



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Neubewertung des Aluminium-Zinn Phasendiagramms im Bereich niedriger Zinnanteile

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs
eingereicht an der Technischen Universität Wien, Institut für
Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie

von

Lukas Schwarzinger, BSc

Matr.Nr.: 01026430

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst Kozeschnik

Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie
Forschungsbereich Werkstofftechnik
Technische Universität Wien,
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Wien, März 2020

Kurzfassung

Diese Diplomarbeit behandelt das Phasendiagramm der binären Aluminium-Zinn Legierung mit geringen Zinnanteilen. Das Besondere hierbei ist, dass die Zinnphase bei Temperaturen über 231,9°C flüssig in der festen Aluminiummatrix vorliegt, was Diffusion und Porenbildung maßgeblich beeinflusst. Es werden die Zinnausscheidung von fünf unterschiedlichen Legierungen (0,005; 0,01; 0,02; 0,03 und 0,04at%) bei variierender Glüh Temperatur und -dauer sowohl im Lichtmikroskop als auch im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Zusätzlich wird das zur Bestimmung der notwendigen Temperaturen benötigte Phasendiagramm mittels MatCalc simuliert und mit dem in der Literatur vorhandenen verglichen.

Mittels Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass sich die Zinnpartikel kugelförmig an Korngrenzen und Fehlstellen abscheiden und dadurch, unter anderem, die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen. Ein exakter Nachweis von Zinnpartikeln ist mit diesem Phänomen nur bedingt möglich, da verringerte Korrosion auch in Legierungen ohne Zinnpartikel an den Korngrenzen beobachtet werden konnte.

Außerdem zeigen die Versuche, dass die lichtmikroskopische Auswertung zu ungenau ist und für die genaue Bestimmung des Auflösungszeitpunkts die Rückstreuelektronen des REM verwendet werden sollten.

Die Auswertung ergab, dass die experimentellen Daten für die niedriglegierten Proben (0,005; 0,01; 0,02) sehr gut mit den simulierten Daten übereinstimmen. Dies konnte jedoch für Proben mit höheren Zinngehalten nicht bestätigt werden, die Literaturdaten passen hier besser.

Abstract

This diploma thesis deals with the phase diagram of the binary aluminum-tin alloy with low tin contents. Special about this is, that the tin phase is liquid in the solid aluminum matrix at temperatures above 231.9 ° C, which has a significant influence on diffusion and pore formation. The tin precipitate of five different alloys (0.005; 0.01; 0.02; 0.03 and 0.04at%) with varying annealing temperature and duration are examined both in the light microscope and in the scanning electron microscope (SEM).

In addition, the phase diagram is simulated using MatCalc and compared with that available in the literature to determine the necessary annealing temperatures.

Preliminary tests have shown that the tin particles deposit spherically at grain boundaries and imperfections, thereby reducing the corrosion resistance of the alloy. The detection of tin particles is only possible to a limited extent with this phenomenon, since reduced corrosion could also be observed in alloys without precipitated tin particles at the grain boundaries.

Furthermore, the tests showed that the light microscopic evaluation is too imprecise and that the backscattered electrons of the SEM should be used for the exact determination of the time of dissolution.

The evaluation showed that the experimental data for the lower alloyed samples (0.005; 0.01; 0.02) match the simulated data rather well. However, this could not be confirmed with higher tin contents, the literature data fits better here.

Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Kozeschnik für die Betreuung dieser Diplomarbeit danken und natürlich für die Möglichkeit diese am Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie durchführen zu können.

Weiters möchte ich all meinen Arbeitskollegen am Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie danken, die mich bei meiner Forschung unterstützt und mir geholfen haben. Besonders erwähnen möchte ich Dr. Kurt Caloun für die Hilfe bei Herstellung meiner Legierungen, DI. Phillip Retzl für die Hilfe mit MatCalc, DI. Alice Redermeier für das zur Verfügung stellen der Materialien und Hilfe bei der Analyse und dem besten Laborteam, Edith Asiemo und Ing. Christian Zaruba, welche immer Zeit für meine Fragen hatten.

Zu guter Letzt ein herzliches Dankeschön an meine Mutter, die immer an mich geglaubt hat und an all meinen Studienkollegen, mit denen ich Tag und Nacht gelernt habe. Hier möchte ich besonders meiner Freundin Tamara Ferner BSc, Arnold Kadan und DI. Florian Knaus danken, es war ein Erlebnis mit euch zu studieren! Vielen Dank.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
1 Einleitung.....	1
1.1 Grundlagen	1
1.2 Ziele	1
2 Stand der Technik.....	3
2.1 Aluminium	3
2.1.1 Herstellung	3
2.1.2 Gefüge	5
2.1.3 Gitterfehler.....	5
2.1.3.1 Leerstellen.....	5
2.1.3.2 Versetzungen.....	6
2.1.4 Korngrenzen.....	6
2.2 Aluminiumlegierungen	7
2.2.1 Löslichkeit der Legierungselemente.....	7
2.2.2 Industrielle Aluminiumlegierungen mit Zinn	8
2.3 Das binäre Legierungssystem Aluminium-Zinn.....	9
2.3.1 Aluminium-Zinn Legierung mit niedrigen Zinnanteilen.....	10
2.3.2 Effekte in Legierungen mit niedrigem Zinnanteil.....	13
2.3.2.1 Diffusion.....	13
2.3.2.2 Bildung von Ausscheidungen.....	15
2.3.2.3 Kirkendall-Effekt.....	15
2.3.2.4 Korrosion	16
2.4 Methoden zu Materialuntersuchung	18
2.4.1 Röntgenfluoreszenzanalyse	18

2.4.2	Lichtmikroskopie	19
2.4.2.1	Aufbau.....	20
2.4.3	Elektronenmikroskopie.....	21
2.4.3.1	Aufbau.....	21
3	Experimentelle Arbeit.....	23
3.1	Legierungsauswahl	23
3.2	Legierungsherstellung	23
3.2.1	Ausgangsstoffe und Mischung.....	24
3.2.2	Schmelzprozess.....	25
3.3	Probenvorbereitung und Wärmebehandlung	27
3.3.1	Wärmebehandlung der Vorversuche	27
3.3.2	Wärmebehandlungen der Versuche	28
3.4	Auswertung.....	29
3.4.1	Einbetten	29
3.4.2	Schleifen und Polieren.....	30
3.4.3	Ätzen.....	30
3.4.4	Lichtmikroskopische Untersuchung.....	31
3.4.5	Rasterelektronische Untersuchung.....	32
4	Simulation.....	34
4.1	MatCalc.....	34
4.1.1	Kinetikrechnung.....	34
4.1.2	Phasendiagramm.....	34
5	Resultate.....	35
5.1	Ergebnisse der Vorversuche.....	35
5.1.1	Vergleich zwischen 300°C 24h und 60min	35
5.1.2	Anordnung der Zinnpartikel an der Korngrenze	36
5.1.3	Wiederauflösung der Zinnpartikel bei Homogenisierungstemperatur	37

5.2	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse.....	38
5.3	Ergebnisse der Simulation.....	39
5.3.1	Phasendiagramm.....	39
5.3.2	Auflösungstemperatur und Glühdauer.....	39
5.4	Ergebnisse der Versuche.....	40
6	Diskussion.....	42
6.1	Vorversuche	42
6.2	Optische Untersuchungsmethoden.....	42
6.3	Auswertung der Ergebnisse.....	44
6.4	Experimentelles Phasendiagramm im Vergleich.....	45
7	Zusammenfassung und Ausblick	47
	Quellen.....	48
	Abbildungsverzeichnis.....	50
Appendix A	Versuche in tabellarischer Form.....	i
Appendix B	BSE Auswertung - Referenzproben	iii
Appendix C	BSE Auswertung - WBH I und WBH II	iv
Appendix D	BSE Auswertung - WBH III und WBH IV.....	v

1 Einleitung

1.1 Grundlagen

In einer binären Aluminium-Zinn Legierung, mit Zinnanteilen kleiner 400ppm, besitzt Aluminium unterschiedlich große Löslichkeit für die Fremdatome. Dieser Vorgang ist temperaturabhängig und dadurch wird Zinn bei bestimmten Temperatur ausgeschieden beziehungsweise aufgenommen. Da reines Zinn einen Schmelzpunkt von 231,9°C besitzt, liegt es zum Zeitpunkt der Ausscheidung flüssig im Aluminiumgefüge vor, was die Diffusion im Aluminium beeinflusst. Die schnelle Bewegung des Zinns führt zu einer Ausscheidung an den Korngrenzen und Fehlstellen und hinterlässt Poren im Werkstoff.

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines experimentellen Phasendiagramms, welches mit dem in der Literatur existierenden Phasendiagramm verglichen werden soll. Dabei werden verschiedene Methoden zur Detektion der Zinnpartikel untersucht und angewandt, Vor- und Nachteile untersucht und die Ergebnisse schließlich mit einem mit MatCalc simulierten Phasendiagramm verglichen.

1.2 Ziele

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Neubewertung des Phasendiagramms für Aluminium-Zinn. Es soll durch Versuche an verschiedenen Aluminium-Zinn-Legierungen die Auflösungs-temperatur bestimmt werden, dazu ist es notwendig die Versuchsparameter und Untersuchungsmethoden durch Vorversuche zu bestimmen:

- Legierungsherstellung:
 - Schmelzen und Gießen von geeigneten Legierungen aus Reinaluminium und -zinn mit Hilfe des Induktionsschmelzofens.
 - Probenvorbereitung und Wärmebehandlung der Gusslegierung mit einheitlicher Temperaturführung.
- Vorversuche:
 - Entwicklung geeigneter Temperaturprofile zur Bildung und Auflösung der Zinnphase innerhalb der Aluminiummatrix.

- Auswahl geeigneter Auswertemethoden durch klassische metallographische Untersuchungsmethoden, wie Schleifen, Polieren und Ätzen mit anschließender Auswertung durch Licht- und Rasterelektronenmikroskop.
- Versuche:
 - Durchführung von Glühversuchen zur Auflösung der Zinnphase bei unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen und Glühtemperaturen.
 - Variation der Glühtemperaturen zur genauen Bestimmung der Auflösungstemperatur und Entwicklung eines experimentellen Phasendiagramms.
 - Vergleich des experimentellen Phasendiagramms mit der Literatur und dem simulierten Phasendiagramm.

2 Stand der Technik

2.1 Aluminium

Aluminium ist mit 8,1% das dritt häufigste Element auf der Erde, wo es nicht in metallischer Form, sondern als Oxid, Silikat oder Sulfat vorkommt [1]. Seine geringe Dichte von $2698,9 \text{ kg/m}^3$ machen es zu einem ausgezeichneten Werkstoff für Leichtbauanwendungen im Fahrzeugbau und in der Luft- und Raumfahrt [2]. Die schlechten Materialeigenschaften wie geringe Festigkeit im Reinaluminium können durch gezieltes Legieren mit bestimmten Legierungselementen deutlich verbessert werden.

2.1.1 Herstellung

Wie oben erwähnt kommt Aluminium vorwiegend in seiner oxidischen Form vor, das bedeutet einen höheren technischen Aufwand bei der Herstellung, da Aluminiumoxid einen Schmelzpunkt von 2053°C besitzt [1]. Dieses Aluminiumoxid wird mit Hilfe des Bayer-Verfahrens aus dem Bauxit gewonnen.

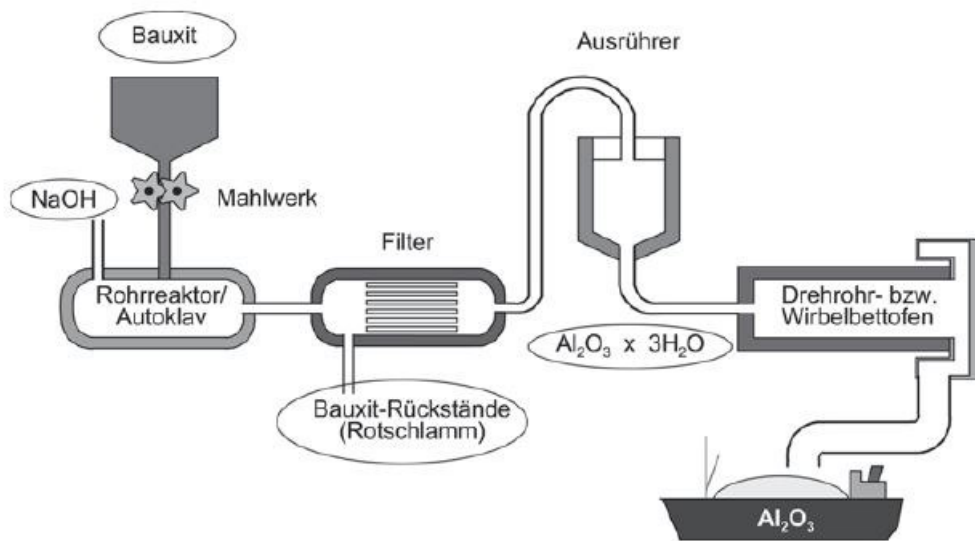
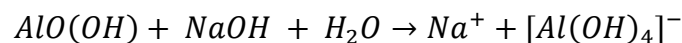
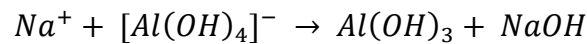


Abb. 1: Bayerverfahren zur Gewinnung von Aluminiumoxid [2].

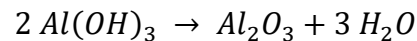
Hierbei wird das abgebaute Bauxit in einem Mahlwerk vorgebrochen und gemeinsam mit der Aufschlusslauge NaOH bei Temperaturen zwischen 160°C bis 270°C gemahlen:



Dadurch geht das Oxid als Natriumaluminat in Lösung, während der Rückstand als Rotschlamm abgeführt wird. Nach der Abkühlung wird die Flüssigkeit im Ausrührer mit Aluminiumhydroxid geimpft und damit fällt der Großteil des Aluminiumhydroxids aus:



Nach sorgfältigem Waschen wird das Hydroxid in einem Ofen bei rund 1250°C kalziniert und liegt nun als Aluminiumoxid vor:



Um das Erhitzen auf die Schmelztemperatur zu umgehen wird das Aluminiumoxid im nächsten Schritt mit Kryolith (Na_3AlF_6) vermengt und dem Prozess der Schmelzflusselektrolyse zugeführt.

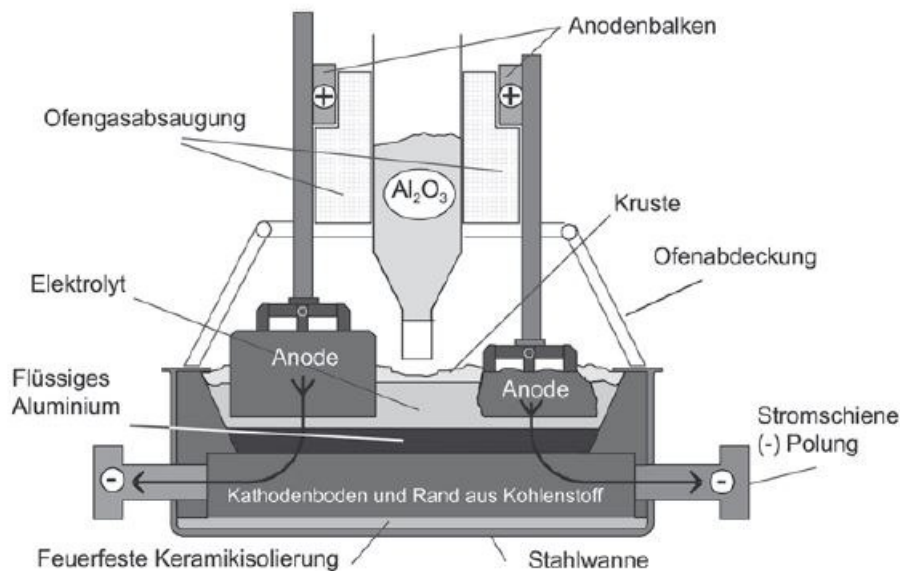


Abb. 2: Anlagenschema der Schmelzflusselektrolyse [2].

Das Aluminiumoxid wird dabei teilweise im Kryolith gelöst und erfährt dadurch eine deutliche Schmelzpunkterniedrigung. Das Verfahren ist kontinuierlich, es wird ständig Aluminiumoxid zugeführt, während das flüssige Aluminium, welches sich am Boden der Wanne sammelt, abgezogen wird. Die Anoden werden hierbei durch den frei werdenden Sauerstoff langsam zersetzt und zu CO und CO_2 reduziert. Das Aluminium besitzt eine Reinheit von 99,8 bis 99,9% und wird in Gießereien weiterverarbeitet.

Neben der Herstellung des Primäraluminiums, wie oben erläutert, kann durch Recycling von Aluminiumschrott Sekundäraluminium hergestellt werden, was rund 95% weniger Energie benötigt [2].

2.1.2 Gefüge

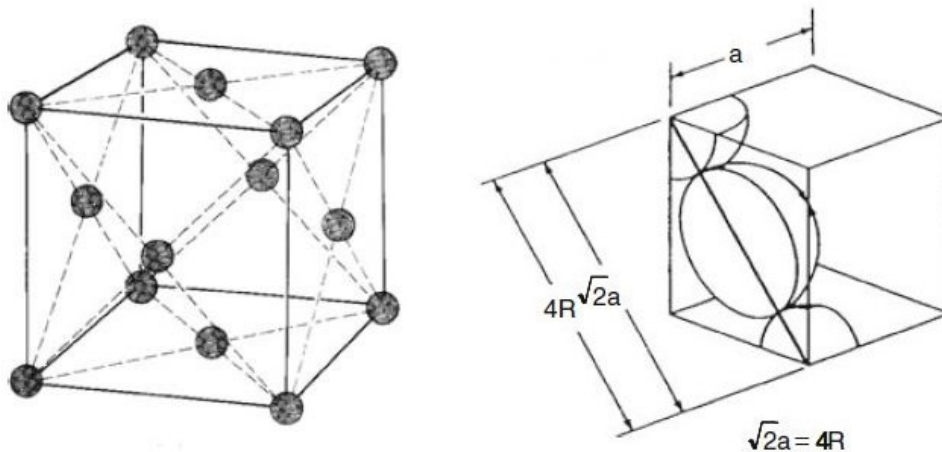


Abb. 3: kfz Gitterstruktur und Abmessungen der Elementarzelle [3]

Aluminium besitzt ein kubisch flächenzentriertes Raumgitter welches bis unterhalb der Solidustemperatur stabil ist. Die Länge a der Elementarzelle, die sogenannte Gitterkonstante, beträgt bei Reinaluminium unter Normalbedingungen $a = 0,40496\text{nm}$, mit $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [3]. Reines Aluminium hat im Grundzustand eine geringe Festigkeit aber ausgezeichnete Duktilität, welche auch nach starker Kaltverformung ein gutes Maß an Bruchdehnung ergibt.

2.1.3 Gitterfehler

Wie bei jedem Metall unterscheidet sich auch der Kristallaufbau von Aluminium deutlich vom idealen Kristallgitter. Diese Fehler in der Aluminiummatrix verändern das Materialverhalten grundlegend und legen den Grundstein für Diffusion im Material. Diese Unregelmäßigkeiten entstehen durch den Herstellungsprozess, besonders beim Erstarren der Schmelze und bei der Weiterverarbeitung durch Wärme- und Krafteinwirkung.

2.1.3.1 Leerstellen

Sind sogenannte nulldimensionale, also punktförmige, Fehler im Gitter, welche durch das Fehlen von Atomen an Gitterpositionen entstehen. Die Anzahl der Leerstellen im Gefüge richtet sich vornämlich nach der Temperatur des Gefüges, wobei die Anzahl mit der Temperatur exponentiell steigt. Bei Reinaluminium beträgt der Leerstellengehalt im Gefüge bei 500°C $1,3 \cdot 10^{-4}$ und bei Raumtemperatur nur mehr $1 \cdot 10^{-12}$ [2]. Wird das Aluminium also bei höheren Temperaturen abgeschreckt entsteht eine Übersättigung an

Leerstellen, was sowohl die Selbstdiffusion enorm steigert als auch die Beweglichkeit von gegebenenfalls zugesetzten Fremdatomen. Jedoch ist die Aktivierungsenergie der Leerstellendiffusion geringer als die Selbstdiffusion (1,28eV zu 0,61eV) [4], was dazu führt, dass Leerstellen bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur diffundieren. Dieses Ausheilen des Gefüges kann zu einer Verarmung an Leerstellen führen, was wiederum in der Nähe von Korngrenzen zur Bildung von ausscheidungsfreien Zonen führt. Die Leerstellen haben also einen enormen Einfluss auf den Ausscheidungsprozess und auf den Diffusionsprozess potentieller Legierungselemente und demnach auf die Materialeigenschaften.

2.1.3.2 Versetzungen

Man unterscheidet zwei unterschiedliche Versetzungsarten im Metallgitter, zum einen die Stufenversetzung, welche man sich als zusätzliche, halbe Gitterebene vorstellen kann wobei das Ende dieser Ebene eine Verzerrung im Raumgitter hervorruft. Zum anderen die Schraubenversetzung, die aus einer schraubenförmigen Kristallebene besteht [5].

Durch Versetzungsreaktionen (Aufspaltung von Versetzungen in Teilversetzungen) können so genannte Stapelfehler entstehen, welche bei Aluminium durch die notwendige hohe Energie selten vorkommen. In Reinaluminium konnten mittels röntgenographische Untersuchungsmethoden keine Stapelfehler nachgewiesen werden [6].

2.1.4 Korngrenzen

Sie begrenzen Kristallstrukturen unterschiedlicher Orientierung zueinander. Sind die Winkel zwischen diesen Bereichen gering, werden diese als Subkorngrenzen bezeichnet. Durch den Gussprozess entstehen zunächst Dendriten, welche durch Erstarrung aus der Schmelze beliebig wachsen. Durch Homogenisieren oder Wärmebehandeln entstehen neue Kristallkeime und die dendritische Struktur wird durch Rekristallisation ersetzt. Dieser Prozess benötigt ein höherenergetisches Umfeld und findet demnach bei erhöhter Temperatur und mit Keimbildung (statische Rekristallisation) oder bei mechanischer Umformung bei erhöhter Temperatur ohne Keimbildung (dynamische Rekristallisation) statt. Je höher der Grad der zuvor eingebrachten Kaltverformung, umso kleiner werden die neu entstehenden Körner bei der Wärmebehandlung und umso größer wird die Anzahl der Keime.

