach Barker geätzt und mithilfe des Lichtmikroskops ausgewertet. Es wurden mehrere Durchgänge der TP1-Tests durchgeführt, wobei stöchiometrischer Kornfeiner zugegeben wurde und im Anschluss der freie Titan-Gehalt von 0,03 über 0,06 und 0,12 auf 0,20 Gew.-% erhöht wurde. Dabei nahm die Steigung im Korngrößenverlauf über die Zeit bei längerer Kontaktzeit zu. Da das Sedimentationsverhalten der Partikel vergleichbar ist, kann von einer Inaktivierung der TiB₂-Partikel ausgegangen werden. Die resultierende Korngröße wurde mit jener aus einem thermodynamischen Modell, welches den Wachstumsbehinderungsfaktor berücksichtigt, verglichen. Daraus ging hervor, dass die erlangten minimalen Korngrößen in den praktischen Versuchen deutlich größer als im theoretischen Modell ausfielen.

Eine genauere Untersuchungen der τ_1 Phase wurde mithilfe einer PoDFA Apparatur durchgeführt. Durch eine höhere Konzentration heterogener Phasen im Filterkuchen konnten τ_1 Phasen nach metallographischer Präparation leichter mithilfe des Rasterelektronenmikroskops detektiert und analysiert werden. Die Vergiftungsphase wies eine

äußerst nadelige und grobe Struktur auf, wodurch die Vergießbarkeit deutlich verschlechtert wird.

Im Anschluss wurde der Einfluss von Tantal auf zuvor auftretende Phänomene untersucht. Hierfür wurden zu einer „vergifteten“ Schmelze anfangs 0,02 Gew.-% Tantal zugegeben. Nach dem Abgießen von TP1-Tests wurde der Ta-Gehalt auf 0,05 Gew.-% erhöht. Der Verlauf der Korngröße über den gesamten Versuch zeigte eine Verfeinerung der Mikrostruktur und eine Abnahme der Korngröße, was zeigt, dass Tantal als Gegenmittel für die Si-Vergiftung eingesetzt werden kann. Außerdem erwies sich der Verlauf als äußerst konstant. Dies zeigt, dass die kornfeinenden Ta-reichen Phasen nicht durch chemische Reaktionen negativ beeinflusst werden und somit äußerst geeignet für Kornfeinung von Al-Si Legierungen sind.

Für weitere detaillierte Ergebnisse wurden bei 0,05 Gew.-% Ta in der vergifteten Schmelze PoDFA-Versuche durchgeführt. Der Filterkuchen wurde metallographisch vorbereitet und mithilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Durch die Anwendung des EDX-Mappings konnte festgestellt werden, dass die τ_1 Phase eine Löslichkeit für Tantal aufweist.

Eine interessante Betrachtung wäre auf jeden Fall jene der Wirtschaftlichkeit dieser Methode. Da Tantal zu den seltenen Erden zählt und nicht an der Börse gehandelt wird, ist es relativ teuer, wobei dessen Preis auf Verhandlungsbasis zwischen Käufer und Verkäufer beruht. Ein großer Pluspunkt ist auf jeden Fall, dass nur sehr wenig Tantal notwendig ist, um dem Vergiftungseffekt entgegenzuwirken und eine feine Mikrostruktur zu erreichen. Des Weiteren ist das Erz, aus welchem Tantal gewonnen wird, in vielen Lagerstätten auch Niobhaltig. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens der beiden Elemente lassen sich diese nur schwer trennen. Da auch Niob-haltige Boride oder Karbide in der Kornfeinung von Al-Si Legierungen Einsatz finden, könnte eine vollständige Trennung der Elemente verzichtbar sein, wodurch Tantal für diese Anwendung wirtschaftlicher wäre. Diese These müsste allerdings noch weiter erforscht werden.

6 References

- [1] P.R. Sahn (Ed.), Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1999, 109-119.
- [2] J.A. Dantzig, M. Rappaz, Solidification, 1st ed., EPFL Press; CRC Press, Lausanne, Boca Raton, Fla., 2009, 245-342.
- [3] W. Köster, D. Altenpohl, Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1965, 11-56.
- [4] G. Schulze, Bargel (Eds.), Werkstoffkunde, 11th ed., Springer Berlin Heidelberg; Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, 332-339.
- [5] J. Campbell, Castings, Elsevier Butterworth Heinemann, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2003, 267-275.
- [6] M. Riehle, E. Simmchen, Grundlagen der Werkstofftechnik, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009, 98-109.
- [7] E.O. Hall, Proc. Phys. Soc. B 64 (1951) 747–753.
- [8] PETCH N. J., Journal of the Iron and Steel Institute 174 (1953) 25–28.
- [9] N. Hansen, Scripta Materialia 51 (2004) 801–806.
- [10] G.E. Totten, M. Tiryakioğlu, O. Kessler (Eds.), Encyclopedia of aluminum and its alloys, CRC Press, Boca Raton, FL, 2016, 1104-1123.

