



Max-Planck-Institut für Metallforschung
Stuttgart

Mikrostruktur und Kriechverhalten von Magnesium- Druckgusslegierungen im System Mg-Zn-Al-Ca

Michael Vogel

Dissertation
an der
Universität Stuttgart

Bericht Nr. 121
Mai 2002

Mikrostruktur und Kriechverhalten von Magnesium- Druckgusslegierungen im System Mg-Zn-Al-Ca

Von der Fakultät für Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Michael Vogel
aus Bayreuth

Hauptberichter: Prof. Dr. phil. Eduard Arzt
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. M. Rühle
Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2002

Max-Planck-Institut für Metallforschung
und
Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart

Stuttgart 2002

Michael Vogel

Mikrostruktur und Kriechverhalten von Magnesium-Druckgusslegierungen im System Mg-Zn-Al-Ca

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, 2002

166 Seiten, 71 Abbildungen, 21 Tabellen

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, ein besseres Verständnis über die grundlegenden Mechanismen der Kriechverformung von Mg-Druckgusslegierungen zu gewinnen. Dazu wurden systematische Untersuchungen zur Mikrostruktur und zum Kriechverhalten einer nicht kommerziell erhältlichen Mg-Legierung mit 8 Gew.% Zink und 5 Gew.% Aluminium (ZA85) durchgeführt. Zusätzlich wurden zwei mit 0.3 und 0.9 Gew.% Calcium (ZACa8503 und ZACa8509) modifizierte Varianten dieser Legierung hergestellt und untersucht. Licht- und verschiedene elektronenmikroskopische Verfahren zeigen, dass die Legierungen ein zweiphasiges Gefüge besitzen. Neben den dendritischen Mg-Körnern, die in der Nähe der Korngrenzen stark übersättigte Seigerungszone aufweisen, tritt auf den Korngrenzen eine intermetallische Phase mit quasikristalliner Kristallstruktur auf. In Folge einer thermischen Beanspruchung kommt es speziell in den Seigerungszone zur Bildung von Ausscheidungen, die in Folge von Ostwald-Reifung kontinuierlich vergrößern.

Neben Gefügeuntersuchungen standen Kriechversuche die an unterschiedlichen Gefügeständen durchgeführt wurden im Vordergrund dieser Arbeit. Die Kriechbeständigkeit der ZA85 ist dabei größer als die konventioneller, aluminiumreicher AZ-Legierungen. Weiterhin konnte als Folge der Ca-Zugabe eine signifikante Steigerung der Kriechfestigkeit beobachtet werden. Die Korrelation der mikrostrukturellen Untersuchungen mit den Ergebnissen der Kriechversuche deutet darauf hin, dass die Hochtemperaturverformung durch Versetzungskriechen dominiert wird, welches wiederum von Ausscheidungs- und Alterungsvorgängen beeinflusst wird. Das Verhalten der ZA85 Basislegierung, sowie der Einfluss des Calciums lassen sich mittels eines Schwellspannungskonzeptes, das auf der Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkung beruht, phänomenologisch beschreiben. Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse werfen einerseits ein neues Licht auf das Kriechverhalten von Mg-Legierungen und geben zum anderen Hinweise für zukünftige Legierungsentwicklungen.

Michael Vogel

Microstructure and Creep Behavior of Mg-Zn-Al-Ca Die-Cast Alloys

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart, 2002

166 pages, 71 figures, 21 tables

Abstract

In the present work, the creep behavior of non-commercially available magnesium alloys was investigated in order to gain knowledge of the basic creep mechanisms in magnesium die-cast alloys. To this end, an alloy with 8 wt.% Zn and 5 wt.% Al (ZA85), as well as two ZA85 alloys which were modified with 0.3 und 0.9 wt.% calcium (ZACa8503 und ZACa8509), were cast and investigated. Light optical, scanning electron and transmission electron microscopy were used to study the microstructure. The alloys exhibit typical dendritic solidification structures. Between the α -Mg dendrites, an intermetallic phase is present at the grain boundaries. This ternary phase has been found to have a quasi-crystalline structure with icosahedral point-group symmetry. The grain boundary phase is surrounded by a region of highly supersaturated magnesium solid solution. After annealing, the samples exhibit τ -phase precipitates that formed predominantly in the supersaturated regions near the grain boundaries. With increasing aging time, a coarsening of these precipitates can be observed.

Creep tests were performed on samples in die-cast and annealed conditions. It was found that the creep strength of ZA85 is significant higher than that of an AZ91 alloy. Additionally, the investigations have revealed that the creep resistance of ZA85 alloys can be significantly improved by the addition of Ca. High temperature dislocation creep was found to be the rate controlling mechanism in ZA and ZACa die-cast alloys. However, the creep behavior is strongly influenced by precipitates that form during the creep tests. Based on these results, the creep behavior of ZA85 and the beneficial influence of Ca were described by a threshold model which is based on a dislocation precipitation interaction. On the one hand, new information about the creep mechanisms in Mg die-cast alloys can be found in this work. On the other hand further alloy development can benefit from the results obtained in this investigation.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1998 bis April 2002 am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde der Universität, in Stuttgart durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Arzt für viele Anregungen und seine Diskussionsbereitschaft, sowie für die gewissenhafte Tätigkeit als Hauptberichter.

Für das stetige Interesse und die Betreuung dieser Arbeit möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. Oliver Kraft bedanken. Sein Eintreten für den Fortgang der Arbeit und seine stetige Diskussionsbereitschaft haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt der DaimlerChrysler AG bzw. der EADS N.V., die durch Ihre finanzielle Unterstützung dieses Projekt ermöglicht haben.

Herrn Prof. Dr. H. Clemens und Herrn Dr. P. Staron vom GKSS Forschungszentrum in Geesthacht möchte ich für die Durchführung der Neutronenkleinwinkelstreuexperimente bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Lück vom MPI in Stuttgart und Herrn Dr. Beeli von der ETH in Zürich bedanken. Mit Ihrer Unterstützung und Hilfestellung habe sie maßgeblich zur Beschreibung und Identifizierung der gefundenen Quasikristalle beigetragen.

Allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima danken. Insbesondere Frau Dipl.-Ing. D. Saxa gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung beim Aufbau der Kriechapparaturen und die Durchführung der Nanoindentermessungen. Herrn Dr. M. Weller danke ich für die Untersuchungen zur mechanischen Spektroskopie und Herrn Dr. G. Dehm und Frau Dr. C. Scheu für die Hilfestellungen und Anregungen bei der Durchführung der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meinen Freunden bedanken, die mir während der ganzen Zeit großes Verständnis und Unterstützung entgegengebracht haben.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Literaturübersicht	4
2.1 Physikalische Eigenschaften von Magnesium	4
2.2 Magnesiumlegierungen	6
2.2.1 Legierungsnomenklatur	6
2.2.2 Legierungselemente des Magnesiums	7
2.2.3 Druckgießen	10
2.3 Magnesium-Druckgusslegierungen	11
2.3.1 Konventionelle Legierungen	11
2.3.2 Konstitution und Gefüge von Mg-Druckgusslegierungen	13
2.3.2.1 AZ- und AM-Legierungen	13
2.3.2.2 AS-Legierungen	15
2.3.2.3 AE-Legierungen	16
2.3.3 ZA und ZACa-Legierungen	17
2.4 Hochtemperaturverformung	21
2.4.1 Theoretischer Hintergrund	21
2.4.2 Kriechmechanismen	24
2.4.3 Kriechverhalten von reinem Magnesium	27
2.4.4 Kriechverhalten von Mg-Druckgusslegierungen	29
2.4.4.1 AZ- und AM-Legierungen	29
2.4.4.2 AS- und AE-Legierungen	32
2.4.4.3 ZA- und ZACa-Legierungen	33
2.5 Zusammenfassung des Literaturüberblicks und Ziel der Arbeit	33
3 Experimentelle Methoden	35
3.1 Probenmaterial	35
3.1.1 Druckgusslegierungen	35
3.1.2 Wärmebehandlungen der Druckgusslegierungen	37
3.1.3 Umgeschmolzene ZA85-Legierung	37

3.2 Mikrostrukturelle Untersuchungen	38
3.2.1 Probenpräparation	38
3.2.2 Probencharakterisierung	39
3.2.2.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen	39
3.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	39
3.2.2.3 Augerelektronen-Spektroskopie	40
3.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen	40
3.2.2.5 Hochauflösende (HRTEM) TEM-Untersuchungen	41
3.2.2.6 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	41
3.3 Mechanische Prüfung	43
3.3.1 Probenvorbereitung	43
3.3.2 Apparativer Aufbau	45
3.4 Mechanische Spektroskopie	49
3.5 Registrierende Nanohärteprüfung	51
4 Ergebnisse	54
4.1 Gefüge- und Phasenanalyse	55
4.1.1 ZA85 im Druckgusszustand	55
4.1.2 ZACa8503 und ZACa8509 im Druckgusszustand	62
4.1.3 Wärmebehandlungen an ZA und ZACa Druckgusslegierungen	65
4.1.3.1 Auslagerungen	66
4.1.3.2 Lösungsglühungen	69
4.1.4 ZA85 umgeschmolzener Gefügestand	71
4.1.5 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	73
4.1.6 Zusammenfassung der Gefügeuntersuchungen	76
4.2 Mechanische Eigenschaften	77
4.2.1 Versuche mit konstanter Dehnrage	77
4.2.2 Kriechversuche an Druckgusslegierungen	79
4.2.3 Gefügeveränderungen während der Kriechverformung	80
4.2.3.1 Legierung ZA85	81
4.2.3.2 Legierungen ZACa8503 und ZACa8509	84
4.2.4 Kriechversuche nach Wärmebehandlungen	88
4.2.4.1 Auslagerungen	88
4.2.4.2 Lösungsglühungen	92

4.2.5 Kriechversuche an der grobkörnigen ZA85-Legierung	93
4.2.6 Mechanische Spektroskopie	94
4.2.7 Registrierende Nanohärteprüfung	97
4.2.8 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften	99
5 Diskussion	100
5.1 Kriecheigenschaften der ZA- und ZACa-Legierungen	100
5.1.1 Qualitative Diskussion des Kriechverhaltens im Druckgusszustand	100
5.1.2 Spannungsabhängigkeit der Kriechverformung	101
5.1.3 Aktivierungsenergie des Kriechens	103
5.2 Kriechmechanismen	105
5.2.1 Versetzungskriechen	105
5.2.2 Einfluss von Gefügeveränderungen auf das Kriechverhalten	107
5.2.2.1 Ausscheidungsverhalten der umgeschmolzenen ZA85-Legierung	109
5.2.2.2 Lösungsglühung	110
5.2.3 Beschreibung des Kriechverhaltens	111
5.2.3.1 ZA85 Druckgusslegierung im Bereich hoher Spannungen	111
5.2.3.2 Druckgusslegierungen im Bereich geringer Spannungen	118
5.2.3.3 Einfluss von Ca auf die Kriechverformung	123
5.3 Mikrostruktur	127
5.3.1 Quasikristalline Korngrenzphase	127
5.3.2 Gefügeentwicklung von ZA-Legierungen	134
5.4 Aspekte der technologischen Anwendung	136
5.5 Ansätze für zukünftige Legierungsentwicklungen	137
6 Zusammenfassung	138
7 Literatur	142
8 Anhang	153

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

AE42	Mg-Legierung mit nominell 4 Gew.% Al und 2 Gew.% SE
AM60	Mg-Legierung mit nominell 6 Gew.% Al
AS21	Mg-Legierung mit nominell 2 Gew.% Al und 1 Gew.% Si
ASTM	American Society for Testing Materials
AZ91	Mg-Legierung mit nominell 9 Gew.% Al und 1 Gew.% Zn
CSM	Continuous Stiffness Measurement
dc	Druckguss (engl.: die cast)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
hdp	Hexagonal dichteste Packung
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-OES	Optische Emissions-Spektrometrie mittels Plasmaanregung
LM	Lichtmikroskopie
ppm	Parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung (engl.: small-angle neutron scattering)
SE	Chemische Elemente der Seltenen Erden Gruppe
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
ZA85	Mg-Legierung mit 8 Gew.% Zn und 5 Gew.% Al
ZACa8503	Mg-Legierung mit 8 Gew.% Zn, 5 Gew.% Al und 0.3 Gew.% Ca
ZACa8509	Mg-Legierung mit 8 Gew.% Zn, 5 Gew.% Al und 0.9 Gew.% Ca
a, c	Gitterkonstanten
a_n, b_n	Anpassungsparameter der Neutronenkleinwinkelstreuung
$A_{N,H}$	Strukturfaktor für das Nabarro-Herring Kriechen
A_{Coble}	Strukturfaktor für das Coble Kriechen
A_C	Kontaktfläche bei der Nanoindentation
A_B	Kontaktfläche für den Berkovich-Indenter
b	Atomare Streulänge
d	Korngröße bzw. Dendritenarmdurchmesser

D_V	Volumendiffusionskoeffizient
D_{KG}	Korngrenzdifusionskoeffizient
E	Elastizitätsmodul
ε	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	Kriechrate
$\dot{\varepsilon}_d$	Dehnrage
$\dot{\varepsilon}_i$	Indentationsdehnrage
$\dot{\varepsilon}_{min}$	Minimale Kriechrate
f_{IR}	Anregungsfrequenz bei Messung der inneren Reibung
$F_s(q,R)$	Teilchenformfaktor für sphärische Partikel
ϕ	Verlustwinkel
G	Schubmodul
H_N	Härte (Nanoindentation)
\dot{H}	Härteänderung
\dot{h}	Eindringrate der Indenterspitze
h_c	Kontakttiefe
H_{IR}	Aktivierungsenthalpie der inneren Reibung
η	Viskosität
η_n	Streulängendichte für Neutronen
k	Boltzmann-Konstante
K	Kalibrierfaktor
κ	Schlankheitsgrad der Druckproben
L	Probenlänge
L_0	Ausgangsmesslänge der Hochtemperaturextensometer
λ	Wellenlänge
n	Spannungsexponent
n_{IR}	Spektrumparameter der inneren Reibung
n_n	Atomkerndichte
$n(r)$	Teilchengrößenverteilung (SANS Messungen)
P	Last bei der registrierenden Nanohärteprüfung
\dot{P}	Lastrate bei der registrierenden Nanohärteprüfung
P_0	Porosität

X

P_{\max}	Maximallast der registrierenden Härteprüfung
q	Streuvektor (SANS)
Q_0	Aktivierungsenergie der Schwellspannung
Q_C	Aktivierungsenergie des Kriechens
Q_{Coble}	Aktivierungsenergie des Coble Kriechens
Q_{eff}	Effektive Aktivierungsenergie des Kriechens
Q_{ID}	Aktivierungsenergie der chemischen Interdiffusion
Q^{-1}	Innere Reibung
Q_{KG}	Aktivierungsenergie der Korngrenzdiffusion
Q_{NH}	Aktivierungsenergie des Nabarro-Herring Kriechens
Q_{SD}	Aktivierungsenergie der Volumenselbstdiffusion
θ	Beugungswinkel
r	Radius der Ausscheidungsteilchen
R	Allgemeine Gaskonstante
ρ_0	Dichte von Wasser
ρ_{geom}	Geometrische Dichte
ρ_{theor}	Theoretische Dichte
S	Kontaktsteifigkeit zwischen der Probe und der Indenterspitze
σ	Spannung
σ_0	Schwellspannung
σ_{coh}	Mikroskopischer Wirkungsquerschnitt
σ_e	Effektive Spannung
Σ	Makroskopischer Wirkungsquerschnitt für Neutronenstreuung
$d\Sigma/d\Omega$	Differentieller Wirkungsquerschnitt für Neutronenstreuung
T	Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
τ	Relaxationszeit
τ^{-1}	Anlauffrequenz
$V(r)$	Teilchenvolumen
ω	Kreisfrequenz
Ω	Raumwinkel der Neutronendetektoranordnung
Ω_A	Atomvolumen

1 Einleitung

In den letzten Jahren haben sich die Anforderungen, die an Automobile bezüglich Sicherheit, Komfort und Leistung gestellt werden, kontinuierlich gesteigert. Diese Entwicklung führte zwangsläufig zu einer Erhöhung des Fahrzeuggewichts. Die steigende Zahl an Ausstattungselementen wie z.B. Klimaanlage, Airbags und elektrisch betriebenen Fensterhebern, haben hierzu einen großen Beitrag geleistet. Im Gegensatz dazu muss den stark zunehmenden Forderungen nach einem schonenden Umgang mit fossilen Brennstoffen und den strengeren Vorschriften der Gesetzgeber in Bezug auf Abgasemissionen Beachtung geschenkt werden. Aus diesem Grund hat die Interessengemeinschaft europäischer Automobilhersteller (ACEA) zugesagt, die CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2008 um 25 Prozent zu senken (Willekens und Schendera 2001). Um sowohl die Sicherheits-, als auch die Umweltaspekte erfüllen zu können, wird mit der Substitution von herkömmlichen Materialien durch Leichtbauwerkstoffe versucht, das Gewicht der Fahrzeuge zu reduzieren, ohne dabei Einbußen in Komfort und Sicherheit hinnehmen zu müssen (Porro 1998).

Neben den Kunststoffen besitzt Magnesium das wohl größte Potential zur Gewichtsersparnis im Automobilbereich. Mit einer Dichte von 1,74 g/cm³ ist es der leichteste der metallischen Konstruktionswerkstoffe. Ein weiterer wichtiger Grund, der für den Einsatz von Magnesiumlegierungen spricht, ist die hervorragende Druckgießfähigkeit. Sie äußert sich in einer schnellen Produktionsfolge, einem verringerten Werkzeugverschleiß und der Möglichkeit, Bauteile mit sehr geringen Wandstärken zu gießen (Mordike und Ebert 2001). Dieses interessante Eigenschaftsprofil von Mg-Basislegierungen hat seit Beginn der 90er Jahre zu einem verstärkten Einsatz und somit zu einem kontinuierlichen Anstieg des Verbrauchs an Primärmagnesium geführt (Mordike und Ebert 2001, Decker 1998). Trotz der vielversprechenden Eigenschaften liegt der Anteil von Mg-Legierungen am Gesamtgewicht eines Fahrzeuges derzeit noch unter drei Prozent (Edgar 2000). Verantwortlich hierfür ist unter anderem die Korrosionsanfälligkeit und die geringe Duktilität dieser Werkstoffe. Weiterhin ist das Mg-Legierungsspektrum noch sehr eingeschränkt. Zur Zeit sind zwar einige Mg-Druckgusslegierungen auf dem Markt, deren Eigenschaften im Hinblick auf spezielle Anwendungen optimiert wurden, eine breite Palette kommerzieller Legierungen steht derzeit aber nicht zur Verfügung.

Großer Forschungsbedarf besteht vor allem bei kriechbeständigen Mg-Legierungen für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen (Lou 1994). Solche Legierungen könnten ein großes Anwendungsfeld im Antriebsstrang von Kraftfahrzeugen finden, wenn die Kriechfestigkeit gegenüber den derzeit bekannten Legierungen verbessert werden könnte. Mit AZ91 ist zwar eine Legierung verfügbar, die den Bedürfnissen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und der Herstellungsbedingungen gerecht wird, die im technisch relevanten Temperaturbereich oberhalb von 120 °C jedoch nicht mehr eingesetzt werden kann (Polmear 1994). Lange Zeit wurde die Entwicklung kriechbeständiger Legierungen auf rein empirischem Wege betrieben. Erst in den vergangenen Jahren ist man dazu übergegangen Untersuchungen durchzuführen, um sich ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Kriechprozesse zu erarbeiten. Über den dominierenden Kriechmechanismus herrscht aber noch große Unklarheit. So werden in der Literatur unter anderem das Erweichen intermetallischer Korngrenzphasen (Raynor 1959), Korngrenzgleiten (Dunlop et al. 1997) und klassisches Versetzungskriechen (Mordike und Lukàc 1997), als Ursachen für die geringe Kriechbeständigkeit von Mg-Legierungen angeführt. Durch das Auftreten von thermisch induzierten Ausscheidungs- und Alterungsvorgängen wird die Beschreibung des Kriechverhaltens von Mg-Druckgusslegierungen im Vergleich zu Reinmetallen darüber hinaus erschwert (Regev et al. 2001). Diese Instabilitäten könnten ein Grund für die kontroverse Diskussion um den dominierenden Kriechmechanismus in der Literatur sein.

Unter diesen Gesichtspunkten wird in dieser Arbeit eine nicht kommerziell erhältliche Magnesiumlegierung mit nominell 8 Gew. % Zink und 5 Gew. % Aluminium (ZA85) untersucht. Die ZA85 zeichnet sich vor allem durch eine gute Druckgießfähigkeit und eine, im Vergleich zu AZ-Legierungen, erhöhte Kriechfestigkeit aus (Zhang et al. 1998-A). Zusätzlich soll, am Beispiel der Legierungen ZACa8503 und ZACa8509 (0.3 bzw. 0.9 Gew. % Ca), bestimmt werden, welchen Einfluss der Calciumgehalt auf die Mikrostruktur und das Kriechverhalten dieser Legierung ausübt. Calcium wird Mg-Legierungen hauptsächlich zur Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften zulegiert. Bei hoch zinkhaltigen Legierungen, wie z.B. ZA85, kann hierdurch eine gesteigerte Kriechbeständigkeit erzielt werden, ohne Einschränkungen bei der Gießbarkeit in Kauf nehmen zu müssen (Lou und Shinoda 1998-B; Bronfin et al. 2000). Aus der Literatur sind bis jetzt aber keine systematischen Untersuchungen bekannt, die sich detailliert mit der Mikrostruktur und dem Kriechverhalten solcher druckgegossenen ZA und ZACa Legierungen beschäftigen.

Die für diese Studie verwendeten Legierungen wurden am Österreichischen Gießereiiinstitut (ÖGI) in Leoben erschmolzen und das Probenmaterial über den Druckgussprozess hergestellt. Neben den Gefügen im Gusszustand sind aber auch Gefügeveränderungen, die durch thermische Beanspruchung hervorgerufen werden, Gegenstand dieser Arbeit. Von der Legierung AZ91 ist bekannt, dass solche Ausscheidungsvorgänge einen signifikanten Einfluss auf die Kriechfestigkeit ausüben (Regev et al. 1998-B, Dargusch et al. 1996). Neben konventionellen licht-, raster- und verschiedenen transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, wird hierzu auch die Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung eingesetzt, um ein möglichst vollständiges Bild der Phasen- und Ausscheidungsstruktur zu erhalten. Die Bestimmung der mechanischen Kennwerte konzentriert sich vor allem auf Kriechversuche, die an Proben im druckgegossenen und wärmebehandelten Zustand vorgenommen werden. Um den geplanten Einsatzbedingungen Rechnung zu tragen, werden alle Legierungen unter Druckbelastung getestet. Eine Differenzierung zwischen Zug- und Druckbeanspruchung wird notwendig, da Mg-Legierungen häufig eine Zug-Druck-Asymmetrie des mechanischen Verhaltens aufweisen (Agnew et al. 2000). Durch den Einsatz der registrierenden Nanohärteprüfung sollen zusätzlich Informationen über die Eigenschaften lokal unterschiedlicher Gefügebereiche gewonnen werden. Messungen mit Methoden der mechanischen Spektroskopie, die Rückschlüsse auf den aktiven Verformungsmechanismus erlauben, sind ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

Durch die Korrelation der Ergebnisse aus den mechanischen Untersuchungen mit den Resultaten der mikrostrukturellen Charakterisierung wird es möglich, den dominierenden Kriechmechanismus dieser Legierungen zu identifizieren. Zusätzlich werden dadurch Erkenntnisse gewonnen, die die Beschreibung des Einflusses von Ca auf die Kriechprozesse ermöglichen. In beiden Fällen wird dabei berücksichtigt, dass die Gefüge nicht stabil sind, und dass der Kriechverformung thermisch induzierte Ausscheidungs- und Alterungsprozesse überlagert sind. Diese Erkenntnisse werden herangezogen, um das Verhalten der ZA85 Basislegierung, sowie den Einfluss des Calciums mittels eines Schwellspannungskonzeptes, das auf der Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkung beruht, phänomenologisch zu beschreiben. Auf diese Weise werden zum einen neue Erkenntnisse über die Grundlagen der Hochtemperaturplastizität von Mg-Druckgusslegierungen gewonnen. Zum anderen sollen mit dieser Arbeit Hinweise für zukünftige Legierungsentwicklungen gegeben werden.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Physikalische Eigenschaften von Magnesium

Magnesium ist das leichteste Element in der Gruppe der Leichtmetalle (Be, Mg, Al und Ti). Mit einer Dichte von $1,74 \text{ g/cm}^3$ ist es ungefähr ein Drittel leichter als Aluminium ($2,70 \text{ g/cm}^3$). In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von reinem Magnesium aufgelistet.

Tabelle 2-1: Physikalische Eigenschaften von Reinmagnesium (Kammer 2000).