Da Versetzungen die Korngrenzen nicht überwinden können werden sie dort aufgestaut, erhöhen die Spannung und aktivieren dadurch Gleitsysteme in Nachbarkörnern. Dieser Mechanismus sorgt dafür, dass die Fließspannung von der Korngröße abhängig ist, was durch die Hall-Petch-Beziehung [7] mathematisch formuliert wird:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Die Aussage dieser Gleichung ist, dass die Fließspannung σ_y von der Korngröße d , der Anfangsspannung der Versetzungen σ_0 (hervorgerufen durch innerer Reibung) und dem Grad der Abhängigkeit von Korngröße zu Fließspannung k abhängig ist. Wobei die Fließspannung bei Aluminium in deutlich geringerem Maß von der Korngröße abhängt als bei Stahl, was dem ausgeprägtem Quergleitverhalten geschuldet ist [2].

Durch die große Versetzungsdichte an den Korngrenzen und die daraus resultierende Unordnung ergibt sich eine größere Diffusionsgeschwindigkeit, wobei hierbei die Triebkraft die örtlich höhere Energie ist. Daraus resultiert eine Anhäufung von Eigen- und Fremdatomen an den Korngrenzen, was zur Ausscheidung von Legierungselementen führt. Neben dieser Korngrenzensegregation und Keimbildung von Fremdphasen werden dort bevorzugt Leerstellen vernichtet.

2.2 Aluminiumlegierungen

Das Hinzufügen von Legierungselementen während des Schmelzprozesses führt zum Ersetzen von Aluminiumatomen durch Fremdatome im Gefüge. Dieser Vorgang wird Substitutionsmischkristallbildung genannt und sorgt für eine Mischkristallverfestigung und eine damit verbundene Erhöhung der Festigkeit. Wird ein Fremdatom in die Gitterstruktur eingelagert, bringt es durch einen zu Aluminium unterschiedlichen Atomradius Spannungen in die Matrix. Diese örtlichen Spannungen erschweren die Bewegung von Versetzungen und erhöhen damit die Fließspannung.

2.2.1 Löslichkeit der Legierungselemente

Die Möglichkeit Fremdatome in Aluminium zu lösen ist nicht unbegrenzt gegeben, sie sinkt stark mit fallender Temperatur. Bei der Erstarrung der Schmelze bildet sich zuerst der α -Mischkristall in dendritischer Form und während des Wachstums der Dendriten verarmt die Schmelze immer weiter an Aluminium und die Konzentration der Legierungselemente wird erhöht. Die Grenzen zwischen Dendriten und der Schmelze sind

also mit Legierungs- und Verunreinigungselementen übersättigt und bilden dort Verbindungen mit dem Aluminium. Diese Verbindungen werden als Primärphasen bezeichnet. Sekundärphasen hingegen entstehen bei der Wärmebehandlung der Gusslegierung durch das Entmischen der übersättigten Bereiche, wobei hier der Werkstoff im festen Zustand verbleibt und der Ausgleich nur durch Diffusion erfolgt.

2.2.2 Industrielle Aluminiumlegierungen mit Zinn

In den industriell wichtigen Aluminiumlegierungen, welche zur Herstellung von Halbzeugen verwendet werden, wird Zinn als Spurenelement hinzugefügt um die Aushärtung zu verbessern. Beispielsweise werden bei Aluminium-Kupfer Legierungen die Kupferatome an das Zinn gebunden, wodurch die Diffusion dieser verhindert und damit die Kaltauslagerung verzögert wird [8] [9].

Ein ähnlicher Effekt wurde bei Al-Mg-Si Legierungen festgestellt. Auch hier wird die schädliche Kaltauslagerung durch die hohe Affinität von Zinn auf die Leerstellen im Aluminium unterbunden [10].

Bei Legierungen aus Al-Cu-Mg konnte durch Zugabe von bis zu 600ppm Zinn eine Festigkeitssteigerung erreicht werden, jedoch verbunden mit Abnahme der Duktilität [11]. Positive Eigenschaften auf die Kaltauslagerungen konnten nicht erreicht werden, da das Magnesium eine stabile Phase mit Zinn bildet (Mg_2Sn) und somit Zinn keinen Einfluss mehr auf die Bildung der θ' -Phase von Kupfer hat [9].

2.3 Das binäre Legierungssystem Aluminium-Zinn

Wie im Phasendiagramm (Abb. 4) zu sehen ist kann bei einem Zinngehalt größer als 0,12 Gew% das Zinn nicht in die Aluminiummatrix aufgenommen werden.

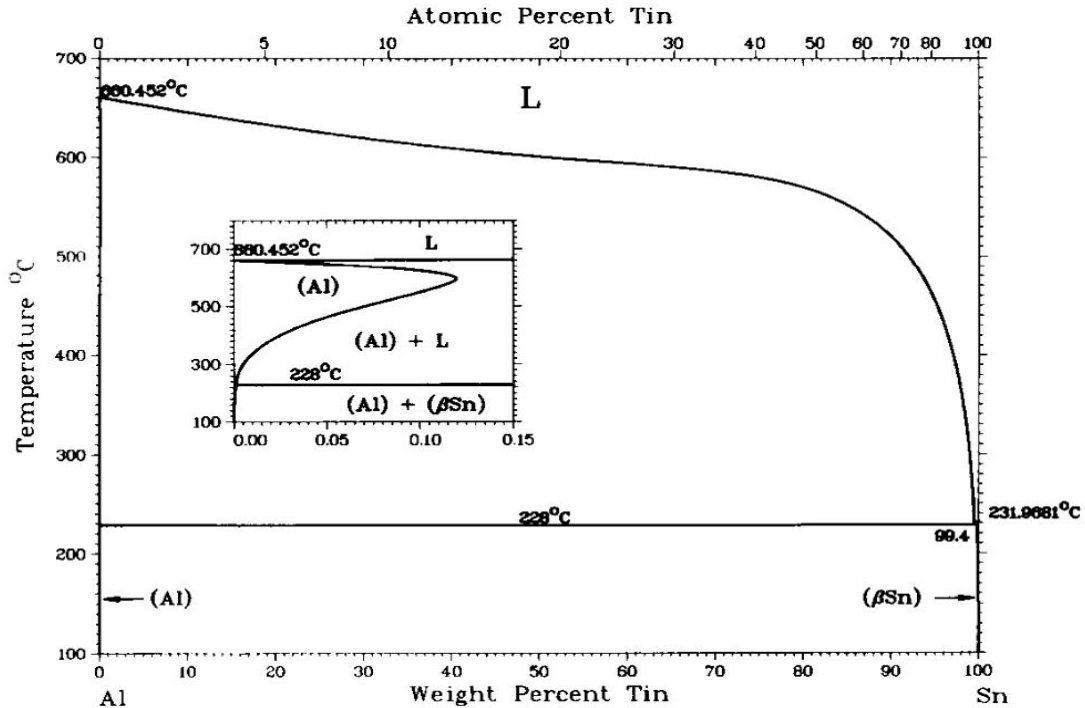


Abb. 4: Phasendiagramm des binären Legierungssystems Aluminium-Zinn [12].

Wird die Aluminium-Zinn Schmelze langsam abgekühlt erstarrt das Aluminium unterhalb der Liquiduslinie. Das Zinn hingegen verbleibt, dank seines niedrigen Schmelzpunktes, im flüssigen Zustand. Dadurch wird es an den Korngrenzen zwischen den Aluminiumkörnern gesammelt und erstarrt schließlich unterhalb seiner Schmelztemperatur. Dabei sinkt mit steigendem Zinnanteil die Korngröße des Gefüges (Abb. 5, a bis c).

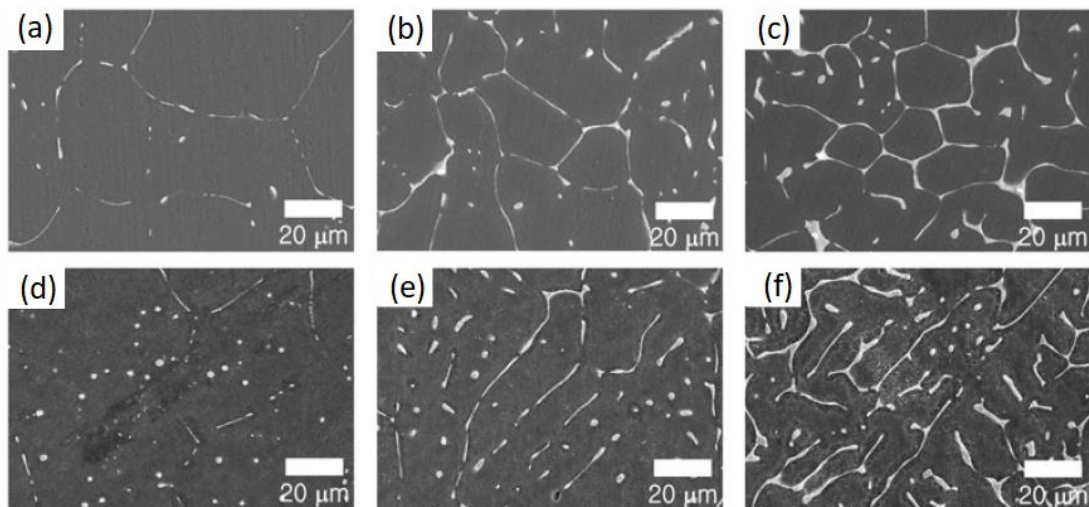


Abb. 5: abgeänderte Grafik übernommen von [13]; (a) bis (c): steigender Zinnanteil und langsame Abkühlung, (d) bis (f): steigender Zinnanteil bei schneller Abkühlung.

Wird die Gussprobe schnell von der Homogenisierungstemperatur abgeschreckt verbleibt das Zinn teilweise in der Aluminium Matrix und es bilden sich dort sekundäre Dendritenarme (Abb. 5, d bis f) [12].

Bei einem Zinngehalt unterhalb von 0,12 Gew% gibt es einen Bereich im Phasendiagramm in dem die Aluminiummatrix das Zinn aufnehmen kann, wird die Legierung innerhalb dieses Bereiches geglüht und abgeschreckt befinden sich keine Zinnausscheidungen im Gefüge. Wird die Temperatur unterschritten scheidet sich flüssiges Zinn ab und sammelt sich, ähnlich wie in Abb. 5, bevorzugt an den Korngrenzen.

2.3.1 Aluminium-Zinn Legierung mit niedrigen Zinnanteilen

In Abbildung 6 ist jenes Phasendiagramm zu sehen, welches als Grundlage für diese Arbeit verwendet wurde.

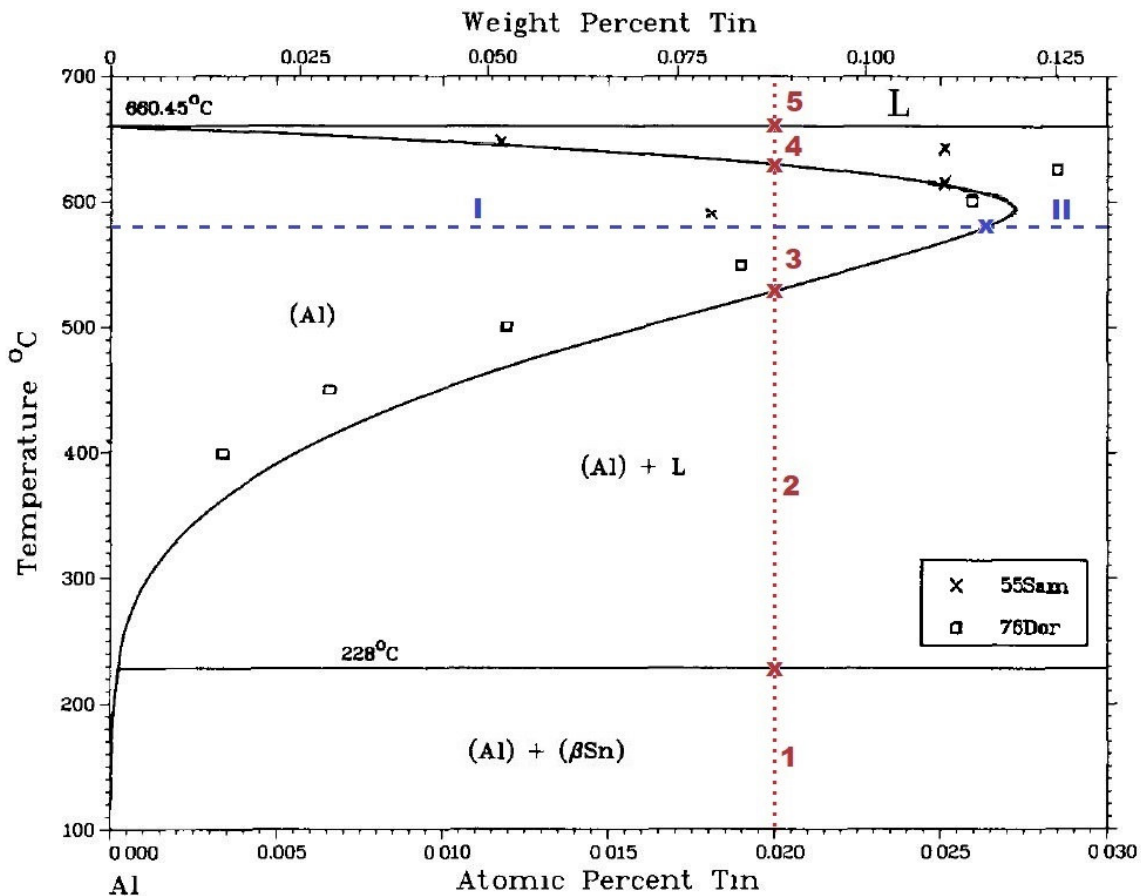


Abb. 6: abgeänderte Grafik von [30]: Phasendiagramm der Aluminium-Zinn-Legierung mit geringen Zinnanteilen mit eingezeichneten Schnitten bei 0,02at% Zinnanteil (rot, punktiert) und bei 580°C (blau, strichliert).

Es zeigt das Verhalten von Aluminiumlegierungen mit geringen Zinnanteilen. Besonders die Änderung der Löslichkeit und die Tatsache, dass das Zinn in diesem Bereich in flüssiger Form vorliegt sind bemerkenswert. Wie zu erkennen ist, wurde in Abbildung 6 eine rote, punktierte Linie bei 0,02at% und eine blaue, strichlierte Linie bei 580°C

ingezeichnet. Die rote Linie beschreibt unterschiedliche Temperaturen bei konstantem Zinngehalt und soll zeigen wie sich die Zusammensetzung der Legierung während der Glühversuche verändert. In Abbildung 7 ist eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung zu sehen, diese zeigt die Phasenanteile im in Abb. 6 eingezeichneten, roten Schnitt.

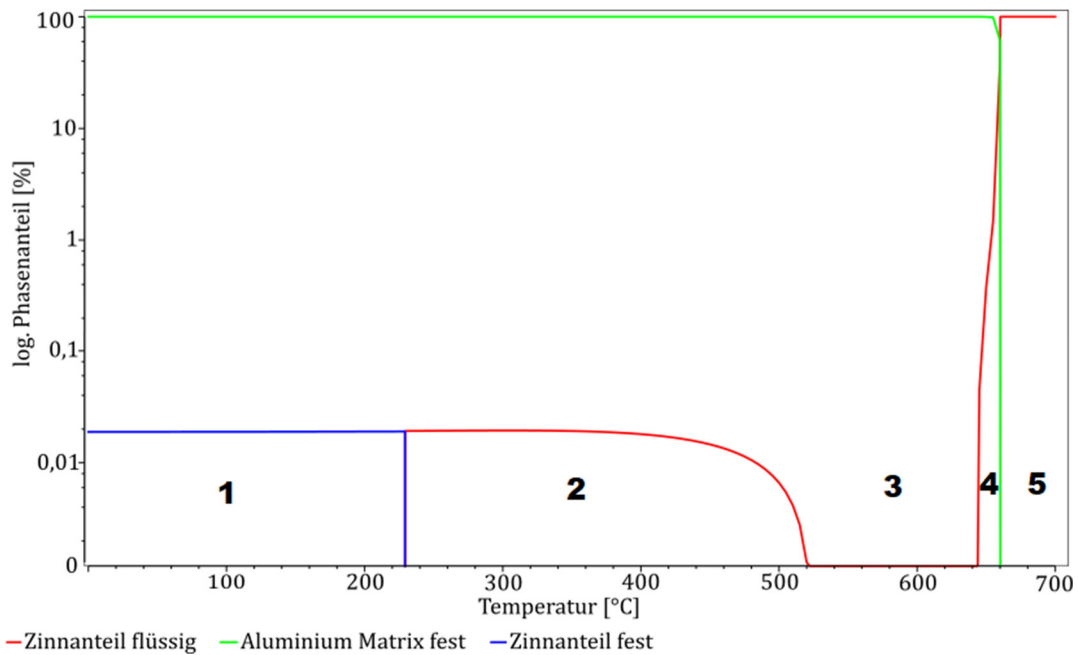


Abb. 7: Gleichgewichtsrechnung mit eingezeichneten Bereichen, MatCalc, 0,02at% Zinnanteil.

Die Diagramme in Abb. 6 und 7 wurden in Bereiche von eins bis fünf unterteilt, wobei diese Bereiche folgendes zeigen:

- Bereich 1: Dieser Bereich wird beim Aufheizen durchschritten, sowohl Aluminium als auch Zinn liegen im festen Zustand vor. Das Material ändert kaum seine Zusammensetzung, die für Aluminium typische Alterung wird durch das Zinn aufgehalten bzw. herausgezögert wie Härtemessungen gezeigt haben [13].
- Bereich 2: Oberhalb von ca. 228°C verflüssigt sich das Zinn, die Diffusionsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit steigender Temperatur. Die Zinnatome finden sich an den Korngrenzen und Fehlstellen im Gefüge zusammen und erzeugen kugelförmige Ausscheidungen.
- Bereich 3: Das Lösungsvermögen von Zinn in Aluminium ist erhöht und somit kann das ausgeschiedene Zinn wieder in die Aluminiummatrix aufgenommen werden, da dies bei hoher Temperatur auftritt sind die notwendigen Glühzeiten sehr kurz. Dabei diffundiert Zinn schneller als Aluminium wodurch beim Abtransport der Zinnatome Poren im Werkstoff gebildet werden [14].

- Bereich 4: Hier liegen Al-reiche Kristalle in Aluminium-Zinn Flüssigphase vor.
- Bereich 5: Die Legierung liegt nun im vollständig flüssigen Zustand vor.

Die blaue Linie in Abbildung 6 zeigt einen Schnitt durch Legierungen mit unterschiedlicher Legierungszusammensetzung. In Abbildung 8 erkennt man diese Gleichgewichtsrechnung entlang von 580°C.

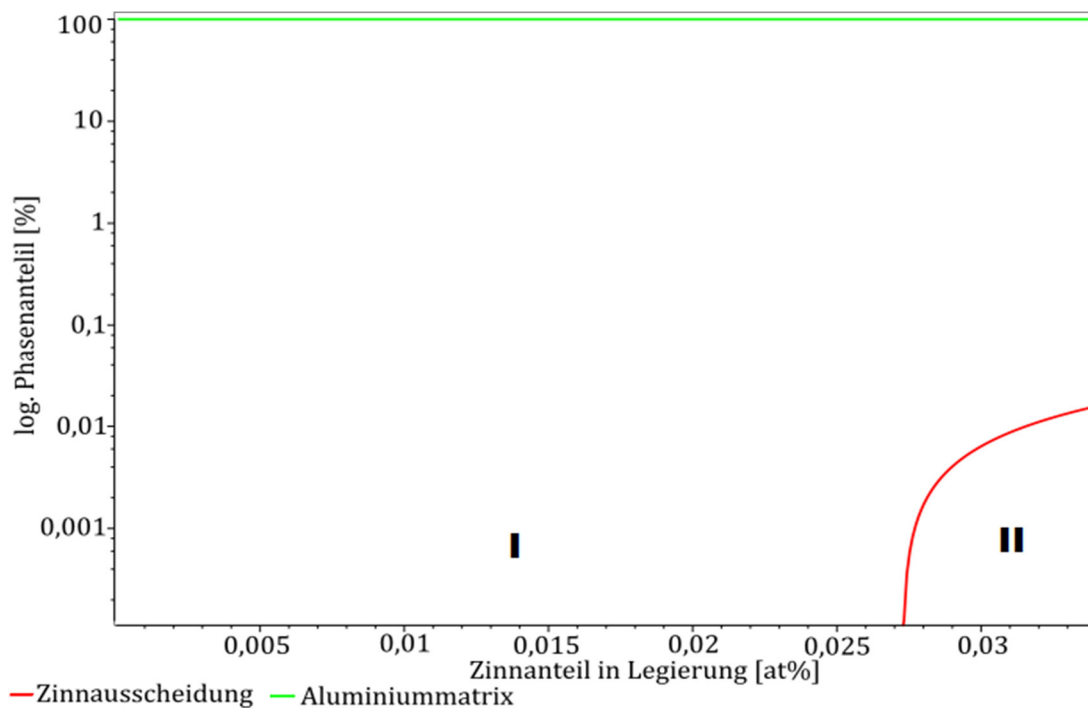


Abb. 8: Gleichgewichtsrechnung mit eingezeichneten Bereichen, MatCalc, 580°C, angepasst auf Literaturwerte.

Auch hier wurden die Diagramme in Abb. 6 und 8 in Bereiche unterteilt:

- Bereich I: Jegliche Legierungszusammensetzung besitzt hier ausreichende Löslichkeit um das Zinn vollständig in die Matrix aufzunehmen. Es können keine Zinnpartikel im Gefüge nachgewiesen werden.
- Bereich II: Die Löslichkeit der Aluminiummatrix ist begrenzt, das Zinn kann nicht mehr aufgenommen werden und scheidet sich wieder an Korngrenzen und Fehlstellen ab.

In der Literatur gibt es einzelne Arbeiten, die dieses Verhalten untersucht haben. Die Herangehensweise der Autoren ist dabei sehr unterschiedlich, vor allem im Bereich der Auswertung:

L. E. Samuels (55Sam in Abb. 6) verwendete für seine Auswertung klassische metallographische Methoden, wie mechanisches Polieren, Ätzen und lichtmikroskopische

Untersuchungen. Dabei wurde untersucht ob durch das Ätzen entstandener Lochfraß (Pitting) auf ein Herabsetzen der Korrosionsbeständigkeit durch im Gefüge angereicherte Zinnausscheidungen beruht. Außerdem konnte eine Abhängigkeit zwischen der vergangenen Zeit zwischen Polieren und Ätzen zu der Stärke des auftretenden Pittings beobachtet werden. Diese zeitliche Abhängigkeit zeigt, dass die Korrosion und das entstandene Pitting nur entfernt mit der Ausscheidung von Zinnpartikeln zusammenhängt [15].