-
- [11] S. Thangaraju, M. Heilmaier, B.S. Murty, S.S. Vadlamani, *Adv. Eng. Mater.* 14 (2012) 892–897.
- [12] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 4th ed., Trans Tech Publ, Uetikon-Zuerich, 2005, 63.85
- [13] A. Greer, A. Bunn, A. Tronche, P. Evans, D. Bristow, *Acta Materialia* 48 (2000) 2823–2835.
- [14] J. Li, F.S. Hage, Q.M. Ramasse, P. Schumacher, *Acta Materialia* 206 (2021) 116652.
- [15] W.T. Kim, B. Cantor, *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994) 3115–3127.
- [16] I. Maxwell, A. Hellawell, *Acta Metallurgica* 23 (1975) 229–237.
- [17] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, 3rd ed., Springer Vieweg, Berlin, 2014, 167-188.
- [18] H. Worch, W. Pompe, W. Schatt (Eds.), *Werkstoffwissenschaft*, 10th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, 119-165.
- [19] T.E. Quested, A. Dinsdale, A.L. Greer, *Acta Materialia* 53 (2005) 1323–1334.
- [20] M. Johnsson, L. Bäckerud, *International Journal of Materials Research* 87 (1996) 216–220.
- [21] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, *Calphad* 26 (2002) 273–312.
- [22] R. Schmid-Fetzer, A. Kozlov, *Acta Materialia* 59 (2011) 6133–6144.
- [23] A.K. Cziegler, P. Schumacher, *International Journal of Cast Metals Research* 30 (2017) 251–255.
- [24] J.A. Spittle, S. Sadli, *Materials Science and Technology* 11 (1995) 533–537.
- [25] S.A. Kori, B.S. Murty, M. Chakraborty, *Materials Science and Engineering: A* 283 (2000) 94–104.
- [26] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen, *Solidification characteristics of aluminum alloys, AFS/Skanaluminium*, [Des Plaines, Illinois], op. 1990.
- [27] A. Bührig-Polaczek, W. Michaeli, G. Spur, *Handbuch Urformen*, Hanser, München, 2014, 62-67.
- [28] G. Baumgartner, *Das mikromechanische Verhalten von binären Aluminium-Silizium-Legierungen unter Last*, Dissertation, Technische Universität München, 2019.

-
- [29] R.-G. Guan, Di Tie, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 30 (2017) 409–432.
- [30] D.J. Lloyd, *International Materials Reviews* 39 (1994) 1–23.
- [31] Sofia Carlsson, Grain refinement of aluminium by titanium diboride particles: The importance of nucleation, growth restriction, and cooling rate, Examensarbeit, Stockholm, Sverige, 2019.
- [32] K.T. Kashyap, T. Chandrashekar, *Bull Mater Sci* 24 (2001) 345–353.
- [33] B.S. Murty, S.A. Kori, M. Chakraborty, *International Materials Reviews* 47 (2002) 3–29.
- [34] A.M. Mitrašinović, F.C. Robles Hernández, *Materials Science and Engineering: A* 540 (2012) 63–69.
- [35] T. Quested, A. Greer, *Acta Materialia* 52 (2004) 3859–3868.
- [36] S. Hu, S. Li, H. Li, Y. Zhou, *Journal of Alloys and Compounds* 690 (2017) 930–935.
- [37] A.M. Bunn, P. Schumacher, M.A. Kearns, C.B. Boothroyd, A.L. Greer, *Materials Science and Technology* 15 (1999) 1115–1123.
- [38] A.M. Bunn, P.V. Evans, D.J. Bristow, A.L. Greer, in: J.F. Grandfield, D.G. Eskin (Eds.), *Essential readings in light metals*, Springer, Cham, 2016, pp. 387–392.
- [39] J. Gröbner, D. Mirković, R. Schmid-Fetzer, *Materials Science and Engineering: A* 395 (2005) 10–21.
- [40] A.L. Greer, P.S. Cooper, M.W. Meredith, W. Schneider, P. Schumacher, J.A. Spittle, A. Tronche, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 81–91.
- [41] Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, X.R. Zhou, G.E. Thompson, T. Pennycook et al., *Acta Materialia* 84 (2015) 292–304.
- [42] S.A. Kori, B.S. Murty, M. Chakraborty, *Materials Science and Technology* 15 (1999) 986–992.
- [43] M. Johnsson, *International Journal of Materials Research* 85 (1994) 781–785.
- [44] P.S. Mohanty, J.E. Gruzleski, *Acta Materialia* 44 (1996) 3749–3760.
- [45] L. Bolzoni, N. Hari Babu, *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2019) 5631–5638.
- [46] Bernadette Doppelhofer, Kornfeinung in AlSi-Legierungen. Masterarbeit, Leoben, 2014.