Kristallstruktur.....	hdp
Dichte bei RT.....	1.738 g/cm^3
Dichte bei T_m	1.584 g/cm^3
Schwindmaß (flüssig-fest).....	4.2 %
Linearer Ausdehnungskoeffizient (RT).....	$26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Elastizitätsmodul.....	45 GPa
Zugfestigkeit.....	80-180 MPa
Bruchdehnung.....	1-12 %
Schmelzpunkt.....	$650 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt.....	$1090 \text{ }^\circ\text{C}$
spezifische Wärmekapazität (RT).....	1.05 kJ/kgK
Schmelzwärme.....	195 kJ/kg
Wärmeleitfähigkeit (RT).....	156 W/(mK)
elektr. Leitfähigkeit (RT).....	$22.4 (\Omega\text{m})^{-1}$
Normalpotential.....	-2.37 V

Magnesium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdp). Die hexagonale Symmetrie dieses Gitters wird üblicherweise mit Hilfe eines hexagonalen Prismas beschrieben, welches sich aus drei primitiven Einheitszellen verschiedener Orientierung zusammensetzt (Abbildung 2-1). Zur kristallographischen Beschreibung des hexagonalen Gitters wird das Vierachsensystem von Miller-Bravais verwendet. Eine beliebige Richtung \vec{d} im hexagonalen Kristallgitter wird durch vier Indizes $[uv\bar{t}w]$ beschrieben und ergibt sich

hiermit zu: $\vec{d} = u \cdot \vec{a}_1 + v \cdot \vec{a}_2 + t \cdot \vec{a}_3 + w \cdot \vec{c}$. Die Gleitsysteme in Magnesium setzen sich wie bei allen Metallen aus Gleitebene und Gleitrichtung zusammen. Da die Versetzungsbewegung in dichtest gepackten Ebenen erfolgt, wäre im idealen hdp-Gitter Gleitung nur auf der Basalebene (0001) in den drei $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ -Richtungen zu erwarten. Für ein ideales hdp-Gitter kann ein theoretisches Achsenverhältnis (c/a) von 1.633 berechnet werden. Magnesium weist im Vergleich zum idealen Gitter aber ein geringeres c/a-Verhältnis von 1.623 auf. Auf Grund dieser Abweichung tritt in Magnesium neben der Basalgleitung noch Gleitung in den Prismenebenen des Typs I $\{10\bar{1}0\}$ in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ - und $\langle 0001 \rangle$ -Richtung und des Typs II $\{11\bar{2}0\}$ in $\langle 0001 \rangle$ -Richtung auf. Weiterhin kann es zur Gleitung in den Pyramidalebenebenen erster $\{10\bar{1}1\}$ bzw. zweiter Ordnung $\{11\bar{2}2\}$ in $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ - bzw. $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ kommen (Numakura et al. 1998). Bis zu einer Temperatur von 225 °C dominiert das Versetzungsgleiten in der Basalebene. Andere Gleitsysteme können nicht angeregt werden, wodurch sich die schlechte Umformbarkeit des Magnesiums bei niedrigen Temperaturen erklären lässt. Neben der Basalgleitung liefert die Zwillingsbildung, die hauptsächlich in den Pyramidalebenebenen zweiter Ordnung $\{11\bar{2}2\}$ erfolgt, einen Beitrag zur plastischen Verformung im Temperaturbereich $T < 225^\circ\text{C}$ (Raynor 1959). Oberhalb von 225 °C werden zusätzlich die prismatischen Gleitebenen aktiviert, was mit einer sprunghaften Duktilitätssteigerung verbunden ist. Weiterhin kann bei Temperaturen über 225 °C ein alternierendes pyramidales und prismatisches Gleiten beobachtet werden (Partridge 1967).

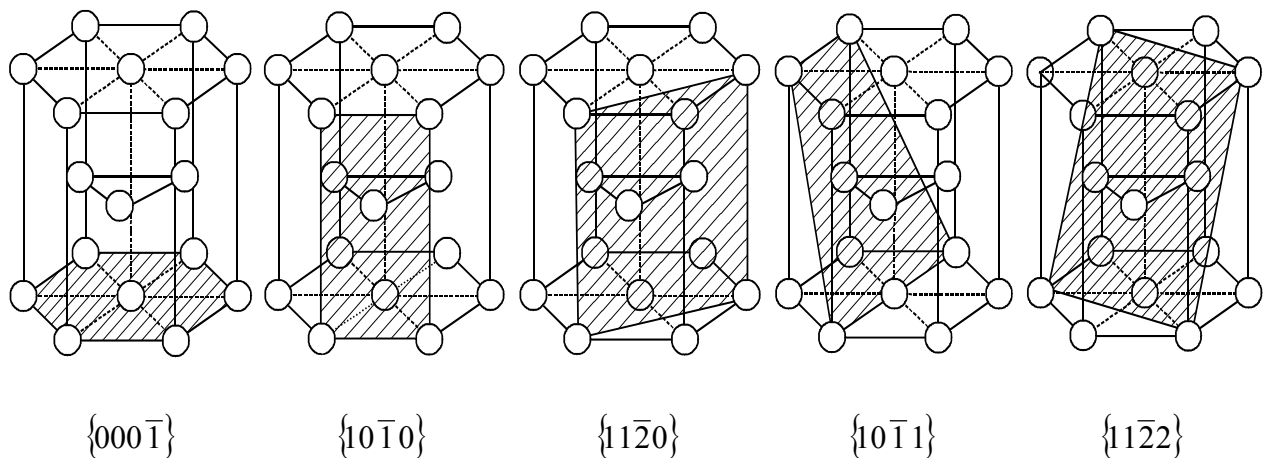


Abbildung 2-1: Gleitebenen in Magnesium (hexagonale Kristallstruktur).

2.2 Magnesiumlegierungen

2.2.1 Legierungsnomenklatur

Die Bezeichnung von Magnesiumlegierungen erfolgt in der Literatur einheitlich nach einem, von der American Society for Testing Materials (ASTM) eingeführten System. In dieser Notation werden die Hauptlegierungselemente durch Kurzbuchstaben gekennzeichnet, die in Tabelle 2-2 dargestellt sind.

Tabelle 2-2: Kurzbezeichnung der Legierungselemente nach ASTM.

A	Aluminium	N	Nickel
B	Wismut	P	Blei
C	Kupfer	Q	Silber
D	Cadmium	R	Chrom
E	Seltene Erden	S	Silizium
F	Eisen	T	Zinn
H	Thorium	W	Yttrium
K	Zirkonium	Y	Antimon
L	Lithium	Z	Zink
M	Mangan		

Die darauf folgenden Zahlenwerte geben den ganzzahligen Gehalt der Hauptlegierungselemente in Gewichtsprozent (Gew. %) an. Im Anschluss können noch Angaben über den Zustand der Legierung folgen. Diese beziehen sich im Allgemeinen auf den Gehalt an Verunreinigungen, oder auf die durchgeführte Wärmebehandlung. Ein häufig zu findendes Beispiel ist das Kürzel „hp“. Es steht für „high purity“ und bringt zum Ausdruck, dass diese Legierungen eine sehr geringe Schwermetallkonzentration (Fe, Ni und Cu) enthalten. In hochreinen Mg-Legierungen sind diese Elemente wegen ihrer korrosionsfördernden Wirkung als unerwünschte Verunreinigungen auf den ppm-Bereich beschränkt. Als Beispiel für diese Nomenklatur sei hier AZ91hp angeführt. Die Abkürzung steht für eine hochreine Mg-Legierung mit nominell 9 Gew. % Aluminium und 1 Gew. % Zink. In dieser Arbeit wird das Element Calcium, das in der ASTM Nomenklatur nicht definiert wird, mit dem chemischen Symbol Ca abgekürzt. Dies geschieht im Widerspruch zu der fachspezifischen Literatur, in der Calcium oft vereinfacht durch den Buchstaben C symbolisiert wird.

2.2.2 Legierungselemente des Magnesiums

Die Mechanismen, die für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Mg-Legierungen in Frage kommen, basieren auf Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung. Bei der Mischkristallverfestigung in Mg-Legierungen wird der festigkeitssteigernde Effekt hauptsächlich durch die Differenz der Atomradien hervorgerufen (Buch 2000). Die Wirksamkeit einer Ausscheidungshärtung wird in erster Linie durch den Mg-Gehalt der sich bildenden intermetallischen Phase und deren Morphologie bestimmt. Für die Hochtemperaturfestigkeit spielt zusätzlich die thermische Stabilität der Ausscheidungsphase eine wichtige Rolle (Kainer 2000). Magnesium bildet mit einer Vielzahl von Legierungselementen intermetallische Verbindungen, wobei die Stabilität dieser Phasen mit steigender Elektronegativität des Reaktionspartners zunimmt (Polmear 1994). Im folgenden werden die Einflüsse der wichtigsten Legierungselemente auf die Eigenschaften von Mg-Legierungen kurz erläutert. Auf die Wirkungsweise einzelner Elemente in technisch besonders relevanten Legierungen wird in Kapitel 2.3.2, das sich mit der Konstitution von Mg-Druckgusslegierungen beschäftigt, noch näher eingegangen. Für eine umfassende Darstellung der Legierungseffekte wird an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen (Kammer 2000, Emley 1966, Raynor 1959).

Aluminium

Seit Beginn des Einsatzes von Magnesium als Strukturwerkstoff in den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ist Aluminium das mit Abstand am häufigsten verwendete Legierungselement. Es kommen Legierungen zum Einsatz, die zwischen 2 und 10 Gew. % Al enthalten. Neben der Steigerung von Festigkeit und Härte durch Mischkristall- und Ausscheidungshärtung verbessert Al in starkem Maße die Gießbarkeit (Kainer 2000). Die Ausscheidungshärtung beruht dabei auf der Bildung der intermetallischen Verbindung $Mg_{17}Al_{12}$. Bei hohen Al-Konzentrationen muss aber eine gesteigerte Neigung zur Bildung von Mikroporen und eine eingeschränkte Duktilität in Kauf genommen werden (Emley 1966).

Beryllium

Beryllium wird Magnesiumschmelzen in äußerst geringen Konzentrationen (≤ 30 ppm) zulegiert. Der Be-Gehalt hat dabei keinen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, führt aber zu einer stark verminderten Oxidationsrate der Metallschmelze während des Gießprozesses (Sakkinen 1994, Spielberg et al. 1992).

Calcium

Calcium besitzt einen ausgeprägten Kornfeinungseffekt und erhöht aus bisher nicht genau bekannten Gründen die Kriechbeständigkeit von Mg-Legierungen (Luo und Shinoda 1998-A). Allerdings kann die Zugabe von Calcium beim Druckgießen von AZ-Legierungen zum „Kleben“ in der Gussform und zur Bildung von Heißrissen führen. Eine wirtschaftliche Fertigung von Bauteilen ist dadurch nicht mehr gegeben (Höllrigl-Rosta et al. 1980). Weiterhin verringert Ca die Abbrandreaktionen von Mg-Schmelzen (Paschen und Erdmann-Jesnitzer 1970). In Legierungen mit Zn als Hauptlegierungselement (ZA) kann durch die Ca-Zugabe ebenfalls eine Steigerung der Kriechfestigkeit beobachtet werden. Der negative Einfluss des Calciums auf die Gießeigenschaften wird hier im Vergleich zu den AZ-Legierungen aber durch den hohen Zinkgehalt kompensiert. ZA-Legierungen weisen dadurch eine vergleichbare Druckgusseignung wie AZ91 auf (Luo und Shinoda 1998-A, Zhang et al. 1998-A, Luo und Shinoda 1998-B)

Eisen / Nickel

Eisen und Nickel sind wegen ihres elektropositiven Charakters und der damit verbundenen Erniedrigung der Korrosionsbeständigkeit unerwünschte Begleitelemente. In „high purity“-Legierungen (hp) ist ihre Konzentration auf den ppm-Bereich beschränkt (Luo und Pegguleryuz 1994).

Kupfer

In den „hp“-Legierungen der AZ-Reihe ist Kupfer ein unerwünschtes Begleitelement, da es die Bildung von galvanischen Lokalelementen und damit die Korrosion fördert (Emley 1966). In Magnesiumlegierungen, die Zink als Hauptlegierungselement enthalten, wirkt sich Kupfer weit weniger korrosionsfördernd aus. Auf dieser Basis wurden Legierungen der Reihe ZC entwickelt. Die Zugabe von Kupfer führt dabei zu einer veränderten Erstarrung der eutektischen Restschmelze. Während das Eutektikum in Mg-Zn-Legierungen entartet erstarrt, ist mit der Kupferzugabe ein feinlamellares Korngrenzeneutektikum verbunden (Unsworth 1988, Unsworth 1987).

Mangan

Mangan ist in geringen Mengen in fast allen Mg-Gusslegierungen vorhanden. Die Manganzugabe beeinflusst die mechanischen Eigenschaften in vielen Legierungssystemen nur geringfügig, wirkt sich aber positiv auf das Korrosionsverhalten aus. Durch die Bindung des

Eisens in Form von AlMnFe-Ausscheidungen wird die Lokalelementbildung durch Fe-Partikel im mikroskopischen Bereich vermindert (Kopp 1996, Sakkinen 1994).

Seltene Erden (SE)

In technischen Legierungen werden die Elemente der Seltenen Erden-Gruppe aus wirtschaftlichen Gründen meist als natürlich vorkommendes Cer-Misch-Metall eingesetzt (Ce-MM: 50 Gew. % Ce, 25 Gew. % La, 20 Gew. % Nd und 3 Gew. % Pr). Dies ist möglich, da sich die binären Mg-SE-Phasendiagramme kaum unterscheiden und alle SE-Elemente ein ähnliches chemisches Verhalten aufweisen (Wei und Dunlop 1992, Foerster 1973). Sämtliche SE bilden auf der magnesiumreichen Seite der binären Zustandsdiagramme eutektische Systeme, woraus sehr gute Gießeigenschaften resultieren. Weiterhin führen sie zu einer stark verbesserten Kriechbeständigkeit von Mg-Al-Legierungen. Zum einen wird die Bildung stabiler Korngrenzenausscheidungen (Al_4SE) für die guten mechanischen Eigenschaften bei erhöhter Temperatur verantwortlich gemacht (Dargusch 1998, Sakkinen 1994). Zum anderen wird vermutet, dass die im α -Mg gelösten SE-Atome die verbesserten Kriecheigenschaften bewirken (Foerster 1972). In binären Mg-SE-Legierungen kann durch eine geeignete Wärmebehandlung die Ausscheidung kohärenter Mg-SE-Verbindungen erzielt werden. Die ausführlichen Ausscheidungssequenzen sind detailliert bei Polmear (1982) beschrieben.

Silizium

Silizium ist in kleinen Mengen als Verunreinigung in allen technischen Mg-Legierungen enthalten (Beck 2001). Gezielt wird es nur bei den Legierungen AS21 und AS41 zur Erhöhung der Kriechbeständigkeit eingesetzt. Die guten Hochtemperatureigenschaften werden dabei oft auf den hohen Schmelzpunkt der in diesen Legierungen auftretenden intermetallischen Korngrenzphase Mg_2Si zurückgeführt (Luo und Pekguleryuz 1994). Mit steigendem Si-Gehalt muss allerdings eine verschlechterte Korrosionsbeständigkeit, ein gesteigerter Energieaufwand bei der Herstellung und außerdem ein erhöhter Verschleiß der Gussform in Kauf genommen werden (Luo und Shinoda 1998-A, Foerster 1975).

Zink

Zink führt in Folge von Mischkristallverfestigung zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur. Weiterhin wird durch Zn die Fließfähigkeit des schmelzflüssigen Metalls erhöht. Ab einem Gehalt von 1.5 - 2 Gew. % ist in binären Mg-Zn- und ternären Mg-Al-Zn-Legierungen jedoch mit dem Auftreten von Heißrissen zu rechnen

(Sakkinen 1994). In kommerziellen Legierungen ist der Zn-Gehalt aus diesem Grund auf ca. 1 Gew. % limitiert. Von Foerster (1975) konnte in den 70er Jahren jedoch gezeigt werden, dass sich an diesen Heißrissbereich ein Konzentrationsfeld (Zn-Gehalt > 5 Gew. %) mit sehr guten Gießeigenschaften anschließt. Auf Foerster (1976) geht weiterhin zurück, dass ZA-Legierungen mit einem hohen Zn und einem geringeren Al-Gehalt vergleichbare mechanische Eigenschaften wie AZ91 und darüber hinaus erheblich verbesserte Hochtemperatureigenschaften aufweisen.

2.2.3 Druckgießen

Der Druckguss ist ein Produktionsverfahren, das bei der Herstellung von Bauteilen aus den NE-Metallen Al, Mg und Zn sehr häufig Anwendung findet. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass selbst dünnwandige Bauteile mit hoher Oberflächenqualität und Maßhaltigkeit kostengünstig hergestellt werden können. Erreicht wird dies dadurch, dass flüssiges Metall unter hohem Druck in eine Gussform gepresst und dieser Druck auch während der Erstarrung aufrecht erhalten wird. Je nach Bauart werden die Druckgussanlagen in Warm- und Kaltkammermaschinen eingeteilt (Rösch et al. 1998). Beim Kaltkammerverfahren befinden sich alle Teile der Gießgarnitur außerhalb des flüssigen Metalls (Abbildung 2-2a). Das Verfahren ist für alle druckgießfähigen Metalle und deren Legierungen geeignet. Durch die hohen Schließkräfte von bis zu 45 000 kN kann dieser Prozess auch zur Herstellung großer Bauteile bis maximal 60 kg Schussgewicht eingesetzt werden. Der Fülldruck beträgt dabei zwischen 30 und 90 MPa (Siedersleben 1998). Bei Warmkammermaschinen (Abbildung 2-2b) befindet sich der Gießbehälter zusammen mit der Gießkammer im flüssigen Metall. Diese Maschinen sind vor allem für Magnesium-, sowie für Zink-Legierungen geeignet und ermöglichen wegen des einfachen Verfahrens eine schnelle Produktionsfolge. Aus baulichen Gründen sind allerdings nur Schließkräfte von ca. 4000 kN zu erreichen, wodurch die Bauteilgröße beschränkt wird. Bei beiden genannten Verfahren muss ein gewisser Anteil an Porosität in den Gussstücken toleriert werden. Durch die hohe Prozessgeschwindigkeit kommt es zu einer turbulenten Formfüllung, die zu Luft- und Trennmittleinschlüssen führt. Dies bedingt, dass Teile, die nach diesen Verfahren hergestellt werden, nicht geschweißt und nicht wärmebehandelt werden können, da die eingeschlossenen Gase expandieren und zu einer Bauteilschädigung führen würden (Siedersleben 1998).

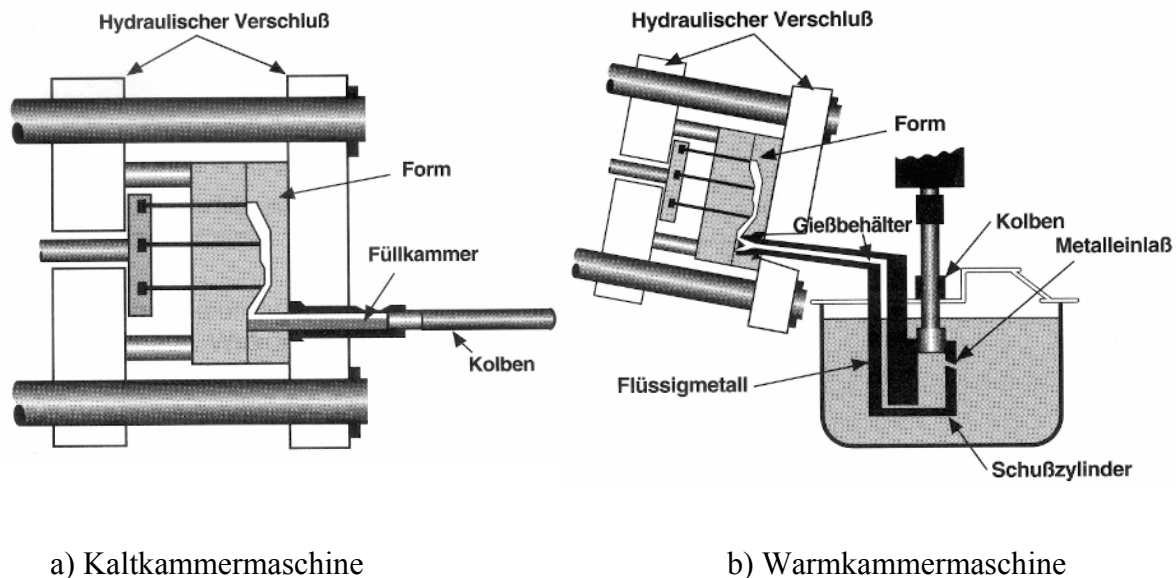


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des a) Kaltkammer- und b) Warmkammerdruckgussprozesses (Hydro Magnesium 1997).

Der Vakuumdruckguss stellt eine Weiterentwicklung des konventionellen Druckgusses dar. Er wird eingesetzt um das Problem der Gas- und Lufteinschlüsse in den Bauteilen zu verringern. Um dies zu realisieren, wird die Form evakuiert, bevor das Metall unter hohem Druck in die Form gefüllt wird. Dadurch ergeben sich verbesserte Bauteileigenschaften, die sich unter anderem dadurch auszeichnen, dass an diesen Gießprozess eine Wärmebehandlung angeschlossen werden kann (Siedersleben 2000).

2.3 Magnesium-Druckgusslegierungen

2.3.1 Konventionelle Legierungen

Der Anteil der Druckgussfertigung liegt bei Magnesium, im Vergleich zu anderen Gießverfahren (Sand- und Kokillenguss), bei ca. 90 Prozent. Wegen des geringen Wärmeinhaltes eignet sich Mg besonders gut für den Druckgussprozess, da Prozessgeschwindigkeiten möglich sind, die weit über denen der Druckgussfertigung von Aluminiumbauteilen liegen. Zusätzlich reagiert das schmelzflüssige Magnesium kaum mit den Gießwerkzeugen

aus Stahl, was zu einer erhöhten Werkzeugstandzeit führt und die Prozesskosten gering hält (Foerster 1976).

Bei der Entwicklung neuartiger Magnesiumlegierungen muss man neben den Anforderungen, die an den Werkstoff bezüglich Festigkeit, Kriechbeständigkeit und Wirtschaftlichkeit gestellt werden, vor allem die Parameter, die durch den Gießprozess vorgegeben werden, beachten. Von Druckgusslegierungen wird erwartet, dass sie einen hinreichenden Widerstand gegenüber Heißrissigkeit, vor allem aber ein hohes Fließvermögen aufweisen. Durch den geringen Wärmehalt der Mg-Schmelzen und die extrem dünnwandigen Bauteile besteht sonst die Gefahr, dass die Form durch eine frühzeitige Erstarrung der hochviskosen Schmelze nicht vollständig gefüllt wird (Siedersleben 2000). Aus diesen Gründen ist das kommerziell verfügbare Spektrum an Magnesiumlegierungen zur Zeit noch sehr eingeschränkt. Dies kommt auch in Tabelle 2-3 zum Ausdruck, die alle zur Zeit verfügbaren Mg-Druckgusslegierungen vergleichend gegenüberstellt.

Tabelle 2-3: Chemische Zusammensetzung der kommerziell erhältlichen Druckgusslegierungen nach Hydro Magnesium (1998); Angaben in Gew. %.

Legierung	Al [%]	Zn [%] max.	Mn [%] min.	Si [%] max.	SE ¹⁾ [%]
AZ91	8.3-9.7	0.35-1.0	0.15-0.5	0.1	-
AM60	5.5-6.5	0.2	0.24-0.60	0.1	-
AM50	4.4-5.4	0.2	0.26-0.60	0.1	-
AM20	1.6-2.6	0.2	0.1	0.1	-
AS41	3.5-5.0	0.1	0.35-0.7	0.50-1.5	-
AS21	1.8-2.6	0.2	0.1	0.1	-
AE42	3.5-4.5	0.2	0.1	0.1	2.0-3.0

¹⁾ Seltene Erden bestehend aus: Ce, La, Pr, Nd

2.3.2 Konstitution und Gefüge von Mg-Druckgusslegierungen

2.3.2.1 AZ- und AM-Legierungen

Zur Erzielung guter Gießeigenschaften und hoher Raumtemperaturfestigkeit enthalten alle zur Zeit technisch relevanten Mg-Legierungen zwischen 2 und 10 Gew. % Aluminium als Hauptlegierungselement (vgl. Tabelle 2-3). In Abbildung 2-3 ist das binäre Mg-Al-Phasendiagramm, das die Grundlage für die Gefügeentwicklung aller kommerziell erhältlicher Mg-Legierungen darstellt, abgebildet.

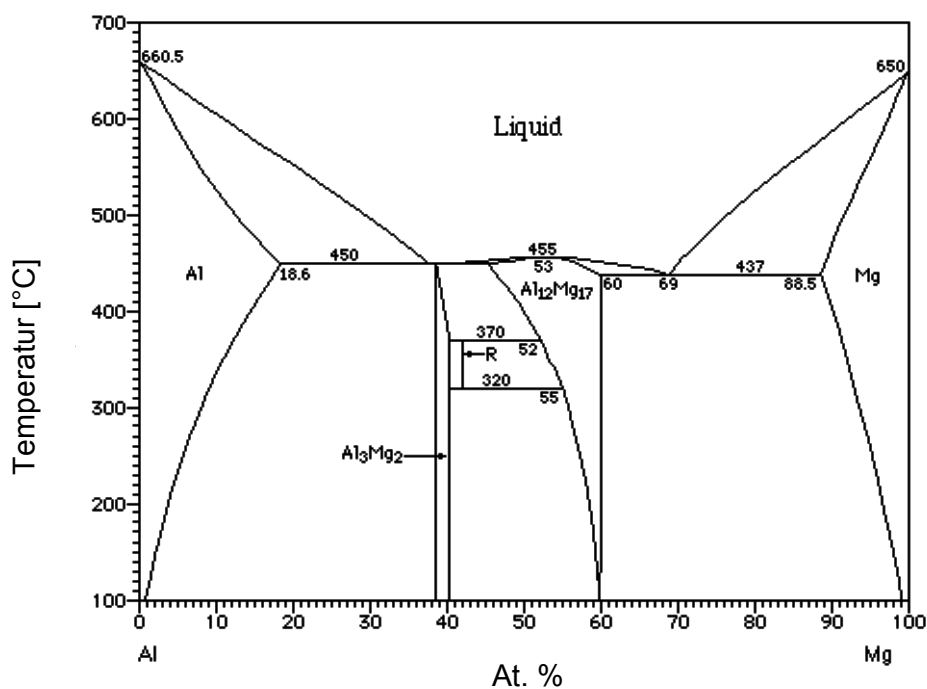


Abbildung 2-3: Binäres Mg-Al-Gleichgewichtsphasendiagramm (Massalski et al. 1990).