In der Arbeit von R. C. Dorward (76Dor in Abb. 6) wurde zur Auswertung der Legierungen Elektronenstrahlmikroanalyse verwendet. Die Legierungen wurden knapp unterhalb der Liquiduslinie homogenisiert um jeweils eine Referenzprobe für die Analyse zu erhalten. Die Auswertungen ergaben unter anderem, dass die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit außerordentlich groß ist, bei 625°C beträgt sie 0,12% und bei 450°C nur mehr 0,03% [16].

A. H. Sully et al. konnte in seiner Arbeit zeigen, dass die Legierungen im homogenisierten Zustand Porosität entlang der Korngrenze bildeten. Die Anzahl der Poren stieg mit dem Zinnanteil in der Legierung und weist somit auf die Diffusion von Zinn im erstarrten Aluminium hin [13]. Außerdem schlussfolgerten die Autoren, dass das durch Ätzen entstandene Pitting direkt mit der Ausscheidung von Zinn in Verbindung steht, was jedoch von L. E. Samuels widerlegt werden konnte [15].

2.3.2 Effekte in Legierungen mit niedrigem Zinnanteil

Nachfolgend werden die physikalischen Effekte innerhalb der Aluminium-Zinn Legierung genauer behandelt um die Vorgänge während der Experimente besser verständlich zu machen.

2.3.2.1 Diffusion

Zuvor genannter Effekt des Abscheidens von Zinn (Seigerung) im Korn beziehungsweise an der Korngrenze wird durch Diffusion von Zinn innerhalb der Aluminiummatrix ermöglicht. Da Diffusion ein energiegesteuerter Mechanismus ist, favorisieren diffundierende Atome stets den Weg des geringsten Energieaufwands. An Korngrenzen oder Leerstellen wird weniger Energie benötigt, da das Gefüge dort nicht verzerrt werden muss und somit die Diffusion schneller ablaufen kann. Dabei ist Zinn der schnellste, metallische Diffusor, der bisher in Aluminium untersucht wurde [17].

Diffusion ist außerdem ein temperaturabhängiger Prozess, mit steigender Temperatur erhöht sich ebenso der Diffusionskoeffizient, welcher wie folgt definiert ist:

$$D = D^0 e^{\frac{-Q}{kT}} \quad (2)$$

Wobei hierbei D^0 eine Konstante für das betrachtete System darstellt. Im Fall von Zinn in reinem Aluminium (N5 Qualität) gilt $D^0 = 4,54 \cdot 10^{-5} m^2 s^{-1}$. Um Diffusion in Metallen zu ermöglichen müssen die Atome zwischen den unterschiedlichen Gitterplätzen springen können. Die dafür nötige Energie ist die Aktivierungsenergie und beträgt für Zinn in Aluminium $Q \approx 114,5 kJ/mol$ [18], die Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 9 dargestellt.

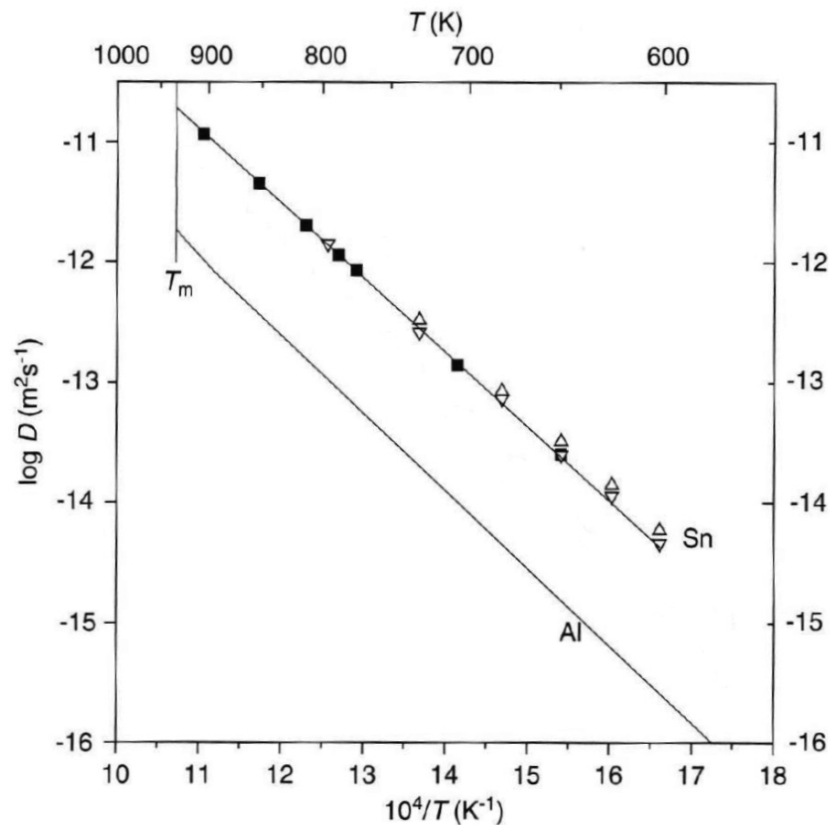


Abb. 9: Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient von Zinn (Fremdatom Diffusion) im Vergleich mit Aluminium (Selbst Diffusion) in reinem Aluminium [15].

Wie zu sehen ist, übersteigt der Diffusionskoeffizient von Zinn jenen von Aluminium. Zinn bewegt sich also schneller durch das Gefüge als Aluminium selbst.

2.3.2.2 Bildung von Ausscheidungen

Die Bildung von Ausscheidungen beginnt mit der Keimbildung, welche stochastisch innerhalb eines übersättigten, erstarrten Gefüges auftritt. Durch spontan auftretende Schwankungen agglomerieren einige Atome, welche zuerst in der Matrix gelöst waren. Um in die Wachstumsphase zu gelangen, muss die Ansammlung an Atomen einen kritischen Durchmesser erreichen, damit die nötige Gibbs Energie überschritten wird. Wird das erreicht, findet Wachstum statt, falls nicht, wird die Ausscheidung wieder aufgelöst.

In der Wachstumsphase nimmt die Ausscheidung weitere Atome auf oder wächst mit anderen Agglomeraten zusammen. Dieser Prozess ist diffusionsbestimmt und profitiert durch Kornwachstum (Bewegung der Korngrenze).

Die nächste Phase ist die Vergrößerung der Ausscheidungen. Dabei werden kleinere Ausscheidungen zugunsten des Wachstums von größeren aufgelöst. Die Anzahl wird also geringer, während der mittlere Durchmesser der Ausscheidungen größer wird. Zu erklären ist dieser Vorgang damit, dass es thermodynamisch stabiler ist, die Oberfläche zwischen Matrix und Ausscheidungen bei gleichbleibenden Volumen zu verringern [19].

2.3.2.3 Kirkendall-Effekt

Der 1947 von Ernest Kirkendall publizierte Effekt beruht auf dem oben erwähnten Unterscheid in der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen zwei Komponenten einer Legierung [20]. Im konkreten Fall von Aluminium-Zinn bedeutet dies, dass Zinn eher den Gitterplatz mit Leerstellen tauschen wird als Aluminium. In Abb. 10 wird der Vorgang der Leerstellendiffusion verdeutlicht.

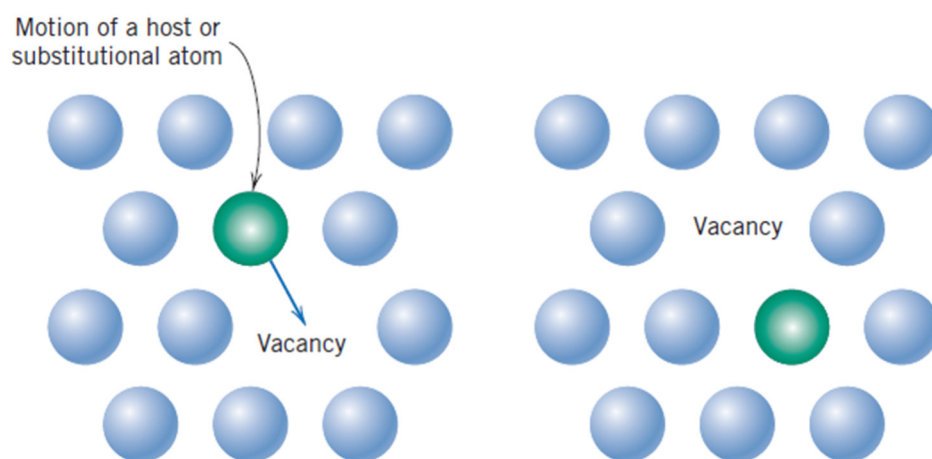


Abb. 10: Leerstellendiffusion eines Fremd- oder Eigenatoms [18].

Außerdem hat Kirkendall entdeckt, dass durch das Wandern der Leerstellen gegen die Diffusionsrichtung sogenannte „Kirkendall-Voids“, also Löcher, im Gefüge entstehen können [20]. Dieser Effekt ist besonders bei der Bildung und Auflösung von Zinn Klümpchen interessant, da sich diese sowohl in der Aluminiummatrix als auch an den Korngrenzen sammeln und dort kugelförmige Ausscheidungen bilden. Wie Abb. 11 zeigt, bilden sich durch Homogenisieren und anschließendes Auslagern der Legierung Zinnausscheidungen mit angrenzenden Löchern.

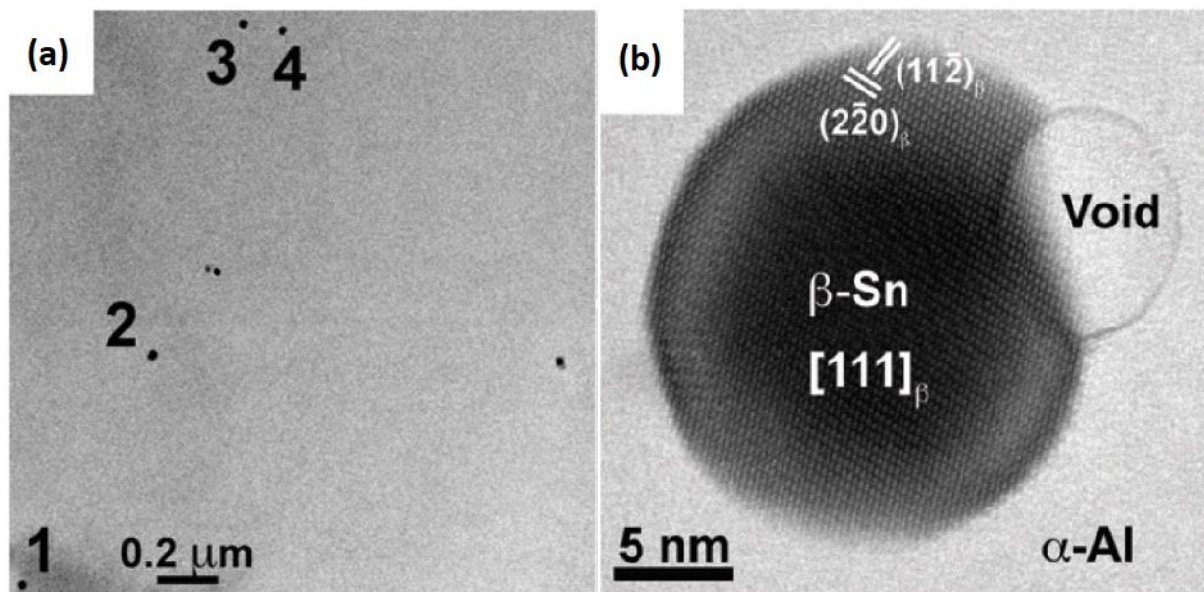


Abb. 11: abgeänderte Grafik von [14]; (a): Zinnpartikel in Aluminiummatrix, (b): Detailaufnahme (HRTEM) einer Ausscheidung.

Dieses Phänomen wird sowohl durch die starke Leerstellenübersättigung in Aluminium, als auch die durch Legierungselemente (und Verunreinigungen) herabgesetzte Hohlraumoberflächenenergie begünstigt [14].

2.3.2.4 Korrosion

Mit Ausnahme von Edelmetallen reagieren alle Metalle mit ihrer Umgebung. Aluminium bildet unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre eine dünne, amorphe und fest an der Metalloberfläche haftende Oxidschicht aus, welche das darunterliegende Metall vor weiterer Korrosion schützt. Ihre Dicke reicht von 1nm (natürlich gebildet) bis 150μm (hartanodisiert) [21].

Im Fall der binären Aluminium-Zinn Legierungen wird die Korrosionsbeständigkeit durch den Zinnanteil deutlich herabgesetzt. Die Anfälligkeit für Korrosion variiert mit Zinnanteil, Glüh­temperatur und Dauer des Säureangriffs. Wird die Legierung so

wärmebehandelt, dass Zinn aus dem übersättigten Kristall ausgeschieden wird und in Kugelform in der Matrix und an den Korngrenzen vorliegt, wird die Oberfläche stark angegriffen. An den mit Zinn angereicherten Korngrenzen entstehen durch den Einsatz von geeigneten Ätzmitteln tiefe Gräben, im Kristall selbst tritt Pitting auf (siehe Abb.12). Ebenso steigt mit höherem Zinnanteil auch die Tiefe und Breite der Korrosionsgräben. Wird die Legierung vor dem Ätzen auf Homogenisierungstemperatur gebracht, ist der Säureangriff deutlich abgeschwächt, da das Zinn vermehrt im Aluminium gelöst ist.

An Stellen wo kein Zinn ausgeschieden wurde erfolgt kaum ein Angriff der Säure, dies bezieht sich vor allem auch auf Bereiche innerhalb der stark angegriffenen Korngrenze, da sich das bereits abgeschiedene Zinn wie eine Senke verhält und während des Glühens weiteres Zinn aufgenommen wurde. Auch nach mehreren Stunden in der Ätzlösung kann an diesen Stellen keine Korrosion festgestellt werden [22].

Der Einfluss des Zinngehalts in der Legierung wird in Abbildung 12 veranschaulicht.

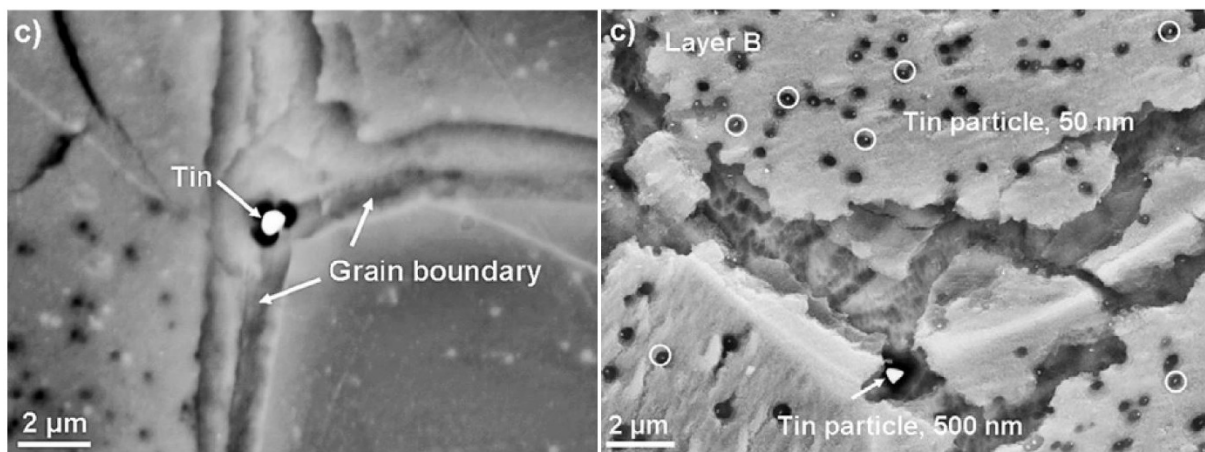


Abb. 12: abgeänderte Grafik von [23]; (a): Korngrenze mit Zinnausscheidung, Zinngehalt von 0,01Gew%, 1h bei 300°C, REM, (b) Starke Korrosion mit Pitting und Zinnausscheidungen, Zinngehalt von 0,1Gew%, 1h bei 300°C, REM

Zusätzlich zur stark herabgesetzten Korrosionsbeständigkeit nach der Wärmebehandlung bei 300°C Glühtemperatur wurde in der Arbeit von Juan Tan et al. ebenso festgestellt, dass bei dieser Temperatur die Seigerung von Zinn stark ausgeprägt ist, da hier die Mobilität des Zinns sehr hoch ist (Flüssigphase) und gleichzeitig jedoch das Lösungsvermögen von Aluminium sehr gering ist. [23] Auf dieser Grundlage wurde die Auslagerungstemperatur in dieser Arbeit gewählt.

2.4 Methoden zu Materialuntersuchung

Da es in dieser Arbeit vornehmlich um die Untersuchung und Auswertung von Gefügen geht, werden auch nur die nötigen Mikrostrukturanalysemethoden behandelt. Eine Ausnahme bildet hier die Untersuchungsmethode für die Bestimmung der Legierungszusammensetzung.

2.4.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird zur zerstörungsfreien Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Proben durchgeführt. Es wird dabei die sogenannte Röntgenfluoreszenzstrahlung verschiedener Elemente angeregt. Dies geschieht durch Beschießen der Probenoberfläche mit kurzwelliger, intensiver Röntgenstrahlung.

Atome bestehen aus dem positiv geladenen Atomkern und negativen Elektronen, welche je nach Quantenzustand näher oder weiter vom Kern entfernt sind. Die Elektronen mit der niedrigsten Energie sind in der K bzw. L-Schale zu finden, welche sich nahe am Kern befinden. Wird nun eines dieser Elektronen durch besagte Röntgenstrahlung aus der Schale geschlagen rücken die Elektronen der höheren, energiereicheren Schalen nach. Die Differenzenergie wird dabei als Röntgenphoton emittiert, wobei die Wellenlänge mit steigender Ordnungszahl des Elements kürzer wird [24] [25].

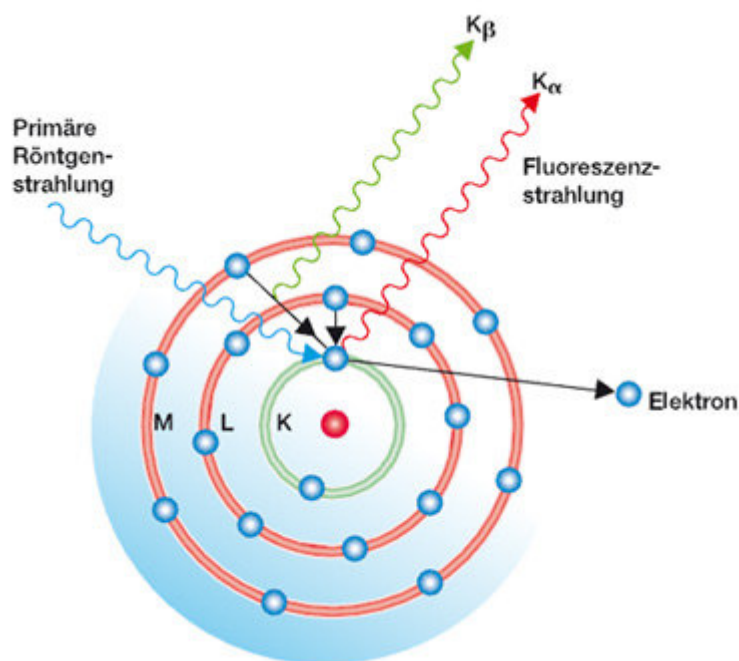


Abb. 13: Vorgänge durch Bestrahlung eines Atoms mit Röntgenstrahlung [31].

Eine ähnliche Technik wird bei der EDX Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) in Rasterelektronenmikroskopen verwendet, dabei werden die Elektronen im Atom durch einen Elektronenstrahl angeregt. Mit dieser Untersuchungsmethode lässt sich ebenfalls die chemische Zusammensetzung kleiner Bereiche der Probe analysieren [24].

2.4.2 Lichtmikroskopie

Im Bereich der Materialforschung und insbesondere bei der Arbeit mit Metallen und deren Legierungen beschränkt sich die Lichtmikroskopie auf Auflichtmikroskopie. Hierbei stellt die Hell-Feld Mikroskopie die einfachste und meist genutzte Technologie da. Das Bild wird hierbei durch Reflexionen an der Probenoberfläche generiert, wobei der Kontrast durch die unterschiedliche Reflexion entsteht.

Um das zu ermöglichen werden die Proben sorgfältig geschliffen, poliert und geläppt wodurch eine makellose Oberflächenqualität entsteht. Die Oberfläche wird anschließend mit Ätzmitteln behandelt um durch die unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit und Orientierung der Phasen und Korngrenzen eine Abgrenzung zueinander zu erreichen, wie Abb. 14 verdeutlicht.

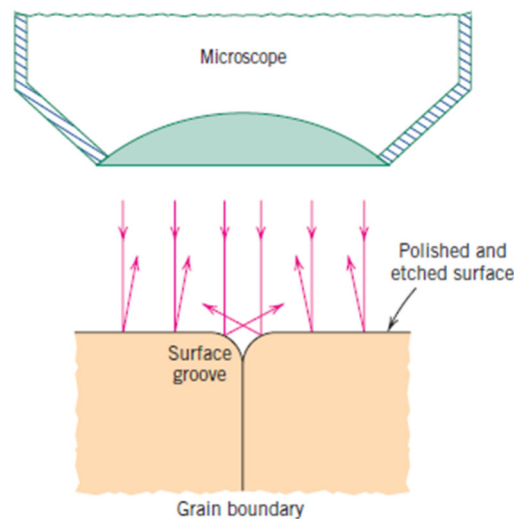


Abb. 14: Lichtreflexionen an einer geätzten Korngrenze [32].

Da nun Ausscheidungen und Korngrenzen sichtbar sind können Rückschlüsse auf das Gefüge und dessen Zustand geschlossen werden. Auch Materialeigenschaften wie die Fließspannung können über die Korngröße abgeleitet werden (Hall-Petch) [26].

2.4.2.1 Aufbau

Der Grundlegende Aufbau eines Lichtmikroskops ist immer gleich, natürlich unterscheiden sie sich in Leistung und Zusatzausstattung wie beispielsweise Kameras zur Darstellung der Bilder auf Computern oder automatische Objektivrevolver.