- [47] K. Swars, TANTAL; TEIL B 2. LEGIERUNGEN, TANTAL/METALL/NICHTMETALL-VERBINDUNGEN, KOMPLEXVERBINDUNGEN: Teil B 2. Legierungen, Tantal/Metall/Nichtmetall-Verbindungen, Komplexverbindungen, 8th ed., Springer, CHAM, 2019.
- [48] S.M. Cardonne, P. Kumar, C.A. Michaluk, H.D. Schwartz, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 13 (1995) 187–194.
- [49] P. Schumacher, A.L. Greer, J. Worth, P.V. Evans, M.A. Kearns, P. Fisher, A.H. Green, Materials Science and Technology 14 (1998) 394–404.
- [50] I. Spacil, D. Holec, P. Schumacher, J. LI, SSP 327 (2022) 54–64.
- [51] M. Pammer, J. LI, P. Schumacher, Gießerei-Rundschau 68 (2021) 15–20.
- [52] ASTM, AA TP1: Standard Test Procedure for Aluminum Alloy Grain Refiners (ASTM E112), 2012. standards.globalspec.com/std/1589410/AA%20TP1.
- [53] K. Haberl, G. Geier, P. Schumacher, Gießerei-Rundschau 55 (2008) 100–104.
- [54] H. Schumann, Metallographie, 11th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1983, 549-570.
- [55] Brian Began, Foundry Practice Nr. 268, 2019.
- [56] G.W. Ehrenstein, Mikroskopie: Lichtmikroskopie, Polarisation, Rasterkraftmikroskopie, Fluoreszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Hanser Verlag, München, 2020, 9-30.
- [57] M. Mazumder, R. Ahmed, A. Wajahat Ali, S.-J. Lee, Construction and Building Materials 186 (2018) 313–329.
- [58] W. Kollenberg (Ed.), Technische Keramik: Grundlagen - Werkstoffe - Verfahrenstechnik, 3rd ed., Vulkan Verlag, Essen, 2018, 26-44.
- [59] Dominic Vogt, Good Practice in der Elementanalyse – Stolpersteine der EDX am Rasterelektronenmikroskop, Spectrum 140, Ausgabe 10/15.
- [60] Oxford Instruments, EDS in the TEM Explained, 2013.
- [61] JOEL Company, Energy table for EDS analysis.
- [62] D. Sobola, P. Kaspar, J. Oulehla, Ş. Tãlu, N. Papež, Materials Science-Poland 0 (2020).
- [63] T.E. Quested, Materials Science and Technology 20 (2004) 1357–1369.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schema der heterogenen Keimbildung auf einer festen Fremdphase [1].	5
Abbildung 2-2: Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Keimradius.	6
Abbildung 2-3: Kristallwachstum nach der Keimbildung basierend auf dem Modell der heterogenen Keimbildung oder auf Adsorption auf der Basalebene eines TiB_2 Partikels [13].	8
Abbildung 2-4: Darstellung des dendritischen Wachstums durch konstitutionelle Unterkühlung und Übersättigung [12].	9
Abbildung 2-5: Ideales Zweistoffsystem mit linearen Phasengrenzlinien und Überleitung zum Wachstumsbehinderungsfaktor Q [19].	10
Abbildung 2-6: Korngröße als Funktion des Wachstumsbehinderungsfaktors Q mit (○) Werten aus dem Modell von Greer et al. [13] im Vergleich mit (●) experimentellen Werten von Spittle und Sadli [24].	13
Abbildung 2-7: Berechnete Werte des Wachstumsbehinderungsfaktors Q in Al-Si-Ti Legierungen bei konstanten Ti-Gehalten (von 0-0,1 Gew.-%) und variierenden Si-Gehalten unter metastabilen Bedingungen bei höherem Si-Gehalt in Anwesenheit von Ti zur Unterdrückung der Bildung intermetallischer Phasen [22].	13
Abbildung 2-8: Al-Si binäres Phasendiagramm [26].	14
Abbildung 2-9: Normalverteilung keimbildender TiB_2 Partikel von Quested und Greer [35] nach A. Bunn et al. [38].	16
Abbildung 2-10: Ternärer Schnitt des Phasendiagramms Al-Si-Ti bei 700 °C nach Gröbner et al. [39].	17
Abbildung 2-11: Berechnetes Al-reicher Bereich des vertikalen Schnitts des Al-Si-Ti System bei 10 Gew.-% Si nach Gröbner et al. [39].	18