Zink kann bei der Gefügebeschreibung der AZ-Legierungen vernachlässigt werden, da es sich im technisch relevanten Konzentrationsbereich unter 1 Gew. % vollständig im Mg-Mischkristall löst. Die Bildung binärer zinkhaltiger Phasen kann nicht beobachtet werden (Luo 1996). Vergleichbares gilt für das Mangan in AM-Legierungen, das sich nur geringfügig durch die Bildung von AlMnFe-Ausscheidungen auf die Gefügeentwicklung auswirkt. In Anlehnung an das binäre Zustandsdiagramm und unter der Annahme, dass zusätzliche Legierungselemente, wie z.B. Zn, die Löslichkeit nicht wesentlich beeinflussen, dürften technische Legierungen (Al-Gehalt unterhalb von 12 Gew. %) nur aus primär erstarrtem α -Mg und der intermetallischen Phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (γ -Phase) bestehen. Im Gleichgewichtsfall

treten in solchen Legierungen keine eutektischen Gefügebestandteile auf, da die Eutektikale bei der Abkühlung nicht erreicht wird. Ein solches Gleichgewichtsgefüge ist in Abbildung 2-4a schematisch dargestellt. Die Zeichnung zeigt primäre α -Mg-Körner in denen Ausscheidungen der γ -Phase eingelagert sind. Diese haben sich während der Abkühlung beim Überschreiten der Solvuslinie gebildet (Sakkinen 1994). Unter technischen Abkühlungsbedingungen stellt sich in AZ- und AM-Legierungen jedoch ein Gefüge ein, das erheblich vom Gleichgewichtszustand abweicht. Neben dem α -Mg kann in Realgefügen entlang der Korngrenzen ein eutektischer Gefügebestandteil beobachtet werden (Abbildung 2-4b). Aufgebaut wird dieser Korngrenzbereich aus den eutektischen Komponenten α -Mg und $Mg_{17}Al_{12}$ (Bulian und Fahrenhorst 1949). Der Mg-Mischkristall ist in diesen Bereichen stark an Al übersättigt. Messungen von Dunlop et al. (1997) an AZ91 ergaben, dass der Al-Gehalt im Inneren der Körner 4-5 Gew. % beträgt, während er in der Nähe der Korngrenze Werte von 10-12 Gew. % annehmen kann.

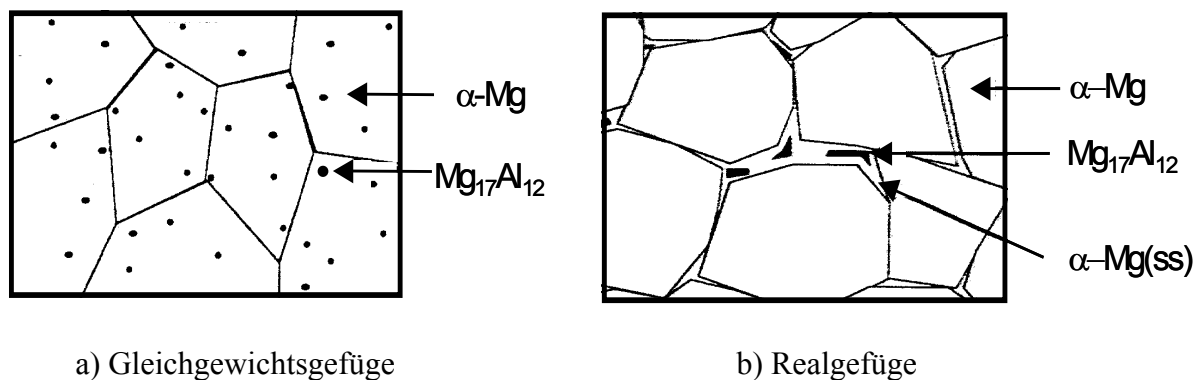


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des Gussgefüges einer AZ-Legierung unter a) Gleichgewichts- und b) realen Erstarrungsbedingungen (nach Sakkinen 1994).

Hervorgerufen wird dieses Erstarrungsverhalten durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Al-Atome im Mg-Mischkristall. Dies hat eine ausgeprägte Kristallseigerung zur Folge. Im Verlauf der Kristallisation reichert sich dadurch die verbleibende Schmelze kontinuierlich mit Aluminium an, so dass schematisch die Liquiduslinie nach unten verschoben wird und der Konzentrationsbereich des Eutektikums erreicht wird (Luo 1996). Durch die hohe Abkühlrate während des Druckgussprozesses und die damit verbundene geringe Diffusionszeit wird dieser kinetisch kontrollierte Prozess noch zusätzlich verstärkt. Unter realen Erstarrungsbedingungen ist dadurch bereits ab einer Al-Konzentration von 2 Gew. % mit dem Auftreten einer eutektischen Restschmelze zu rechnen. Diese interdendritische Schmelze erstarrt auf

Grund einer erschwerten Keimbildung der Einzelkomponenten in einer entarteten eutektischen Reaktion. Das α -Mg lagert sich dabei an die Mg-Primärkristalle an, was zu einer räumlichen getrennten Kristallisation der eutektischen Komponenten führt. Die Entartung des Eutektikums ist typisch für Mg-Legierungen und resultiert im Auftreten einer kompakten intermetallischen Korngrenzphase. In technischen AZ- und AM-Legierungen sind aus diesen Gründen immer isolierte $Mg_{17}Al_{12}$ -Partikel an den Korngrenzen vorhanden (Aghion und Bronfin 1998).

Da sich das Druckgussgefüge aus den oben genannten Gründen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, können bei einer nachträglichen Temperaturbehandlung ($T > 100\text{ °C}$) Gefügeveränderungen beobachtet werden. Dies äußert sich in der Bildung von Ausscheidungen, die vor allem in den eutektisch erstarrten Bereichen des Mg-Mischkristalls auftreten. Bei der Ausscheidungsphase handelt es sich um $Mg_{17}Al_{12}$, das auf Grund einer geringen Keimbildungsgeschwindigkeit größtenteils in einem diskontinuierlichen Prozess gebildet wird (Dargusch 1997). Dabei erfolgt keine individuelle Keimbildung der γ -Phase, vielmehr findet eine heterogene Keimbildung an den Korngrenzen statt. Von dort aus wachsen Lamellen in die metastabile Matrix. Die dabei entstehende Struktur ist in ihrer Lamellenbreite stark von der Temperatur abhängig und erinnert durch ihre Form an ein eutektoides Gefüge. Aus diesem Grund werden die lamellaren Gefügebestandteile oft fälschlicherweise mit dem Begriff „Eutektoid“ bezeichnet (Bulian und Fahrenhorst 1942).

2.3.2.2 AS-Legierungen

Die Legierungen der AS-Reihe (AS41 und AS21) wurden im Auftrag von Volkswagen entwickelt und bereits in den 70er Jahren im VW Käfer eingesetzt. Motivation für diese Legierungsentwicklung war die ungenügende Kriechbeständigkeit der Legierung AZ81, die bis dahin im Motorenbau verwendet wurde (Luo und Pegguleryuz 1994). Neben der γ -Phase ($Mg_{17}Al_{12}$) ist in diesen Legierungen die binäre intermetallische Phase Mg_2Si zu finden. In Abhängigkeit von der Abkühlrate kann diese Phase unterschiedliche Morphologien annehmen. Bei langsamer Abkühlung (z.B. Sandguss) bilden sich vereinzelt polyedrische Mg_2Si -Partikel im Inneren der Mg-Körner. Der Grossteil ist aber in Form einer groben „Chinese Script Morphologie“ auf den Korngrenzen lokalisiert, was zu einer starken

Versprödung des Materials führt (Luo 1996). Durch die rasche Erstarrung während des Druckgusses bilden sich feine Mg_2Si -Partikel im Korngrenzeneutektikum. Auf diese Art wird einerseits die Kriechbeständigkeit erhöht, auf der anderen Seite kommt es zu keinen großen Einbußen in der Duktilität. Daher werden Bauteile aus AS-Legierungen ausschließlich über den Druckgussprozess hergestellt. Bedingt durch Aluminium tritt bei der Erstarrung von AS-Legierungen, wie bei den AZ- und AM-Legierungen, ein entartetes Eutektikum mit den Komponenten $\alpha\text{-Mg}$ und $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ auf (Dargusch et al. 1998). AS-Legierungen besitzen daher ein dreiphasiges Gefüge, dessen Struktur sehr stark von den Abkühlbedingungen abhängt.

2.3.2.3 AE-Legierungen

Anfang der 70er Jahre entdeckte Foerster (1973), dass durch die Zugabe von Seltenen Erden (SE) zu AZ-Legierungen die Kriechbeständigkeit erhöht werden kann. Daraus haben sich die AE-Legierungen, wie z.B. AE42, entwickelt. Legierungen dieser Klasse besitzen mechanische Raumtemperatureigenschaften, die nur wenig unter denen von AZ91 liegen. In der Reihe der Druckgusslegierungen zeichnet sich AE42 durch den besten Widerstand gegenüber Kriechverformung aus. Der großtechnische Einsatz ist zur Zeit wegen des hohen Preises für SE-Elemente unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten jedoch nicht möglich. Wie schon die AS-Legierungen ist AE42 eine reine Druckgusslegierung. Auch bei dieser Legierung können gute mechanische Eigenschaften nur durch hohe Abkühlraten erzielt werden. Bei langsamer Abkühlung kommt es zur Bildung eines zusammenhängenden Netzwerkes der intermetallischen Korngrenzphase, das die Legierung verspröden lässt (Luo und Pegguleryuz 1994). Die Gefüge dieser Legierungen sind zweiphasig und bestehen aus Mg-Mischkristall und der intermetallischen Phase Al_4SE . Durch die große Affinität des Aluminiums zu den Seltenen Erden kommt es in Legierungen mit einem Al-Gehalt unterhalb von 9 Gew. % nicht zur Bildung von $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Das Aluminium wird entweder von den SE gebunden oder ist im $\alpha\text{-Mg}$ gelöst. Die Al_4SE -Verbindung tritt, wie bei den bisher genannten Legierungen, als Korngrenzphase in Erscheinung und besitzt im Fall des Druckgusses eine feinkörnige Morphologie (Sakkinen 1994). Eine ausführliche Beschreibung der Konstitution und des Gefüges der Legierung AE42 ist von Luo (1996) publiziert worden.

2.3.3 ZA und ZACa-Legierungen

Für die industrielle Fertigung von Bauteilen aus Magnesiumlegierungen stellt das Formfüllungsvermögen eines der wichtigsten Kriterien dar. Abbildung 2-5 zeigt schematisch die Druckgusseignung in Abhängigkeit vom Al- und Zn-Gehalt im magnesiumreichen Bereich des ternären Mg-Zn-Al-Systems. Die technisch am häufigsten eingesetzten AZ- und AM-Legierungen, die sich auf Grund des hohen Al-Gehalts durch eine sehr gute Gießbarkeit auszeichnen, sind im linken, zinkarmen Bereich dieses Diagramms zu finden. Die ausgezeichnete Druckgießeigenschaft dieser Legierungen geht jedoch mit steigender Zn-Konzentration durch das zunehmende Auftreten von Heißrissen verloren. Aus diesem Grund ist der Zn-Gehalt in AZ-Legierungen auf einen Maximalwert von 1.5 Gew. % limitiert (Kammer 2000). Bereits in den 70er Jahren konnte von Foerster (1975) auf empirischem Weg gezeigt werden, dass sich an diesen Heißrissbereich ein Konzentrationsfeld mit sehr guten Gießeigenschaften anschließt. Er fand weiterhin, dass ZA-Legierungen mit einem hohen Zn- und einem geringeren Al-Gehalt vergleichbare mechanische Eigenschaften wie AZ91 und darüber hinaus erheblich verbesserte Hochtemperatureigenschaften aufweisen.

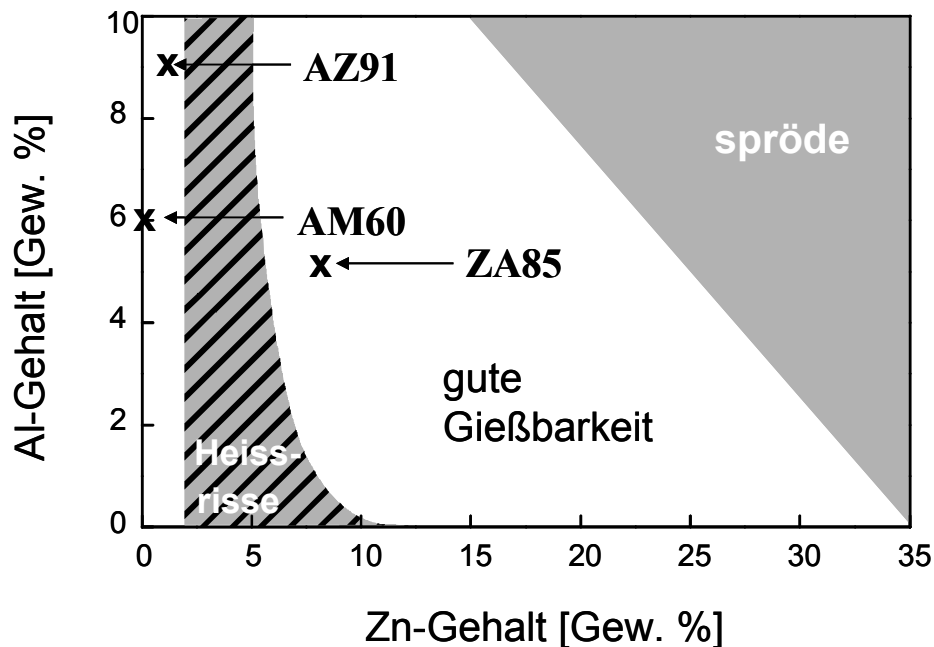


Abbildung 2-5: Gießbarkeit von Mg-Druckgusslegierungen in Abhängigkeit vom Al- und Zn-Gehalt nach Foerster (1976). Zusätzlich ist die Lage der kommerziellen Legierungen AM60 und AZ91, sowie der Experimentallegierung ZA85 im ternären Mg-Zn-Al-System eingezeichnet.

Auf Foerster (1976) geht ebenfalls zurück, dass sich durch die Zugabe von Calcium die Kriechbeständigkeit von zinkreichen Legierungen steigern lässt. Im Gegensatz zu AZ91 muss bei ZA-Legierungen dadurch allerdings keine erhöhte Klebe- und Heißbrissneigung in Kauf genommen werden (Höllrigl-Rosta et al. 1980). Trotz des guten Eigenschaftsprofils ist diese Legierungsklasse lange Zeit nicht eingehender untersucht worden. Erst Ende der 90er Jahre ist dieses Konzept der hoch zinkhaltigen ZA-Legierungen und deren Modifikation durch Ca wieder aufgegriffen worden. Aus diesen Untersuchungen sind verschiedene Patentanmeldungen auf neuartige Mg-Legierungen hervorgegangen. So beschreibt die europäische Patentschrift EP 0 879 898 (Lou und Shinoda 1998-B) Mg-Legierungen die 2-9 Gew. % Al, 6-12 Gew. % Zn, 0.1-2.0 Gew. % Ca und optional 0.2-0.5 Gew. % Mn enthalten. Durch dieses Patent werden auch die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen erfasst. Das deutsche Patent DE 199 37 184 (Bronfin et al. 2000) bezieht sich auf vergleichbare Legierungen, die sich im wesentlichen nur durch die Zugabe von geringen Mengen (< 0.2 Gew. %) an Seltenen Erden unterscheiden. In beiden Arbeiten wird dabei hervorgehoben, dass sich die Kriechfestigkeit durch die Zugabe von Ca erheblich steigern lässt, jedoch ohne auf die Gründe für dieses Verhalten einzugehen. Zusätzlich kommt es zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit wobei die Druckgusseignung durch das Ca nicht negativ beeinflusst wird (Luo und Shinoda 1998-B).

Konstitution und Gefüge

Bei den bisher behandelten Mg-Legierungen, die neben Al nur geringe Mengen anderer Elemente enthalten, konnte eine Beschreibung vereinfacht durch das binäre Mg-Al-System (Abbildung 2-3) erfolgen. Im Gegensatz hierzu muss bei den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen das ternäre Zustandsdiagramm zur Beschreibung herangezogen werden. In Abbildung 2-6 ist ein isothermer Schnitt durch das Mg-Zn-Al-Gleichgewichtsphasendiagramm dargestellt. Es zeigt, dass in diesem System zwei ternäre intermetallische Phasen auftreten, die beide in einem großen Konzentrationsbereich stabil sind. Bei der τ -Phase handelt es sich um eine Verbindung mit kubischer Kristallsymmetrie, die durch die Formel $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ beschrieben werden kann. Detaillierte Untersuchungen zur Kristallstruktur der τ -Phase wurden von Bergmann et al. (1957) durchgeführt. Die ϕ -Phase ($Mg_5Zn_2Al_2$) ist durch eine orthorhombische Kristallstruktur charakterisiert. Der Aufbau und der Stabilitätsbereich dieser Phase wird in der Arbeit von Donnadieu et al. (1997) beschrieben.

Eine ausführliche Darstellung des gesamten ternären Systems ist bei Liang et al. (1998) zu finden. Im Gegensatz zu den AZ- und AM-Legierungen, deren Gefüge- und Phasenentwicklung ausführlich untersucht wurde, sind über ZA-Legierungen nur wenige Arbeiten zu diesem Thema publiziert worden.

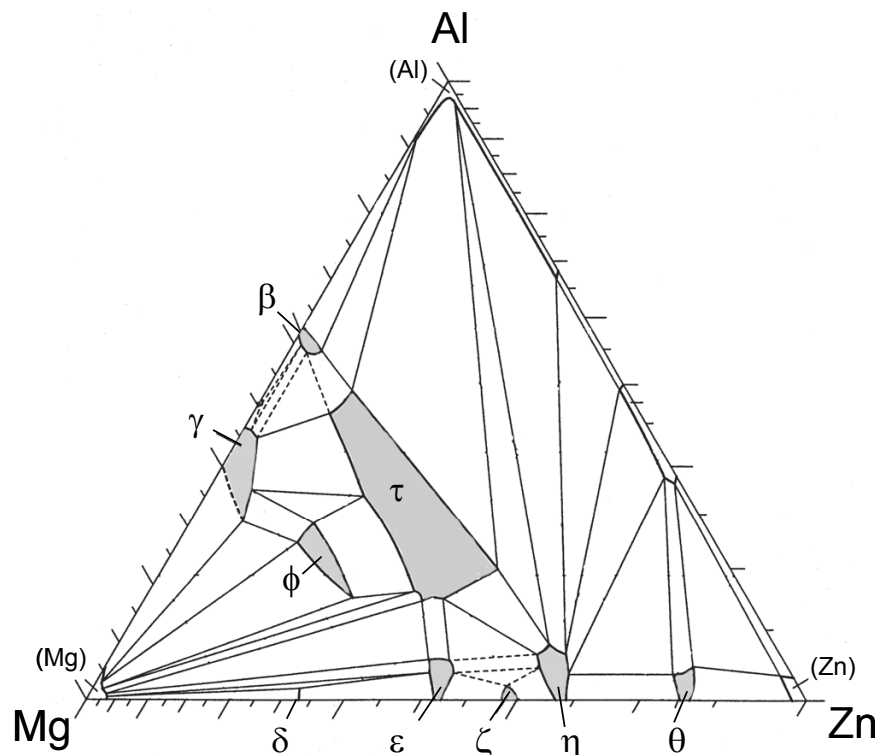


Abbildung 2-6: Isothermer Schnitt durch das ternäre Mg-Zn-Al-Phasendiagramm bei einer Temperatur von 335 °C, Achsenskalierung in Atomprozent (Petzow und Effenberg 1993).

Von Zhang et al. (1998-A) wurden Gefügeuntersuchungen an verschiedenen kokillengeschossenen ZA-Legierungen durchgeführt. Die Zusammensetzung wurde dabei zwischen 8-14 Gew. % Zn und 2-6 Gew. % Al variiert. In der Regel besitzen die Legierungen in diesem Konzentrationsbereich ein zweiphasiges Gefüge. Neben primären Magnesiumkristallen tritt in allen Fällen eine komplexe Korngrenzphase auf. Zhang et al. (1998-A) zeigten, dass es sich bei der intermetallischen Korngrenzphase um eine ternäre $Mg_xZn_yAl_z$ -Verbindung handelt. Die Morphologie dieser ternären Phase ist dabei mit der in AZ91 auftretenden, entartet erstarrenden γ -Phase vergleichbar. Durch röntgenographische Methoden konnte aber nicht eindeutig nachgewiesen werden, ob es sich bei diesem Gefügebestandteil, wie vermutet, um die kubische τ -Phase $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ handelt. Als Grund wird hierfür zum einen der geringe Volumenanteil dieser Korngrenzphase und zum anderen die variable chemische Zusammen-

setzung der τ -Phase, die eine Verschiebung der Peaklagen hervorruft, angeführt. Die Verbindung $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, die in konventionellen AZ-Legierungen auftritt, konnte im untersuchten Konzentrationsbereich durch Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden. Lediglich bei den Legierungen mit 2 Gew. % Al konnten geringe Mengen einer weiteren Phase detektiert werden. Es handelt sich dabei um eine binären MgZn-Verbindung (ϵ -Phase).

Im Gegensatz zu reinen ZA-Legierungen gibt es mehrere Arbeiten, die sich mit der Mikrostruktur von ZACa-Legierungen beschäftigen. Gefügeuntersuchungen an druck- bzw. kokillengegossenen ZA85 Legierungen mit variierenden Ca-Gehalten zwischen 0.2 und 1.2 Gew. % werden von Luo und Shinoda (1998-B) und von Zhang et al. (1998-B) beschrieben. Sie konnten nachweisen, dass sich der Großteil des zulegierten Calciums in der ternären intermetallischen Korngrenzphase $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$ anreichert und nur sehr wenig Ca im Mg-Mischkristall gelöst wird. Zur genauen Struktur der Korngrenzphase werden, aus den bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der röntgenographischen Phasenanalyse, auch in diesen Arbeiten keine genauen Angaben gemacht. Es wird aber vermutet, dass es sich bei dieser Phase um die τ -Phase $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ handelt. Zusätzlich zu dieser Ca-haltigen Korngrenzphase konnten von den Autoren keine weiteren Gefügebestandteile in diesem Legierungssystem detektiert werden. Von Anyanwu et al. (2000) wurden verschiedene Mg-Legierungen charakterisiert, deren Zn- bzw. Al-Konzentration im Intervall zwischen 6 und 14 Gew. % bzw. zwischen 3 und 8 Gew. % lag. Von jeder dieser Legierungen wurde eine Variante mit 0.1 und eine weitere mit 0.6 Gew. % Ca modifiziert und die Phasenzusammensetzung mit Hilfe von Röntgenbeugung bestimmt. Laut dieser Analyse treten im gesamten Konzentrationsbereich die binäre Verbindung MgZn (ϵ -Phase) und die ternäre τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$) auf. Bei Al-Konzentrationen oberhalb von 7 Gew. % wurden zusätzlich Beugungsreflexe detektiert, die der binären γ -Phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) zugeordnet wurden. Die Ergebnisse dieser Arbeit (Anyanwu et al. 2000) sollten aber kritisch betrachtet werden, da sie allein auf der Methode der Röntgenbeugung beruhen, die nach Zhang et al. (1998-A) in diesem System keine eindeutigen Ergebnisse liefert.

Im Rahmen eines Legierungsentwicklungsprogramms (Bohling et al. 1998) wurde eine Vielzahl von ZA-Legierungen, die unter anderem mit Ca, Sr und SE mikrolegiert wurden, hergestellt und getestet. Die Ergebnisse der Gefügeanalysen sind zusammen mit den mechanischen Kennwerten in der Patentschrift DE 199 37 184 veröffentlicht worden (Bronfin et al. 2000). Die Phasenbestimmung erfolgte in dieser Arbeit durch eine Kombination von

Röntgenbeugung und EDX-Analysen. Für eine Legierung mit 7.5 Gew. % Zn, 5.0 Gew. % Al, 0.7 Gew. % Ca, 0.3 Gew. % Mn und 0.2 Gew. % SE fanden Bronfin et al. (2000) mehrere verschiedene intermetallische Phasen. Wie von Anyanwu et al. (2000), konnte auch von Bronfin et al. (2000) neben dem α -Mg die τ -Phase als Hauptgefügebestandteil identifiziert werden. Durch das Mikrolegieren wurden weiterhin die Elemente Ca und Sr in dieser Korngrenzphase beobachtet ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn,Ca,Sr})_{49}$). Als weitere Gefügebestandteile wurden $\text{Al}_2(\text{Ca,Zn})$, eine Phase, die auch in mit Ca modifizierten AZ-Legierungen auftritt (Höllrigl-Rosta et al. 1980), und verschiedene AlMnSE-Verbindungen detektiert.

Die hier zusammengefassten Arbeiten zeigen, dass noch immer widersprüchliche Meinungen über die Gefüge- und Phasenzusammensetzung von ZA- bzw. ZACa-Legierungen vorliegen. Speziell die Angaben, die zur ternären Korngrenzphase $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$ gemacht werden, sind kritisch zu bewerten. Es wird zwar häufig publiziert, dass es sich dabei um die kubische τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$) handelt, bisher wurden aber nur röntgenographische Methoden verwendet, um diese zu identifizieren. Aus der Literatur sind bis jetzt keine Arbeiten bekannt, die sich mit transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zur exakten Charakterisierung dieser Phase beschäftigen. Weiterhin wurden bis jetzt keine Experimente zur thermischen Stabilität bzw. zum eventuellen Auftreten von Ausscheidungsvorgängen in diesen Gefügetypen veröffentlicht.