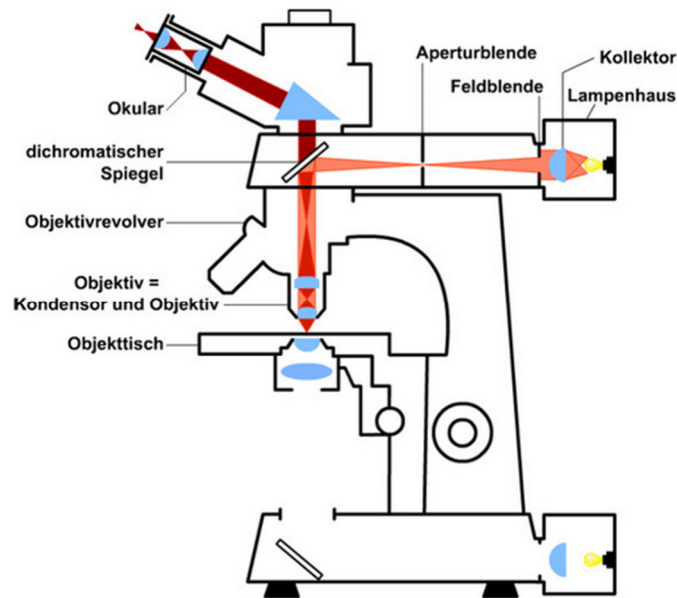


Abb. 15: Schematischer Aufbau eines Lichtmikroskops im Auflichtbetrieb [33].

Das Licht aus der Beleuchtungseinheit wird durch den Kollektor gebündelt und durch die Blenden im Durchmesser reguliert, hierbei bedeutet ein dünnerer Lichtstrahl einen höheren Kontrast und eine größere Schärfentiefe auf Kosten der Auflösung. Ein dichromatischer Spiegel lenkt das Licht durch das Objektiv auf den Objektstisch wo die Probe platziert ist. Das Scharfstellen erfolgt durch Höhenmanipulation des Tisches mittels Handrad. Schließlich wird das Licht von der Probenoberfläche reflektiert und gelangt durch den Spiegel in das Okular beziehungsweise in die Kamera.

Die Auflösung und damit die Größe der zu untersuchenden Objekte sind durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt. Kürzere Wellenlänge bedeutet hier größere Auflösung ebenso wie ein größerer Brechungsindex des Mediums zwischen Probe und Objektiv. Außerdem verbessert monochromatisches Licht, also Licht gleicher Wellenlänge, die Bildqualität weiter. Die Auflösung d lässt sich also wie folgt berechnen:

$$d = \frac{\lambda}{n \sin(\alpha)} \quad (3)$$

Wobei λ die Wellenlänge des Lichts, n der Brechungsindex und α der halbe Brennwinkel des verwendeten Objektivs ist. Das kleinste noch auflösbare Objekt ist demnach 500nm groß. Möchte man kleinere Objekte betrachten müssen andere bildgebende Verfahren, wie die Elektronenmikroskopie in Betracht gezogen werden [26].

2.4.3 Elektronenmikroskopie

Das (Raster)Elektronenmikroskop übertrifft die Punktauflösung und Schärfentiefe des Lichtmikroskops bei weitem, dabei können Bereiche von bis zu $0,005\mu\text{m}$ dargestellt werden [24]. Grundsätzlich ist die gleiche Präparation wie für Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop erforderlich, eine kratzerfreie Oberfläche ist die Voraussetzung für scharfe Bilder bei großer Vergrößerung.

2.4.3.1 Aufbau

Abb. 16a zeigt einen schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM).

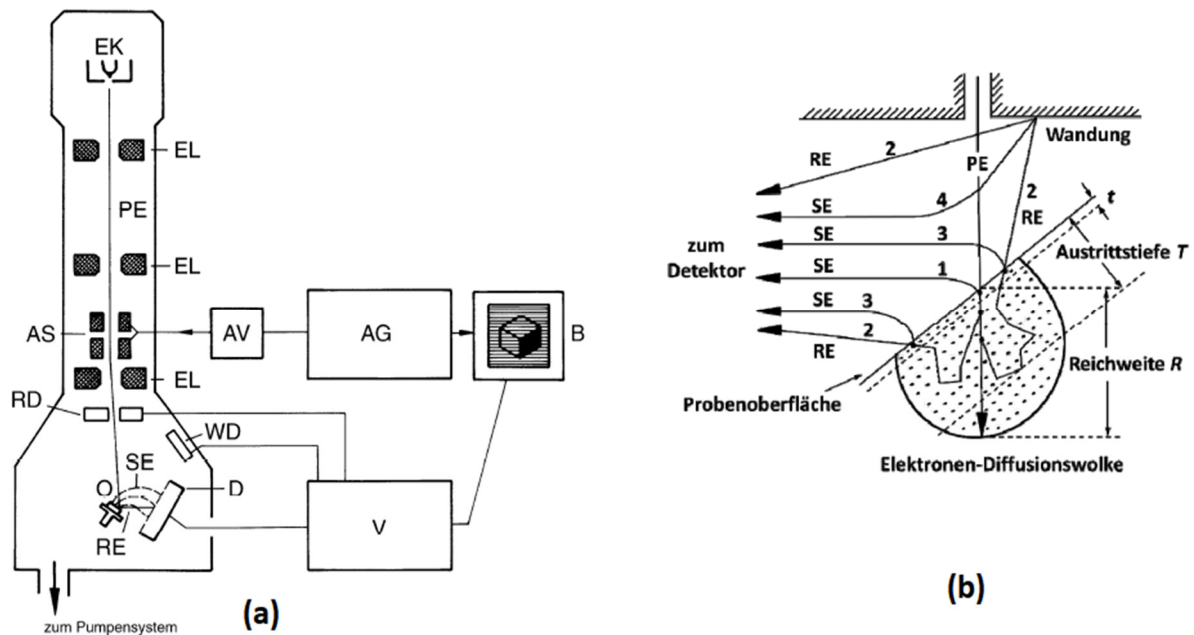


Abb. 16: abgeänderte Grafik von [24]; (a): Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops, (b) durch Primärelektronen ausgelöste Rückstreu- und Sekundärelektronen.

Aus der Elektronenquelle (EK) treten die Primärelektronen (PE) aus und werden durch die Elektronenlinsen (EL) auf ca. $0,01\mu\text{m}$ Durchmesser gebündelt. Mit Hilfe der Ablenkspulen (AS), welche durch den Ablenggenerator (AG) gesteuert werden, wird der Elektronenstrahl über die Oberfläche der Probe geführt (gerastert). Beim Auftreffen des hochenergetischen Strahls wechselwirkt dieser mit der Probe und es werden

Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (RE) und Auger-Elektronen emittiert, außerdem tritt Röntgenstrahlung und sichtbares Licht auf. Der Detektor (D) nimmt die SE und RE auf und bremst sie ab, wodurch ein Lichtquant erzeugt wird. Diese lösen mit Hilfe des photoelektrischen Effekts Photoelektronen aus, welche über einen Photomultiplier vervielfacht und in ein elektrisches Signal für den Videoverstärker (V) umgewandelt werden. Diese Signale werden dann in der Bildröhre (B) zur Darstellung benutzt, wobei der Ablenkgenerator die Synchronisierung des Primärelektronenstrahls und des Schreibstrahls in der Bildröhre übernimmt. Durch unterschiedliche Elektronenausbeute entlang der Probenoberfläche ergeben sich die Kontrastunterschiede im Bild.

Die wichtigsten Signale sind Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen und Röntgenstrahlung. Wie in Abb. 16b zu sehen geben die Sekundärelektronen nur Informationen aus der Probenoberfläche (ca. 0,1 - 1 μ m) wieder, sie sind langsamer und besitzen eine Energie $\leq 50eV$. Durch den Primärelektronenstrahl erzeugte Sekundärelektronen (SE 3) geben den Zustand direkt an dem Auftreffpunkt wieder, werden sie von Rückstreuielektronen ausgelöst, liegt der Ursprung mehrere Mikrometer daneben (SE 4). Diese ungewollten Elektronen sorgen für eine Verschlechterung des Kontrasts und werden als Hintergrundstrahlung bezeichnet. Durch Auswertung der Sekundärelektronen und elektronischen Entfernung der Hintergrundstrahlung lassen sich hochauflösende Bilder generieren solange die Oberfläche elektrisch leitfähig ist.

Bei den höherenergetischen Rückstreuielektronen ($> 50eV$) handelt es sich Großteiles um vom Atomkern reflektierte Primärelektronen. Die Ordnungszahl des getroffenen Elements und die Energie des Primärelektronenstrahls beeinflussen die Abmessungen des Austrittsbereichs, wobei dies direkte Auswirkung auf die mögliche Auflösung des Bildes hat. Durch die große Abhängigkeit der Ordnungszahl ist es möglich unterschiedliche Materialien durch Kontrastunterschiede darzustellen.

Wie in Abschnitt 2.4.1 erwähnt emittieren Elektronen der getroffenen Atome durch Nachrücken Fluoreszenzstrahlung. Durch geeignete Detektoren kann diese Strahlung dazu verwendet werden um die Werkstoffzusammensetzung in kleinen Bereichen zu ermitteln. Typische Anwendung sind beispielsweise bei Einschlüssen, Ausscheidungen, Seigerungen oder einfach um die grundsätzliche Elementverteilung zu analysieren. Dabei ist sowohl die punktförmige und linienförmige Analyse als auch das „Abrastern“ der Fläche möglich [24].

3 Experimentelle Arbeit

3.1 Legierungsauswahl

Hierbei wurde sich an dem in der Literatur beschriebenen Phasendiagramm für das Legierungssystem Aluminium-Zinn orientiert. Ziel war es, die Grenze zu finden, ab der sich Zinn in Form von kugelförmigen Teilchen in der Matrix abscheidet.

Wie in Abb. 17 zu sehen ist, bewegt sich der Bereich des Phasendiagramms von 0 bis rund 0,03at% Zinnanteil. Um möglichst verteilte Ergebnisse zu erhalten wurden die eingezeichneten Legierungszusammensetzungen angestrebt.

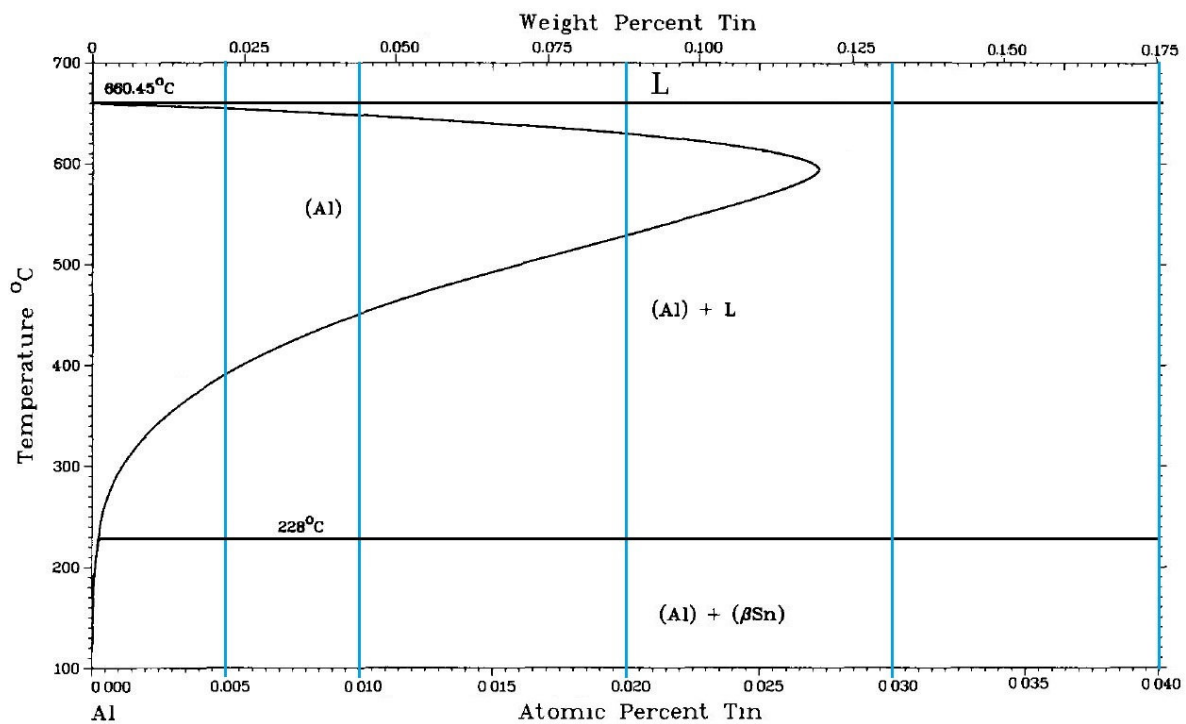


Abb. 17: abgeänderte Grafik von [30]; Phasendiagramm für niedriglegiertes Aluminium mit Zinn aus der Literatur mit eingezeichneten Gusslegierungen.

Da sich das Diagramm der Literatur stark von dem simulierten unterscheidet (Siehe Abschnitt Simulation) wurde die Auswahl auf höhere Zinngehalte erweitert.

3.2 Legierungsherstellung

Um genaue Legierungen herzustellen ist es normalerweise üblich, eine sogenannte Meisterlegierung herzustellen. Dazu wird Reinaluminium mit Reinzinn zu einem bestimmten Anteil gemischt und eingeschmolzen. Schließlich wird die Meisterlegierung weiter mit Reinaluminium verdünnt, um die benötigte Legierung zu erhalten.

In diesem Fall war das genaue Erreichen der Legierungen nicht notwendig, da im Anschluss eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt wurde, um den genauen Zinngehalt zu bestimmen. Außerdem ist das Mischen im Bereich zwischen 50 und 400ppm durch Oxidation während des Schmelzprozesses und Messungenauigkeit sehr fehleranfällig, außer es werden große Mengen der Legierungen hergestellt, was hier nicht notwendig war.

3.2.1 Ausgangsstoffe und Mischung

Als Grundmaterial für die Legierungsherstellung wurde Aluminium der Reinheitsklasse 5N verwendet, was einer Reinheit von 99,999% entspricht. Als Legierungselement wurde Zinn mit einer Reinheit von 99,99% gewählt.

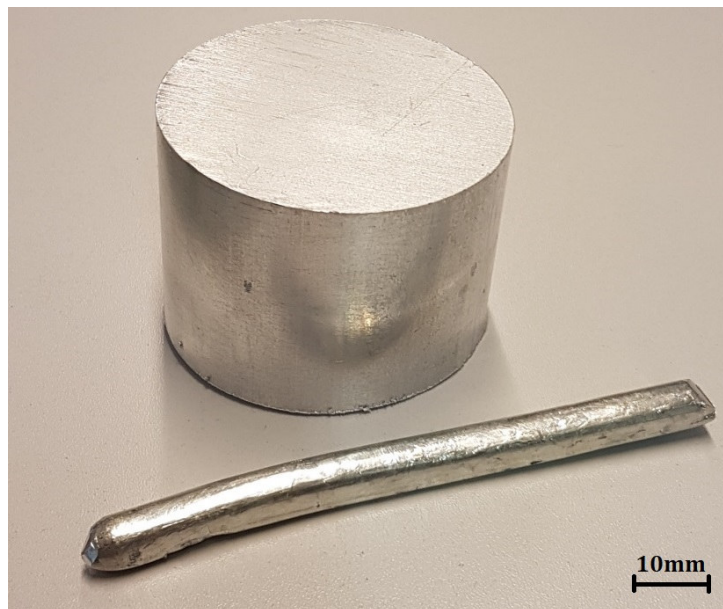


Abb. 18: 5N Aluminium (Rundmaterial), Zinn (Stangenmaterial).

Um die beiden Metalle zu mischen, wurde zuerst eine Scheibe des Aluminiumrundmaterials abgeschnitten, die Schnittflächen mit der Drehbank überdreht um Verunreinigungen zu entfernen und anschließend mit einem frischen Sägeblatt (um Kontamination zu verhindern) zerschnitten. Diese Stücke wurden mit einer Feinwaage ausgewogen und der notwendige Zinnanteil in Gewichtsprozent wie folgt berechnet:

$$W_{\text{Zinn}} = \frac{X_{\text{Zinn}} \cdot M_{\text{Zinn}}}{(X_{\text{Zinn}} \cdot M_{\text{Zinn}} + X_{\text{Aluminium}} \cdot M_{\text{Aluminium}})} \quad (4)$$

Wobei X die jeweiligen Anteile in at% sind und M die Atommassen der Legierungselemente. Mit dem so errechneten Zinnanteil in Gewichtsprozent und dem

vorhandenen Gewicht des Reinaluminiums lässt sich das Gewicht des nötigen Zinns (G_{Zinn}) wie folgt ermitteln:

$$G_{Zinn} = \frac{G_{Aluminium} \cdot W_{Zinn}}{W_{Aluminium}} \quad \text{mit} \quad W_{Aluminium} = 100\% - W_{Zinn} \quad (5)$$

Die dabei errechneten und gewogenen Werte sind in Tabelle 1 dargestellt:

Tab. 1: Experimentelle Aluminium-Zinn Legierungen.

Bezeichnung	Zinnanteil [at%]	Zinnanteil [Gew%]	Aluminium [g]	Zinn [g]
Leg05	0,005	0,022	37,9045	0,0083
Leg1	0,01	0,044	45,7780	0,0202
Leg2	0,02	0,088	52,9128	0,0466
Leg3	0,03	0,132	61,1998	0,0809
Leg4	0,04	0,176	57,4068	0,1099

3.2.2 Schmelzprozess

Um das Zinn zusätzlich vor Oxidation zu schützen, wurde es in ein vorher in Aluminium gebohrtes Loch gefüllt, welches anschließend verschlossen wurde. Die abgewogenen Komponenten wurden in eine Schmelzschale (Abb. 19 rechts) aus Aluminiumoxid gefüllt, welche in einen Induktionsschmelzofen (Abb. 19 links) gestellt wurde.

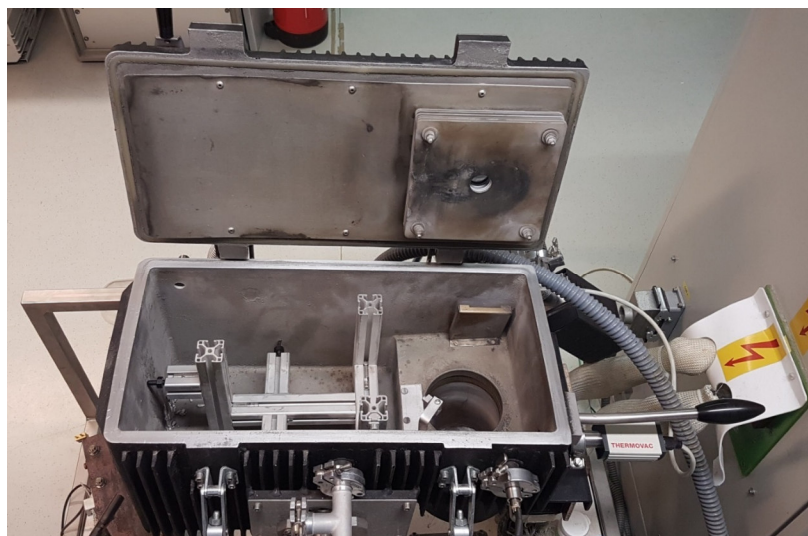


Abb. 19: Induktionsschmelzofen (links), Schmelzschale aus Aluminiumoxid (rechts).

Durch mehrfaches Evakuieren und Spülen mit Argon wurde der Großteil der oxidierenden Atmosphäre aus der Schmelzkammer entfernt. Zur Temperaturkontrolle wurde ein Thermoelement Typ-K in der Schmelzschale platziert, welches mit einem Digitalmessgerät verbunden war.

Während des Schmelzens wurde die Temperatur auf rund 800°C erhöht und dort für 30 Minuten gehalten um eine homogene Durchmischung zu erreichen. Durch das induzierte Magnetfeld des Ofens schwebte die Schmelze kugelförmig oberhalb der Schmelzschale, um die Homogenität weiter zu verbessern wurde das Magnetfeld kontinuierlich unterbrochen wodurch die Schmelze neben der konvektiven Durchmischung auch mechanisch bewegt wurde. Es konnte beobachtet werden, dass trotz der Argon Atmosphäre eine Oxidhaut gebildet wurde, was auf Restsauerstoff innerhalb des Ofens hindeutet.

Nach 30 Minuten wurde der Ofen ausgeschaltet und die Legierung konnte unter Schutzatmosphäre erstarren. Bei einer Temperatur von ca. 550°C wurde der Gussrohling aus dem Ofen entnommen und in kaltem Wasser abgeschreckt.

In Abb. 20 ist der abgekühlte Gussrohling zu sehen, auffällig ist der Krater auf der Unterseite der Halbkugel, welche durch Schrumpfung entstanden ist und an der Oberseite lässt sich die Oxidhaut gut erkennen.

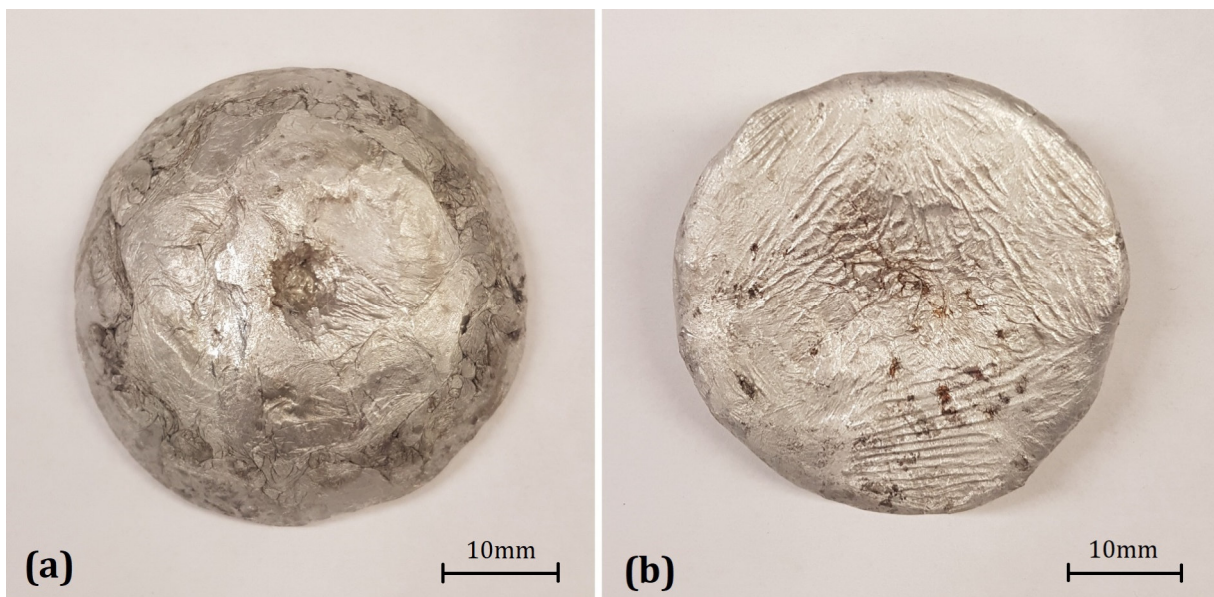


Abb. 20: (a): Gussrohling von unten, (b): Gussrohling von oben.