Abbildung 2-12: Aluminiumreiche Ecke des Al-Ta Phasendiagramms [47].	19
Abbildung 2-13: Mikrostruktur (a) vor der Zugabe von Tantal und (b) nach der Zugabe von Tantal [51].	20
Abbildung 2-14: Agglomerat von TiB_2 Partikel, welche mit einer Ta-reichen Schicht auf der Basalebene benetzt sind [51].	20
Abbildung 3-1: Verwendeter Schmelzofen von Nabertherm für die Herstellung von 40 kg Schmelze.	23
Abbildung 3-2: Verwendete Schmelzöfen für PoDFA Vorversuche.	24
Abbildung 3-3: Notwendiges Equipment für TP1-Tests nach ASTM Norm; links: Kelle; rechts: Behälter zu Kühlung [52].	25
Abbildung 3-4: Versuchsaufbau TP1-Test am Lehrstuhl für Gießereikunde.	25
Abbildung 3-5: Schematische Darstellung eines PoDFA [53].	27
Abbildung 3-6: Verwendete PoDFA-Vorrichtung (Porous Disc Filtration Apparatus) während dem Prozess.	28
Abbildung 3-7: Verwendetes elektrolytischer Barker Ätzgerät am ÖGI.	29
Abbildung 3-8: Verwendetes Lichtmikroskop am Lehrstuhl für Gießereikunde.	30
Abbildung 3-9: Anregungsbirne der verschiedenen Produkte aus Wechselwirkungen von Primärelektronen und Materie am REM [59].	31
Abbildung 3-10: EDX Spektrum von Ta_2O_5 Schichten mit unterschiedlichen Dicken [62].	32
Abbildung 3-11: Verwendetes REM mit EBSD und EDX Einheit.	33
Abbildung 4-1: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von V_1-TiB_2 ; erreichte Korngrößen [μm]: 0 min: 974 ± 609 , 2 min: 633 ± 362 , 5 min: 680 ± 365 , 10 min: 580 ± 301 , 20 min: 555 ± 289 , 30 min: 449 ± 234 , 60 min: 522 ± 313 .	38
Abbildung 4-2: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von $V_1-TiB_2-0,03Ti$; erreichte Korngrößen [μm]: 0 min: 429 ± 160 , 2 min: 552 ± 289 , 5 min: 364 ± 180 , 10 min: 415 ± 195 , 20 min: 308 ± 186 , 30 min: 323 ± 178 , 60 min: 367 ± 220 .	39
Abbildung 4-3: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von $V_1-TiB_2-0,06Ti$; erreichte Korngrößen [μm]: 0 min: 368 ± 301 , 2 min: 382 ± 190 , 5 min: 403 ± 188 , 10 min: 394 ± 208 , 20 min: 367 ± 192 , 30 min: 340 ± 173 , 60 min: 384 ± 231 .	40