2.4 Hochtemperaturverformung

2.4.1 Theoretischer Hintergrund

Laut Definition versteht man unter dem Begriff des Kriechens die zeitabhängige plastische Deformation eines Werkstoffs unter konstanter mechanischer Spannung σ und erhöhter Temperatur T . Zur Ermittlung von Kriechkurven, die die zeitabhängige Dehnung ε als Funktion der Versuchsparameter (T und σ) wiedergeben, werden Kriechversuche durchgeführt. Diese werden je nach Belastungsart in Zug- und Druckkriechversuche eingeteilt. Die Ableitung der wahren Dehnung nach der Zeit $d\varepsilon/dt$ ergibt die Dehnrates $\dot{\varepsilon}$, die neben den Versuchsparametern T und σ auch von der Zeit t bzw. von der nach der Zeit erreichten Dehnung abhängt. Bei Temperaturen oberhalb $0.3\text{-}0.4 T_m$ (T_m : Schmelztemperatur in K) lässt

sich der zeitliche Verlauf der Dehnrate im allgemeinen in drei Bereiche einteilen. Im primären Bereich des Kriechversuchs ist eine kontinuierliche Abnahme der Dehnrate zu beobachten. Dies wird durch die Dominanz von Verfestigungsmechanismen hervorgerufen, die mit einer starken Zunahme der Versetzungsdichte verknüpft sind. Im anschließenden sekundären Kriechbereich nimmt die Dehnrate einen konstanten Wert an, was auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen verfestigenden und entfestigenden Mechanismen zurückgeführt werden kann. Im Anschluss an das mehr oder weniger ausgeprägte Gebiet mit konstanter Kriechrate folgt ein Bereich, der durch eine ansteigende Dehnrate charakterisiert ist. In diesem tertiären Bereich der Kriechverformung dominieren entfestigend wirkende Mechanismen das Kriechverhalten des Werkstoffs. Je nach Belastungsart können verschiedene Ursachen für die beschleunigte Kriechverformung verantwortlich gemacht werden. Im Zugkriechversuch wird die Entfestigung hauptsächlich durch die Einschnürung der Probe, die Bildung von Kavitationen und durch mikrostrukturelle Veränderungen bewirkt, die schließlich zum Kriechbruch führen. Bei Kriechversuchen, die unter konstanter Druckbelastung durchgeführt werden, scheiden Einschnürungen und Porenbildung aus und die Festigkeitsabnahme im tertiären Kriechbereich wird hauptsächlich durch mikrostrukturelle Veränderungen hervorgerufen.

Von besonderem wissenschaftlichem und technischem Interesse ist vor allem der sekundäre Kriechbereich, dessen charakteristische Dehnrate eine Funktion von der Spannung und der Temperatur darstellt.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = f(\sigma, T). \quad (2-1)$$

Die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Temperatur lässt sich wie alle thermisch aktivierten Prozesse über einen Arrhenius-Ansatz beschreiben. Unter der Annahme, dass die Temperatur- und die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechrate unabhängig voneinander betrachtet werden können, lässt sich dies wie folgt ausdrücken:

$$\dot{\varepsilon} \sim \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right). \quad (2-2)$$

In dieser Gleichung symbolisiert Q_C die Aktivierungsenergie. R und T stehen für die universelle Gaskonstante und die absolute Temperatur. Die Aktivierungsenergie des Kriechens kann in Abhängigkeit vom dominierenden Mechanismus unterschiedliche Werte annehmen. Die Bestimmung von Q_C erfolgt mit Hilfe einer halblogarithmischen Auftragung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der reziproken Temperatur $1/T$. Aus der Steigung kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden:

$$Q_C = -R \left[\frac{d(\ln \dot{\epsilon})}{d(1/T)} \right]_{\sigma} \quad (2-3)$$

Mit Hilfe der Aktivierungsenergie können Rückschlüsse auf den für die Kriechverformung verantwortlichen Diffusionsprozess gezogen werden. Eine ähnliche empirische Beschreibung kann für den Spannungsexponenten n , der die Spannungsabhängigkeit der stationären Kriechrate bei konstanter Temperatur beschreibt, herangezogen werden:

$$n = -R \left[\frac{d(\ln \dot{\epsilon})}{d(\ln \sigma)} \right]_T \quad (2-4)$$

Der Spannungsexponent n ist durch die Geradensteigung in einer doppeltlogarithmischen Auftragung der minimalen Kriechrate als Funktion der angelegten Spannung gegeben. Er kann ebenfalls als Indikator für den für das Kriechen verantwortlichen Mechanismus herangezogen werden. In Kombination mit der Aktivierungsenergie lässt sich so unter Berücksichtigung einer von der Struktur abhängigen Konstante A folgende Gleichung formulieren:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \quad (2-5)$$

Es hat sich gezeigt, dass Gleichung 2-5 sehr gut zur Beschreibung des realen Kriechverhaltens von reinen und mischkristallverfestigten Metallen geeignet ist.

2.4.2 Kriechmechanismen

Für das Kriechen metallischer Werkstoffe sind hauptsächlich das Diffusions- und das Versetzungskriechen von Relevanz. In manchen Fällen kann auch das Korngrenzgleiten einen gewissen Beitrag dazu leisten. Eine Differenzierung der verschiedenen Mechanismen wird durch die aus der stationären Kriechrate bestimmten Kenngrößen n und Q_C möglich. Versetzungskontrollierte Kriechprozesse treten häufig bei hohen und mittleren Spannungen in Erscheinung. Sie zeigen einen Spannungsexponenten n , der für reine Metalle üblicherweise Werte zwischen 3 und 5 annimmt. Die Verformung wird durch die Bewegung von Versetzungen getragen und ist durch konkurrierende Verfestigungs- und Entfestigungsmechanismen gekennzeichnet. Für die Aktivierungsenergie des Kriechens werden häufig Werte gefunden, die im Bereich der Selbstdiffusion des jeweiligen Metalls liegen. Das Versetzungskriechen kann sehr gut mit dem Potenzgesetz aus Gleichung 2-5 beschrieben werden. Bei sehr hohen Spannungen verliert das Potenzgesetz allerdings seine Gültigkeit und man kommt in einen Bereich, der als „power-law breakdown“ bezeichnet wird. Er ist durch eine stark beschleunigte Kriechverformung, die durch zunehmendes Versetzungsgleiten hervorgerufen wird, gekennzeichnet (Ilschner 1973). Auch bei der Beschreibung teilchengehärteter Metalle versagt die Beschreibung durch das Potenzgesetz in Gleichung 2-5 (Bird et al. 1969). Der Grund liegt in der hohen Spannungsempfindlichkeit von teilchen- und dispersionsverfestigten Materialien, die sich in sehr hohen n -Werten ausdrückt. Während in reinen oder mischkristallverfestigten Metallen $n = 3 - 5$ beträgt, kann der Spannungsexponent im Fall von dispersionsverstärkten Metallen Werte größer $n = 20$ annehmen (z.B. Arzt 1991). Niedrige Spannungsexponenten lassen sich theoretisch gut begründen, die physikalische Bedeutung hoher n -Werte ist jedoch zweifelhaft (Rösler und Arzt 1988). Für diesen Fall wird dieses Potenzgesetz oft durch die Einführung einer von der Temperatur unabhängigen, sogenannten Schwellspannung σ_0 modifiziert (Lund und Nix 1976). Sie bringt zum Ausdruck, dass die Kriechverformung nicht durch die gesamte aufgebrauchte Spannung hervorgerufen wird. Vielmehr trägt nur eine, um die Schwellspannung erniedrigte, effektive Spannung $\sigma_e = \sigma - \sigma_0$ zur Verformung bei. Unter Berücksichtigung dieser Schwellspannung lässt sich Gleichung 2-5 wie folgt modifizieren (z.B. Mohamed et al. 1992):

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^n \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right). \quad (2-6)$$

In der Nähe der Schwellspannung resultiert nach dieser Gleichung trotz niedrigem Spannungsexponenten eine hohe Steigung in der logarithmischen $\dot{\epsilon} - \sigma$ -Darstellung. Durch eine geringfügige Modifikation eines bestehenden Kriechformalismus kann so das Verhalten teilchenverstärkter Metalle in guter Näherung beschrieben werden. Das Modell sollte aber kritisch betrachtet werden. Der Hauptkritikpunkt dieses Schwellspannungskonzeptes ist darin zu suchen, dass es eine Spannung (Schwellspannung) postuliert, unterhalb der auch durch eine thermische Aktivierung keine plastische Deformation auftritt, was physikalisch fragwürdig ist. Es wurden jedoch zahlreiche Anstrengungen unternommen, um die rein formale Einführung der Schwellspannung theoretisch zu begründen. Da dieses Verhalten mit extrem hohen Spannungsexponenten nur in dispersionsgehärteten Metallen beobachtet werden kann, muss die Ursache dafür in der Teilchen-Versetzungs-Wechselwirkung gesucht werden. So wurde z.B. von Lund und Nix (1976) die Orowanspannung und von Brown und Ham (1971) die Spannung für das lokale überklettern von Teilchen als Schwellspannung identifiziert. Andere Autoren gehen davon aus, dass nicht das Überklettern der Teilchen, sondern die Wechselwirkung der Versetzung mit der Teilchengrenzfläche die Schwellspannung hervorruft. Von Srolovitz et al. (1983) wird angenommen, dass das Spannungsfeld einer Versetzung an der Teilchen-Matrix-Grenzfläche teilweise relaxiert werden kann. Um die Versetzung von der Teilchenrückseite wieder ablösen zu können, muss Energie aufgewandt werden, wodurch eine Schwellspannung in der Größenordnung der Orowanspannung hervorgerufen wird. Eine quantitative Analyse des Ablöseprozesses einer kletternden Versetzung wurde von Arzt und Wilkinson (1986) durchgeführt, die der Versetzung eine um den Faktor k (Relaxationsfaktor) reduzierte Linienenergie zuordnen. Von Rösler und Arzt (1990) wurde weiterhin ein Modell vorgestellt, bei dem bei Spannungen unterhalb dieser athermischen Schwellspannung das thermisch aktivierte Ablösen der Versetzungen von den Teilchenrückseiten geschwindigkeitsbestimmend wird und das Kriechverhalten nicht durch eine physikalisch basierte Schwellspannung bestimmt wird.

Im Gegensatz zum Versetzungskriechen wird die plastische Verformung beim Diffusionskriechen nicht durch Versetzungen, sondern ausschließlich durch den spannungsinduzierten und diffusionskontrollierten Fluss von Materie bestimmt. Das Auftreten des Diffusionskriechens wird vor allem bei hohen Temperaturen und sehr kleinen Dehnraten beobachtet. Der charakteristische Wert des Spannungsexponenten für diesen Kriechmechanismus liegt bei $n \approx 1$. Die Kriechgleichungen, die für diesen Mechanismus formuliert

wurden, setzen voraus, dass in den Proben Bereiche mit unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen auftreten. Als Leerstellenquellen und -senken kommen Grenzflächen im Kristall, also Korngrenzen in Frage. Im Fall eines einachsigen Druckversuches ist die Konzentration der Leerstellen in der Nähe einer 90°-Korngrenze, also einer Korngrenze normal zur Spannungsrichtung, erniedrigt, während die Leerstellenkonzentration in der Nähe einer 0°-Korngrenze nicht beeinflusst wird. Dieser Konzentrationsgradient verursacht einen Leerstellenstrom, der eine makroskopische Verformung hervorruft. In Abhängigkeit vom Diffusionspfad, über den der Konzentrationsausgleich erfolgt, kann eine weitere Differenzierung des Diffusionskriechens erfolgen. Beim Nabarro-Herring-Kriechen findet dabei Volumendiffusion durch das Kristallgitter statt, während beim Coble-Kriechen die Korngrenzen als Diffusionspfade dienen. Die Aktivierungsenergien, die für diese Kriechmechanismen gefunden werden, liegen im Bereich der Aktivierungsenergie für Volumen- bzw. Korngrenzdifffusion der jeweiligen Materialien (Nabarro 1948 und Herring 1950).

Bei gleicher Korngröße d wird das Nabarro-Herring-Kriechen im Vergleich zum Coble-Kriechen erst bei höheren Temperaturen aktiviert. Mathematisch lässt sich das Nabarro-Herring-Kriechen durch folgende Formel beschreiben:

$$\dot{\epsilon}_{\text{N.H}} = \frac{A_{\text{N.H}} \Omega_A D_V}{d^2 kT} \sigma. \quad (2-7)$$

Das Coble-Kriechen zeigt mit d^3 eine größere Abhängigkeit von der Korngröße als das volumendiffusionsgesteuerte Nabarro-Herring Kriechen. Die durch das Coble-Kriechen verursachte Dehnrage lässt sich wie folgt berechnen:

$$\dot{\epsilon}_{\text{Coble}} = \frac{A_{\text{Coble}} \Omega_A D_{\text{KG}} \delta}{d^3 kT} \sigma. \quad (2-8)$$

In diesen Gleichungen sind $A_{\text{N.H}}$ und A_{Coble} strukturabhängige Vorfaktoren. Ω_A steht für das Atomvolumen und D_V bzw. D_{KG} bezeichnen den Volumen- bzw. den Korngrenzdifffusionskoeffizienten. Die Korngröße wird durch den Buchstaben d dargestellt und die effektive Korngrenzenbreite durch δ beschrieben. Weiterhin wird die von außen aufgebrachte

Temperatur bzw. Spannung durch T bzw. σ , sowie die Boltzmann-Konstante durch k symbolisiert (Frost und Ashby 1982).

Das „Korngrenzgleiten“ in Mg-Legierungen oder besser das Abgleiten in korngrenznahen Bereichen beruht auf einer „Erweichung“ der Korngrenzen mit steigender Temperatur. Dies ermöglicht eine Ableitung der Körner, ohne dass es zu einer ausgeprägten Verformung der Körner selbst kommt, wenn man von geometrisch notwendigen Akkomodationsprozessen absieht. Eine solche Verformung kann z.B. durch eine geringe thermische Beständigkeit der Korngrenzphase hervorgerufen werden. Aber auch die korngrenznahen Bereiche, die einen gestörten Gitteraufbau aufweisen, können einen Beitrag dazu leisten. Weiterhin können auch Prozesse wie Lösungs-/Diffusions-/Wiederausscheidungs Vorgänge und Versetzungsreaktionen dazu beitragen (von Buch 2000).

2.4.3 Kriechverhalten von reinem Magnesium

Von Frost und Ashby wurden 1982 die wichtigsten Arbeiten, die zum damaligen Zeitpunkt zum Kriechverhalten von Reinformagium zur Verfügung standen, kritisch ausgewertet und zur Erstellung der in Abbildung 2-7 gezeigten Verformungsmechanismuskarte herangezogen. Für reine Metalle erlauben solche Karten die graphische Darstellung der Dominanzbereiche verschiedener Kriechmechanismen in Abhängigkeit von Spannung, Korngröße und Temperatur.

Für diese Darstellung wurden unter anderem Untersuchungen von Roberts (1953) verwendet, die sich mit dem Kriechverhalten von feinkörnigem Magnesium zwischen 90 und 315 °C und bei Spannungen von 8 bis 70 MPa beschäftigten. Diese Messungen zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen Versetzungsgleiten auf der Basalebene, sowie die Ausbildung einer Subkornstruktur dominieren, die bei höheren Temperaturen von Korngrenzgleiten abgelöst werden. Von Wood (1955) wurde gezeigt, dass sich die Subkornstruktur, die sich während der Kriechverformung von Mg einstellt, von der von Aluminium stark unterscheidet. Während die Subkorngröße in Al über das ganze Korn konstant ist, wurden bei Zn und Mg große Subkörner im Korninneren und sehr kleine Subkörner in der Nähe der Korngrenzen gefunden. Dieses Ergebnis wird von Pegguleryuz (1999) in der Art gedeutet, dass die Bereiche in der

Nähe der Korngrenzen eine größere Anfälligkeit für Kriechdeformation durch Subkornbildung aufweisen als die Korngrenzbereiche in Aluminium. Da die Subkorngröße mit der auftretenden Spannung korreliert, könnte dies auch ein Hinweis auf Spannungsüberhöhungen in der Nähe der Korngrenzen sein, die wegen ungenügender Kompatibilität bei der plastischen Verformung durch die geringe Zahl aktiver Gleitsysteme hervorgerufen werden.

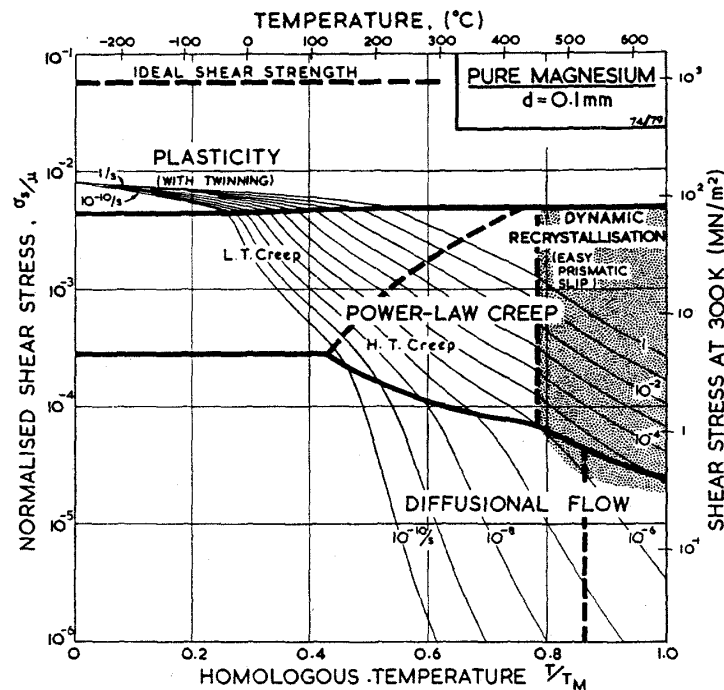


Abbildung 2-7: Verformungsmechanismuskarte für unlegiertes Magnesium (Frost und Ashby 1982, Seite 48).

Untersuchungen von Vagarali und Langdon (1981) an Reinsmagnesium bei kleinen Spannungen (5-30 MPa) und Temperaturen bis 550 °C ließen zwei unterschiedliche Kriechmechanismen erkennen. Bei Temperaturen unterhalb von 400 °C wurde vermutet, dass es sich um Versetzungsklettern mit ausgeprägter Basalgleitung handelt. Die Aktivierungsenergie wurde zu 130 kJ/mol und der Spannungsexponent zu 5.2 bestimmt. Die so gewonnene Aktivierungsenergie des Kriechens ist in guter Übereinstimmung mit Werten, die für die Volumenselbstdiffusion im Mg angegeben werden (Frost und Ashby 1982, Seite 44). Mit steigender Temperatur wurde eine Spannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie gefunden und auf ausgeprägtes „Nicht-Basagleiten“ geschlossen. Dieses Verhalten wurde mit der Quergleitung von Versetzungen aus der Basalebene in die Prismenebenen erklärt.

Vergleichbare Ergebnisse wurde von Tegart (1961) für Druckkriechversuchen an polykristallinem Reinmagnesium veröffentlicht. Bei Temperaturen von $0.5 - 0.6 T_m$ wurde in dieser Arbeit eine Aktivierungsenergie von $Q_C \approx 113 \text{ kJ/mol}$ bei einem Spannungsexponenten von $n \approx 5.5$ ermittelt. Im Temperaturbereich von $0.75 - 0.9 T_m$ wurde von dem selben Autor (Tegart 1961) ein Q_C von $\approx 160 \text{ kJ/mol}$ und ein n-Wert von ungefähr 4 bestimmt. Dieses Verhalten wird ebenfalls mit einem Übergang von Basal- zu Prismengleitung mit steigender Temperatur in Verbindung gebracht. Von Milicka et al. (1970) wurde weiterhin gezeigt, dass auch ein Übergang von Basal- zu Pyramidalgleitung auftreten kann. Für eine detaillierte Beschreibung des Kriechverhaltens von Reinmagnesium wird an dieser Stelle auf Raynor (1959) und Vagarali et al. (1981) verwiesen.

2.4.4 Kriechverhalten von Mg-Druckgusslegierungen

Durch das Auftreten von Zweitphasen und thermisch induzierten Ausscheidungs- und Alterungsvorgängen ist die Beschreibung des Kriechverhaltens von Mg-Druckgusslegierungen gegenüber Reinmagnesium erschwert. Da das Langzeitverhalten bei erhöhten Temperaturen ($T > 120 \text{ °C}$) den limitierenden Faktor für den Einsatz von Mg-Werkstoffen darstellt, gibt es jedoch viele Arbeiten, die sich mit dem Kriechverhalten von Mg-Druckgusslegierungen beschäftigen. Lange Zeit stand dabei der qualitative Vergleich von Legierungen, die größtenteils auf empirischem Weg entwickelt wurden, im Vordergrund des Interesses. Erst in den vergangenen Jahren ist man dazu übergegangen sich ein besseres Verständnis über die der Kriechverformung zugrunde liegenden Mechanismen zu erarbeiten, um damit eine fundierte Legierungsentwicklung betreiben zu können. Die meisten Arbeiten konzentrieren sich dabei auf die kommerziell erhältlichen Legierungen, wie z.B. AZ91, AE42 und AS21. Im folgenden werden die Untersuchungen zum Kriechverhalten dieser konventionellen Druckgusslegierungen zusammenfassend dargestellt.

2.4.4.1 AZ- und AM-Legierungen

Unter den Mg-Druckgusslegierungen nehmen AZ91 und AM60 hinsichtlich ihrer technischen Verbreitung eine herausragende Stellung ein. Im Vergleich mit den anderen in Tabelle 2-3

aufgelisteten Mg-Legierungen weisen diese Legierungen jedoch den geringsten Widerstand gegenüber Kriechverformung auf (Luo und Pegguleryuz 1994). Der Einsatz dieser Al-reichen Legierung ist daher auf den Temperaturbereich unterhalb von 110 °C begrenzt. Der für die geringe Kriechbeständigkeit verantwortliche Mechanismus konnte trotz umfangreicher Untersuchungen bis jetzt noch nicht genau identifiziert werden. In der Literatur werden zur Zeit verschiedene mögliche Erklärungen diskutiert, die sich im wesentlichen auf das Versetzungskriechen und das Korngrenzgleiten beziehen. Die verschiedenen Erklärungsansätze werden im folgenden gegenübergestellt.

Sehr oft wird der hohe Gehalt der intermetallischen Verbindung $Mg_{17}Al_{12}$, die in Form grober Partikel auf den Dendriten- bzw. Korngrenzen vorkommt, als der Hauptgrund für die geringe Kriechbeständigkeit der AZ- und AM-Legierungen angeführt (Raynor 1959). Da $Mg_{17}Al_{12}$ mit ~ 437 °C einen relativ geringen Schmelzpunkt besitzt, wird vermutet, dass es schon bei einer Temperaturen von 110 °C zu einem Erweichen dieser Phase und damit zu einer Erniedrigung des Kriechwiderstandes in und entlang der Korngrenzen kommt (Höllrigl-Rosta und Just 1980). Als mögliche Folge dieses Erweichens wird oft das Korngrenzgleiten als dominierender Kriechmechanismus diskutiert (Dunlop et al. 1997, Polmear 1996, Roberts 1953). Der Mechanismus des Erweichens der Korngrenzphase ($Mg_{17}Al_{12}$) wurde von Dargusch et al. (1996 und 1998) in Frage gestellt. Begründet wurde dies damit, dass ein Erweichen der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase von Fukuchi und Watanabe (1975) experimentell erst bei Temperaturen oberhalb von 260 °C beobachtet werden konnte und dass sich Wärmebehandlungen positiv auf die Kriecheigenschaften auswirken. Infolge von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Ausscheidungsvorgängen kommt es während dieser Temperaturbehandlungen zu einer Erhöhung des Volumenanteils der niedrigschmelzenden $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase. Nach der oben genannten Modellvorstellung müsste dies die Kriechfestigkeit herabsetzen. In Kriechversuchen wurde aber ein gegenläufiges Verhalten beobachtet. Im Spannungsbereich unterhalb von 50 MPa ($T = 150$ °C) wurde von Dargusch et al. (1996 und 1998) für AZ91 ein Spannungsexponent von ungefähr 2 und eine Aktivierungsenergie von 30-45 kJ/mol bestimmt. Der Wert der Aktivierungsenergie ist dabei sehr gering und liegt unterhalb des Wertes für die Aktivierungsenergie der Korngrendiffusion ($Q_{KG} = 92$ kJ/mol /Frost und Ashby 1982, Seite 44). Aus diesen Resultaten wurde gefolgert, dass im Bereich niedriger Spannungen die diskontinuierliche Ausscheidung von $Mg_{17}Al_{12}$ (Aktivierungsenergie ~ 30 kJ/mol) das Kriechverhalten von AZ91 und AM60 bestimmt (Uchida und Shinya 1995). Es wird argumentiert, dass die Ausscheidungsvorgänge in den übersättigten

Korngrenzregionen an eine Wanderung von Großwinkelkorngrenzen gekoppelt sind, die direkt das Korngrenzgleiten begünstigen. Das Erweichen der intermetallischen Phase $Mg_{17}Al_{12}$ ist nach dieser Vorstellung nicht direkt mit dem Abgleiten der Körner verbunden. In einer Arbeit von Lövdold (1976) wurde AZ81 im Spannungsintervall von 34 bis 67 MPa und bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C untersucht. Es wurde ein Spannungsexponent von 2.6 und eine Aktivierungsenergie von 37 kJ/mol gefunden. Diese Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Dargusch (1997). In der Arbeit von Lövdold (1976) werden die Ergebnisse jedoch so interpretiert, dass die Bildung von Sprüngen in nicht aufgespalteten Schraubenversetzungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Kriechverformung darstellen.

Neben dem Kriechverhalten mit einem Spannungsexponenten n von ca. 2 wird in weiteren Arbeiten davon berichtet, dass mit steigender Spannung ($\sigma > 30 - 50$ MPa) eine Erhöhung des Spannungsexponenten und der Aktivierungsenergie auftritt. Dies wird häufig auf einen Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus in AZ- und AM- Legierungen zurückgeführt (Dargusch et al. 1997, Regev et al 1997-A, Miller 1991). Für diesen Bereich wird von den Autoren vermutet, dass es sich bei dem Kriechprozess um diffusionskontrolliertes Klettern von Versetzungen handelt. Unterstützt wird diese Vermutung in einer Arbeit von Mordike und Lukàc (1997), in der Untersuchungen an AZ91 mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen wurden. Sie zeigen, dass die intermetallische Phase einen signifikanten Einfluss auf das Kriechverhalten hat. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird aber die Bewegung von Versetzungen auf der Basalebene ausgemacht. Neben Versetzungen in der Basalebene wurden durch TEM-Untersuchungen von Regev et al. (1998-B) zusätzlich Versetzungen gefunden, die nicht dem Gleitsystem der Basalebenen zugeordnet werden konnten.

Von Blum et al. (2000-B) und Zhang et al. (1999) wurden ausführliche Untersuchungen zu mikrostrukturellen Veränderungen, die während der Kriechversuche in AZ91 auftreten, durchgeführt. Sie konnten dabei eine ausgeprägte Subkornstruktur und die Bildung von kontinuierlichen Ausscheidungen beobachten. Mit Hilfe eines Einparametermodells gelang es ihnen, das Hochtemperaturverhalten verschiedener Mg-Legierungen mit der Gesamtversetzungsdichte als einzigem Mikrostrukturparameter zu beschreiben (Blum et al. 1997). Der Einfluss von thermisch induzierten Gefügeveränderungen auf das Kriechverhalten von AZ91 wurde auch von Regev et al. (1998-B) und Dargusch et al. (1996) festgestellt.