3.3 Probenvorbereitung und Wärmebehandlung

Nach dem Abkühlen wurde der Gussrohling zur Probenvorbereitung zerschnitten. Ziel war es die äußere Schicht zu entfernen und nur den inneren Teil zu verwenden.

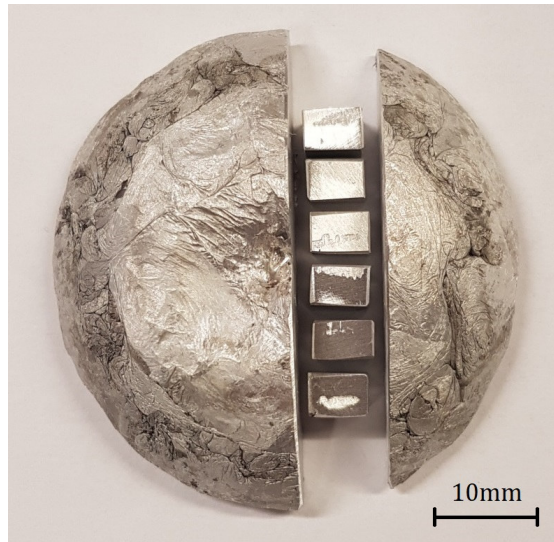


Abb. 21: Geschnittene Probe.

Die Probe wurde mit Hilfe einer DISCOTOM Nasstrennmaschine geschnitten und anschließend die Flächen mit Schleifpapier (500er Körnung) geglättet. Nach dem Nasstrennen wurden die einzelnen Proben mit einem Gravur Stift beschriftet um Verwechslungen auszuschließen. Außerdem wurden größere Scheiben für die Röntgenfluoreszenzanalyse abgeschnitten und ebenfalls mit Schleifpapier bearbeitet. Um eine möglichst homogene Oberfläche zu erhalten, wurden diese Proben bis zu 4000er Körnung geschliffen.

3.3.1 Wärmebehandlung der Vorversuche

Um die passende Wärmebehandlung für die Proben zu finden, wurden vorab Proben der Legierung 2 (0,02at% Zinn) auf unterschiedliche Weise behandelt. Zuerst wurden drei Proben auf die Homogenisierungstemperatur von 580°C gebracht und abgeschreckt. Eine davon wurde bei 300°C für eine Stunde ausgelagert und eine weitere für 24 Stunden. Um den Einfluss der Homogenisierung abschätzen zu können, wurde dieselbe Legierung im Gusszustand für eine und 24 Stunden auf die Auslagerungstemperatur von 300°C gebracht, ohne vorher zu homogenisieren. Diese Wärmebehandlungen erfolgten auf

Grund des kleinen Probenumfangs und der genauen Temperaturführung im Dilatometer DIL 508 von Baehr. Abb. 22 zeigt den Verlauf der Wärmebehandlungen.

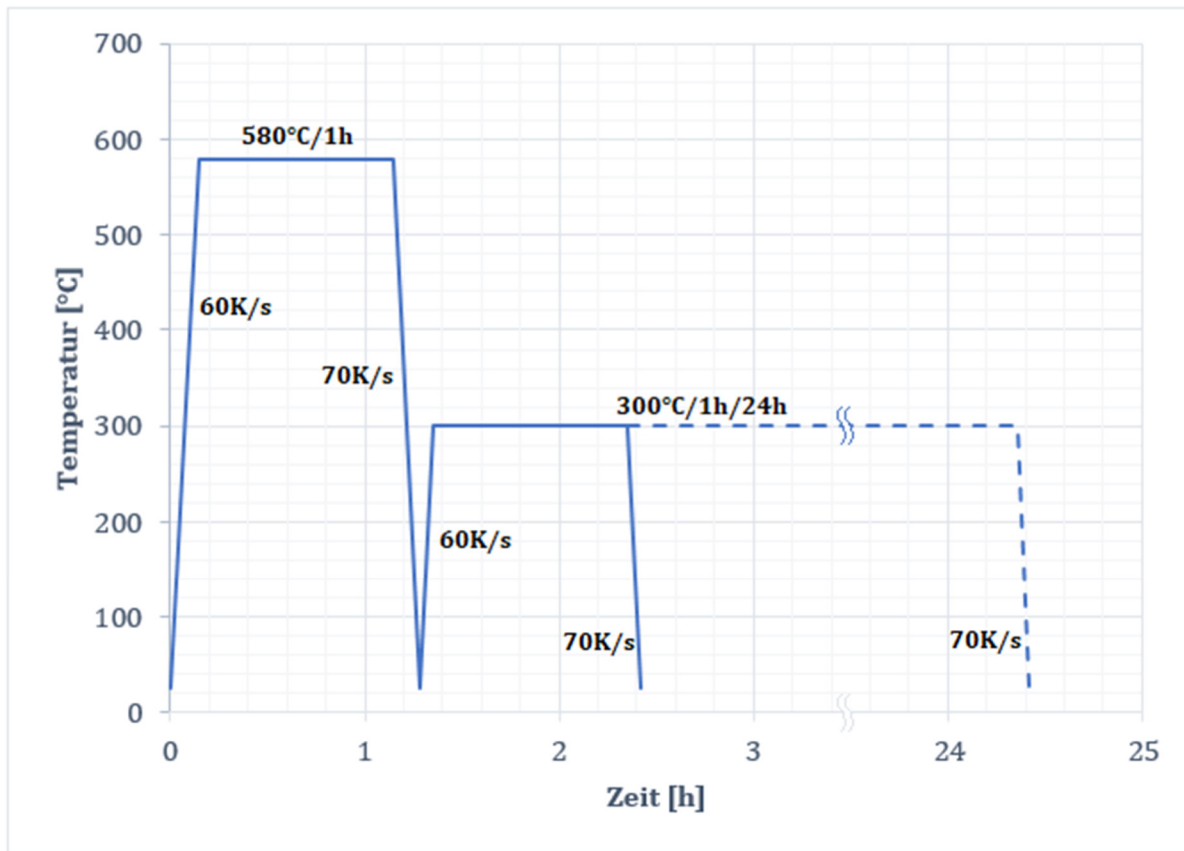


Abb. 22: Wärmebehandlung der Legierungen im Dilatometer.

3.3.2 Wärmebehandlungen der Versuche

Jedes Probenstück der Legierungen wurden im Carbolite Umluft Ofen für eine Stunde bei 580°C homogenisiert und anschließend manuell in kaltem Wasser abgeschreckt. Danach wurden sie direkt auf 300°C Auslagerungstemperatur gebracht, um die maximale Menge an Zinn auszuscheiden. Dieser Auslagerungszustand wurde, wieder im Umluft Ofen, für 24 Stunden gehalten und dann in kaltem Wasser abgeschreckt. Die Raten sind durch das Abschrecken in kaltem Wasser deutlich höher als im Dilatometer, was für den weiteren Versuchsaufbau kein Problem darstellt. Außerdem wurde die Genauigkeit des Ofens mittels externer Messkarte und Thermoelement Typ-K kontrolliert.

Je nach Legierung wurde nun eine Glüh Temperatur und Glühdauer festgelegt bei welcher das Zinn wieder in die Matrix aufgenommen werden würde. Dafür wurden die Temperaturen aus dem Phasendiagramm ausgelesen und die nötige Glühdauer mit Hilfe von MatCalc simuliert (siehe Abschnitt Simulation). Die dabei erhaltenen Temperaturen

wurden um 10°C erhöht, damit der Bereich oberhalb der Sättigungskurve erreicht wird und das Zinn wieder in die Aluminiummatrix aufgenommen werden kann. Folgende Punkte für die Wärmebehandlung wurden als Startpunkt definiert.

Tab. 2: Glühdauer und Glühtemperatur der verschiedenen Legierungen.

Bezeichnung	Zinnanteil [at%]	Glühtemperatur [°C]	Glühdauer [h]
Leg05	0,005	430	200
Leg1	0,01	480	20
Leg2	0,02	530	2
Leg3	0,03	570	0,5
Leg4	0,04	600	0,5

Die Wärmebehandlungen wurden ebenfalls im Dilatometer durchgeführt, wobei die selben Aufheiz- und Abkühlraten wie in Abb. 22 dargestellt, verwendet wurden.

3.4 Auswertung

Um die Phasenanteile der Probenstücke analysieren zu können, werden Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. In beiden Fällen müssen die Proben eingebettet, geschliffen, poliert und zusätzlich für die Untersuchung im Lichtmikroskop geätzt werden.

3.4.1 Einbetten

Da die Proben sehr temperaturempfindlich sind, wird anstatt des Einbettens mit dem üblichen auf Phenolharz basierenden Warmeinbettmittels ein Harz/Härter System verwendet. Wichtig ist, dass hier ein elektrisch leitfähiges Produkt verwendet wird, da die Untersuchung im REM nur dann funktioniert. Daher wurde das Kalteinbettmittel CEM3070 der Firma Cloeren Technology verwendet, welches durch eingemischte Graphit-Nanopartikel auch für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung geeignet ist [27].

3.4.2 Schleifen und Polieren

Nach dem Einbetten wurde die Oberfläche für die metallographische Untersuchung vorbereitet, dafür wurde ein spezielles, auf Erfahrungen beruhendes Schleifprogramm für die Aluminium-Zinn Legierung entwickelt um die weiche, kratzerempfindliche Oberfläche bestmöglich präparieren zu können. Das verwendete Gerät war ein Tegrapol-31 der Firma Struers.

Tab. 3: Schleifprogramm für (Rein)Aluminium.

Stufe	Dauer [s]	Schleifmedium und Schmiermittel	Bemerkungen
1	10	1000er Siliziumcarbit Schleifpapier + H ₂ O	Zur Begradigung der Oberfläche.
2	5-10	2000er Siliziumcarbit Schleifpapier + H ₂ O	Zum Entfernen von Kratzern.
3	3x120	4000er Siliziumcarbit Schleifpapier + H ₂ O	Zum Entfernen von Kratzern.
4	600	3 μ Diamantschleifpaste + Schmiermittel blau (Ethanolbasis)	Mit Struers DAC Scheibe.
5	600	30ml OP-S + 470ml H ₂ O + 1ml NH ₃ + 1ml H ₂ O ₂	Mit Struers OP-CHEM Scheibe.

Durch Stufe 5 werden die letzten Kratzer beseitigt und gleichzeitig das Relief der Oberfläche durch Ammoniak und Wasserstoffperoxid leicht freigelegt.

3.4.3 Ätzen

Das Ätzen der Proben erfolgte nur für die lichtmikroskopische Analyse, da ausgeschiedene Zinnpartikel, wegen der Größe (ca. 1 μ m) und der Ähnlichkeit im polierten Zustand zum Grundmaterial nur durch die Änderung der Korrosionsbeständigkeit des Materials detektiert werden konnten. Die Ätzlösung wirkt besonders an den Korngrenzen, wie oben erklärt. Sie wird Keller-Reagenz genannt und ist, wie in Tabelle 4 dargestellt, zusammengesetzt.

Tab. 4: Zusammensetzung der Keller Ätzlösung.

Menge [ml]	Komponente	Bemerkung
190	Wasser (H ₂ O)	destilliert
3	Salzsäure (HCl)	37%ig
5	Salpetersäure (HNO ₃)	65%ig
1	Flusssäure (HF)	48%ig

Durch Vorversuche wurde die Ätzzeit auf genau eine Minute festgelegt und da Vergleichbarkeit wichtig war, wurde auf genaue Einhaltung geachtet. Nach dem Ätzen wurde die Reaktion auf der Oberfläche durch Eintauchen in Wasser gestoppt und die Restsäure unter fließendem Wasser abgewaschen. Anschließend wurde die Oberfläche mit Ethanol gespült und mit einem warmen Luftstrom getrocknet. Die so präparierten Proben wurden im Lichtmikroskop untersucht.

3.4.4 Lichtmikroskopische Untersuchung

Zur lichtmikroskopischen Auswertung wurde ein Axio Imager.M2m der Firma Zeiss verwendet, wie in Abb. 23 zu sehen.

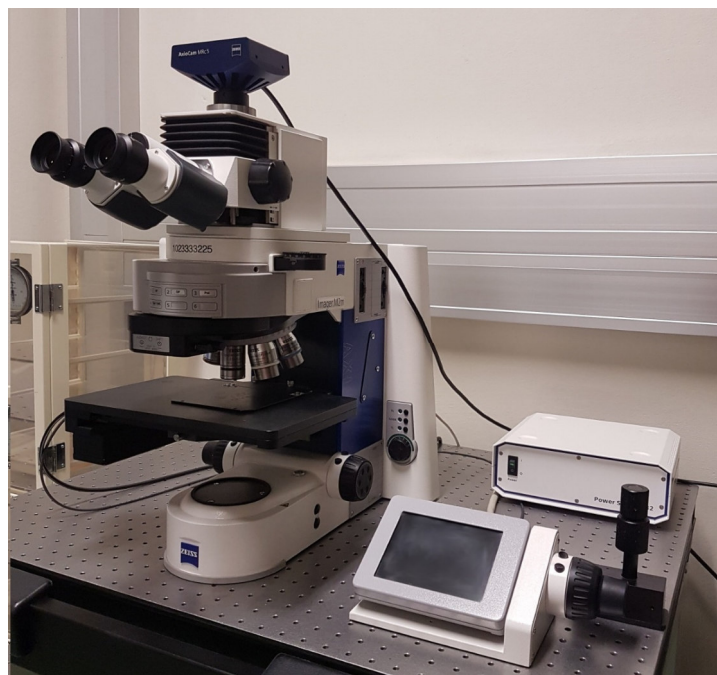


Abb. 23: Axio Imager.M2m von Zeiss mit Bedienmodul und Netzteil.

Das Gerät selbst steht auf einem pneumatischen Tisch zur Reduktion des Einflusses von Schwingungen. Die Probenoberfläche kann über die Axiovision Software in Echtzeit am Computer betrachtet werden. Vor den Aufnahmen wurde ein Weißabgleich und automatische Anpassung der Belichtungszeit durchgeführt und die Schärfe korrigiert.

Um gleichbleibende Aufnahmequalität zu gewährleisten wurden die Einstellungen der Software bei jedem Bild übernommen und die Vergrößerung auf zwei Stufen (200 und 500-fach) begrenzt.

3.4.5 Rasterelektronische Untersuchung

Die Untersuchung der Zinnphase wurde mit einem Philips XL-30 Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.



Abb. 24: Rasterelektronenmikroskop Philips XL-30 mit EDAX Einheit.

Dieses REM verfügt über ein energie-dispersives Mikroanalyzesystem (EDAX) womit sich Punkt-, Linien- und Flächenanalysen von der Probenoberfläche durchführen lassen. Es arbeitet im Hochvakuum, erreicht eine theoretische Vergrößerung von bis zu 1000000-fach und hat ein Auflösungsvermögen von circa 5nm [28].

Zur Auswertung der Aluminium-Zinn Proben wurde ein Detektor für Rückstrahlelektronen (BSE Detektor) verwendet, da Zinn eine höhere Ordnungszahl als Aluminium hat. Dadurch heben sich die Zinn-Partikel in weiß von der sonst grauen Matrix ab.

Die Energie des Primärelektronenstrahls wurde auf 20kV beschränkt um die Lebensdauer der Kathode zu erhöhen. Außerdem wurden die Proben in einem Abstand von 10mm zum BSE Detektor positioniert, da hier der Kontrast in einem guten Verhältnis zum Elektronenstrahlfokus lag.

4 Simulation

4.1 MatCalc

Als Grundlage für die nötigen Simulationen wurde das Programm MatCalc gewählt. Die thermodynamische Datenbank "ME-Al_1.1.tdb" [29] wurde verwendet um das binäre System simulieren zu können. Dabei wurde das chemische Gleichgewicht der beiden Phasen berechnet, um ein Phasendiagramm aufgrund der Daten zu erstellen. Außerdem konnten die notwendigen Temperaturen für die Lösungsglühversuche durch eine Kinetikrechnung herausgefunden werden.

4.1.1 Kinetikrechnung

Für gewöhnlich wird die Kinetikrechnung verwendet, um die Diffusion während Ausscheidungs-Reaktionen innerhalb des Werkstoffes zu simulieren. Dabei müssen die erwarteten Phasen und Ausscheidungen definiert und der Phasenanteil eingegeben werden.

Im Fall der Aluminium-Zinn Legierungen, wo die Ausscheidungen ab dem Zeitpunkt der Schmelztemperatur von Zinn flüssig im Werkstoff vorliegen, kann die Kinetik der Auflösung nur indirekt berechnet werden. Das Programm lässt die Kinetik Simulation mit der Annahme von festen Ausscheidungen rechnen, was zwar einen guten Anhaltspunkt für die Glühdauer liefert, jedoch nicht die Umstände durch den Kontakt zwischen einer Fest- und Flüssigphase berücksichtigt. Die notwendigen Glühtemperaturen hingegen sind durchwegs sehr genau, wie man anhand des simulierten Phasendiagramms sehen kann.

4.1.2 Phasendiagramm

Durch das Definieren der einzelnen Phasen kann je nach Zinnanteil in der Legierung ein Gleichgewicht errechnet werden. Dabei berücksichtigt das Programm Phasenanteile und thermodynamische Kenngrößen, wie Diffusion und Temperatur.

Die einzelnen Gleichgewichtsrechnungen können zusammengefasst und in ein Phasendiagramm umgewandelt werden, in dem man schlussendlich das Phasengleichgewicht bei jeder Temperatur und Legierungszusammensetzung ablesen kann.

5 Resultate

5.1 Ergebnisse der Vorversuche

Die Vorversuche wurden als Basis für das weitere Vorgehen bei dieser Arbeit verwendet. Ziel war es den Unterschied zwischen den unterschiedlich geglähten Proben im Lichtmikroskop festzustellen und im Rasterelektronenmikroskop zu bestätigen.

5.1.1 Vergleich zwischen 300°C 24h und 60min

Um die nötige Glühdauer zu bestimmen war es wichtig die Ausscheidungen bei 300°C zu untersuchen. In der Abbildung 25 sind die Ergebnisse zu sehen.

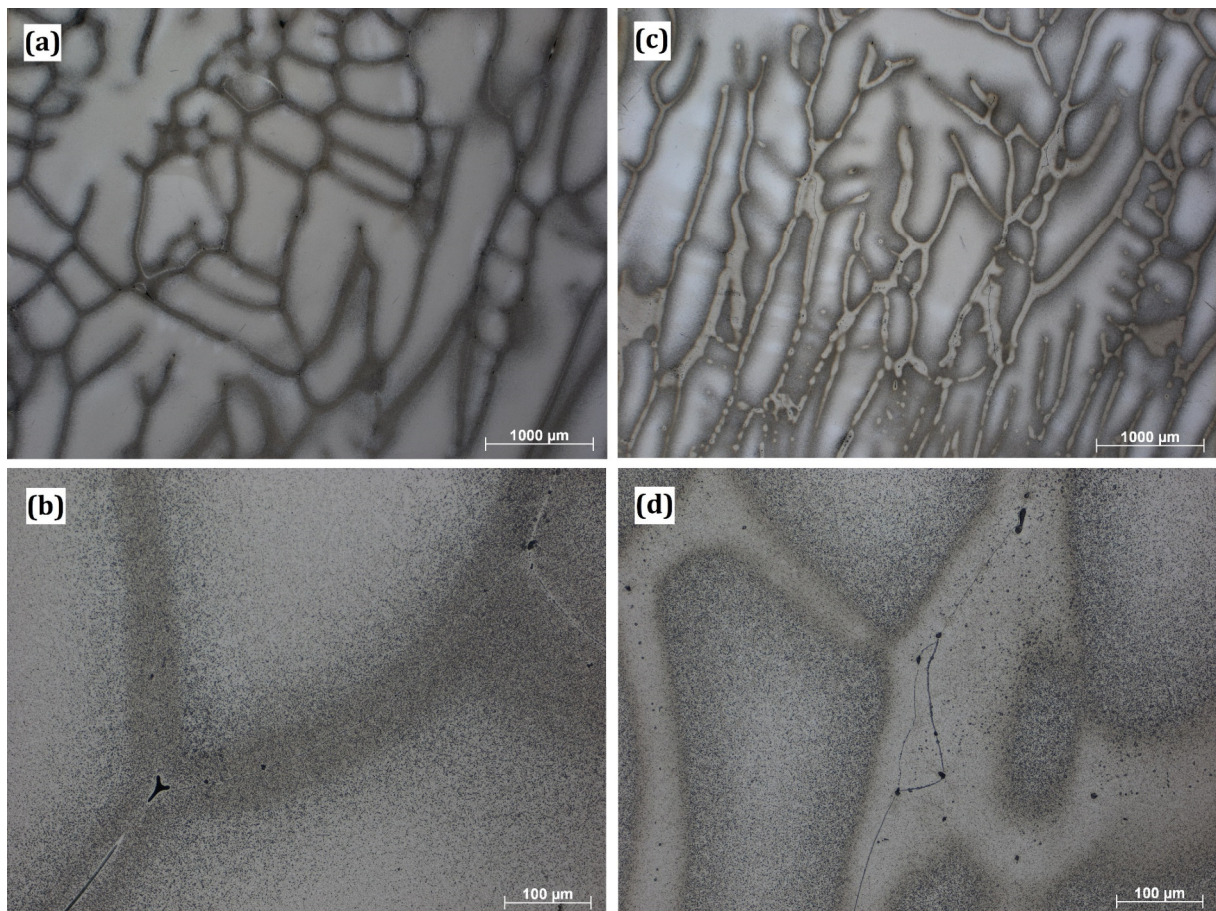


Abb. 25: Leg2 im Gusszustand, gegläht bei 300°C, 1min Kellerätzung, Lichtmikroskop, Hellfeld Aufnahmen: (a), (b): 24h Glühdauer; (c), (d): 60min Glühdauer.