Abbildung 4-4: Mikrostruktur und Korngrößenverlauf von $V_1\text{-TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti}$; erreichte Korngrößen [μm]: 0 min: 496 ± 250 , 2 min: 627 ± 303 , 5 min: 444 ± 236 , 10 min: 354 ± 187 , 20 min: 291 ± 161 , 30 min: 282 ± 152 , 60 min: 388 ± 206 .	41
Abbildung 4-5: Kombination aus den Modellen von Schmid-Fetzer [22] und Greer et al. [13].	43
Abbildung 4-6: Diagramm zur Zuordnung der τ_1 Phase bzw. der $(\text{Al,Si})_3\text{Ti}$ für die Probe $V_2\text{-TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti}$.	44
Abbildung 4-7: Übersicht einer REM Aufnahme der Probe $V_2\text{-TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti}$.	45
Abbildung 4-8: REM-Aufnahmen von τ_1 Phase der Probe $V_2\text{-TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti}$.	45
Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen der τ_1 Phase in $V_3\text{-TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti-}20$.	46
Abbildung 4-10: EDX-Mapping eines Agglomerats aus Titanborid-Partikel in $V_3\text{-TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti-}20$.	46
Abbildung 4-11: Korngrößenverlauf während der Vergiftung der Schmelze und nach Zugabe von Tantal.	48
Abbildung 4-12: Gefügebilder aus dem TP1-Test der 1. Referenz und mit stöchiometrischem Kornfeiner; resultierende Korngrößen [μm]: Referenz 1: 539 ± 289 , $\text{TiB}_2\text{-}10$: 638 ± 257 , $\text{TiB}_2\text{-}20$: 589 ± 261 , $\text{TiB}_2\text{-}45$: 497 ± 228 .	49
Abbildung 4-13: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner und 0,12 Gew.-% Titan; resultierende Korngrößen [μm]: $\text{TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti-}10$: 362 ± 145 , $\text{TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti-}20$: 397 ± 178 , $\text{TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti-}30$: 437 ± 190 , $\text{TiB}_2\text{-}0,12\text{Ti-}45$: 400 ± 175 .	50
Abbildung 4-14: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner und 0,20 Gew.-% Titan; resultierende Korngrößen [μm]: Referenz 2: 417 ± 168 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}10$: 322 ± 152 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}30$: 396 ± 159 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}45$: 438 ± 177 .	51
Abbildung 4-15: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner, 0,20 Gew.-% Titan und 0,02 Gew.-% Tantal; resultierende Korngrößen [μm]: $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,02\text{Ta-}5$: 272 ± 106 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,02\text{Ta-}15$: 333 ± 142 .	52
Abbildung 4-16: Gefügebilder aus den TP1-Tests in Anwesenheit von stöchiometrischem Kornfeiner, 0,20 Gew.-% Titan und 0,05 Gew.-% Tantal; resultierende Korngrößen [μm]: $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,05\text{Ta-}10$: 285 ± 45 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,05\text{Ta-}20$: 316 ± 128 , $\text{TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,05\text{Ta-}30$: 289 ± 123 .	53
Abbildung 4-17: REM-Aufnahmen der τ_1 Phase mit Einlagerungen von Ta in $V_3\text{-TiB}_2\text{-}0,20\text{Ti-}0,05\text{Ta-}20$.	54

Abbildung 4-18: EDX Mapping der τ_1 Phase mit deutlich homogener Verteilung von Tantal über die gesamte Phase.....55

A. Anhang: Einwaage und Gießplan

A.1 1. Ofenreise

A.1.1 Einwaage

A.1.1.1 Einwaage: V₁-TiB₂

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al	35920
Si	4000
Al-2,2Ti-1B	80

A.1.1.2 Einwaage: V₁-TiB₂-0,03Ti (Zugabe zur vorigen Legierung)

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ti	113,5

A.1.1.3 Einwaage: V₁-TiB₂-0,06Ti (Zugabe zur vorigen Legierung)

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ti	107,7

A.1.1.4 Einwaage: V₁-TiB₂-0,12Ti (Zugabe zur vorigen Legierung)

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ti	203,9

A.1.2 Gießplan 1. Ofenreise

Legierung	Zeit	Geschehen	Temperatur
	Vorabend	Al-Einsatz	
	09:00	Si legieren	
	10:15	entgasen (5*3min)	771
	10 min nach entgasen	Abkrätzen, Referenz Spektralanalyse	707
	im Anschluss	TP1 (0, 2, 5,,	
V ₁ -TiB ₂	bei 10 min	thermische Analyse, Spektralanalyse	
	bei 30 min		720
	bei 60 min		725
		rühren	
		TP1	
V ₁ -TiB ₂ -0,03Ti		Zugabe von Al-10Ti und rühren	
	bei 5 min		718

	bei 10 min	thermische Analyse, Spektralanalyse	
		rühren	
		TP1	
V ₁ -TiB ₂ - 0,06Ti	bei 0 min		723
		Zugabe von Al-10Ti und rühren	
	bei 10 min	thermische Analyse, Spektralanalyse	
		rühren	
		TP1	
V ₁ -TiB ₂ - 0,12Ti		Zugabe von Al-10Ti und rühren	
	bei 5 min		720
	bei 10 min	thermische Analyse, Spektralanalyse	