2.4.4.2 AS- und AE-Legierungen

Hinsichtlich der Kriechbeständigkeit von Mg-Druckgusslegierungen wurde von Luo und Pegguleryuz (1994) folgende Einteilung vorgeschlagen. Als Maß für die Kriechbeständigkeit wird die Temperatur angegeben, bei der sich unter einer konstanten Spannung von 34.5 MPa in 100 h eine Kriechdehnung von 0.1 % einstellt. Danach zeigen AZ91 und AM60 mit einer Temperatur von 121 °C die geringste Kriechfestigkeit, während AS41 und AS21 deutlich kriechbeständiger sind. Mit 260 °C besitzt AE42 unter den kommerziell erhältlichen Druckgusslegierungen den größten Widerstand gegenüber Temperaturbeanspruchung, wie aus der graphischen Darstellung in Abbildung 2-8 hervorgeht.

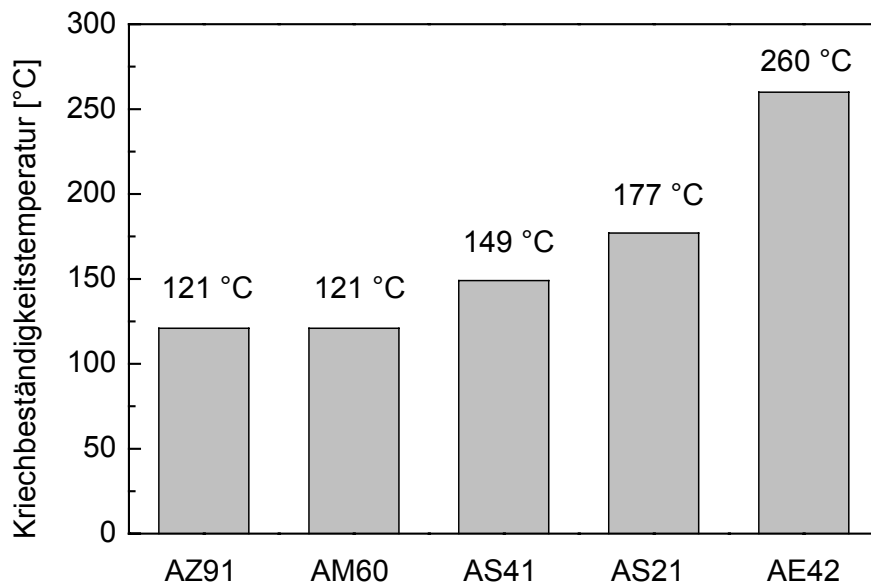


Abbildung 2-8: Temperatur, die bei einer Spannung von 34.5 MPa in 100 h eine Kriechdehnung von 0.1 % hervorruft, dargestellt für konventionelle Druckgusslegierungen (Luo und Pegguleryuz 1994).

Für die hohe Kriechbeständigkeit der AS- und AE-Legierungen wird in der Literatur oft die große thermische Stabilität der intermetallischen Korngrenzphasen Al_4SE ($T_m \approx 1480$ °C) und Mg_2Si ($T_m = 1085$ °C) verantwortlich gemacht (Sakkinen 1994, Polmear 1996, Dunlop et al. 1997). Dadurch soll es nach Polmear (1996) zu einer Stabilisierung der Korngrenzbereiche kommen und damit das Korngrenzgleiten unterdrückt werden. Zusätzlich wird argumentiert, dass sich der niedrige Al-Gehalt und der daraus resultierende geringe Gehalt an $Mg_{17}Al_{12}$ positiv auf die Kriechfestigkeit ausübt. Dies hat zur Folge, dass die bei AZ-Legierungen

diskutierten Prozesse, wie das Erweichen der Korngrenzphase und die diskontinuierlichen Ausscheidungen, verringert oder ganz unterdrückt werden. Deutlich wird das beim Vergleich der Legierungen AS41 und AS21, die mit fallendem Al-Gehalt eine steigende Kriechfestigkeit aufweisen. Bei AE42 kann die Bildung von eutektischem $Mg_{17}Al_{12}$ auf Grund der hohen Al-Affinität der SE sogar ganz unterdrückt werden. Von Foerster (1973) wird bei AE42 hingegen nicht die Korngrenzphase als ausschlaggebend angesehen, vielmehr macht er die im α -Mg gelösten SE-Atome für die gute Kriechbeständigkeit verantwortlich.

2.4.4.3 ZA- und ZACa-Legierungen

Im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen Druckgusslegierungen sind bis jetzt keine systematischen Untersuchungen zum Kriechverhalten der ZA- und ZACa-Legierungen in der Literatur veröffentlicht worden. Die meisten Arbeiten, wie die von Zhang et al. (1998-B) und von Luo und Shinoda (1998-A), haben lediglich die Bestimmung exemplarischer Kriechdaten und deren Vergleich mit Werten konventioneller Legierungen zum Ziel. So lassen sich in der Literatur keine Angaben zum Spannungsexponenten und zur Aktivierungsenergie, sowie zu den dominierenden Kriechmechanismen finden. Die veröffentlichten Daten lassen aber erkennen, dass ZA-Legierungen generell eine bessere Kriechbeständigkeit als z.B. AZ91 und AM60 aufweisen (Zhang et al. 1998-A, Foerster 1975). Zusätzlich konnte von Luo und Shinoda (1998-C) gezeigt werden, dass sich die Kriechbeständigkeit durch die Zugabe von Ca kontinuierlich steigern lässt. So wird in einer Arbeit von Luo und Shinoda (1998-A) berichtet, dass die Legierung ZACa8506 einen höheren Widerstand gegenüber Kriechverformung besitzt als AE42.

2.5 Zusammenfassung des Literaturüberblicks und Ziel der Arbeit

Wie in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigt wurde, verfügen Mg-Druckgusslegierungen über ein attraktives Eigenschaftsprofil, das sie für die Verwendung in vielen Bereichen der Technik interessant machen. Vor allem die Massenfertigung von dichter reduzierten Bauteilen in der Automobilindustrie könnte dabei ein großes Anwendungsfeld für neuartige Magnesiumlegierungen werden. Der Einsatz konventioneller Mg-Legierungen ist zur Zeit

wegen des geringen Kriechwiderstandes aber auf Bauteile beschränkt, die während des Betriebs keiner hohen Temperatur ($T < 120\text{ °C}$) ausgesetzt werden. Mit dem Kriechverhalten von Mg-Druckgusslegierungen beschäftigen sich eine Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten, die sich jedoch zum Großteil auf kommerziell erhältliche Legierungen mit Al als Hauptlegierungselement konzentrieren. Lange Zeit stand dabei der qualitative Vergleich von Legierungen im Vordergrund des Interesses. Erst in den letzten Jahren wurden verstärkt grundlegende Untersuchungen zu den Mechanismen der Kriechverformung durchgeführt. Wie die Literaturübersicht zeigt, differieren die Interpretationen der verschiedenen Autoren hinsichtlich der dominierenden Mechanismen jedoch zum Teil erheblich. Es scheint aber gesichert, dass der Volumenanteil und die Verteilung der intermetallischen Phasen in den Gefügen der Mg-Legierungen einen erheblichen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit ausüben. Es konnte bis jetzt nicht genau geklärt werden, ob entweder die thermische Stabilität der Korngrenzenphasen oder die Hochtemperaturplastizität der Mg-Matrix das Kriechverhalten maßgeblich dominiert. Weiterhin herrscht noch Unklarheit, welchen Einfluss mikrostrukturelle Gefügeveränderungen, wie sie während einer längeren Temperaturbeanspruchung beobachtet werden können, auf die Kriechfestigkeit von Mg-Druckgusslegierungen besitzen. Über Legierungen im ZA- und ZACa-System sind in der Literatur nur begrenzt Informationen zu finden. Einige Autoren haben sich mit der Phasenentwicklung dieser Experimentallegierungen beschäftigt, wobei diese Messungen aber allein auf röntgenographischen Methoden beruhen (Bronfin et al. 2000, Zhang et al. 1998-A). Auf Grund der Komplexität des ternären Mg-Zn-Al-Phasensystems und der darin vorkommenden Phasen müssen diese Ergebnisse aber kritisch betrachtet werden. Systematische Untersuchungen, die sich mit den Mechanismen der Kriechverformung im ZA-System beschäftigen, sind bis jetzt nicht publiziert worden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung der Gefüge- und Phasenentwicklung von Mg-Legierungen im ZA- bzw. ZACa-System und deren Kriecheigenschaften im Temperaturintervall von 150 bis 210 °C. Als Basis wurde hierfür eine Legierung mit 8 Gew. % Zink und 5 Gew. % Aluminium (ZA85) gewählt. Zusätzlich wurden zwei ZA85 Legierungen, modifiziert mit 0.3 und 0.9 Gew. % Ca, untersucht (ZACa8503 und ZACa8509). Im Vordergrund steht die Bestimmung des Kriechverhaltens, das die Legierungen im druckgegossenen Zustand aufweisen. Durch eine Korrelation des mechanischen Verhaltens mit Ergebnissen verschiedener mikroskopischer Analysemethoden sollen grundlegende Erkenntnisse über die Kriechdeformation von Mg-Druckgusslegierungen

gewonnen werden. Es werden weiterhin auch Messungen an wärmebehandelten Proben durchgeführt, um dadurch ein besseres Verständnis über den in der Literatur kontrovers diskutierten Einfluss von Gefügeveränderungen auf die Kriechverformung zu erlangen. Als experimentelle Methoden werden hierfür zusätzlich die Nanohärteprüfung, die mechanische Spektroskopie und die Neutronenkleinwinkelstreuung eingesetzt. Auf diese Weise soll der Mechanismus, der das Kriechen von Mg-Druckgusslegierungen maßgeblich dominiert, identifiziert werden und das Kriechverhalten dieser komplexen Gussstrukturen durch ein phänomenologisches Modell beschrieben werden. Darauf aufbauend sollen Hinweise für zukünftige Legierungsentwicklungen gegeben und Ansätze für die Erhöhung der Kriechfestigkeit von Mg-Druckgusslegierungen vorgestellt werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenmaterial

3.1.1 Druckgusslegierungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei nicht kommerziell erhältliche Mg-Druckgusslegierungen hergestellt und untersucht. Als Ausgangssystem für diese Studie wurde eine Mg-Legierung mit nominell 8 Gew. % Zink und 5 Gew. % Aluminium (ZA85) gewählt. Zusätzlich zu diesem Basissystem wurden zwei Varianten dieser Experimentallegierung, die durch die Zugabe von 0.3 und 0.9 Gew. % Calcium (ZACa8503 und ZACa8509) modifiziert wurden, erschmolzen und charakterisiert. Die Ausgangsstoffe zur Herstellung dieser ZA- und ZACa-Legierungen bildeten die „high purity“ Legierungen AM50hp und AZ91hp (Fa. Hydro Magnesium, Norwegen). Zur Einstellung des gewünschten Zinkgehaltes wurde Feinzink 99.995 % verwendet. Calcium wurde in Form einer Mg-Ca-Vorlegierung mit 35 Gew. % Ca (MAG-CALTM 70/30, Fa. Timminco SA, Schweiz) zugegeben. Die Herstellung der Legierungen und das Druckgießen des Probenmaterials erfolgte am Österreichischen Gießereinstitut in Leoben (ÖGI). Entsprechende Einwaagen der Ausgangsstoffe wurden hierfür in einem Zweikammer-Schmelzaggregat mit einem Fassungsvermögen von 200 kg aufgeschmolzen und durch intensives mechanisches Rühren homogenisiert. Zum Schutz vor Oxidation wurde die Schmelzbadoberfläche mit einer 0.2 % SF₆ / N₂ – Atmosphäre beaufschlagt. Die verschiedenen Legierungen wurden anschließend auf einer 500 t

Kaltkammer-Druckgussanlage in Form von Stufenplatten abgegossen. Die Platten haben eine Länge von 168 mm und eine Breite von 14 mm. Um Einflüsse der Wandstärke auf die Gefügeentwicklung untersuchen zu können variiert die Dicke der Platten über die Länge in 7 Stufen von 25 bis 2.5 mm (Abbildung 3-1).

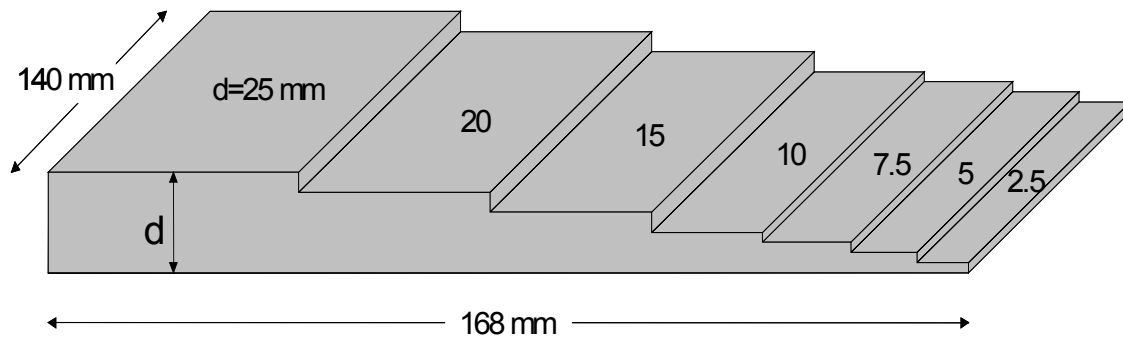


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der druckgegossenen Stufenplatten.

Die so eingestellten Legierungszusammensetzungen wurden nach der Formgebung an je drei Stufenbarren, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus dem Herstellungsprozess entnommen wurden, bestimmt. Die Analysen erfolgten nasschemisch mit Hilfe der Optischen Emissions-Spektrometrie mittels Plasmaanregung (ICP-OES). Tabelle 3-1 stellt die gemessenen mittleren Legierungselementkonzentrationen, sowie die gefundenen Grenzwerte für die Schwermetallverunreinigungen an Eisen, Nickel und Kupfer dar. Durch das oben beschriebene Herstellungsverfahren konnten drei Legierungen erschmolzen werden, die sich im Rahmen tolerierbarer Abweichungen durch einen konstanten Zn- und Al-Gehalt auszeichnen. Der Ca-Gehalt der ZA85 Legierungen variiert dabei in drei Stufen zwischen 0 und 0.9 Gew. %.

Tabelle 3-1: Ergebnisse der chemischen Analysen mittels ICP-OES (Angaben in Gew. %).

Legierung	Zn	Al	Ca	Mn	Fe, Ni, Cu
ZA85	8.0 +/- 0.3	4.8 +/-0.2	-	0.3 +/- 0.02	≤ 0.005
ZACa8503	8.4 +/- 0.3	4.9 +/-0.2	0.33 +/- 0.03	0.3 +/- 0.02	≤ 0.005
ZACa8509	8.6 +/- 0.3	4.8 +/-0.2	0.88 +/- 0.03	0.3 +/- 0.02	≤ 0.005

3.1.2 Wärmebehandlungen der Druckgusslegierungen

Die druckgegossenen Legierungen wurden zusätzlich verschiedenen Wärmebehandlungen unterworfen. Die Proben hierfür wurden ebenfalls aus den 10 mm dicken Stufen der Gussbarren entnommen und zum Schutz vor Oxidation unter Argonatmosphäre in Boratglasrohren eingekapselt. Die Wärmebehandlungen erfolgten in widerstandsgeheizten Öfen im Temperaturintervall zwischen 170 und 370 °C. Auslagerungsversuche, mit dem Ziel das Gefüge künstlich zu altern und thermisch zu stabilisieren, wurden bei 170 und 190 °C durchgeführt, wobei die Auslagerungszeiten zwischen 20 und 1500 h variiert wurden. Lösungsglühungen wurden bei 320 und 370 °C vorgenommen, um die thermische Stabilität der intermetallischen Korngrenzphasen und das Potenzial zur Ausscheidungshärtung zu untersuchen. Nach den Wärmebehandlungen wurde die Glaskapselung zerstört und die Proben in Wasser abgeschreckt.

3.1.3 Umgeschmolzene ZA85-Legierung

Exemplarisch für alle Druckgusslegierungen wurde am Beispiel der ZA85 neben dem feinkörnigen Druckgussgefüge eine grobkörnige Gefügestruktur eingestellt. Dadurch sollten der Einfluss der herstellungsbedingten Erstarrungsgeschwindigkeit auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften der Legierung bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden ca. 200 g schwere Teile aus den ZA85 Gussbarren entnommen und in einem Glaskohlenstoffiegel mit einem Durchmesser von 35 mm in einem Induktionsofen unter Ar-Atmosphäre aufgeschmolzen. Für das Aufheizen wurde eine Heizrate von ca. 100 K/min gewählt. Um eine ausreichende Homogenisierung zu erzielen wurde die Maximaltemperatur von 700 °C für ca. 5 Minuten gehalten. Die Erstarrung erfolgte kontrolliert mit einer definierten Abkühlrate von 60 K/min im Kohlenstoffiegel. Zur Vermeidung störender Schlackeeinschlüsse wurden die Proben für die mechanische und mikrostrukturelle Charakterisierung aus dem Zentrum des zylinderförmigen ZA85-Blockes entnommen. Die nasschemische Analyse mittels ICP-OES ergab, dass die umgeschmolzene ZA85-Legierung die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial aufweist. Ein Abbrand von Legierungselementen während des Umschmelzprozesses kann somit ausgeschlossen werden.

3.2 Mikrostrukturelle Untersuchungen

3.2.1 Probenpräparation

Für die mikrostrukturelle Untersuchung der Druckgusslegierungen wurde der 10 mm dicke Bereich der Stufenplatten, aus dem auch die Proben für die Kriechversuche entnommen wurden, herangezogen. Die Probennahme erfolgte so, dass die zu untersuchende Oberfläche parallel zur Längsseite des Gussstückes orientiert war. Nach dem Zerteilen der Stufenbarren mit einer Bandsäge erfolgte die weitere Bearbeitung mit Aluminiumoxid-Trennscheiben auf einer Low-Speed-Säge. Die so gewonnenen Plättchen mit einer Kantenlänge von 10 mm und einer Dicke von 3-5 mm wurden ohne vorheriges Einbetten geschliffen und poliert. Für licht- (LM) und rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen, sowie für die Augerelektronen-Spektroskopie, wurden die Proben auf SiC-Papier bis zu einer Körnung von 1200 nass geschliffen. Das weitere Polieren erfolgte mit ölhaltigen Diamantsuspensionen der Korngrößen 6 und 3 μm (Fa. Wirtz Buehler) auf DP-Mol-Tüchern (Fa. Struers) und 1 μm auf DP-Plus-Tuch (Fa. Struers). Die Endpolitur wurde mit einer Mischung aus OP-S-Suspension (Fa. Struers) und Alkohol auf OP-Chem-Tuch (Fa. Struers) durchgeführt. Zwischen den einzelnen Polierschritten wurden die Proben erst mit Aceton und anschließend mit reichlich fließendem Ethanol gereinigt. Zur Sichtbarmachung der Gussstruktur und der Seigerungszone entlang der Korngrenzen wurden die Proben chemisch angeätzt. Als Ätzlösung kam Picral I, eine Mischung aus 5 ml 100-prozentiger Essigsäure, 6 g Pikrinsäure, 10 ml destilliertem Wasser und 100 ml Ethanol (Avedesian und Baker 1999), zum Einsatz. Die Zeiten für die Tauchätzung variierten je nach Legierung zwischen 5 und 30 Sekunden. Anschließend wurden die Proben mit Ethanol gereinigt und im Heißluftstrom getrocknet.

Zur Präparation elektronentransparenter TEM-Folien wurde eine Kombination aus mechanischer Dünnung und Ionenstrahlätzung angewandt. Zunächst wurden ca. 1 cm^2 große Plättchen mit einer Aluminiumoxid-Trennscheibe aus den Gussbarren herausgesägt und auf SiC-Papier der Körnung 1200 bis auf eine Restdicke von 100 μm geschliffen. Aus diesen Folien wurden Proben mit einem Durchmesser von 3 mm herausgestanzt, die dann mit einem „Dimpel-Grinder“ (Dimpel-Grinder 656, Fa. Gatan) von beiden Seiten bis auf eine Restdicke von 20 μm mechanisch gedünnt wurden. Als Abrasivmittel wurde hierfür eine ölhaltige Diamantsuspension der Fa. Buehler (6 und 3 μm) verwendet. Zur Erzielung geringer Oberflächenrauigkeiten wurde dem letzte Dimpelschritt eine Fellradpolitur mit ölhaltiger

Diamantsuspension (3 μm) angeschlossen. Um die endgültige Elektronentransparenz herzustellen wurden die so vorbehandelten Proben anschließend mit einem Ionenstrahldünner (RES010, Fa. Bal-Tec) weiter bearbeitet. Das Gerät arbeitete mit Ar^+ -Ionen, die unter einem Winkel von 6° auf die Probe trafen. Um die thermische Belastung der Proben durch den Ionenbeschuss so gering wie möglich zu halten, wurde mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 3.5 kV gearbeitet. Aufgrund der instabilen Mikrostruktur der untersuchten Mg-Legierungen ist dies besonders bei Proben, die im Gusszustand betrachtet werden sollen, zu beachten. Eine Präparation über den Prozess des elektrolytischen Dünnens wäre dafür besser geeignet gewesen, konnte aber wegen des starken korrosiven Angriffs durch die Elektrolyten, speziell auf die übersättigten Bereiche nahe der Korngrenzen, nicht angewandt werden.

3.2.2 Probencharakterisierung

3.2.2.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die Charakterisierung der Gussgefüge in Bezug auf mikrostrukturelle Kenngrößen erfolgte mit einem Axiophot Auflichtmikroskop der Fa. Zeiss. Die Proben wurden zur besseren Unterscheidung der einzelnen Gefügebestandteile hierfür mit Picral I geätzt. Die Bestimmung des mittleren Dendritenarmdurchmessers, sowie des Anteils der intermetallischen Korngrenzphase, wurde mit Hilfe von lichtmikroskopischen Aufnahmen, die nach dem Linienschnitt- bzw. Punktrasterverfahren quantitativ ausgewertet wurden, durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der hierfür angewandten Vorgehensweise ist z.B. bei Exner et al. (1993) zu finden.

3.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Morphologie der intermetallischen Korngrenzphase kam ein mit einem EDX-Detektor ausgestattetes Rasterelektronenmikroskop (JEOL JSM 820) zum Einsatz. Hiermit wurden auch semiquantitative Elementanalysen durchgeführt, um die lokale Verteilung der Legierungselemente in unterschiedlichen Gefügebestandteilen zu bestimmen.

Darüber hinaus wurde die örtliche Verteilung der Ausscheidungen, die sich während thermischer Beanspruchung bilden, untersucht.

3.2.2.3 Augerelektronen-Spektroskopie

Ein Augerelektronen-Spektroskop der Fa. PHI (PHI SAM600) wurde zur Detektierung der zweidimensionalen Legierungselementverteilung in den Seigerungszone entlang der Korngrenzen verwandt. Um die Probenoberfläche nicht zu beeinflussen, wurden die polierten Proben für diese Untersuchungen nicht chemisch geätzt. Die Messungen wurden entlang von 5 bis 10 μm langen Linien durchgeführt, die senkrecht zu den Korngrenzen verliefen.

3.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen

Verschiedene transmissionselektronenmikroskopische Methoden wurden herangezogen um die Kristallstruktur und die Zusammensetzung der intermetallischen Korngrenzphase zu bestimmen. Für diese Untersuchungen stand unter anderem ein TEM des Typs JEOL 200CX, das mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde, zur Verfügung. Zur Orientierung der Probe relativ zum Elektronenstrahl verfügte dieses Gerät über einen mit zwei Goniometerschrauben ausgestatteten Doppelkipphalter der Firma Gatan. Der Winkel, um den die Probe im TEM gekippt werden konnte, umfasste dabei in der einen Richtung einen Bereich von $\pm 40^\circ$ in und in der anderen von $\pm 36^\circ$, wobei im gesamten Intervall eine Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ erreicht werden konnte. Das gleiche Mikroskop wurde auch benutzt, um thermisch induzierte Ausscheidungen zu untersuchen. Weiterhin stand ein mit einem EDX-Detektor ausgestattetes TEM des Typs JEOL 2000 FX zur Verfügung. Es wurde eingesetzt, um neben der Strukturinformation auch Daten über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen untersuchten Gefügebestandteile zu erhalten. Aus dem gleichen Grund wurde auch ein energiefilterndes TEM (EFTEM) der Firma Zeiss (EM 912 Omega) verwendet. Mit diesem Elektronenmikroskop konnte mittels der Energieverlust-Analyse die Elementverteilung in kurzer Zeit mit hoher Ortsauflösung ermittelt werden.

3.2.2.5 Hochauflösende (HRTEM) TEM-Untersuchungen

Im Unterschied zur konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie, bei der die Bildentstehung auf Beugungs- und Absorptionseffekten beruht, erfolgt die Abbildung im HRTEM nach dem Abbéschen Prinzip. Dabei werden dreidimensionale Translationsgitter durch Interferenz des Elektronenstrahls mit mehreren gebeugten Strahlen als zweidimensionale Projektion von Atomsäulen abgebildet. Diese Methode wurde vor allem zur Bestimmung der Kristallstruktur der intermetallischen Korngrenzphase eingesetzt. Hierfür wurden konventionell präparierte TEM Proben in einem Mikroskop des Typs JEOL 4000 EX (Beschleunigungsspannung 400 kV) untersucht. Mit diesem Gerät konnte eine Punktauflösung von 0.18 nm erreicht werden.