Es ist die dendritische Gussstruktur des Gefüges zu erkennen, außerdem die charakteristische, dunkle Verfärbung des Säureangriffs, wie erwartet besonders an den Korngrenzen. Die Auswertung im REM bestätigte das Vorhandensein von Zinnpartikel an

den Korngrenzen. Durch das EDAX Verfahren des REM konnte die Ausscheidung eindeutig als Zinnpartikel identifiziert werden:

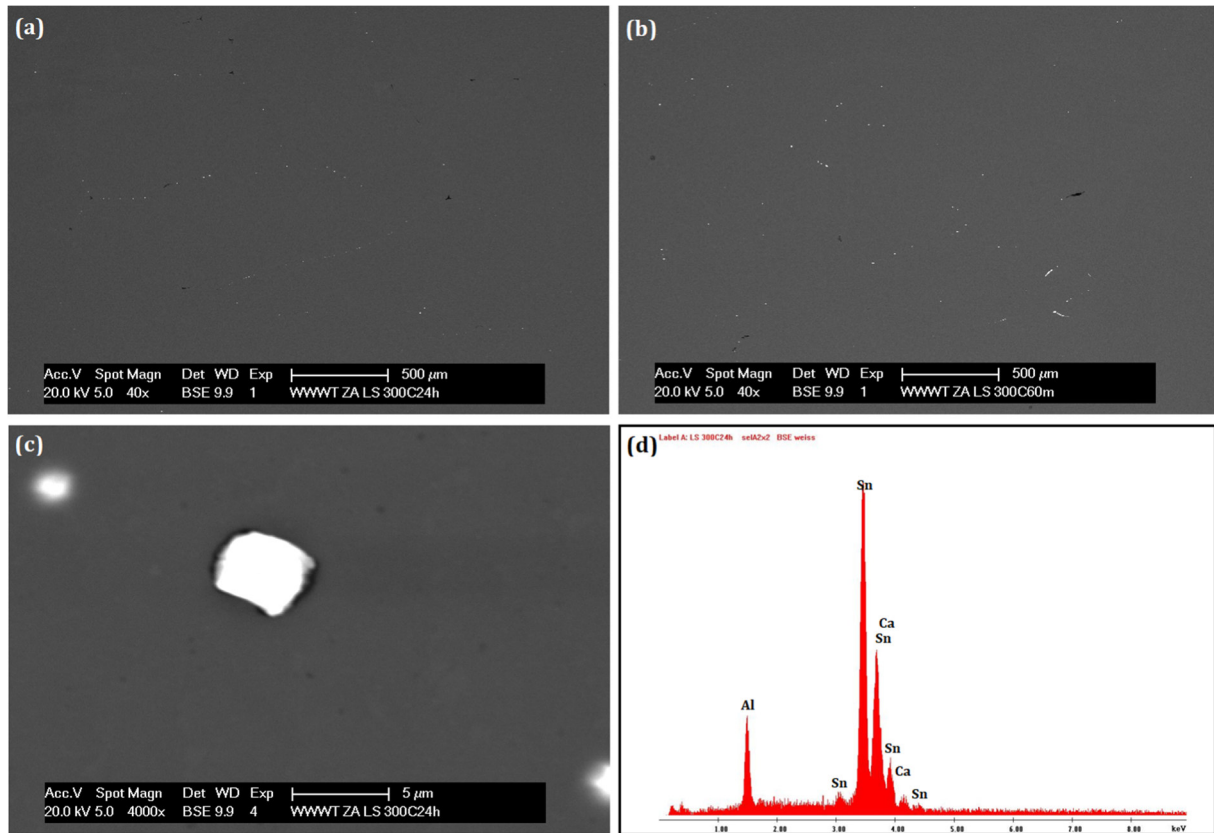


Abb. 26: Leg2 in Gusszustand, gegläht bei 300°C, polierte Oberfläche, REM, BSE Aufnahme: (a): 24h; (b): 60min; (c): 24h Zinnpartikel; (d): REM, EDAX Auswertung von Zinnpartikel.

Wie zu sehen ist werden schon nach 60 Minuten Zinnpartikel ausgeschieden, jedoch wirkt die Verteilung bei 24 Stunden homogener, daher wurde diese für die weiteren Glühversuche gewählt.

5.1.2 Anordnung der Zinnpartikel an der Korngrenze

Durch Zufall konnte eine Stelle im Gefüge untersucht werden, bei der es sich um eine sehr flach angeschnittene Korngrenze handelt. Wie zu sehen ist scheiden sich die Partikel in annähernd gleich große, kugelförmige Partikel entlang der Korngrenze ab.

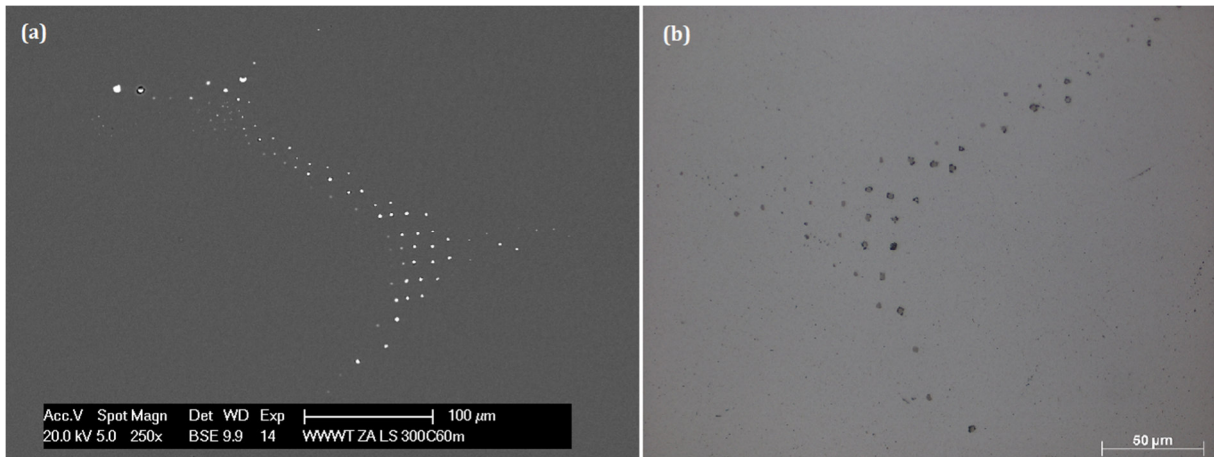


Abb. 27: Leg2 Ausgelagert bei 300°C für 24h: (a): polierte Oberfläche, BSE Aufnahme, (b): Lichtmikroskop Aufnahme, ungeätzt, Hellfeld.

5.1.3 Wiederauflösung der Zinnpartikel bei Homogenisierungstemperatur

Der Vorversuch zu Wiederauflösung der Zinnpartikel wurde bei 580°C und 60 Minuten durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Zinnpartikel im Fall der Legierung 2 vollständig aufgelöst werden konnten.

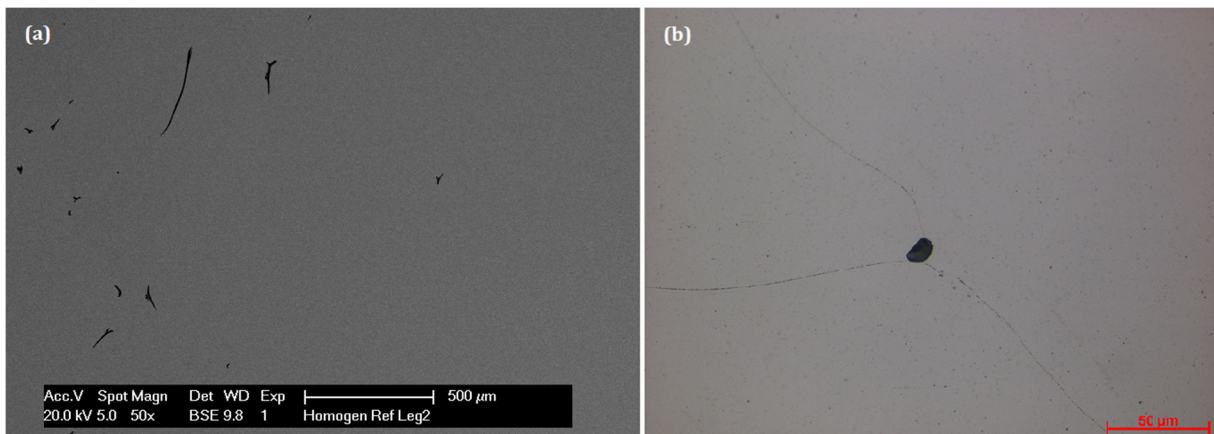


Abb. 28: Leg2 in Gusszustand, Ausgelagert bei 300°C für 24h und bei 580°C für 60min: (a): polierte Oberfläche, REM, BSE Aufnahme, (b): Lichtmikroskop Aufnahme, 1min Kellerätzung, Hellfeld.

Damit lässt sich zeigen, dass der Bereich im Phasendiagramm erreicht wurde bei dem Zinn sich vollständig in der Aluminiummatrix löst. Durch Glühen bei bestimmten Temperaturen kann also eine Aussage über das Phasendiagramm getroffen werden und der Bereich der hohen Löslichkeit im Rahmen der Genauigkeit der Glühtemperatur und der Legierungszusammensetzung gefunden werden.

5.2 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse

Durch die genaue Zusammensetzung der Proben lassen sich die Versuchsparameter anpassen um die genauen Glühtemperaturen für die einzelnen Legierungen zu ermitteln. Tabelle 5 zeigt die bei der Untersuchung gefundenen Ergebnisse.

Tab. 5: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Bezeichnung	Angestrebter Zinngehalt [at%]	Tatsächlicher Zinngehalt [at%]
Leg05	0,005	0,0055
Leg1	0,01	0,0098
Leg2	0,02	0,0189
Leg3	0,03	0,0279
Leg4	0,04	0,0325

Die Genauigkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse wird durch eine chemische Analyse bestätigt (Tab. 6), wobei bei Legierungen 2,3 und 4 (gekennzeichnet mit einem Stern) zu wenige Probenmaterial zugesandt wurde, um eine Doppelbestimmung durchführen zu können, somit sind diese drei Ergebnisse nicht verifiziert.

Tab. 6: Ergebnisse der chemischen Analyse.

Bezeichnung	Angestrebter Zinngehalt [at%]	Tatsächlicher Zinngehalt [at%]
Leg05	0,005	0,0055
Leg1	0,01	0,0098
Leg2	0,02	0,018*
Leg3	0,03	0,025*
Leg4	0,04	0,032*

Da die Ergebnisse der verifizierten Proben der chemischen Analyse gut mit denen der Röntgenfluoreszenzanalyse übereinstimmen, wurden auch die Analysen der Legierungen 2,3 und 4 als verifiziert angenommen und für die Experimente herangezogen.

5.3 Ergebnisse der Simulation

5.3.1 Phasendiagramm

Mit Hilfe von im Abschnitt 4 beschriebenen Programm und Parametern konnte ein Phasendiagramm für den Legierungsbereich bis 0,04at% erstellt werden (Abb. 29), welches durch Gleichgewichtsrechnungen, wie in Abschnitt 2.3.1 Abbildung 7 gezeigt, erzeugt wurde.

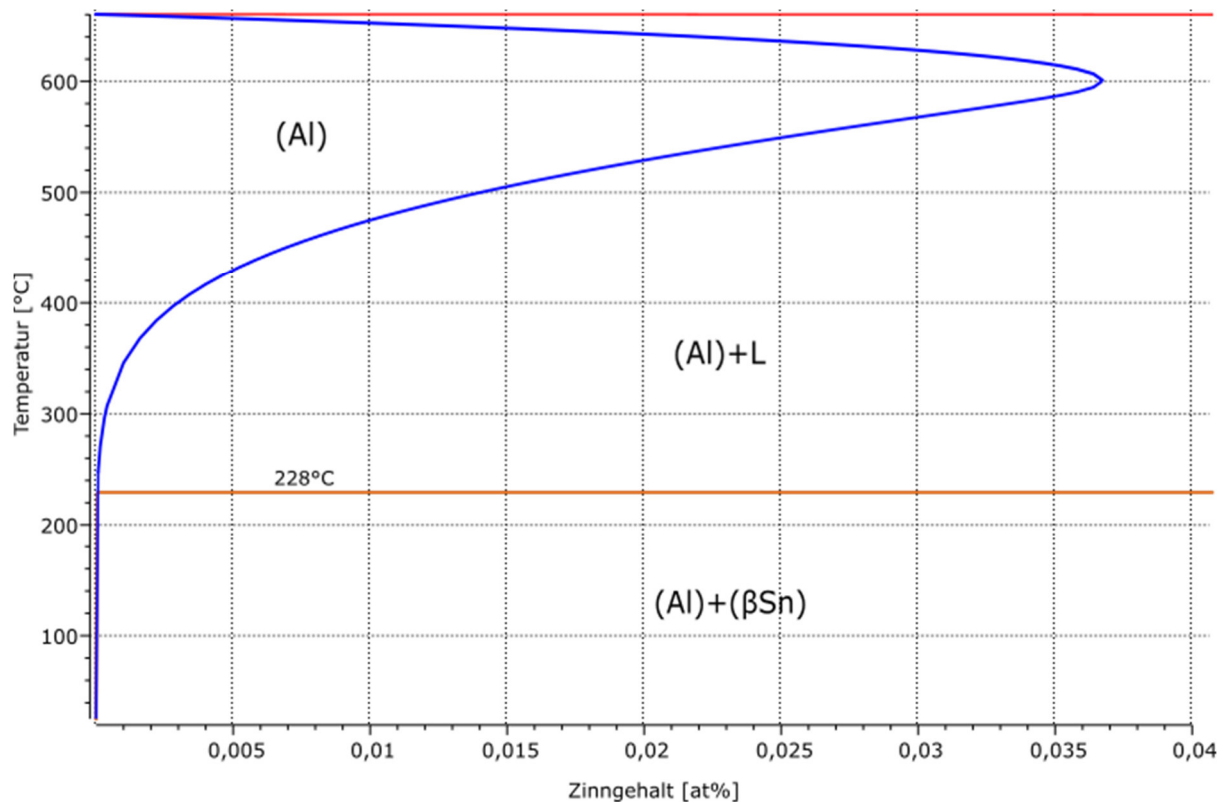


Abb. 29: Simuliertes Phasendiagramm der Al-reichen Ecke des Systems Al-Sn.

5.3.2 Auflösungstemperatur und Glühdauer

Die, durch die Simulation berechneten, Auflösungstemperaturen haben sich, durch Vergleichen mit den experimentellen Daten, als ausreichend genau erwiesen.

Die Berechnung der Glühdauer war nur für hohe Temperaturen korrekt und konnte im unteren Temperaturbereich nicht bestätigt werden. Wie in Abb. 30 zu erkennen ist, benötigt das Auflösen bei der Homogenisierungstemperatur von 580°C gerade einmal 50min, das Glühen bei 540°C aber schon über 250min.

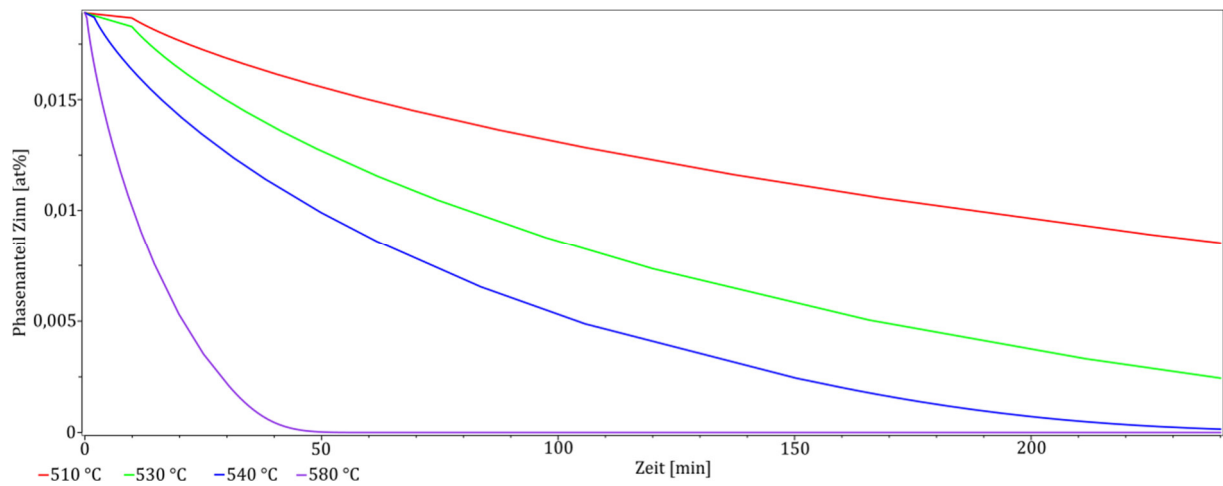


Abb. 30: Notwendige Glühzeit bis zur Auflösung für verschiedene Temperaturen, Legierung 2.

Praktisch wurden die Glühzeiten allerdings deutlich kürzer gewählt, wie in Abschnitt 3.3.2 in Tab.2 zu sehen. Dass die Zinnausscheidungen trotz kürzerer Zeiten aufgelöst werden konnte, ist dem flüssigen Zustand des Zinns zuzuschreiben.

5.4 Ergebnisse der Versuche

Ziel war es die Phasengrenzlinie zwischen den Bereichen mit und ohne Löslichkeit zu bestimmen. Dazu wurden Versuche bei unterschiedlichen Glühtemperaturen und Haltezeiten durchgeführt. Die genaue tabellarische Form der Versuche ist in Anhang A dargestellt. Werden nur die Temperaturen betrachtet, bei denen kein Zinn mehr in der Matrix nachweisbar war, erhält man Tabelle 7.

Tab. 7: Vergleich der Auflösungstemperaturen zwischen Literatur, Simulation und Experiment.

Legierung	Literaturdaten [30]	Simulierte Daten	Experimentelle Daten
Leg05	399°C	438°C	430°C - 440°C
Leg1	446°C	472°C	480°C - 490°C
Leg2	520°C	523°C	530°C - 540°C
Leg3	Keine Auflösung	560°C	580°C - 590°C
Leg4	Keine Auflösung	578°C	Keine Auflösung

Um die Ergebnisse zu veranschaulichen wurden sie in Abb. 31 graphisch dargestellt.

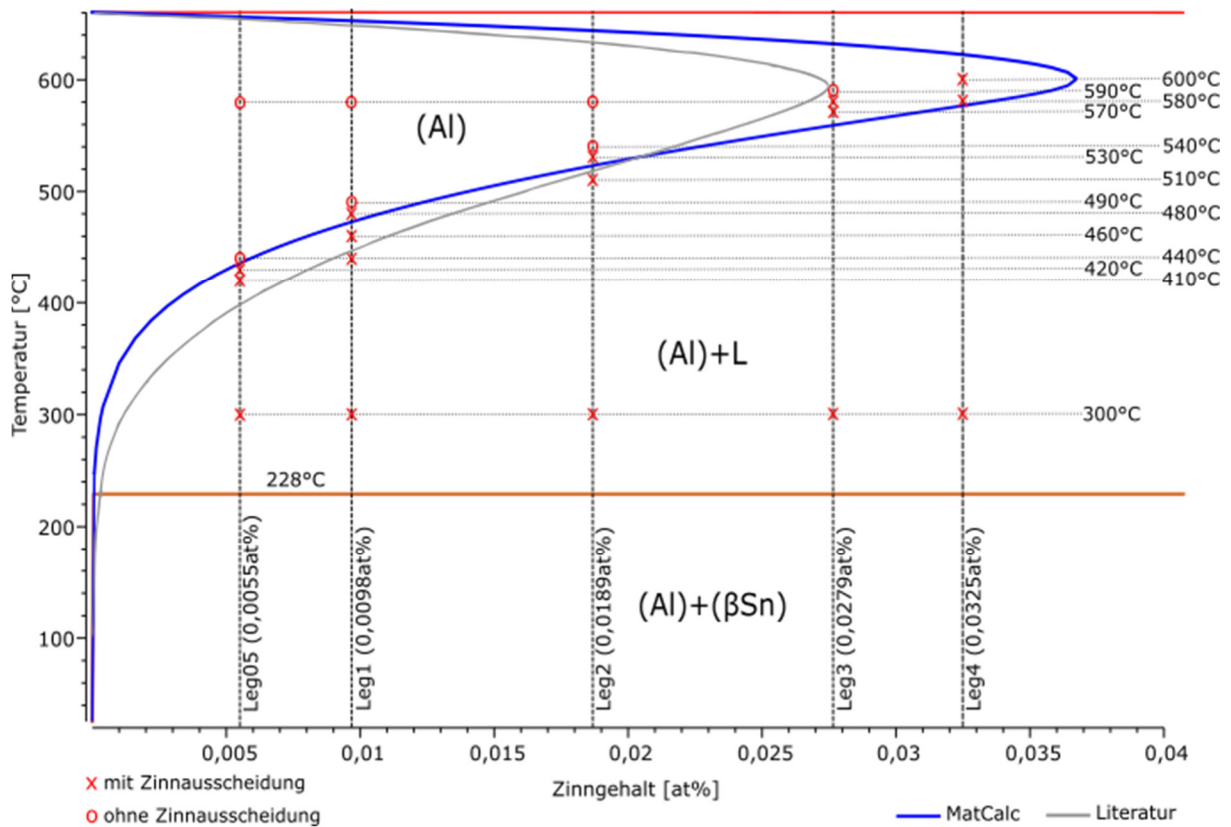


Abb. 31: Phasendiagramm mit Ergebnissen der durchgeführten Experimente.

Zwischen den Versuchen, bei denen Zinn gefunden wurde und denen wo keines gefunden wurde liegen 10K Temperaturdifferenz, wie Abb. 31 zeigt. Daher können nur Bereiche angegeben werden, in denen die Zinnauflösung stattfindet und keine Punkte.

6 Diskussion

6.1 Vorversuche

Ziel der Vorversuche war es, geeignete Versuchsparameter für die Glühversuche zu finden. Dabei wurde in Anlehnung an das in der Literatur vorhandene Phasendiagramm [30] die Homogenisierungstemperatur von 580°C gewählt. Die Überlegung war dabei, möglichst mittig in der Zone des zinnauflösenden Bereichs zu glühen und gleichzeitig eine ausreichend hohe Temperatur für schnelle Diffusion zu erreichen. In vergleichbarer Literatur liegen die Homogenisierungstemperaturen bei 530°C [13][15] und bei 625°C [16]. In all diesen Arbeiten wird jedoch, anders als in der vorliegenden Arbeit, die Zinnausscheidung erst bei der jeweiligen Glüh Temperatur gebildet. Es werden also homogenisierte Proben geglüht und dann untersucht ob sich Zinnpartikel gebildet haben.