A.3 3.Ofenreise**A.3.1 Einwaage****A.3.1.1 Einwaage: V₃-TiB₂**

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al	35920
Si	4000
Al-2,2Ti-1B	80

A.3.1.2 Einwaage: V₃-TiB₂-0,12Ti

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ti	467,2

A.3.1.3 Einwaage: V₃-TiB₂-0,20Ti

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ti	208,9

A.3.1.4 Einwaage: V₃-TiB₂-0,20Ti-0,02Ta

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ta	52,2

A.3.1.4 Einwaage: V₃-TiB₂-0,20Ti-0,05Ta

Vorlegierung	Einwaage [g]
Al-10Ta	78,33

A.3.2 Gießplan 3. Ofenreise

Zeit	Ereignis	Info	REM
am Vorabend	Al einschmelzen		
14:11	abkrätzen		
im Anschluss	TP1 + PoDFA (Referenz1)		
14:28	KF Zugabe		
14:36	TP1 (10) + PoDFA	bis 0,8 kg Filtrat	
14:48	TP1 (20)		
14:56	PoDFA	neben Filter vorbei	
15:13	TP1 (45)		
15:14	Ti Zugabe auf 0,12 % Ti und rühren		
15:24	abkrätzen, TP1 (10)		
15:25	PoDFA	bis 0,78 kg	
15:35	TP1 (20)		
15:45	PoDFA	hat gut funktioniert	x
15:47	TP1 (30)		
15:57	TP1 (40)		
im Anschluss	Abgießen - Erstarrung		
Am Vorabend	erneutes Einsetzen und Schmelzen		

11:16		abkrätzen + rühren		
11:20		TP1 (Referenz2) + PoDFA		
11:28		Ti Zugabe auf 0,20 % Ti	780 °C	
11:38		TP1 (10) + PoDFA	bis 0,11 kg Filtrat	
11:51	V ₃ - TiB ₂ - 0,20Ti	PoDFA	neben Filter vorbei	
11:59		TP1 (30) + PoDFA	Erfolgreiche PoDFA-Probe	x
12:12		TP1 (45)		
12:16	V ₃ -	Zugabe Ta auf 0,02% Ta		
12:19	TiB ₂ - 0,20Ti-	TP1 (5)		
12:29	0,02Ta	TP1 (15)		
12:31		Zugabe Ta auf 0,05 % Ta		
12:39	V ₃ -	TP1 (10) + PoDFA	bis 0,15kg	
12:49	TiB ₂ - 0,20Ti-	TP1 (20)		
12:57	0,05Ta	PoDFA	bis 0,97 kg	x
13:01		TP1 (30)		
im Anschluss		Abguss		

B. Anhang: Chemische Analyse

B.1 Probe: V₁ Referenz

Matrix: AL Programm: AL-4
 A.Nr.: 60627/6
 Bediener: ÖGI Se

FIRMA: MUL LFGK

Probe: A1

Nr	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
1	89,07	10,79	0,0702	0,0076	0,0032	0,00072	<0,0010	0,0046	0,0018	0,0053	<0,0005	<0,0010
2	89,12	10,75	0,0690	0,0074	0,0032	0,00073	<0,0010	0,0045	0,0016	0,0051	<0,0005	<0,0010
Nr	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
1	0,0014	0,0025	<0,0001	<0,0010	0,0006	0,0012	0,0016	0,0021	0,0046	<0,0010	<0,0001	<0,0005
2	0,0015	0,0031	<0,0001	<0,0010	0,0006	0,0012	0,0009	0,0022	0,0046	<0,0010	<0,0001	<0,0005
Nr	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
1	<0,0001	0,0045	0,0002	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	<0,0001	0,0110	<0,0010	18345	19592
2	<0,0001	0,0038	0,0001	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	<0,0001	0,0111	<0,0010	18565	19756
Nr	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
1	10759	44632	75499									
2	10841	44535	72136									