3.2.2.6 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung wurde eingesetzt, um die Ausscheidungsstrukturen der ZA85 und ZACa8509 Legierungen zu analysieren. Die Messungen erfolgten an der Neutronenkleinwinkelstreuanlage SANS-2 des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht. Die Anlage arbeitet mit monochromatischen, kalten Neutronen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.57$ nm und einer Wellenlängenverteilung von $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Es wurden vier verschiedene Detektorabstände von 1, 3, 9 und 21 m mit entsprechenden Kollimationen benutzt, womit sich Streuvektoren q von 0.02 bis 2.5 nm^{-1} abdecken ließen. Die gestreuten Neutronen wurden mit einem Flächendetektor (50 x 50 mm) mit 128 x 128 Pixel detektiert. Die Kalibrierung des makroskopischen differentiellen Wirkungsquerschnitts $d\Sigma/d\Omega$ erfolgte mit Vanadium als Referenzsubstanz. Für die SANS-Untersuchungen wurden plättchenförmige Proben mit einer Kantenlänge von 25 mm und einer Dicke von ca. 1 mm verwendet. Um Aussagen über die Entwicklung der Teilchengröße und der Teilchendichte treffen zu können, wurden die Proben, sowohl im Gusszustand, als auch im wärmebehandelten Zustand (Auslagerung: 20 h bei 170 °C) untersucht.

Für elastische Neutronenstreuung ist der Streuvektor q durch die Differenz der Wellenvektoren vor und nach der Streuung bestimmt. Der absolute Wert kann mit der Wellenlänge λ der thermischen Neutronen und dem Beugungswinkel θ nach Gleichung 3-1 berechnet werden.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3-1)$$

Der makroskopische Wirkungsquerschnitt Σ für elastische Neutronenstreuung an einer Probe mit einer Atomkerndichte von $n_n = N/V$ (N : Zahl der Atomkerne; V : durchstrahltes Volumen) ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$\Sigma = n_n \sigma_{\text{coh}} \quad (3-2)$$

In dieser Gleichung bezeichnet σ_{coh} den mikroskopischen Wirkungsquerschnitt ($\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b^2$), der von der atomaren Streulänge b abhängt.

Der SANS-Streuquerschnitt von Ausscheidungsteilchen kann nach Kostorz (1979) durch ein Zweiphasenmodell, das sich auf isolierte Partikel in einer homogenen Matrix bezieht, durch folgenden mathematischen Zusammenhang dargestellt werden:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega_n}(q) = (\Delta\eta_n)^2 \int_0^\infty n_n(r) V(r)^2 F(q,r)^2 dr. \quad (3-3)$$

In dieser Gleichung beschreibt $d\Sigma/d\Omega$ den makroskopischen differentiellen Wirkungsquerschnitt, wobei Ω den Raumwinkel der Detektoranordnung darstellt. $\Delta\eta_n$ ist die Differenz der nuklearen Streulängendichte zwischen Teilchen und Matrix, $n(r)dr$ beschreibt die Häufigkeit der Teilchen mit Radien zwischen r und $r + dr$ und $V(r)$ steht für das Teilchenvolumen. In einer ersten Näherung wurde angenommen, dass es sich bei den Ausscheidungen um sphärische Partikel handelt. Der Teilchenformfaktor $F_s(q,r)$ für sphärische Partikel lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben (z.B. Guinier und Fournet 1955, Seite 19):

$$F_s(q,r) = 3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \quad (3-4)$$

Die Teilchengrößenverteilung $n(r)$ kann durch mehrere analytische Verteilungsfunktionen beschrieben werden. In dieser Arbeit wurde eine log-normal Verteilung folgender Form verwendet:

$$n(r) = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi\beta}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln(r/r_0))^2}{2\left(\frac{\beta}{r_0}\right)^2}\right]. \quad (3-5)$$

Die drei freien Parameter dieser Verteilung sind die Position r_0 des Maximums, die Breite β der Verteilung, und die in der Verteilung enthaltenen Teilchendichte n_0 . Der in der Verteilung auftretende Volumenanteil f der Teilchen ist gegeben durch:

$$f = \int_0^{\infty} n(r) V(r) dr. \quad (3-6)$$

Die Parameter der Teilchengrößenverteilung wurden durch die Anpassung einer berechneten Kurve an die gemessenen Streukurven bestimmt. Zusätzlich wurden für diese Anpassung zwei weitere Beiträge berücksichtigt. Zum einen ein Term $a_n \cdot q^{-4}$, der größere Inhomogenitäten des Probenmaterials erfasst. Zum anderen ein isotroper Beitrag b_n , der den Kurvenverlauf im Bereich großer Streuvektoren korrigiert. Die Werte a_n und b_n wurden dabei aus den gemessenen Streukurven bestimmt und sind in Tabelle A-2 im Anhang dargestellt. Eine mögliche Unsicherheit in der Bestimmung von b_n resultiert auf Grund des eingeschränkten q -Bereichs bei der Messung, was bei der Untersuchung sehr kleiner Teilchen zu einem Fehler in der Größenverteilung führen kann.

3.3 Mechanische Prüfung

3.3.1 Probenvorbereitung

Für die Druckversuche mit konstanter Last und konstanter Verformungsgeschwindigkeit wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 9.0 mm und einer Höhe von

18.0 mm verwendet. Die Proben wurden durch konventionelle mechanische Verfahren aus den 10 mm dicken Stufen der Gussbarren herausgearbeitet. Die Probenentnahme erfolgte in der Art, dass die Richtung der Lastaufbringung während der Versuche der Querrichtung der Gussplatte entsprach. Vor der Durchführung der Druckexperimente wurde die Porosität der Proben bestimmt um großvolumige Gussfehler, wie Lunker und Gasporen detektieren zu können. Solche Herstellungsfehler führen zu einer Querschnittsverminderung und würden die Messergebnisse stark beeinflussen. Hierzu wurde die geometrische und die theoretische Dichte der Proben bestimmt und daraus die Porosität berechnet. Die Messung der geometrischen Dichte erfolgte dabei nach dem Archimedisches Prinzip. Als Medien für die Dichtebestimmung wurde zum einen Luft und zum anderen destilliertes Wasser verwendet. Die geometrische Dichte (ρ_{geom}) der Proben errechnet sich nach Gleichung 3-7 aus der Dichte des Referenzmediums Wasser (ρ_0) und den Massen, die in den unterschiedlichen Medien bestimmt wurden (m_{Luft} , m_{Wasser}).

$$\rho_{\text{geom}} = \frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}}} \cdot \rho_0 \quad (3-7)$$

Zur Ermittlung der theoretischen Dichte (ρ_{theor}) wurden die Ergebnisse der chemischen ICP-OES Analyse (Tabelle 3-1) herangezogen. Aus der Konzentration der Einzelemente und den Elementardichten lässt sich, durch Addition der gewichteten Einzelbeiträge, die theoretische Dichte (ρ_{theor}) der Legierung berechnen. Die Porosität P_0 der Druckproben wurde nach Gleichung 3-8 aus der theoretischen und der geometrischen Dichte bestimmt.

$$P_0 = 1 - \frac{\rho_{\text{geom}}}{\rho_{\text{theor}}} \quad (3-8)$$

In Tabelle 3-3 sind die mittleren Dichten und die daraus berechneten Porositätswerte der drei Druckgusslegierungen dargestellt. Die mittlere Porosität in der 10 mm dicken Stufe schwankt in Abhängigkeit von der Legierung zwischen 1.3 und 1.7 Vol. %. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Messungen von Watzinger (2000), der für die Porosität einer 5 mm dicken Stufe aus einer vergleichbaren Gussplatte (AZ91) einen Wert von ca. 1 Volumenprozent angibt. Die relativ niedrige Porosität der ZA und ZAC Legierungen ist ein Hinweis auf die gute Gießbarkeit dieser Experimentallegierungen. Um den materialbedingten Fehler

bei den Messungen so gering wie möglich zu halten, wurden für die mechanische Prüfung nur Proben herangezogen, deren Porosität zwischen 1.3 und 1.8 Vol. % lag.

Tabelle 3-3: Mittelwerte der geometrischen und theoretischen Dichte, sowie der Porosität, dargestellt für die verwendeten Druckproben aus den Legierungen ZA85, ZACa8503 und ZACa8509.

Legierung	ZA85	ZACa8503	ZAC8509
ρ_{geom} [g/cm ³]	1.858 +/- 0.011	1.863 +/- 0.021	1.871 +/- 0.015
ρ_{theor} [g/cm ³]	1.889 +/- 0.008	1.895 +/- 0.008	1.896 +/- 0.008
Porosität [Vol. %]	1.65	1.69	1.32

3.3.2 Apparativer Aufbau

Für die Durchführung der Druck- und Druckkriechversuche bei Raumtemperatur bzw. im Temperaturintervall zwischen 150 und 210 °C kamen zwei vergleichbar aufgebaute Universalprüfmaschinen (RMC 100, Fa. Schenck Trebel und Z1474, Fa. Zwick) zum Einsatz. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3-2 schematisch dargestellt. Bei beiden Apparaturen handelte es sich um elektromechanische Prüfmaschinen, die je mit einer 100 kN Kraftmessdose ausgestattet waren. Die Heizung der Proben erfolgte in beiden Fällen induktiv mittels wassergekühlter Kupferspulen, die mit 5 bzw. 4 Windungen den Versuchsraum umgaben. Als Induktionsheizungen kamen bei beiden Versuchsaufbauten Systeme der Fa. Hüttinger (TIG 5/300) mit 5 kW Leistung zum Einsatz. Zur Vermeidung von Oberflächeneffekten wurden sie mit einer relativ niedrigen Frequenz von 50 kHz betrieben. Die Geometrie der Kupferspulen wurde für beide Systeme so optimiert, dass der Temperaturgradient auf ein Minimum reduziert werden konnte. Bei dehnungs- als auch kraftgeregelten Versuchen wurde das Messsignal am Ausgang der Messverstärker mit dem Sollwert einer externen Steuereinheit verglichen und der Antrieb über einen PID-Regler gesteuert. Die Messgrößen (Kraft, Dehnung und Temperatur) wurden als Funktion der Zeit digital erfasst. Im Anschluss wurden die Dehnungen bzw. die Dehnraten als Funktion der Zeit bzw. der Dehnung errechnet und graphisch dargestellt.

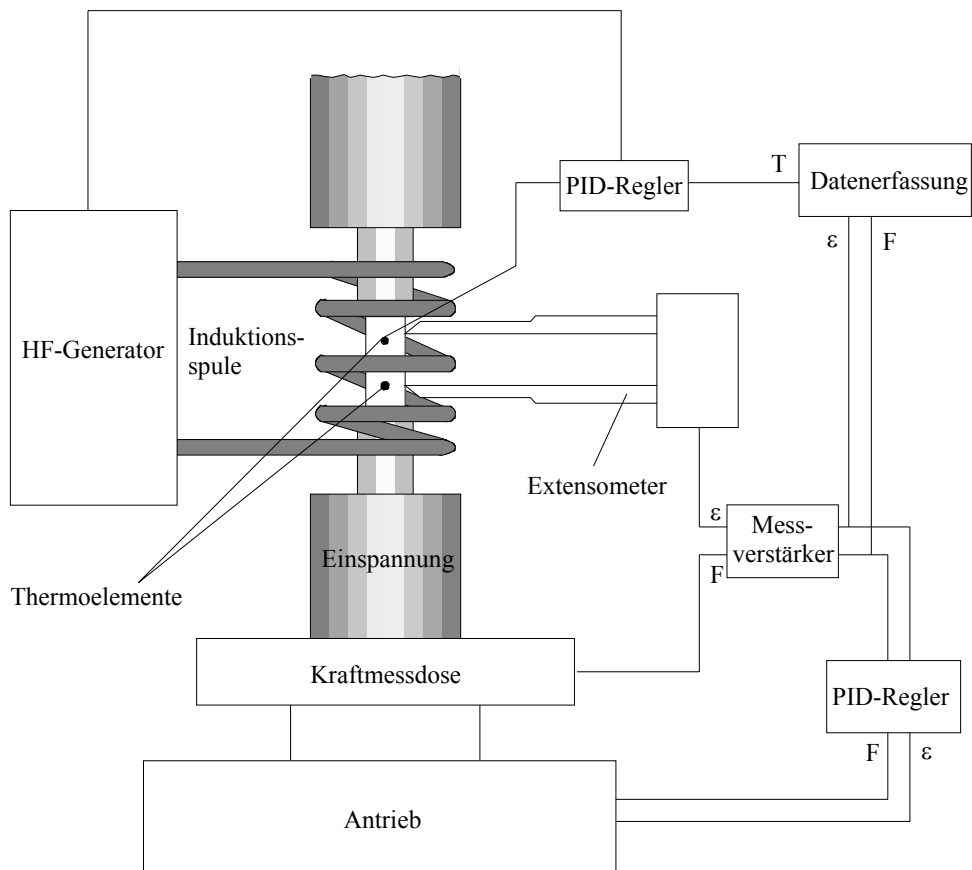


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der mechanischen Prüfung unter Druckbelastung.

Dehnungsmessung

Die Dehnungsmessung erfolgte an beiden Apparaturen mit Hilfe von Hochtemperatur-extensometern der Fa. Schenck. Sie bestehen aus Dehnungsaufnehmern, die nach dem Widerstandsprinzip arbeiten. Die Probendehnung wurde dabei nicht direkt an der Probe gemessen, sondern durch je zwei Keramikstangen (Al_2O_3) auf die Dehnungsaufnehmer übertragen. Die Befestigung erfolgte mit Blattfedern, die die Extensometer gegen die Probe drückten und so zu einer Fixierung, der mit Schneiden versehenen Keramikstäbe, führten. Die verwendeten Extensometer verfügten über einen maximalen Messbereich von ± 1 mm. Dies entspricht einer maximalen Stauchung von ca. 9 %, die mit diesem Versuchsaufbau gemessen werden konnten. Die Messlängen und die verwendeten Kalibrierfaktoren der unterschiedlichen Versuchsaufbauten sind in Tabelle 3-4 dargestellt. Eine Abschätzung des

apparativen Messfehlers, der in der Temperatur- und Dehnungsmessung liegt, ist im Anhang auf Seite 154 zu finden.

Tabelle 3-4: Messlängen und Kalibrierfaktoren der verwendeten Dehnungsmesssysteme (Hochtemperaturextensometer Fa. Schenck Trebel) .

Prüfmaschine	RMC100	Z1474
Ausgangsmesslänge	$12.883 \pm 0.5 \text{ mm}$	$11.277 \pm 0.5 \text{ mm}$
Kalibrierfaktor	0.1501 mm/V	0.1493 mm/V

Temperaturmessung

Die Temperaturregelung erfolgte bei beiden Versuchsanordnungen über je ein Thermoelement (Ni/NiCr / Typ K), das durch Punktschweißen in der Mitte der Probe fixiert wurde. Zur Kontrolle der Regeltemperatur wurde im unteren Teil der Probe ein zweites Thermoelement angeschweißt und die Temperaturwerte digital registriert. Die Abweichung zwischen der Regel- und der Kontrolltemperatur war bei allen Messungen unter $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

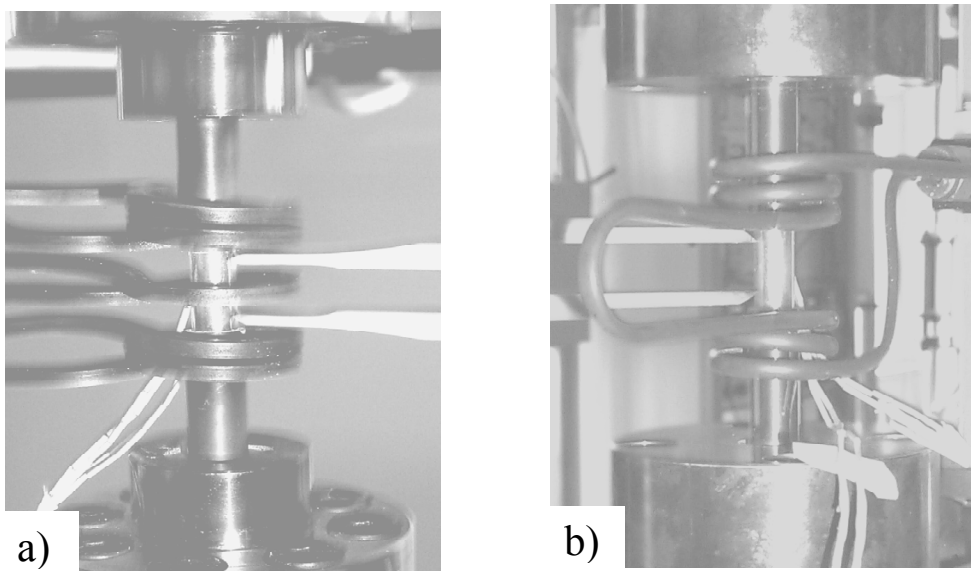


Abbildung 3-3: Versuchsaufbau der induktionsbeheizten Druckkriechversuche
a) RMC100 Fa. Schenck Trebel und b) Z1474 Fa. Zwick.

In regelmäßigen Abständen wurde eine Temperaturkalibrierung der Anlage mit einer Reverenzprobe durchgeführt. An der Oberfläche dieser Mg-Druckprobe waren 6 kalibrierte Thermoelemente (Ni/NiCr / Typ K) angeschweißt. Die Thermoelemente waren so positioniert, dass sowohl ein tangentialer als auch ein radialer Temperaturverlauf bestimmt werden konnte. Mit Hilfe dieser Referenzprobe wurden die Induktionsspulen ausgerichtet und der auftretenden Temperaturgradient minimiert. Durch das Justieren der Spulen konnte die Temperaturdifferenz im Bereich der Messlänge auf ± 1 K reduziert werden, was der Messgenauigkeit der Thermoelemente entspricht. Die Hartmetallstempel, die zur Einspannung der Proben verwendet wurden, hatten zusätzlich einen positiven Einfluss auf das Temperaturprofil in den Proben. Da das Stempelmaterial durch das HF-Feld ebenfalls geheizt wurde, trugen sie durch Wärmeleitung zu einer Stabilisierung der Temperaturverteilung in den Proben bei.

Reibungseinfluss

Der Reibungseinfluss, der durch den Kontakt zwischen der Probe und dem Stempelmaterial entsteht und Auswirkungen auf das Verformungsverhalten hat, konnte in dieser Arbeit vernachlässigt werden. Zum einen wurden Proben mit einem großen Schlankheitsgrad $\kappa = 2.25$ verwendet. Dieser Wert berechnet sich als Quotient aus der Probenlänge L und der Quadratwurzel der Probenquerschnittsfläche S nach folgender Gleichung:

$$\kappa = \frac{L}{\sqrt{S}} \quad (3-9)$$

Nach Blum und Ilschner (1967) ist erst ab einem κ -Wert unterhalb von 1 ein signifikanter Einfluss der Kontaktflächen zu erwarten. Zum anderen zeigten die untersuchten Werkstoffe bereits bei einer Dehnung unterhalb von 3 % eine minimale bzw. stationäre Verformungsgeschwindigkeit. Darum konnten die Versuche nach einer Stauchung von maximal 8 % abgebrochen werden. Eine „Austonnung“ der Proben konnte in diesem Dehnungsintervall bei keinem der Versuche beobachtet werden. Um die Reibung zu verringern wurde auf die Grenzfläche zwischen Probe und Stempel zusätzlich eine dünne Gleitschicht aus Bornitrid aufgebracht. Für die Auswertung der Versuche konnte so von einer geometrisch ähnlichen Gestaltsänderung der Proben ausgegangen werden.

Versuchsdurchführung

Die Wahl der Versuchsparameter orientierte sich bezüglich der Temperatur an technisch relevanten Einsatzbedingungen ($T > 150 \text{ °C}$). Für die Auswahl der angelegten Spannung wurde darauf geachtet, dass die RT-Stauchfestigkeit der Legierungen bei den Kriechversuchen nicht überschritten wurde. Zu Beginn des Versuchs wurden die Proben zentrisch in die Prüfapparatur eingebaut und mit einer Vorlast von 0.1 kN fixiert, um den Dehnungsaufnehmer an der Probe anbringen zu können. Anschließend erfolgt das Aufheizen der Proben auf die Prüftemperatur. Diese wurde zur Einstellung einer homogenen Temperaturverteilung für 15 Minuten gehalten. Die entsprechende Prüfkraft wurde vor Beginn der Versuche mit Hilfe der Ausgangsquerschnittsfläche, die um die thermische Ausdehnung korrigiert wurde, festgelegt. Das Aufbringen der Prüflast erfolgte in Abhängigkeit der Spannung in einer Zeit von 2-10 s. Die dabei auftretende Anfangsdehnung lag generell über den Werten, die für rein elastisches Verhalten zu erwarten wären. Bei der Auswertung wurde dieser Beitrag von der Gesamtdehnung abgezogen, woraus sich der Wert für die zeitabhängige Kriechdehnung ergab. Die gemessenen Anfangsdehnungen sind mit den charakteristischen Kriechkenngrößen tabellarisch im Anhang dargestellt. Alle weiteren Messgrößen wurden als Funktion der Zeit in Intervallen von 60 s durch ein Testpoint-Programm digital erfasst.

3.4 Mechanische Spektroskopie

Die mechanische Spektroskopie basiert auf Messungen der inneren Reibung in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Frequenz. Hierzu wurde eine Subresonanz-Torsionsapparatur verwendet. Die Anregung erzwungener Schwingungen erfolgte dabei unterhalb der Resonanzfrequenz. Die innere Reibung wird durch den Verlustwinkel ϕ dargestellt und durch die Phasenverschiebung zwischen der durch die Torsion aufgebrachten alternierenden Spannung σ und der daraus resultierenden Dehnung ε bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsapparatur und ihrer Funktionsweise ist bei Weller (1995) zu finden. Dieser apparative Aufbau ermöglicht die Messung des Verlustwinkels, sowohl als Funktion der Temperatur bei konstanter Frequenz, als auch als Funktion der Frequenz bei konstanter Temperatur. Zur Messung der Aktivierungsenthalpie wurden Proben mit einer

Geometrie von $50 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ aus den Druckgussplatten entnommen. Die mechanische Bearbeitung erfolgte durch konventionelle Methoden, wobei der letzte Arbeitsschritt in einer Politur der Oberfläche mit SiC-Papier (Körnung 1200) bestand. Die Messungen wurden ausschließlich an Proben im Druckgusszustand ohne nachfolgende Wärmebehandlung durchgeführt. Der Verlustwinkel wurde im Bereich von Raumtemperatur bis 300 °C unter He-Atmosphäre bestimmt. Die Anregung erfolgte bei vier unterschiedlichen Frequenzen zwischen 0.04 und 1 Hz. Die maximale Scherung lag bei ca. $2 \cdot 10^{-5}$, was einer Spannung von ungefähr 0.3 MPa entspricht.

Für die Berechnung der Aktivierungsenthalpie wurde der Hochtemperaturuntergrund, der einen exponentiellen Anstieg der inneren Reibung mit steigender Temperatur darstellt, herangezogen. Die mathematische Beschreibung basiert dabei auf einem rheologischen Modell nach Maxwell, das viskoelastische Relaxationsprozesse beschreibt. Für dynamische Experimente lässt sich die innere Reibung Q^{-1} durch folgende Gleichung ausdrücken (z.B. Weller 1996):

$$Q^{-1} = \tan\phi = \frac{1}{\omega\tau}. \quad (3-10)$$

In dieser Formel wird die innere Reibung durch $Q^{-1} = \tan\phi$ definiert, τ steht für die Relaxationszeit, die proportional zur Viskosität des Festkörpers ist. Die Kreisfrequenz wird durch ω dargestellt, die wiederum proportional zur Anregungsfrequenz f_{IR} ist ($\omega = 2\pi f_{\text{IR}}$). Das Maxwell'sche Modell beschreibt das ideale viskoelastische Verhalten von Festkörpern. Für ein reales viskoelastisches Material kann das Maxwell'sche Konzept durch die Einführung eines Spektrumparameters n ($0 < n_{\text{IR}} \leq 1$) verallgemeinert werden (Weller 1996, Schöck 1964):

$$Q^{-1} = \tan\phi = \frac{1}{(\omega\tau)^{n_{\text{IR}}}}. \quad (3-11)$$

Dieser Ansatz ersetzt eine einzelne Relaxationszeit durch ein kontinuierliches Spektrum an Relaxationszeiten, wobei der Exponent n_{IR} die Abweichung realer Festkörper vom ideal viskoelastischen Verhalten mit $n_{\text{IR}} = 1$ beschreibt. Da diese viskoelastischen Prozesse

thermisch aktiviert werden können, kann die Relaxationszeit durch einen Arrhenius-Ansatz dargestellt werden.

$$\tau^{-1} = \tau_{\infty}^{-1} \exp(-H_{\text{IR}} / kT) \quad (3-12)$$

τ_{∞}^{-1} steht in dieser Gleichung für eine „Anlauffrequenz“, H_{IR} für die Aktivierungsenthalpie, k für die Boltzmann-Konstante und T für die absolute Temperatur.

Zur Datenanalyse wird üblicherweise die logarithmische Darstellung von Gleichung 3-11 in Form von:

$$\ln Q^{-1}(T, \omega) = -n_{\text{IR}} \ln(\omega) - n_{\text{IR}} \ln \tau(T) \quad (3-13)$$

verwendet. Der Spektrumsparameter n_{IR} kann in einer Auftragung von $\ln Q_{\text{IR}}^{-1}$ gegen $\ln \omega$ aus der Geradensteigung bestimmt werden. Aus dem Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinate ergibt sich die Relaxationszeit bei einer bestimmten Temperatur und aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenthalpie. Für die bei der Datenanalyse und der Bestimmung der Aktivierungsenthalpie auftretenden Messfehler wird auf eine detaillierte Ausführung von Weller (1996) und Weller et al. (2001) verwiesen.

3.5 Registrierende Nanohärteprüfung

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften lokal unterschiedlicher Gefügebereiche, wurde die Methode der registrierenden Härteprüfung eingesetzt. Verwendet wurde hierfür ein Nano XP[®] (Fa. MTS Systems Corporation), der mit einer Klimakammer (SE 600-3-3, Thermotron) ausgestattet ist und Messungen im Temperaturintervall von RT bis 100 °C ermöglicht. Bei der registrierenden Härteprüfung wird im Gegensatz zur konventionellen Härteprüfung nicht der bleibende Eindruck nach Entlastung ausgewertet, sondern die auf den Indenter aufgebrachte Last über dessen Eindringtiefe kontinuierlich aufgezeichnet. Als Eindringkörper wurde ein Berkovich-Indenter verwendet. Für die Kalibrierung der Indenterspitze und für die Auswertung der Versuche wurde die Methode nach Oliver und

Pharr (1992) herangezogen. Ein typisches Last-Weg-Diagramm ist schematisch in Abbildung 3-4 gezeigt. Aus den so gewonnenen Kurven kann die Härte und aus der Steigung der Entlastungskurve die Steifigkeit berechnet werden.