In dieser Arbeit wurde der andere Weg gewählt, es wurde zuerst ein Maximum an Zinnpartikel bei einer Temperatur von 300°C ausgeschieden, da dort die Löslichkeit von Zinn bereits gering ist, bei gleichzeitig vergleichsweise hoher Diffusionsgeschwindigkeit [23]. Anschließend wurde versucht die entstandenen Zinnpartikel bei geeigneten Glüh Temperaturen wieder aufzulösen. Daher ist das Homogenisieren nur für die Gleichverteilung des Legierungselements innerhalb des Gussrohrlings von Nöten und nicht für das vollständige Auflösen der Partikel und kann somit geringer als die 625°C gewählt werden.

6.2 Optische Untersuchungsmethoden

Das wichtigste Kriterium bei optischen Untersuchungsmethoden ist die Vergleichbarkeit und Auswertbarkeit der verschiedenen Proben. In der Arbeit von A.H. Sully et al. [13] und L.E. Samuels [15] wurden die Auswertungen zur Gänze mittels Lichtmikroskop durchgeführt.

Beim Vergleichen der beiden Aufnahmen in Abb. 32 lässt sich unschwer erkennen, dass eine Kontinuität und Vergleichbarkeit nicht gewährleistet werden kann, um eine verlässliche Auswertung durchführen zu können.

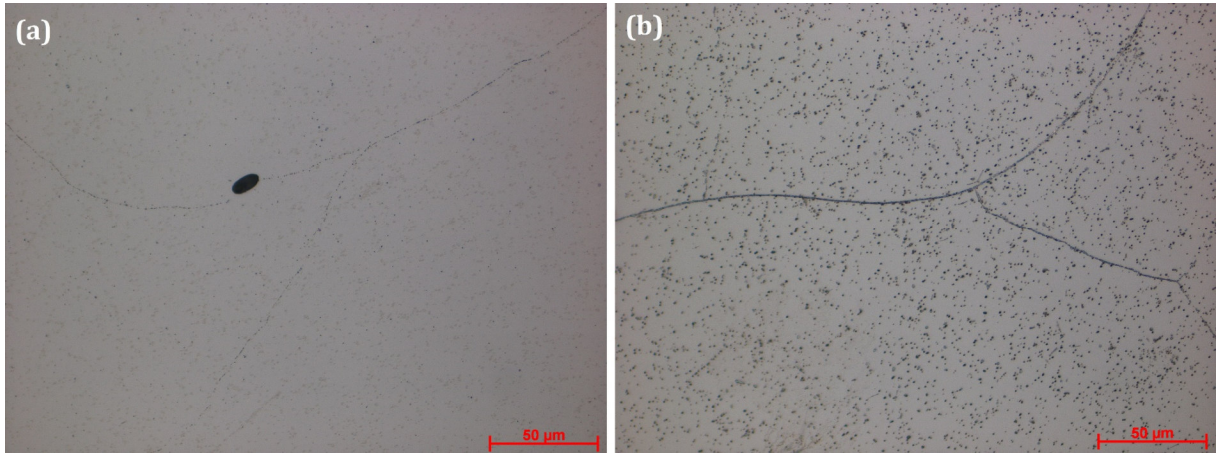


Abb. 32: Leg3 WBH I, Lichtmikroskop, Hellfeld: (a); 1min Ätzzeit, Keller Ätzmittel, (b): ; Ätzzeit >1min, Keller Ätzmittel.

Bei beiden Bildern handelt es sich um dieselbe Probe, einziger Unterschied ist die Ätzdauer. Würde man nun diese Aufnahmen für die Auswertung hernehmen, könnte man vermuten, dass es sich bei Bild (b) um eine Legierung mit höherem Zinnanteil handelt.

Ein weiterer nicht zu unterschätzender Aspekt ist das begrenzte Auflösungsvermögen und die geringere Vergrößerung des Lichtmikroskops. Ab. 33 zeigt den Vergleich zwischen Ausnahmen des Rasterelektronenmikroskops und des Lichtmikroskops.

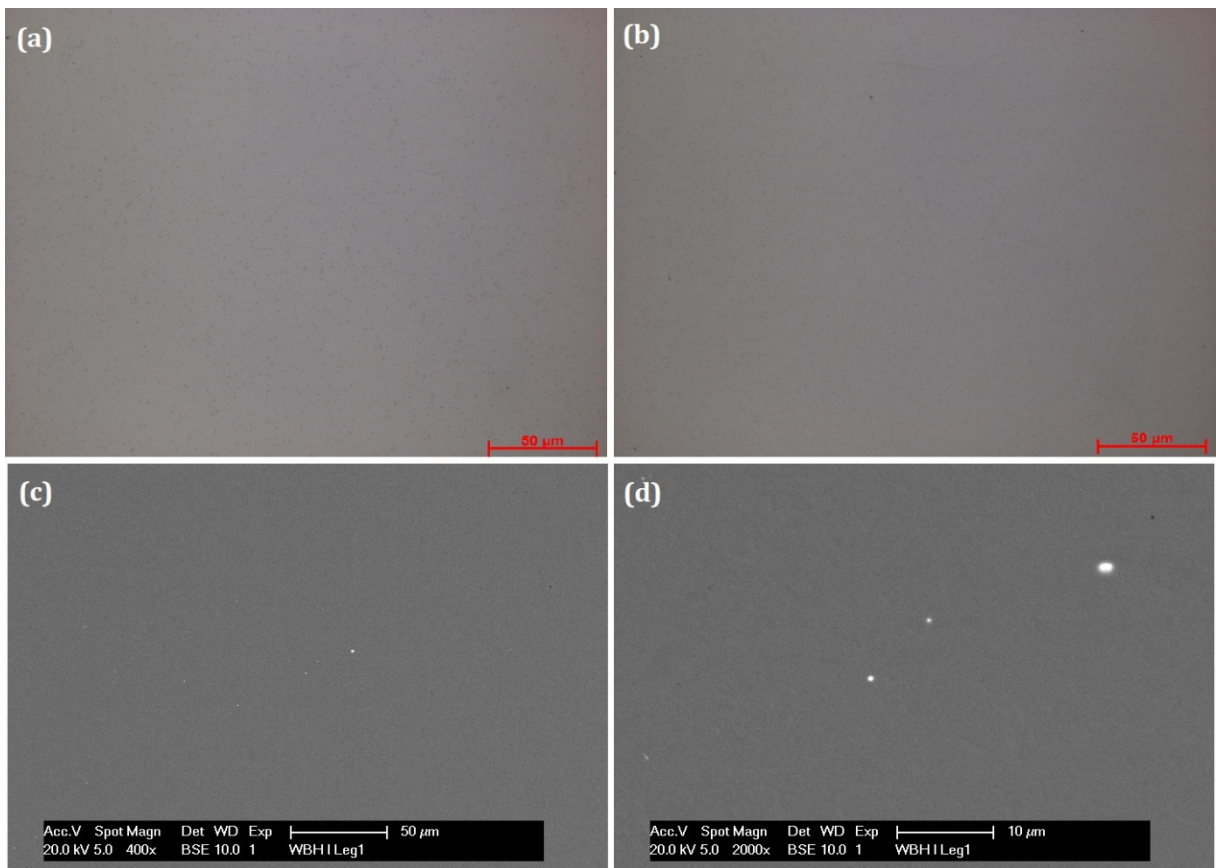


Abb. 33: Leg1, (a): homogene Referenzprobe, Kellerätzung, 1min, Lichtmikroskop, Hellfeld, (b): WBH I, Kellerätzung, 1min, Lichtmikroskop, Hellfeld, (c), (d): REM, BSE Aufnahme, ungeätzt.

Wie zu erkennen ist, weist die homogene (a) und die wärmebehandelte (b) Probe mit der lichtmikroskopischen Auswertung keinerlei Unterschied auf.

Sehr wohl ist allerdings zu sehen, dass nach 20h Glühzeit bei 480°C noch immer Zinnpartikel im Gefüge zurückgeblieben sind, (c) und (d). Diese feinen Unterschiede sind allerdings nur mit dem Rasterelektronenmikroskop mit BSE Detektor sichtbar zu machen.

6.3 Auswertung der Ergebnisse

Mit den gewonnenen Erkenntnissen der Vorversuche konnten die eigentlichen Glühversuche zur Neubewertung des Phasendiagramms durchgeführt werden. Grundsätzlich wurden als Vergleichsreferenz Proben jeder Legierung bei 300°C und 580°C herangezogen, um die jeweiligen Wärmebehandlungen einordnen zu können.

Wie in Abb. 34 zu sehen, wurden die einzelnen Zinnausscheidungen der Wärmebehandlungen verglichen und bei der Feststellung eines der homogenisierten Probe gleichwertigen Erscheinungsbildes als aufgelöst definiert.

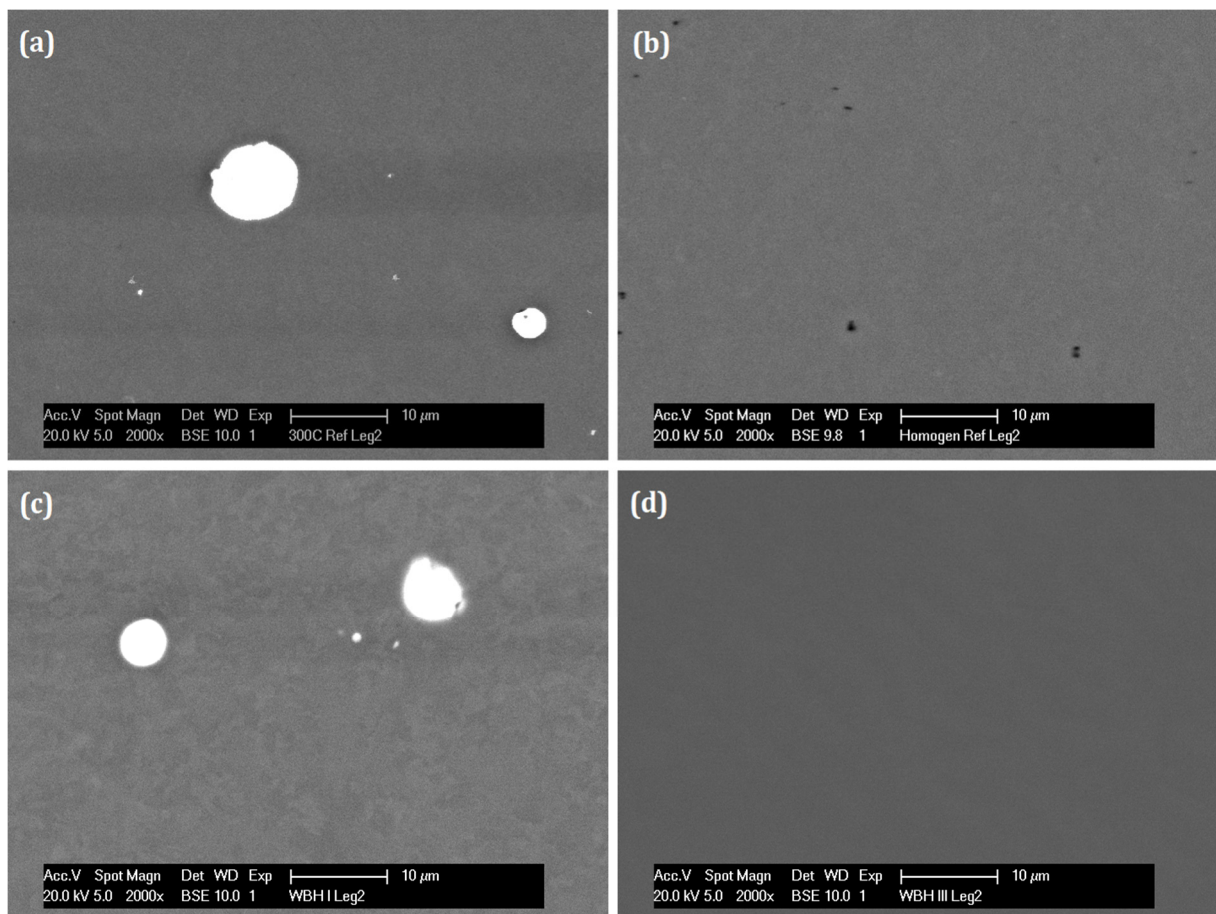


Abb. 34: Leg2, ungeätzt, REM, BSE Aufnahmen, (a): Referenzprobe bei 300°C, (b) Referenzprobe bei 580°C, (c) Wärmebehandlung 1 (530°C), (d) Wärmebehandlung 3 (540°C).

Durch dieses Vorgehen und das Vergleichen der Proben bei derselben, hohen Vergrößerung können Fehleinschätzungen so gut wie möglich ausgeschlossen werden. Alle weiteren BSE Aufnahmen sind in Anhang B und C angefügt.

6.4 Experimentelles Phasendiagramm im Vergleich

Die Daten der Literatur [30] wurden gemeinsam mit den simulierten und den experimentellen Daten in ein Diagramm geplottet. Da die Auflösungsbereiche der Experimente jeweils in einem Bereich von $\pm 5\text{K}$ liegen, wurden sie als rote X eingezeichnet, wobei sich die Größe des Zeichens über den gesamten Bereich erstreckt. Die Rohdaten der Arbeiten von R.C. Dorward [16] und L.E. Samuels [15] sind ebenfalls eingezeichnet.

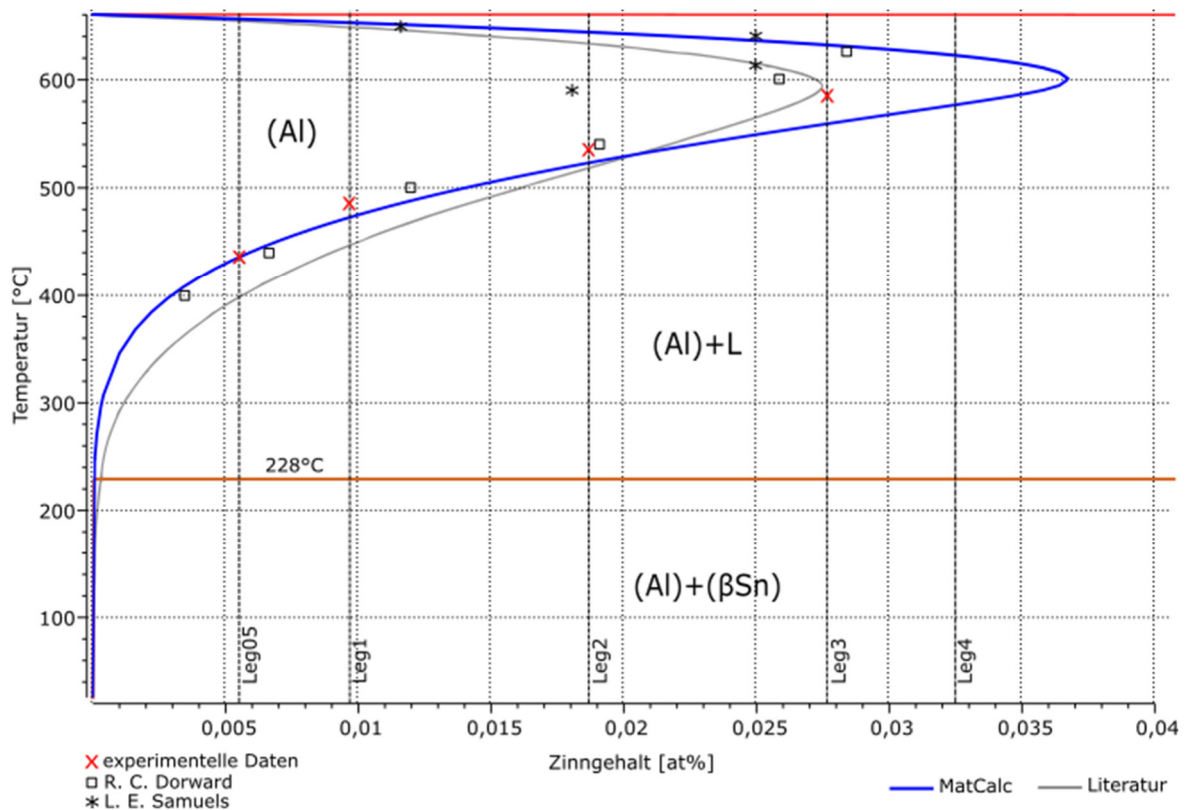


Abb. 35: experimentelles Phasendiagramm im Vergleich zur Simulation und der Literatur [30].

Der Vergleich zeigt im Bereich zwischen null und 0,02at% gute Übereinstimmung mit den Werten von Dorward und der Simulation, besonders, wenn man zum einen die zuvor erwähnte Unsicherheit des Auflösungsbereichs und zusätzlich die übliche Unsicherheit der Röntgenfluoreszenz Analyse berücksichtigt.

Im Bereich ab 0,02at% divergieren die Daten allerdings. Die experimentellen Werte gleichen eher den Literaturwerten, wobei der Bereich der Löslichkeit etwas zu kurz gewählt ist. Die simulierten Daten hingegen zeigen einen zu weiten Löslichkeitsbereich, wie die Auswertung der Legierung 4 mit 0,0325at% zeigt.

Die Literaturwerte von L.E. Samuels [15] sind von den anderen Daten stark verschieden, was primär durch die Auswertung mit dem Lichtmikroskop zu erklären ist, wie im Abschnitt 6.2 erwähnt.

Außerdem ist zu sehen, dass bei der Legierung 4 keine Zinnausscheidungen festgestellt werden konnten, bei der Legierung 3 jedoch schon (siehe auch Abb. 31). Das zeigt, dass das Ende des Löslichkeitsbereiches zwischen den beiden Legierungen liegen muss.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Phasendiagramm der binären Aluminium-Zinn Legierung mit geringen Zinnanteilen durch Experimente und Simulationen mit dem in der Literatur vorhandenen verglichen. Dabei können die wichtigsten Ergebnisse wie folgt zusammengefasst werden:

- Anders als bei den in der Literatur vorhandenen experimentellen Arbeiten wurden hier zuerst Zinnausscheidungen gebildet und anschließend versucht diese bei verschiedenen Temperaturen wieder aufzulösen.
- Die Analyse der gegossenen Legierungen wurde mit der Röntgenfluoreszenz Methode durchgeführt und mit nass-chemischer Analyse bestätigt, wodurch die Zusammensetzung sehr genau bestimmt werden konnte.
- Die Auswertung erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop unter Verwendung des Rückstreuelektronendetektors, da die lichtmikroskopische Auswertung keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern konnte.
- Das in der vorliegenden Arbeit ermittelte, experimentelle Phasendiagramm passt bis zu einem Zinnanteil von 0,02at% gut zu den Literaturdaten von R.C. Dorward [16] und der Simulation mit MatCalc und der Datenbank "ME-Al_1.1.tdb" [29]. Ab 0,02at% folgt der Verlauf der Kurve der grauen Literaturkurve von A.J. McAlister et al. [30]. Das simulierte Phasendiagramm expandiert zu weit Richtung höherer Zinnanteile, die Literaturkurve hingegen ist etwas zu kurz. Es wird angenommen, dass die Daten sich auch in dem Bereich von 0,025at% bis 0,03at% an die Daten von R.C. Dorward orientieren würden, Legierung 3 (0,0279at%) bestätigt diesen Trend teilweise.

Für zusätzliche Aussagekraft im Bereich zwischen 0,025at% bis 0,037at% sollte zukünftig noch eine Legierung untersucht werden. Damit können sowohl die Daten von R.C. Dorward, als auch die Daten der Simulation in diesem Bereich genauer überprüft werden.

Quellen

- [1] C.E. H. Danninger, R. Haubner, T. Konegger, 164.221 VO Chemische Technologie Anorganischer Stoffe, (2019) 14.
- [2] F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-43807-7>.
- [3] G. Gottstein, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik : Physikalische Grundlagen, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36603-1> ISBN.
- [4] R.C. Picu, D. Zhang, Atomistic study of pipe diffusion in Al-Mg alloys, *Acta Mater.* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.002>.
- [5] H.P.D. J Stampfl, 308.862 VO Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe, (2013).
- [6] F. Seemann, H.J., Stavenow, Röntgenographische Untersuchungen über das Auftreten von Stapelfehlern, *Z. Met.* 52 (1961) 667–670.
- [7] H. Fujita, T. Tabata, The effect of grain size and deformation sub-structure on mechanical properties of polycrystalline aluminum, *Acta Metall.* (1973). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90191-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90191-0).
- [8] F. Lotter, D. Petschke, T.E.M. Staab, U. Rohrmann, T. Schubert, G. Sextl, B. Kieback, The Influence of Trace Elements (In, Sn) on the Hardening Process of Al–Cu Alloys, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 215 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800038>.
- [9] I.J. Polmear, Control of precipitation processes and properties in aged aluminum alloys by microalloying, *Mater. Forum.* (1999).
- [10] M. Liu, X. Zhang, B. Körner, M. Elsayed, Z. Liang, D. Leyvraz, J. Banhart, Effect of Sn and In on the natural ageing kinetics of Al–Mg–Si alloys, *Materialia.* 6 (2019) 100261. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100261>.
- [11] S. Banerjee, P.S. Robi, A. Srinivasan, P.K. Lakavath, Effect of trace additions of Sn on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg alloys, *Mater. Des.* 31 (2010) 4007–4015. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.03.012>.
- [12] J.H. Yoo, K.S. Yun, R.S. Kalubarme, C.N. Park, C.J. Park, Hydrogen generation using the corrosion of Al-Sn and Al-Si alloys in an alkaline solution, *Met. Mater. Int.* 20 (2014) 619–627. <https://doi.org/10.1007/s12540-014-4006-1>.
- [13] H.K.H. and T.J.H. A. H. Sully, The Al-Sn Phase Diagram and the Characteristics of Al Alloys Containing Sn as an Alloying Element, (1949).
- [14] L. Bourgeois, G. Bougaran, J.F. Nie, B.C. Muddle, Voids formed from solidifying tin particles in solid aluminium, *Philos. Mag. Lett.* 90 (2010) 819–829. <https://doi.org/10.1080/09500839.2010.508443>.
- [15] L. E. Samuels, The Solid Solubilities of Sn, In and Cd in Al, (1955).
- [16] R.C. Dorward, The solubility of tin in aluminum, *Metall. Trans. A.* 7 (1976) 308–310. <https://doi.org/10.1007/BF02644473>.
- [17] G. Erdélyi, K. Freitag, G. Rummel, H. Mehrer, Volume and grain boundary diffusion of implanted ¹¹³Sn in aluminium, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 53 (1991) 297–302. <https://doi.org/10.1007/BF00357191>.