Mittelwert berechnet aus: 1, 2

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
\bar{x}	89,10	10,77	0,0696	0,0075	0,0032	0,00073	<0,0010	0,0045	0,0017	0,0052	<0,0005	<0,0010
	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
\bar{x}	0,0014	0,0028	<0,0001	<0,0010	0,0006	0,0012	0,0013	0,0021	0,0046	<0,0010	<0,0001	<0,0005
	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
\bar{x}	<0,0001	0,0042	0,0002	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	<0,0001	0,0110	<0,0010	18455	19674
	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
\bar{x}	10800	44584	73817									

Werkstoffsolwerte: OK
 Werkstoffsolwerte: OK

B.2 Probe: V₁-TiB₂

Matrix: AL Programm: AL-4
 A.Nr.: 60627/6
 Bediener: ÖGI Se

FIRMA: MUL LfGK

Probe: A2

Nr	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
1	88,98	10,88	0,0702	0,0067	0,0033	0,00072	<0,0010	0,0044	0,0018	0,0064	<0,0005	<0,0010
2	89,14	10,72	0,0718	0,0066	0,0033	0,00073	<0,0010	0,0046	0,0016	0,0063	<0,0005	<0,0010
3	88,94	10,92	0,0692	0,0064	0,0032	0,00072	<0,0010	0,0043	0,0016	0,0063	<0,0005	<0,0010

Nr	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
1	0,0021	0,0027	<0,0001	<0,0010	0,0005	0,0011	0,0018	0,0018	0,0045	<0,0010	<0,0001	<0,0005
2	0,0024	0,0030	<0,0001	<0,0010	0,0005	0,0012	0,0017	0,0020	0,0047	<0,0010	<0,0001	<0,0005
3	0,0030	0,0029	<0,0001	<0,0010	0,0006	0,0012	0,0012	0,0020	0,0043	<0,0010	<0,0001	<0,0005

Nr	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
1	<0,0001	0,0042	0,0002	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	0,0051	0,0108	<0,0010	17914	19226
2	<0,0001	0,0041	0,0002	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	0,0052	0,0106	<0,0010	17865	19032
3	<0,0001	0,0040	0,0002	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	0,0052	0,0110	<0,0010	18090	19243

Nr	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A
1	10927	45358	76462
2	10560	43798	71751
3	10922	45182	74604

Mittelwert berechnet aus: 1, 2, 3

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
\bar{x}	89,02	10,84	0,0704	0,0066	0,0033	0,00072	<0,0010	0,0044	0,0017	0,0063	<0,0005	<0,0010
\bar{y}												

	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
\bar{x}	0,0025	0,0029	<0,0001	<0,0010	0,0005	0,0011	0,0016	0,0019	0,0045	<0,0010	<0,0001	<0,0005
\bar{y}												

	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
\bar{x}	<0,0001	0,0041	0,0002	0,0021	<0,0010	<0,0005	<0,0010	0,0052	0,0106	<0,0010	17963	19167
\bar{y}												

	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A
\bar{x}	10803	44779	74272
\bar{y}			

\bar{x}

Werkstoffswerte: OK
 Werkstoffswerte: CK

B.3 Probe: V₁-TiB₂-0,03Ti

Matrix: AL Programm: Al-4
A.Nr.: 60627/6
Bediener: ÖGI Se

FIRMA: MUL LfGK

Probe: B

Nr	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
1	89,20	10,62	0,0702	0,0066	0,0032	0,00078	< 0,0010	0,0047	0,0016	0,0409	< 0,0005	< 0,0010
2	89,05	10,77	0,0716	0,0066	0,0033	0,00096	< 0,0010	0,0045	0,0017	0,0415	< 0,0005	< 0,0010
Nr	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
1	0,0029	0,0028	< 0,0001	< 0,0010	0,0006	0,0011	0,0014	0,0017	0,0050	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
2	0,0038	0,0034	< 0,0001	< 0,0010	0,0005	0,0013	0,0011	0,0018	0,0051	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
Nr	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
1	< 0,0001	0,0042	0,0001	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0049	0,0121	< 0,0010	18304	19517
2	< 0,0001	0,0039	0,0002	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0050	0,0124	< 0,0010	17747	18795
Nr	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
1	10886	45052	74989									
2	10713	44028	70943									

Mittelwert berechnet aus: 1, 2

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
$\frac{\sum}{n}$	89,13	10,70	0,0709	0,0066	0,0032	0,00087	< 0,0010	0,0046	0,0016	0,0412	< 0,0005	< 0,0010
	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
$\frac{\sum}{n}$	0,0033	0,0031	< 0,0001	< 0,0010	0,0005	0,0012	0,0012	0,0018	0,0051	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
$\frac{\sum}{n}$	< 0,0001	0,0041	0,0002	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0049	0,0122	< 0,0010	18026	19156
	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
$\frac{\sum}{n}$	10799	44540	72966									