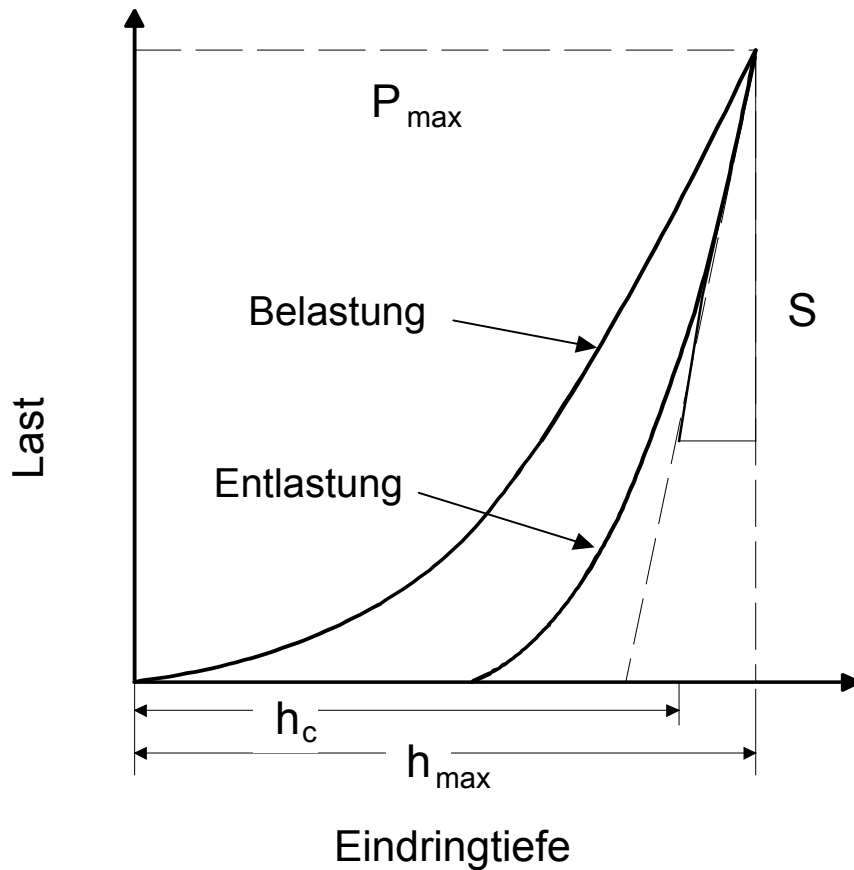


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung eines typischen Last-Verschiebungs-Diagramms der registrierenden Nanohärteprüfung. Die Größe h_c ergibt sich rechnerisch aus Gleichung 3-16.

Die Härte H_N berechnet sich aus der Maximallast P_{\max} und der Kontaktfläche A_C nach folgender Gleichung:

$$H_N = \frac{P_{\max}}{A_C} \quad (3-14)$$

Die Kontaktfläche für den Berkovich-Indenter lässt sich in Abhängigkeit von der Eindringtiefe wie folgt berechnen:

$$A_c = 24.5h_c^2 + f(h_c), \quad (3-15)$$

wobei die Eindringtiefe h_c durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \frac{P_{\max}}{S}. \quad (3-16)$$

In diesen Gleichungen symbolisiert h_c die Kontakttiefe, h_{\max} die maximale Eindringtiefe, F_{\max} die Maximallast und S die Kontaktsteifigkeit zwischen der Probe und der Indenterspitze. $f(h_c)$ ist eine Kalibrierfunktion, die von der Indentergeometrie abhängt und den Zusammenhang zwischen der Kontaktfläche und der Kontakttiefe beschreibt. In dieser Arbeit wurde die Steifigkeit nicht aus der Entlastungskurve, die nur Informationen über die Steifigkeit bei maximaler Eindringtiefe liefert, sondern durch eine kontinuierliche Steifigkeitsmessung (Continuous Stiffness Measurement, CSM) bestimmt. Bei der CSM-Methode wird der konstanten Lastrate ein mit kleiner Amplitude und hoher Frequenz oszillierendes Signal überlagert. Aus der Amplitude und der Phasenverschiebung der resultierenden Kraft- und Verschiebungssignale kann die Steifigkeit S als Funktion der Eindringtiefe bestimmt werden. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Methode wird an dieser Stelle auf Oliver und Pharr (1992) und für die Auswertung der Versuche auf Schwaiger und Kraft (1999) und Kraft et al. (2001) verwiesen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass mit einer einzigen Messung sowohl die Härte als auch der E-Modul in Abhängigkeit von der Eindringtiefe kontinuierlich ermittelt werden kann.

In dieser Arbeit wurden Messungen bei RT und bei 100 °C an den druckgegossenen ZA85 und ZACa8509 Legierungen durchgeführt. In Anlehnung an Lucas und Oliver (1992) wurden die Untersuchungen mit einer konstanten Indentationsdehnrate $\dot{\varepsilon}_i$, die sich durch folgenden mathematischen Zusammenhang darstellen lässt, vorgenommen:

$$\dot{\varepsilon}_i = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{P}}{P} - \frac{\dot{H}_n}{H_n} \right). \quad (3-17)$$

In dieser Gleichung steht h für die Eindringtiefe, \dot{h} für die Eindringrate und P bzw. \dot{P} für die Last bzw. Lastrate. H_n symbolisiert die Härte und \dot{H}_n die Veränderung des Härtewertes während der Indentation. Aus Gleichung 3-17 geht hervor, dass im Fall eines homogenen

Materials mit konstanter Härte durch die Vorgabe eines konstanten \dot{P}/P -Verhältnisses eine konstante Indentationsdehnrate $\dot{\epsilon}_i$ eingestellt werden kann. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde ein \dot{P}/P -Verhältnis von $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ gewählt.

Während bei RT konventionelle, registrierende Härtemessungen durchgeführt wurden, war dies bei 100 °C auf Grund der starken thermischen „Drift“ bei der Verschiebungsmessung nicht möglich. Dennoch konnte die Härte durch eine dynamische Messung der Kontaktsteifigkeit unter der Annahme eines konstanten E-Moduls des Probenmaterials bestimmt werden. Um exakte Verschiebungsmessungen bei erhöhten Temperaturen zu gewährleisten, wurden Kalibriermessungen durchgeführt, die zusammen mit der genauen Versuchsdurchführung bei Kraft et al. (2001) beschrieben werden. Aus der Härte unterschiedlicher Gefügebestandteile in Abhängigkeit von der Temperatur können so Rückschlüsse über die lokale Kriechanfälligkeit bestimmter Bereiche gezogen werden. Zusätzlich wurden zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der quasikristallinen Korngrenzphase Messungen an der umgeschmolzenen ZA85-Legierung durchgeführt.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen, die an den drei unterschiedlichen Druckgusslegierungen (ZA85, ZACa8503 und ZACa8509), sowie der umgeschmolzenen ZA85-Legierung durchgeführt wurden, dargestellt. In Kapitel 4.1 erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Gefüge, wie sie sich während des Druckguss- bzw. des Umschmelzprozesses einstellen. Im Anschluss wird auf mikrostrukturelle Gefügeveränderungen eingegangen, die als Folge thermischer Beanspruchung in diesen Legierungen beobachtet werden können. Die Beschreibung des mechanischen Verhaltens erfolgt in Kapitel 4.2. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Kriecheigenschaften gelegt. Zusätzlich werden Untersuchungen präsentiert, die sich mit der mechanischen Spektroskopie und der registrierenden Härteprüfung befassen. Die wichtigsten Ergebnisse, die aus den Gefügeuntersuchungen und der mechanischen Prüfung gewonnen wurden, werden am Ende des jeweiligen Kapitels kurz zusammengefasst.

4.1 Gefüge- und Phasenanalyse

4.1.1 ZA85 im Druckgusszustand

Die Mg-Legierung ZA85 zeigt im druckgegossenen Zustand eine komplexe mehrphasige Mikrostruktur. In der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4-1 ist das Druckgussgefüge am Beispiel einer Probe, die aus dem 10 mm dicken Bereich eines Versuchsbarrens entnommen wurde, dargestellt. Das Gefüge ist durch eine dendritische Struktur der primären α -Mg-Körner gekennzeichnet. Eine solche dendritische Erstarrung ist charakteristisch für druckgegossene Mg-Legierungen und wird z.B. auch bei AZ91 und AE42 beobachtet (Luo 1996). Der mittlere Dendritenarmdurchmesser \bar{d} (Abstand zwischen Dendrit- bzw. Korngrenzen) wurde durch ein Linienschnittverfahren bestimmt und beträgt für diesen Bereich des Stufenbarrens $33 \pm 3 \mu\text{m}$. Neben der mikrostrukturellen Charakterisierung wurden die 10 mm dicken Stufen auch für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften herangezogen. Eine Gefügeanalyse in Abhängigkeit von der Stufendicke wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

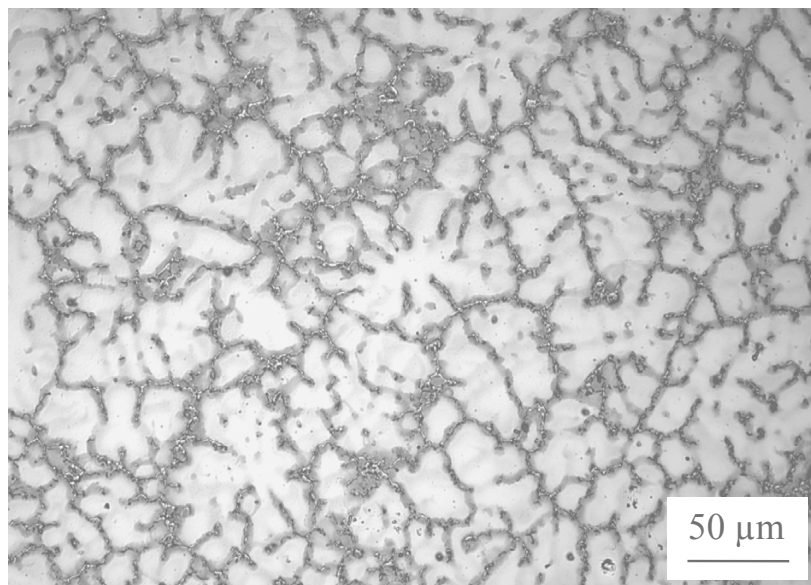


Abbildung 4-1: Lichtmikroskopische Aufnahme des dendritischen Gussgefüges der ZA85 im druckgegossenen Zustand (10 mm dicke Stufe). Zur Sichtbarmachung des Gussgefüges wurde die Probe mit Picral I geätzt.

Untersuchungen zu Gefügeanisotropien in AZ91-Druckgussbarren wurden von Watzinger (2000) veröffentlicht. Die analysierten Stufenplatten wurden dabei unter den gleichen Bedingungen vergossen, wie sie auch bei der Herstellung, der in dieser Arbeit untersuchten ZA- und ZACa-Legierungen vorlagen. Durch eine detaillierte Gefügeanalyse konnte gezeigt werden, dass innerhalb einer Stufe keine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit auftritt. Aus diesem Grund wurden hierzu keine eigenen Untersuchungen durchgeführt und die Erkenntnis von Watzinger (2000) auf die ZA und ZACa Legierungen übertragen.

Zur besseren Differenzierung der unterschiedlichen mikrostrukturellen Komponenten ist in Abbildung 4-2 das Druckgussgefüge der ZA85 Legierung vergrößert dargestellt. Die hellgrauen Bereiche bestehen aus dendritischem α -Mg, das zu Beginn der Erstarrungssequenz frei in der Schmelze kristallisieren konnte. Auf den Korn- bzw. Dendritgrenzen ist eine intermetallische Phase zu erkennen, die in Form kompakter Partikel die Korngrenzen belegt. In Bezug auf das Mg-Zn-Al-Phasendiagramm (Abbildung 2-6) kommen hierfür zwei ternäre intermetallische Verbindungen in Frage. Zum einen die orthorhombische Φ -Phase ($\text{Mg}_5\text{Zn}_2\text{Al}_2$) und zum anderen die τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$) mit kubischer Symmetrie. Auf Grund der großen substitutionellen Löslichkeit besitzt die τ -Phase keine exakt stöchiometrische Zusammensetzung und kann in einem großen ternären Konzentrationsbereich auftreten (Liang et al. 1998).

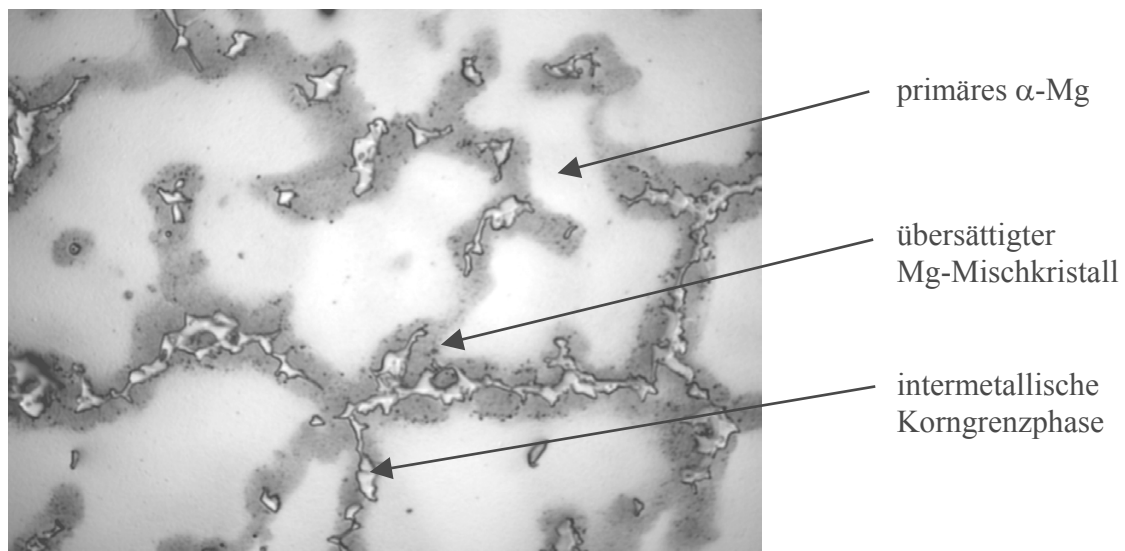


Abbildung 4-2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Legierung ZA85 im druckgegossenen Zustand (10 mm dicke Stufe, geätzt mit Picral I).

Die intermetallische Phase bzw. die Korngrenzen sind von Mg-Mischkristall umgeben, der eine hohe Konzentration der Legierungselemente Al und Zn aufweist. Diese übersättigten Säume (dunkelgraue Bereiche) haben sich am Ende der Erstarrungssequenz gebildet und stellen ein durchgängiges Netzwerk dar, das die primären Mg-Körner fast vollständig umschließt. Eine Sichtbarmachung dieser übersättigten Korngrenzbereiche mit Hilfe der Lichtmikroskopie wird durch den stark selektiven Angriff der alkoholhaltigen Ätzlösung Picral I (Avedesian und Baker 1999) ermöglicht. Die an Al und Zn übersättigten Bereiche der Mg-Matrix werden durch diesen Ätzschritt bevorzugt angegriffen und sind in den lichtmikroskopischen Aufnahmen als dunkelgraue Bereiche zu erkennen. Die intermetallische Phase wird im Gegensatz dazu nicht und das primär erstarrte Magnesium nur schwach angeätzt. Der große lokale Unterschied in der Legierungselementverteilung wird durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungselemente im Mg-Kristallgitter hervorgerufen (Dunlop et al. 1997). Der dadurch unterdrückte Konzentrationsausgleich führt zur Ausbildung einer ausgeprägten Kornseigerung. Darüber hinaus tritt bei der Erstarrung von Mg-Legierungen, wie z.B. bei AZ91, häufig ein entartetes Eutektikum auf. Auf Grund eingeschränkter Keimbildung kommt es hierbei zu einer räumlich getrennten Kristallisation der beiden eutektischen Komponenten. Das Resultat ist eine kompakte Korngrenzphase, die von übersättigtem α -Mg umgeben ist. In beiden genannten Fällen wird der resultierende Seigerungseffekt durch die hohen Abkühlraten während des Druckgießprozesses begünstigt (Luo 1997). Da die Gefügestrukturen der AZ- und ZA-Legierungen große Ähnlichkeit aufweisen, kann angenommen werden, dass in der komplexen Erstarrungssequenz der ZA-Legierungen ebenfalls ein entartetes Eutektikum auftritt, dessen Struktur durch nachfolgende peritektische Reaktionen nicht mehr verändert wird. Zur Verifizierung der Al- und Zn-Anreicherung in den korngrenznahen Bereichen, sowie zur quantitativen Auswertung, wurden Elementverteilungsanalysen durchgeführt.

In der in Abbildung 4-3 gezeigten Linienanalyse ist der kontinuierliche Anstieg der Al- und Zn-Konzentration in Richtung der Korngrenze deutlich zu erkennen. Ein Vergleich mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigt, dass die räumliche Ausbreitung der übersättigten Bereiche entlang der Korn- und Dendritgrenzen durch die oben beschriebene Ätztechnik gut wiedergegeben wird. EDX-Analysen (REM) wurden zusätzlich herangezogen, um den Al und Zn-Gehalt in unterschiedlichen Bereichen der Mg-Matrix halbquantitativ zu ermitteln. Mit dieser Methode wurde ein Anstieg der Zn-Konzentration von ca. 2 Gew. % im Korninneren

auf über 5 Gew. % in der Nähe der Korngrenze bestimmt. Für den Aluminiumgradienten wurde in gleicher Weise ein Anstieg von ca. 1 auf 3 Gew. % detektiert.

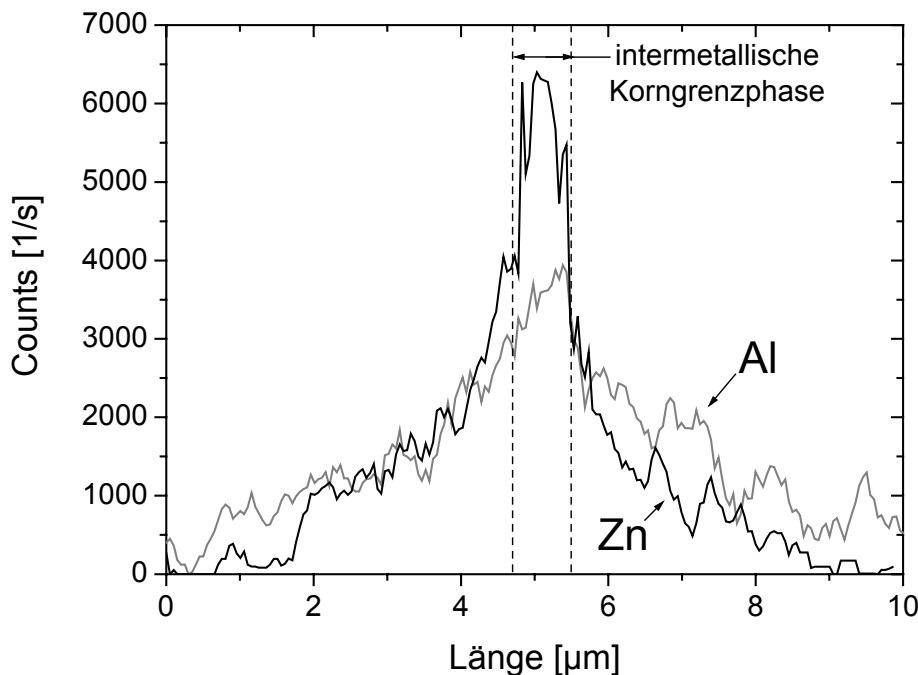


Abbildung 4-3: Augerelektronen-Spektroskopie (ZA85 im druckgegossenen Zustand): Konzentrationsprofil der Legierungselemente Al und Zn entlang einer 10 µm langen Line, die senkrecht zu einer Korngrenze und der darauf befindlichen intermetallischen Korngrenzphase verläuft.

Im folgenden werden Untersuchungen, die sich mit der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der intermetallischen Korngrenzphase beschäftigen, dargestellt. In der druckgegossenen ZA85 tritt diese Phase mit einem Volumenanteil von 11.7 ± 0.7 Vol. % auf. Wie in Kapitel 2.3.2.1 beschrieben wurde, ist bis jetzt keine exakte Bestimmung der in ZA Legierungen auftretenden Korngrenzphase publiziert worden. Nach Zhang et al. (1998-B) beruht das vor allem darauf, dass eine Identifikation mittels Röntgenbeugung, bedingt durch den geringen Volumenanteil der Korngrenzphase und den großen Homogenitätsbereich der in Frage kommenden ternären Verbindungen, sehr schwierig ist. In der Literatur wird aber oft vermutet, dass es sich bei dieser Phase um $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (τ -Phase) handelt (z.B. Anyanwu et al. 2000). In der hier vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche TEM-Untersuchungsmethoden verwendet, um die intermetallische Korngrenzphase genau zu charakterisieren. In Abbildung 4-4 ist eine Dunkelfeldaufnahme einer solchen Korngrenzphase dargestellt.

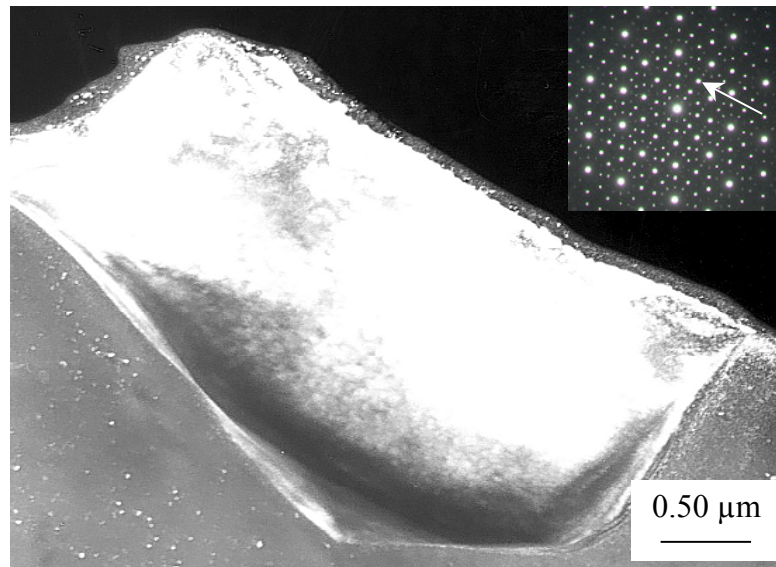


Abbildung 4-4: Dunkelfeldaufnahme der intermetallischen Korngrenzphase (ZA85 Druckgusslegierung); das zugehörige Beugungsbild (Zonenachse mit 5-zähliger Symmetrie) ist im rechten oberen Bildrand eingefügt.

Die lokale chemische Zusammensetzung dieser Phase wurde an mehreren verschiedenen Teilchen mittels EDX-Analysen bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Ein Vergleich mit dem ternären Gleichgewichtsphasendiagramm (Abbildung 2-6) zeigt, dass die gefundene Zusammensetzung im Mg- und Zn-reichen Bereich des Homogenitätsfeldes der kristallinen τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$) liegt.

Tabelle 4-1: Chemische Zusammensetzung der Korngrenzphase (EDX / TEM), dargestellt als Mittelwert aus Messungen, die an 8 verschiedenen Teilchen durchgeführt wurden.

Zn [At. %]	Al [At. %]	Mg [At. %]
43.1 ± 2.3	18.7 ± 2.5	38.2 ± 2.5

Um zusätzliche Informationen über die Kristallstruktur der Korngrenzphase zu gewinnen, wurde Feinbereichs-Elektronenbeugung (SAD) eingesetzt. Ein charakteristisches Beugungsbild, das von der intermetallischen Phase gewonnen wurde, ist in Abbildung 4-5 (a) zu sehen. Die abgebildete Zonenachse weist eine 5-zählige Symmetrie auf und lässt keine Translations-

periodizität erkennen. Die unperiodische Anordnung der Beugungspunkte wird besonders deutlich, wenn man sich die durch den Mittelpunkt verlaufenden Reflexreihen betrachtet. Das Auftreten einer „verbotenen Zonenachse“ (5-zählige Symmetrie) und das Fehlen einer periodischen Netzebenenordnung schließt aus, dass es sich hier wie oft vermutet wurde um die kristalline τ -Phasen handelt. Die gefundenen Merkmale sind charakteristisch für Quasikristalle, die vereinfacht als ein Übergangsstadium zwischen der ideal geordneten Struktur eines Kristalls und der ungeordneten Glasstruktur aufgefasst werden können. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich im ternären Mg-Zn-Al System Quasikristalle z.B. durch „melt-spinning“ und mechanisches Legieren herstellen lassen (Bokhonov et al. 1993). Die Struktur dieser metastabilen Quasikristalle ist unabhängig vom Herstellungs-verfahren durch eine ikosaedrische Punktgruppensymmetrie ($m\bar{3}5$) charakterisiert. Anhand von Beugungsbildern soll im folgenden gezeigt werden, dass die Korngrenzphase der ZA85 Legierung eine quasikristalline Struktur mit der gleichen ikosaedrischen Punktgruppensymmetrie aufweist.