- [18] G. Neumann, C. Tuijn, Self Diffusion and Impurity diffusion in pure metals, 2017. <https://doi.org/10.1126/science.232.4757.1485>.
- [19] E. Kozeschnik, Modeling Solid-State Precipitation, 2012. <https://doi.org/10.5643/9781606500644>.
- [20] K. a Jackson, Nanocomposite Science and Technology Magnesium - Alloys and Technologies Nanotechnology Multilayer Thin Films, 2004.
- [21] F. Ostermann, F. Ostermann, Korrosionsverhalten von Aluminium, in: Anwendungstechnologie Alum., 1998. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05788-9_5.
- [22] U. Erb, K.T. Aust, Microstructure and corrosion behaviour of aluminium containing a small addition of tin, J. Mater. Sci. Lett. 3 (1984) 585–587. <https://doi.org/10.1007/BF00719618>.
- [23] J. Tan, J.C. Walmsley, B. Holme, H. Nordmark, K. Nisancioglu, Surface segregation of tin by heat treatment of dilute aluminium-tin alloys, Corros. Sci. 68 (2013) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.018>.
- [24] E. Macherauch, H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9884-5>.
- [25] Univ.-Prof. DI Dr.techn. Franz Josef Maringer, 141.599 VO Strahlenphysikalische und gesellschaftliche Aspekte des Strahlenschutzes, (2016).
- [26] T. Anwendung, M.M. Volgger, Lichtmikroskopie, 1975. <https://doi.org/10.3139/9783446462014.001>.
- [27] Cloeren-Webshop - CEM 3070, (n.d.). https://www.cloeren-shop.de/?cat=c78_CEM-3070.html&cPath=64_72_78&language=de (accessed February 12, 2020).
- [28] WWWT : FEI Philips XL30, (n.d.). https://www.tuwien.ac.at/ausstattung/mikroskopie/fei_philips_xl30/JP/ (accessed February 12, 2020).
- [29] A.P. Dr.sc., P.-K. Erwin, Leiter Forschungsgruppe Computergestützte Werkstoffentwicklung, (2020).
- [30] A.J. McAlister, D.J. Kahan, The Al-Sn (Aluminum-Tin) System, Bull. Alloy Phase Diagrams. (1983). <https://doi.org/10.1007/BF02868095>.
- [31] Methoden: Röntgenfluoreszenz-Analyse, energiedispersiv (ED-RFA), gemäß den Normen DIN ISO 3497 und ASTM B 568 | HELMUT FISCHER, Elektronik und Messtechnik, (n.d.). <https://www.helmut-fischer.de/de/deutschland/fachwissen/methoden/material-und-werkstoffpruefung/roentgenfluoreszenz2/> (accessed February 6, 2020).
- [32] Callister, William D., D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineerig: An intoduction, (2009) 992.
- [33] Auflichtmikroskop, (n.d.). https://www.univie.ac.at/mikroskopie/1_grundlagen/mikroskop/bauarten/3_auflicht.htm (accessed February 4, 2020).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Bayerverfahren zur Gewinnung von Aluminiumoxid [2].	3
Abb. 2: Anlagenschema der Schmelzflusselektrolyse [2].	4
Abb. 3: kfz Gitterstruktur und Abmessungen der Elementarzelle [3]	5
Abb. 4: Phasendiagramm des binären Legierungssystems Aluminium-Zinn [12].	9
Abb. 5: abgeänderte Grafik übernommen von [13]; (a) bis (c): steigender Zinnanteil und langsame Abkühlung, (d) bis (f): steigender Zinnanteil bei schneller Abkühlung.	9
Abb. 6: abgeänderte Grafik von [30]: Phasendiagramm der Aluminium-Zinn-Legierung mit geringen Zinnanteilen mit eingezeichneten Schnitten bei 0,02at% Zinnanteil (rot, punktiert) und bei 580°C (blau, strichliert).	10
Abb. 7: Gleichgewichtsrechnung mit eingezeichneten Bereichen, MatCalc, 0,02at% Zinnanteil.	11
Abb. 8: Gleichgewichtsrechnung mit eingezeichneten Bereichen, MatCalc, 580°C, angepasst auf Literaturwerte.	12
Abb. 9: Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient von Zinn (Fremdatom Diffusion) im Vergleich mit Aluminium (Selbst Diffusion) in reinem Aluminium [15].	14
Abb. 10: Leerstellendiffusion eines Fremd- oder Eigenatoms [18].	15
Abb. 11: abgeänderte Grafik von [14]; (a): Zinnpartikel in Aluminiummatrix, (b): Detailaufnahme (HRTEM) einer Ausscheidung.	16
Abb. 12: abgeänderte Grafik von [23]; (a): Korngrenze mit Zinnausscheidung, Zinngehalt von 0,01Gew%, 1h bei 300°C, REM, (b) Starke Korrosion mit Pitting und Zinnausscheidungen, Zinngehalt von 0,1Gew%, 1h bei 300°C, REM	17
Abb. 13: Vorgänge durch Bestrahlung eines Atoms mit Röntgenstrahlung [31].	18
Abb. 14: Lichtreflexionen an einer geätzten Korngrenze [32].	19
Abb. 15: Schematischer Aufbau eines Lichtmikroskops im Auflichtbetrieb [33].	20
Abb. 16: abgeänderte Grafik von [24]; (a): Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops, (b) durch Primärelektronen ausgelöste Rückstreu- und Sekundärelektronen.	21
Abb. 17: abgeänderte Grafik von [30]; Phasendiagramm für niedriglegiertes Aluminium mit Zinn aus der Literatur mit eingezeichneten Gusslegierungen.	23
Abb. 18: 5N Aluminium (Rundmaterial), Zinn (Stangenmaterial).	24
Abb. 19: Induktionsschmelzofen (links), Schmelzschale aus Aluminiumoxid (rechts).	25

Abb. 20: (a): Gussrohling von unten, (b): Gussrohling von oben.	26
Abb. 21: Geschnittene Probe.	27
Abb. 22: Wärmebehandlung der Legierungen im Dilatometer.	28
Abb. 23: Axio Imager.M2m von Zeiss mit Bedienmodul und Netzteil.	31
Abb. 24: Rasterelektronenmikroskop Philips XL-30 mit EDAX Einheit.	32
Abb. 25: Leg2 im Gusszustand, gegläht bei 300°C, 1min Kellerätzung, Lichtmikroskop, Hellfeld Aufnahmen: (a), (b): 24h Glühdauer; (c), (d): 60min Glühdauer.	35
Abb. 26: Leg2 in Gusszustand, gegläht bei 300°C, polierte Oberfläche, REM, BSE Aufnahme: (a): 24h; (b): 60min; (c): 24h Zinnpartikel; (d): REM, EDAX Auswertung von Zinnpartikel.	36
Abb. 27: Leg2 Ausgelagert bei 300°C für 24h: (a): polierte Oberfläche, BSE Aufnahme, (b): Lichtmikroskop Aufnahme, ungeätzt, Hellfeld.	37
Abb. 28: Leg2 in Gusszustand, Ausgelagert bei 300°C für 24h und bei 580°C für 60min: (a): polierte Oberfläche, REM, BSE Aufnahme, (b): Lichtmikroskop Aufnahme, 1min Kellerätzung, Hellfeld.	37
Abb. 29: Simuliertes Phasendiagramm der Al-reichen Ecke des Systems Al-Sn.	39
Abb. 30: Notwenige Glühzeit bis zur Auflösung für verschiedene Temperaturen, Legierung 2.	40
Abb. 31: Phasendiagramm mit Ergebnissen der durchgeführte Experimente.	41
Abb. 32: Leg3 WBH I, Lichtmikroskop, Hellfeld: (a):, 1min Ätzzeit, Keller Ätzmittel, (b):), Ätzzeit >1min, Keller Ätzmittel.	43
Abb. 33: Leg1, (a): homogene Referenzprobe, Kellerätzung, 1min, Lichtmikroskop, Hellfeld, (b): WBH I, Kellerätzung, 1min, Lichtmikroskop, Hellfeld,(c),(d): REM, BSE Aufnahme, ungeätzt.	43
Abb. 34: Leg2, ungeätzt, REM, BSE Aufnahmen, (a): Referenzprobe bei 300°C, (b) Referenzprobe bei 580°C, (c) Wärmebehandlung 1 (530°C), (d) Wärmebehandlung 3 (540°C).	44
Abb. 35: experimentelles Phasendiagramm im Vergleich zur Simulation und der Literatur [30].	45
Abb. 35: links: Referenzproben bei 300°C gegläht, rechts: Referenzproben bei Homogenisierungstemperatur (580°C).	iii
Abb. 36: links: WBH I, rechts: WBH II, Glühtemperatur siehe Appendix A	iv
Abb. 37: links: WBH III, rechts: WBH IV, Glühtemperatur siehe Appendix A	v

Appendix A Versuche in tabellarischer Form

Tab. 8: Wärmebehandlungen der Legierung mit 0,005at% Zinn.

Legierung	Wärmebehandlung	Temperatur	Dauer	Zinn vorhanden
Leg05	300°C Ref	300°C	24h	ja
	Hom Ref	580°C	1h	nein
	WBH I	430°C	60h	ja
	WBH II	420°C	60h	ja
	WBH III	440°C	60h	nein

Tab. 9: Wärmebehandlungen der Legierung mit 0,01at% Zinn.

Legierung	Wärmebehandlung	Temperatur	Dauer	Zinn vorhanden
Leg1	300°C Ref	300°C	24h	ja
	Hom Ref	580°C	1h	nein
	WBH I	480°C	20h	ja
	WBH II	460°C	20h	ja
	WBH III	490°C	20h	nein
	WBH IV	440°C	30h	ja

Tab. 10: Wärmebehandlungen der Legierung mit 0,02at% Zinn.

Legierung	Wärmebehandlung	Temperatur	Dauer	Zinn vorhanden
Leg2	300°C Ref	300°C	24h	ja
	Hom Ref	580°C	1h	nein
	WBH I	530°C	2h	ja
	WBH II	510°C	2h	ja
	WBH III	540°C	2h	nein

Tab. 11: Wärmebehandlungen der Legierung mit 0,03at% Zinn.

Legierung	Wärmebehandlung	Temperatur	Dauer	Zinn vorhanden
Leg3	300°C Ref	300°C	24h	ja
	Hom Ref	580°C	1h	ja
	WBH I	570°C	0,5h	ja
	WBH II	590°C	0,5h	nein

Tab. 12: Wärmebehandlungen der Legierung mit 0,04at% Zinn.

Legierung	Wärmebehandlung	Temperatur	Dauer	Zinn vorhanden
Leg4	300°C Ref	300°C	24h	ja
	Hom Ref	580°C	1h	ja
	WBH I	600°C	0,5h	ja

Appendix B BSE Auswertung - Referenzproben

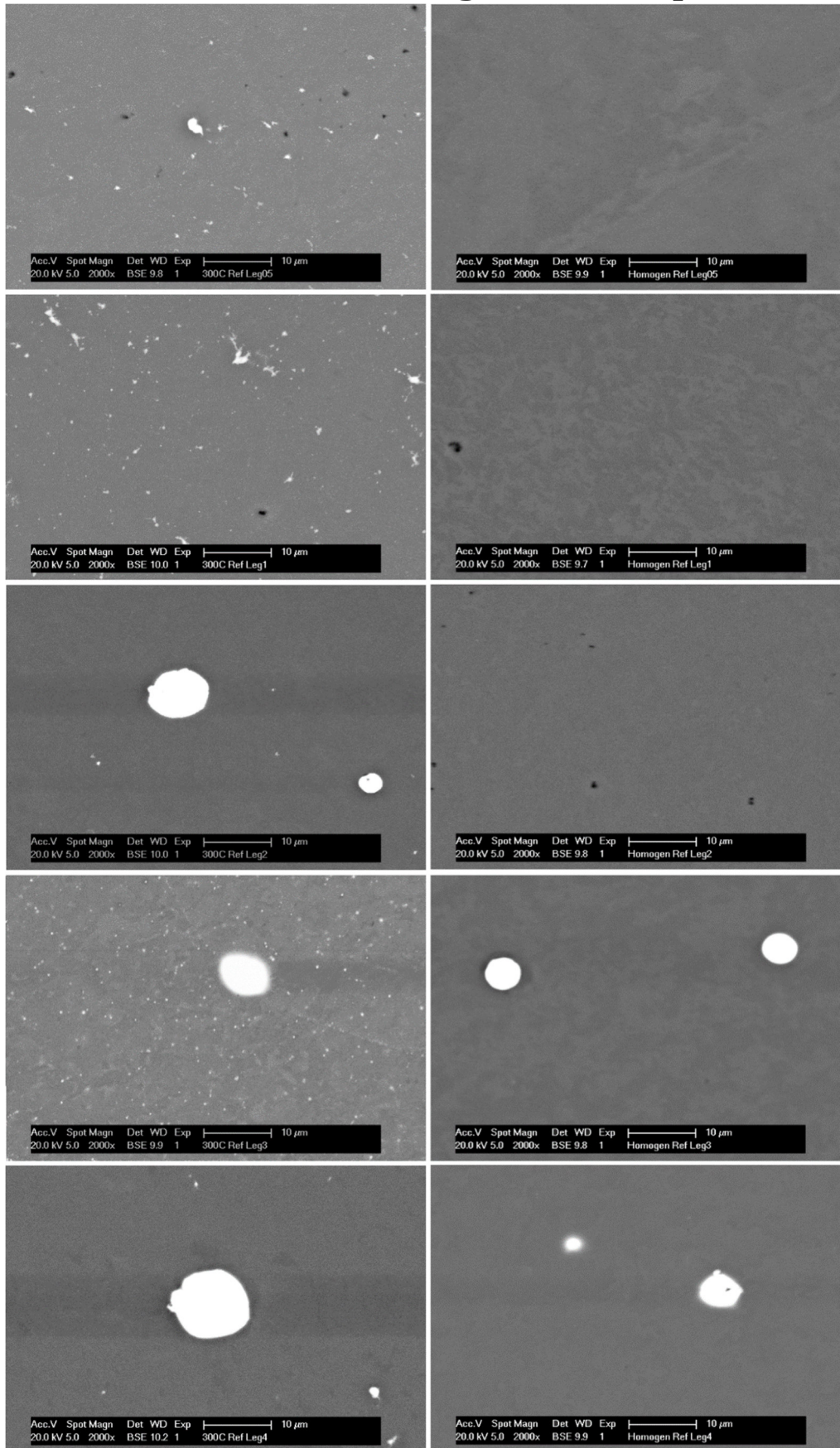


Abb. 36: links: Referenzproben bei 300°C gegläht, rechts: Referenzproben bei Homogenisierungstemperatur (580°C).

Appendix C BSE Auswertung - WBH I und WBH II

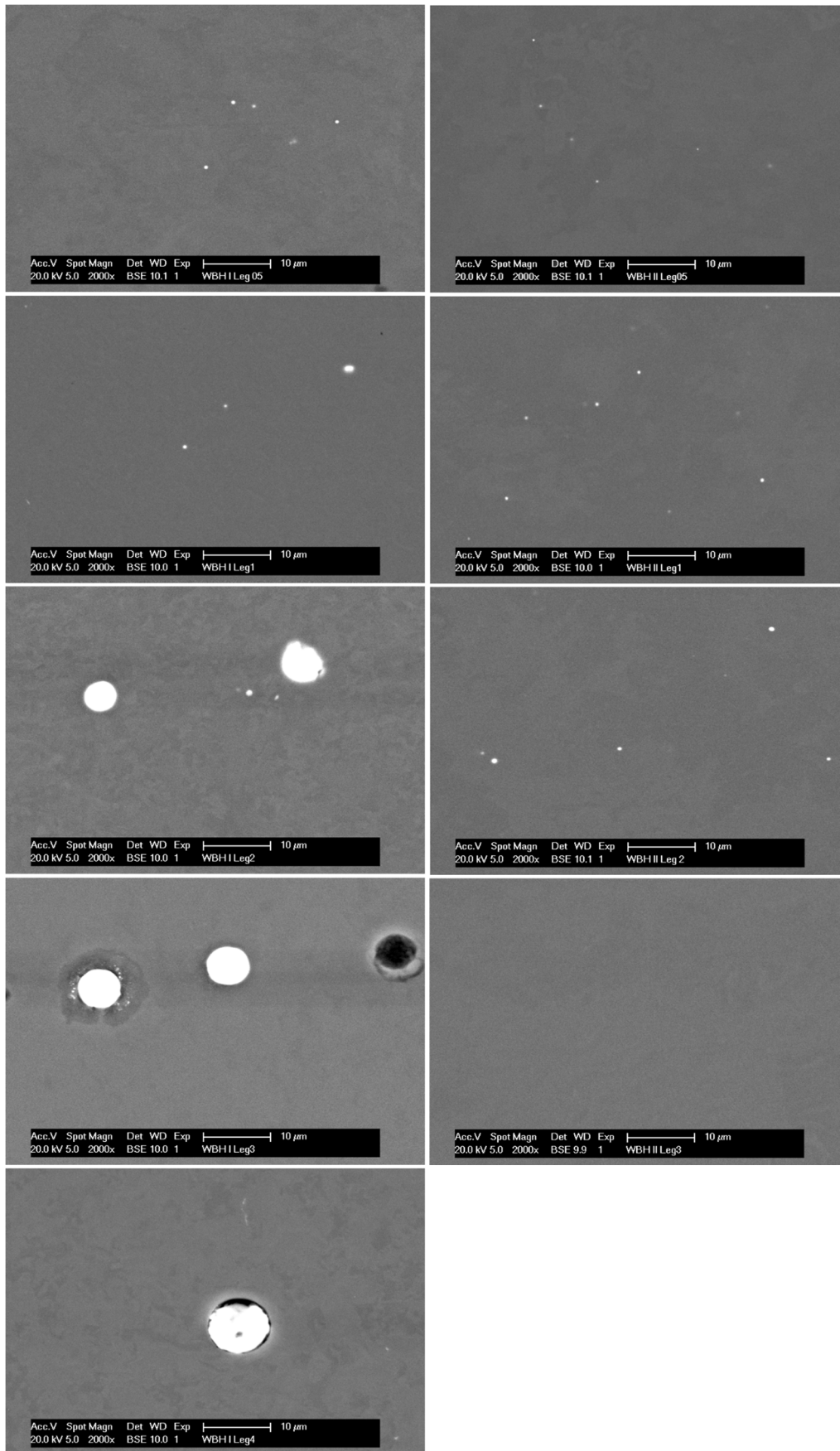


Abb. 37: links: WBH I, rechts: WBH II, Glühtemperatur siehe Appendix A

Appendix D BSE Auswertung - WBH III und WBH IV

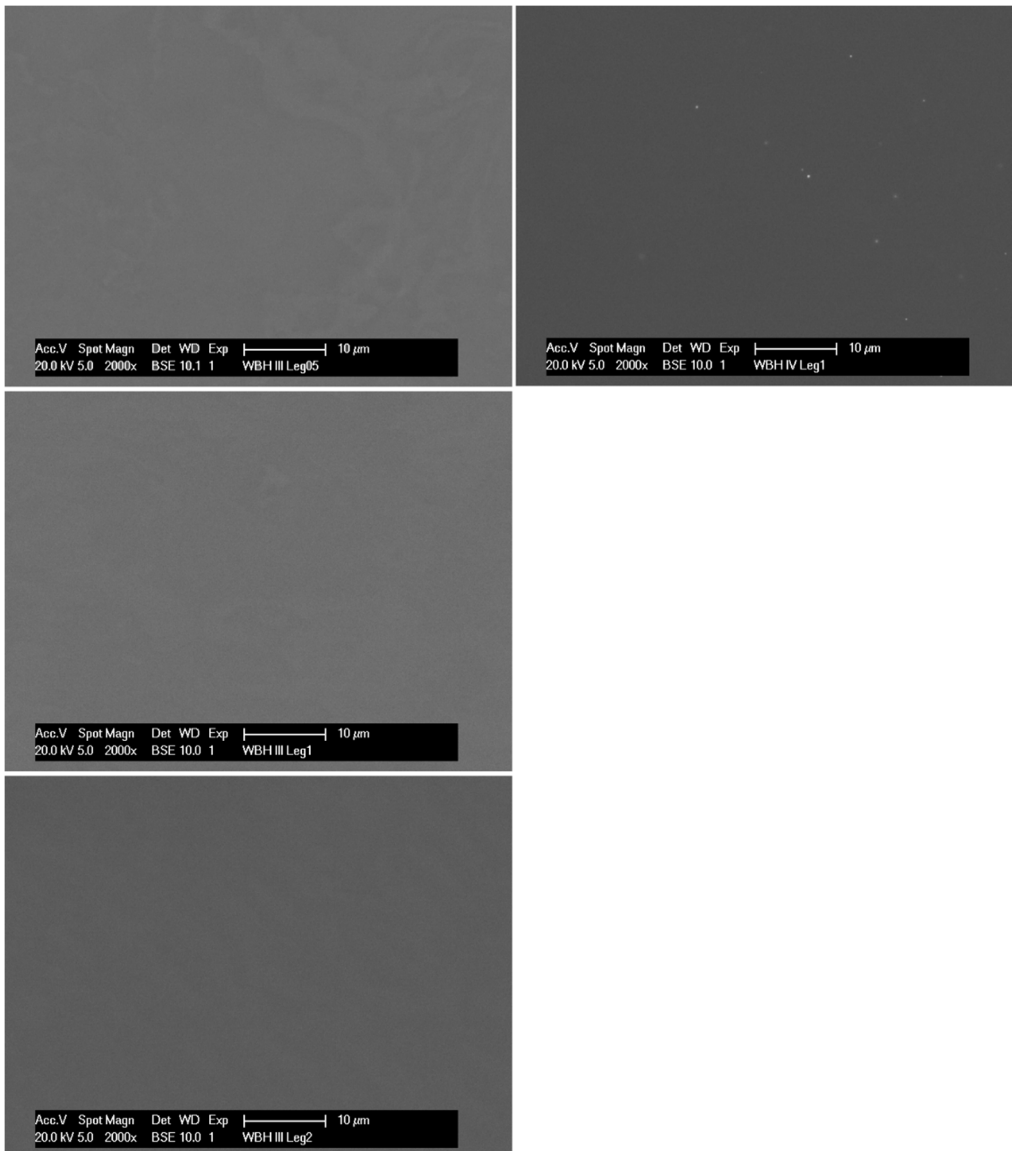


Abb. 38: links: WBH III, rechts: WBH IV, Glühtemperatur siehe Appendix A