\bar{x}

Werkstoffsilwerte: OK
Werkstoffsilwerte: OK

B.4 Probe: V₁-TiB₂-0,06Ti

Matrix: AL Programm: Al-4
 A.Nr.: 60627/6
 Bediener: ÖGI Se

FIRMA: MUL LfGK

Probe: C

Nr	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
1	89,09	10,71	0,0743	0,0066	0,0033	0,00085	< 0,0010	0,0048	0,0019	0,0643	< 0,0005	< 0,0010
2	88,98	10,82	0,0723	0,0064	0,0033	0,00082	< 0,0010	0,0044	0,0019	0,0642	< 0,0005	< 0,0010
Nr	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
1	0,0026	0,0030	< 0,0001	< 0,0010	0,0006	0,0011	0,0017	0,0013	0,0055	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
2	0,0026	0,0032	< 0,0001	< 0,0010	0,0006	0,0011	0,0008	0,0014	0,0053	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
Nr	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
1	< 0,0001	0,0041	0,0001	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0047	0,0132	< 0,0010	18311	19480
2	< 0,0001	0,0038	0,0001	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0048	0,0131	< 0,0010	18502	19742
Nr	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
1	10943	45442	74332									
2	11207	46273	74019									

Mittelwert berechnet aus: 1, 2

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
$\frac{\sum}{n}$	89,03	10,76	0,0733	0,0065	0,0033	0,00083	< 0,0010	0,0046	0,0019	0,0643	< 0,0005	< 0,0010
	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
$\frac{\sum}{n}$	0,0026	0,0031	< 0,0001	< 0,0010	0,0006	0,0011	0,0013	0,0014	0,0054	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
$\frac{\sum}{n}$	< 0,0001	0,0039	0,0001	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0048	0,0131	< 0,0010	18407	19611
	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
$\frac{\sum}{n}$	11075	45858	74176									

\bar{x}

Werkstoffswerte: OK
 Werkstoffswerte: OK

B.5 Probe: V₁-TiB₂-0,12Ti

Matrix: AL Programm: AL-4
 A.Nr.: 60627/6
 Bediener: ÖGI Se

FIRMA: MUL LfGK

Probe: D

Nr	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
1	88,86	10,87	0,0741	0,0061	0,0033	0,00093	< 0,0010	0,0046	0,0019	0,1246	< 0,0005	< 0,0010
2	88,80	10,93	0,0753	0,0061	0,0033	0,00095	< 0,0010	0,0048	0,0019	0,1234	< 0,0005	< 0,0010
Nr	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
1	0,0034	0,0032	< 0,0001	< 0,0010	0,0006	0,0012	0,0011	< 0,0010	0,0061	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
2	0,0029	0,0031	< 0,0001	< 0,0010	0,0007	0,0013	0,0010	< 0,0010	0,0065	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
Nr	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
1	< 0,0001	0,0039	0,0001	0,0021	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0048	0,0151	< 0,0010	18443	19550
2	< 0,0001	0,0039	0,0001	0,0023	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0046	0,0151	< 0,0010	18230	19343
Nr	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
1	11117	45623	73405									
2	10898	44566	71986									

Mittelwert berechnet aus: 1, 2

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ag	As
$\frac{\Sigma}{n}$	88,83	10,90	0,0747	0,0061	0,0033	0,00094	< 0,0010	0,0047	0,0019	0,1240	< 0,0005	< 0,0010
	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Ga	Hg	In	La
$\frac{\Sigma}{n}$	0,0032	0,0031	< 0,0001	< 0,0010	0,0007	0,0012	0,0010	< 0,0010	0,0063	< 0,0010	< 0,0001	< 0,0005
	Li	Mo	Na	P	Pb	Sc	Sn	Sr	V	Zr	I-Al2	I-Al1
$\frac{\Sigma}{n}$	< 0,0001	0,0039	0,0001	0,0022	< 0,0010	< 0,0005	< 0,0010	0,0047	0,0151	< 0,0010	18337	19447
	I-Al3/A	I-Al5/A	I-Al_7A									
$\frac{\Sigma}{n}$	11008	45095	72696									

\bar{x}

Werkstoffswerte: OK
 Werkstoffswerte: OK