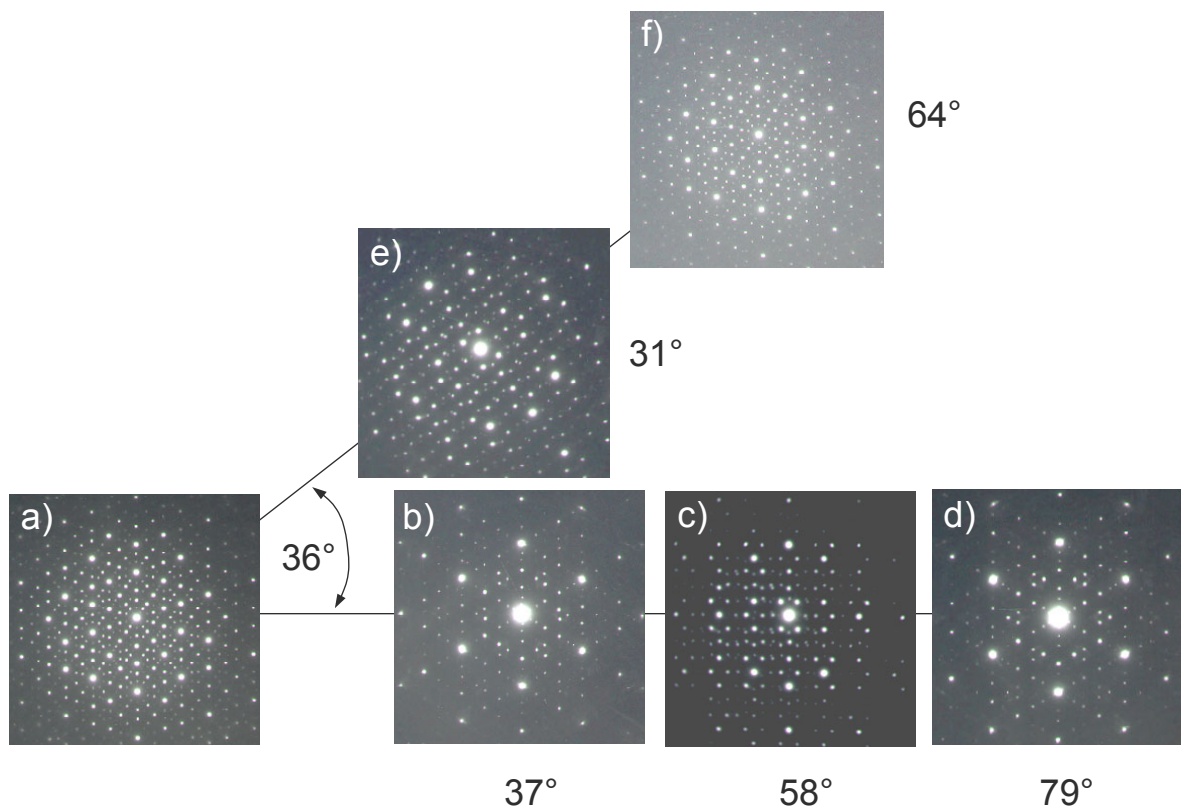


Abbildung 4-5: Feinbereichs-Beugungsbilder (SAD) der quasikristallinen Korngrenzphase $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (I-Phase) in der ZA85 Druckgusslegierung. Die Beugungsbilder a) und f) zeigen je eine Zonenachse mit 5-facher, die Beugungsbilder b) und d) Zonenachsen mit 3-facher und die Bilder c) und e) Zonenachsen mit 2-facher Symmetrie.

Die für die ikosaedrische Punktgruppensymmetrie charakteristischen Zonenachsen sind in den Beugungsbildern in Abbildung 4-5 zu sehen. Die Winkelangaben beziehen sich auf die Orientierungsunterschiede zwischen der 5-zähligen Ausgangszonenachse und den anderen charakteristischen Zonenachsen. In den Abbildungen 4-5 a-d sind Beugungsbilder mit 5-, 3-, 2- und 3-zähliger Symmetrie gezeigt, die durch einachsiges Kippen ineinander überführt werden können. Die so gewonnenen Winkelangaben stimmen sehr gut mit den für die ikosaedrische Punktgruppensymmetrie theoretisch zu erwartenden Winkeln von 37.38° , 58.29° und 79.20° überein (Shechtman et al. 1984). Die Bilder e und f entstanden durch Kippung entlang einer Achse, die gegenüber der ersten Bildreihe um 36° geneigt war, und zeigen Beugungsbilder mit 2- und 5-zähliger Symmetrie. Diese Winkel weisen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (31.72° und 63.43°) auf. Diese Untersuchungen belegen, dass, offenbar bedingt durch die hohe Abkühlrate, die während des Druckgussprozesses größer 20 K/s ist (Luo 1996), es bei der Herstellung der ZA85 nicht zur Kristallisation der stabilen Gleichgewichtsphase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$) kommt, sondern zur Bildung einer metastabilen Modifikation der τ -Phase mit quasikristalliner Kristallstruktur. Diese Phase besitzt die gleiche chemische Zusammensetzung wie die kristalline τ -Phase, zeigt aber an Stelle der kubischen eine ikosaedrische Symmetrie (I-Phase). Durch hochauflösende Elektronenmikroskopie (HRTEM) konnte der quasikristalline Charakter der Korngrenzphase zusätzlich bestätigt werden (Abbildung 4-6).

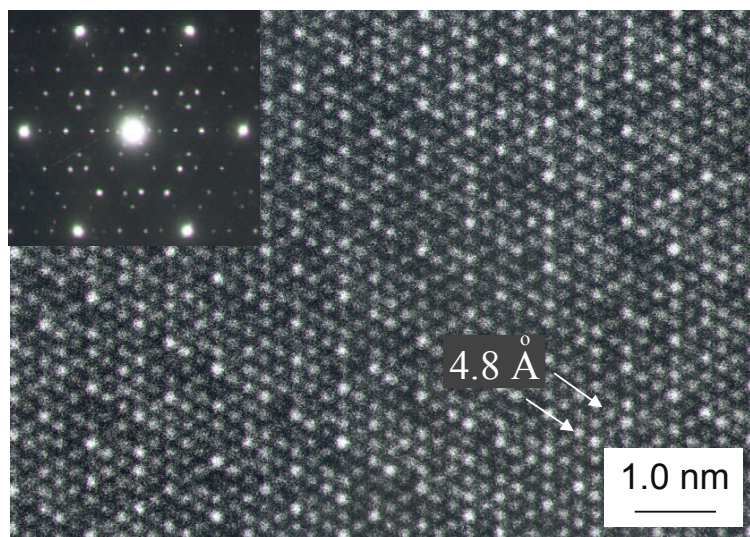


Abbildung 4-6: HRTEM-Bild der quasikristallinen Korngrenzphase (ZA85 im druckgegossenen Zustand), aufgenommen entlang einer 3-zähligen Zonenachse. Die Probe wurde vor der Untersuchung 300 h bei 170°C ausgelagert. Das links oben eingefügte Bild zeigt das entsprechende Feinbereichsbeugungsbild.

Obwohl der quasikristalline Charakter in der oben gezeigten Aufnahme auf den ersten Blick nicht sichtbar wird, verdeutlicht er sich doch, wenn man das Bild aus verschiedenen Blickwinkeln betrachtet. Ein Blick von der linken unteren Ecke diagonal über das Foto lässt erkennen, dass die Abstände zwischen Netzebenen mit gleicher Intensität deutlich variieren, was mit der fehlenden Translationsperiodizität der Feinbereichsbeugungsbilder korreliert. Neben der quasikristallinen I-Phase wurde eine Mn-haltige Phase, sowie Mg_2Si -Partikel auf den Korngrenzen gefunden. Diese treten allerdings nur in sehr geringen Volumenanteilen auf und können auch in konventionellen Mg-Legierungen beobachtet werden (Sakkinen 1994).

4.1.2 ZACa8503 und ZACa8509 im Druckgusszustand

In diesem Kapitel wird beschrieben, welche Auswirkungen die Zugabe von Calcium auf die mikrostrukturelle Entwicklung der ZA85 Basislegierung hat. In Abbildung 4-7 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der drei untersuchten Druckgusslegierungen gegenübergestellt.

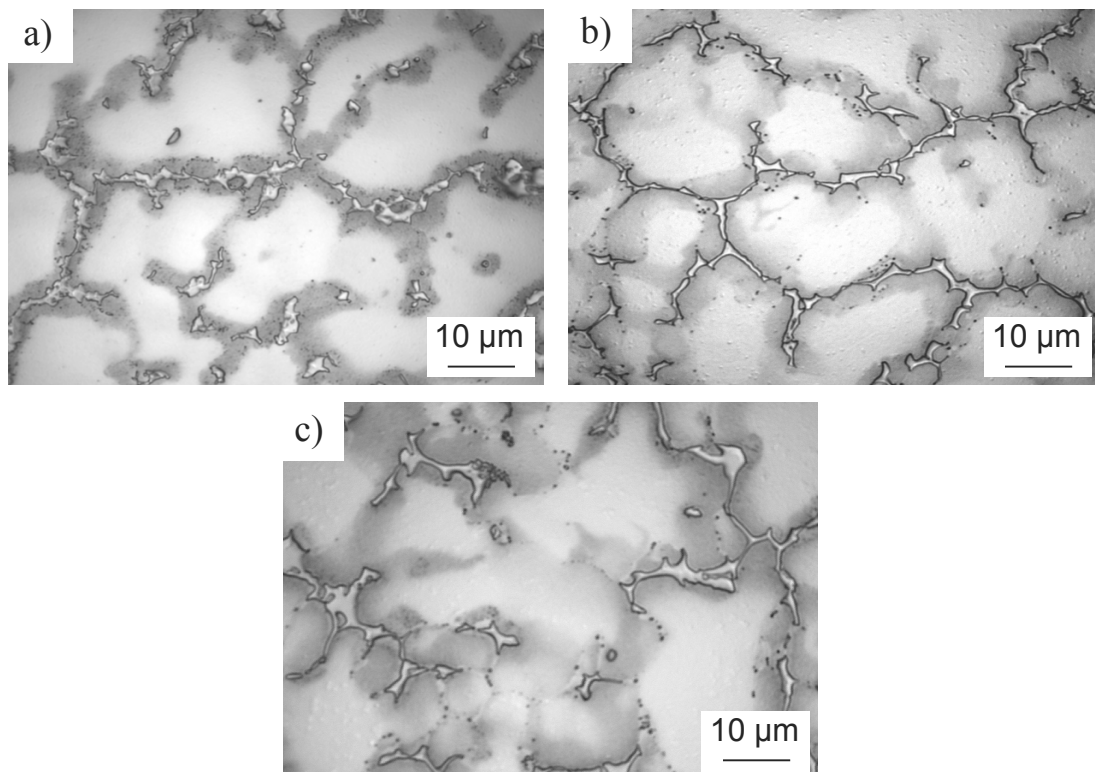


Abbildung 4-7: Lichtmikroskopische Aufnahmen der druckgegossene Legierungen a) ZA85, b) ZACa8503 und c) ZACa8509 (geätzt mit Picral I)

Wie aus den Aufnahmen zu erkennen ist, hat der Calciumgehalt keinen signifikanten Einfluss auf die Gefügeentwicklung. Dies zeigt sich auch, wenn man den mittleren Dendritenarmdurchmesser und den Volumengehalt der intermetallischen Korngrenzphase (Tabelle 4-2) vergleicht. Mit zunehmendem Ca-Gehalt ist eine leichte Abnahme des Dendritenarmdurchmessers zu beobachten, der Volumenanteil der Korngrenzphase bleibt dabei im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Tabelle 4-2: Mittlerer Dendritenarmdurchmesser und Volumengehalt der intermetallischen Korngrenzphasen, dargestellt für die drei ZA85 Legierungen mit unterschiedlichen Ca-Gehalten.

Legierung	mittlerer Dendritenarmdurchmesser [μm]	Volumengehalt der inter- metallischen Korngrenzphase [Vol. %]
ZA85	33 ± 3	$11,7 \pm 0,7$
ZACa8503	28 ± 4	$11,3 \pm 1,1$
ZACa8509	25 ± 3	$11,5 \pm 0,9$

In ZA85 tritt mit Ausnahme geringer Mengen Mn- und Si-haltiger Phasen zum Großteil nur die quasikristalline I-Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$) auf. Im Fall der ZACa-Legierungen können in Verbindung mit der Ca-Zugabe neben der I-Phase zwei weitere Gefügebestandteile beobachtet werden. Diese Phasen sind ebenfalls auf den Korngrenzen lokalisiert und können auf Grund ihrer Morphologie durch konventionelle mikroskopische Verfahren nicht von der quasikristallinen Phase unterschieden werden. Durch eine Kombination von Elektronenbeugung und EDX-Analysen wurde die kubische τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$) detektiert. Bei dieser Phase handelt es sich um die nach dem Phasendiagramm (Abbildung 2-6) zu erwartende ternäre Gleichgewichtsphase, deren Struktur ausführlich von Bergmann et al. (1957) untersucht wurde. Sie stellt die zur metastabilen I-Phase korrespondierende stabile Gleichgewichtsmodifikation dar und weist eine vergleichbare chemische Zusammensetzung wie die quasikristalline I-Phase auf (Takeuchi et al. 1993). Die Abweichung der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzphase (Tabelle 4-3) von der idealen Zusammensetzung $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ ist mit der großen substitutionellen Löslichkeit dieser Phase verbunden. Neben

der variablen Al und Zn-Konzentration kann es in dieser Struktur auch zu einer Besetzung von Mg-Gitterplätzen durch Zn und Al und umgekehrt kommen (Liang et al. 1998). Dies äußerte sich auch in der großen zweidimensionalen Ausdehnung des Stabilitätsfeldes der τ -Phase im ternären Phasendiagramm. Der Volumenanteil, den diese Phase in den Druckgusslegierungen einnimmt, ist im Vergleich zur I-Phase aber äußerst gering. In beiden $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ -Modifikationen kann zusätzlich Ca detektiert werden. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen von Zhang et al. (1998-A), die ebenfalls ein Ca-Anreicherung in der Korngrenzphase einer mit Ca modifizierten ZA144 Legierung beobachtet haben. Unabhängig von der Kristallstruktur wurde in der kubischen und in der ikosaedrischen Modifikation eine Ca-Konzentration von ca. 5 At. % gemessen.

Weiterhin tritt eine mit 21 At. % hoch Ca-haltige Verbindung ($\text{Al}_2(\text{Ca,Zn})$) auf. Sie ist ebenfalls auf den Korngrenzen zu finden, ihr Volumenanteil ist aber auf Grund der geringen Ca-Konzentration der Legierungen äußerst gering. In Ca-haltigen AZ-Legierungen kann diese Phase ebenfalls beobachtet werden und wird dort für die mit der Ca-Zugabe verbundene Erhöhung der Kriechbeständigkeit in Verbindung gebracht (Höllirgl-Rosta et al. 1980). Darüber hinaus wurde $\text{Al}_2(\text{Ca,Zn})$ von Bronfin et al. (2000) in mit Ca modifizierten ZA-Legierungen detektiert. Eine Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzungen der unterschiedlichen Korngrenzphasen ist in Tabelle 4-3 dargestellt. Eine quantitative Erfassung der einzelnen Phasenbestandteile konnte wegen der morphologischen Ähnlichkeit der Korngrenzphasen nicht durchgeführt werden. Wie auch schon beim Ca-freien System wurden weiterhin geringe Mengen von Mg_2Si Partikeln und nicht näher untersuchte manganhaltige Phasen gefunden.

Tabelle 4-3: Chemische Zusammensetzung der Korngrenzphasen in ZACa8503 und ZACa8509 Legierungen (EDX-Analysen / TEM), dargestellt als Mittelwert aus Messungen, die an mindestens 3 verschiedenen Teilchen durchgeführt wurden.

KG-Phase	Zn [At. %]	Al [At. %]	Ca [At. %]	Mg [At. %]
$\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ (I-Phase)	37.7 ± 2.7	22.4 ± 1.5	5.6 ± 1.2	34.3 ± 1.2
$\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ (τ -Phase)	35.8 ± 1.2	19.9 ± 1.2	4.8 ± 1.4	39.5 ± 1.5
$\text{Al}_2(\text{Ca,Zn})$	21.2 ± 1.8	59.9 ± 2.5	18.9 ± 1.1	-

Im Gegensatz zu den Elementen Al und Zn, die auch in den korngrenznahen Bereichen in hoher Konzentration zu finden sind, ist Ca zum größten Teil in den Korngrenzphasen angereichert. Im α -Mg fällt die Ca-Konzentration sehr schnell ab, wenn man sich von der Korngrenze in Richtung des übersättigten α -Mg Mischkristalls bewegt, wie es unter anderem die Linienanalyse in Abbildung 4-8 verdeutlicht.

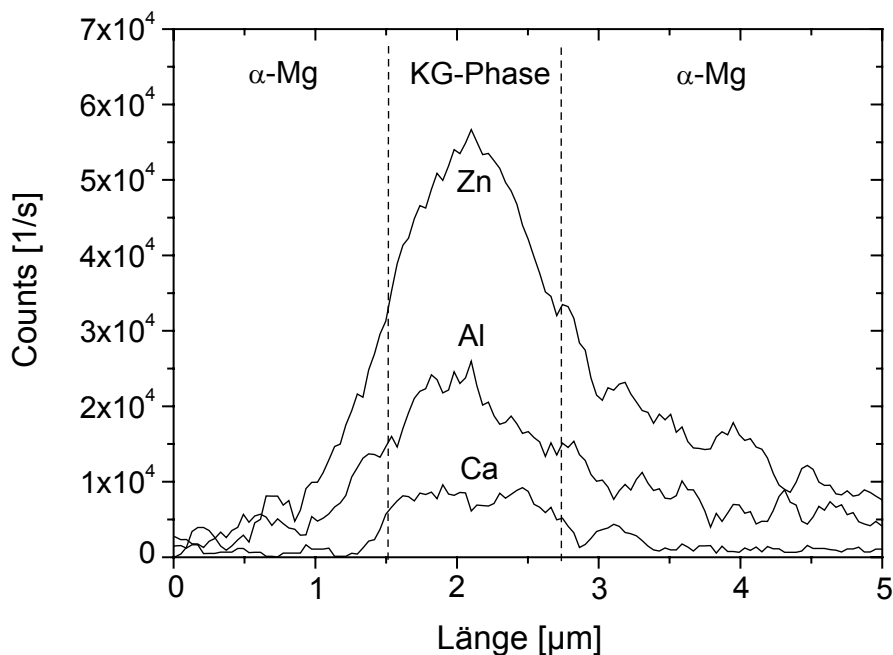


Abbildung 4-8: Augerelektronen-Spektroskopie an der druckgegossenen ZACa8509: Konzentrationsprofil der Legierungselemente Ca, Al und Zn entlang einer 5 µm langen Linie, die senkrecht zu einer Korngrenze und der darauf befindlichen intermetallischen Korngrenzphase (I-Phase) verläuft.

4.1.3 Wärmebehandlungen an ZA und ZACa Druckgusslegierungen

Die hohen Abkühlraten während des Druckgussprozesses verhindern, wie in Kapitel 2.3 bereits erläutert, die Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Es kommt zur Einfrierung von Ungleichgewichtszuständen, die bei thermischer Aktivierung zu Gefügeveränderungen führen können. Da aus der Literatur keine Untersuchungen über die thermische Stabilität dieser Legierungsklasse bekannt sind, wurden in dieser Arbeit sowohl Auslagerungs- als auch Lösungsglühexperimente durchgeführt, um deren Einfluss auf das Gefüge und das Kriechverhalten der drei verschiedenen Druckgusslegierungen zu bestimmen.

4.1.3.1 Auslagerungen

Auslagerungsversuche bei erhöhten Temperaturen wurden an den drei verschiedenen Druckgusslegierungen vorgenommen. Die Proben wurden hierfür zwischen 20 und 1500 h bei Temperaturen von 170 und 190 °C warmausgelagert, was etwa den Versuchsparametern der in Kapitel 4.2 gezeigten Kriechversuche entspricht. Die Ergebnisse der verschiedenen Druckgusslegierungen werden in diesem Kapitel gemeinsam dargestellt, da kein signifikanter Einfluss von Ca auf das Auslagerungsverhalten gefunden werden konnte. Abbildung 4-9 zeigt die Legierung ZACa8509 in einer REM-Aufnahme vor und nach einer solchen Auslagerung.

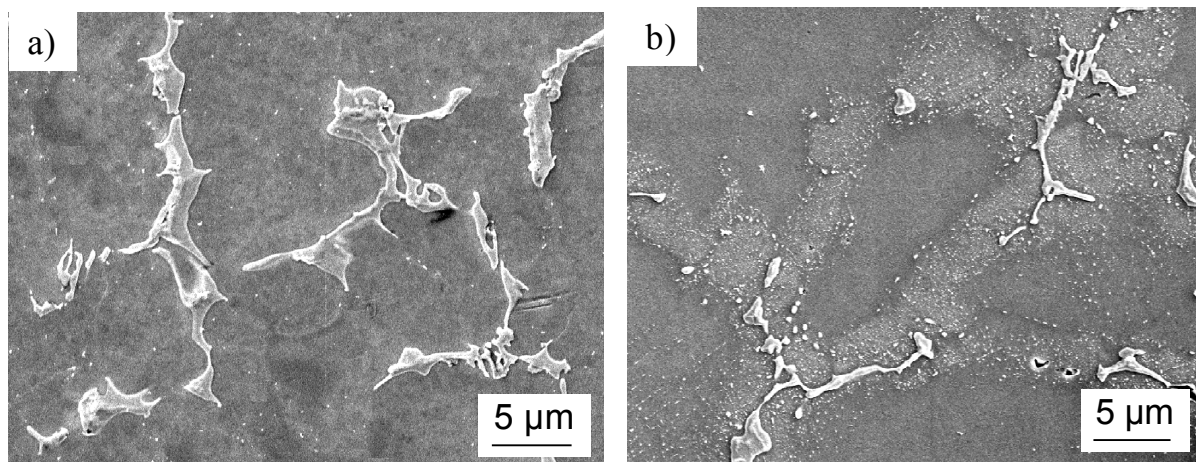


Abbildung 4-9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der ZACa8509 Legierung a) im Druckgusszustand und b) nach einer Warmauslagerung für 1500 h bei 170 °C (10 mm dicke Stufe, geätzt mit Picral I).

In der REM-Aufnahme der druckgegossenen ZACa8509 (Abbildung 4-9a) sind mit Ausnahme weniger Ausscheidungen, die sich während der Abkühlung gebildet haben, keine weiteren Teilchen zu erkennen. Nach einer Auslagerung von 1500 h bei 170 °C zeigt die Aufnahme in Abbildung 4-9b eine große Anzahl von Ausscheidungsteilchen, die sich hauptsächlich in den vormals übersättigten Bereichen nahe der Korngrenzen gebildet haben. Nähert man sich dem Korninneren, fällt die Konzentration der Ausscheidungsteilchen schnell ab. Wegen der geringen Teilchengröße können diese Ausscheidungen im REM erst nach einer Mindestauslagerungszeit von 300 Stunden detektiert werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde deshalb auf TEM-Analysen zurückgegriffen. Das Ergebnis einer solchen Untersuchung ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Sie zeigt den korngrenznahen Bereich und die quasikristalline Korngrenzphase. Im Gusszustand (Abbildung 4-10a) liegen die Legierungs-

elemente Zn und Al auf Grund der hohen Abkühlraten übersättigt im α -Mg gelöst vor. Es können aber vereinzelt Ausscheidungen gefunden werden, die sich während des Gießprozesses gebildet haben. Infolge der Auslagerung kommt es zur Bildung einer Vielzahl von Ausscheidungsteilchen, die mit steigender Auslagerungsdauer durch Ostwald-Reifung kontinuierlich vergrößern. Wie Versuche mit verschiedenen Präparationstechniken gezeigt haben, kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesen Ausscheidungen um Artefakte der TEM-Probenpräparation handelt.

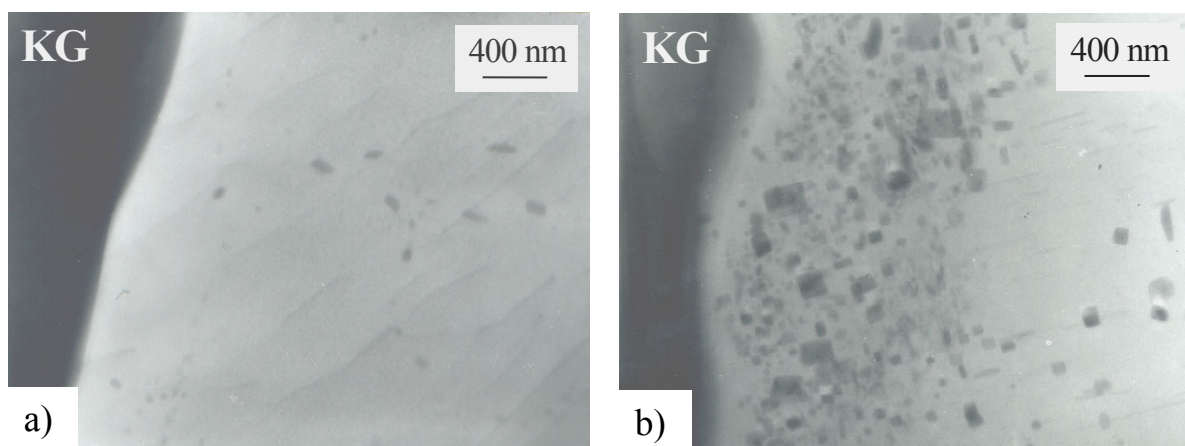


Abbildung 4-10: TEM Hellfeldaufnahmen der korngrenznahen Bereiche in der Legierung ZA85 a) im Druckgusszustand und b) nach einer Auslagerung von 300 h bei einer Temperatur von 170 °C (KG: quasikristalline Korngrenzphase).

In Al-reichen Legierungen, wie z.B. AZ91 und AM60, konnten ebenfalls Ausscheidungsprozesse in den eutektisch erstarrten Bereichen beobachtet werden. So wurden von Zhang et al. (2000) kontinuierliche und von Dargusch et al. (1998) diskontinuierliche Ausscheidungen der intermetallischen Phase $Mg_{17}Al_{12}$ gefunden. Im Gegensatz hierzu können in dieser Arbeit alle auftretenden Teilchen auf einen kontinuierlichen Ausscheidungsmechanismus zurückgeführt werden. Bei der sich in ZA Legierungen ausscheidenden Phase handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (τ -Phase). Durch EDX-Analysen wurde zwar die ternäre Zusammensetzung der Ausscheidungen nachgewiesen, eine genaue chemische Zusammensetzung kann aber wegen störender Matrixeinflüsse nicht bestimmt werden. Eine Unterscheidung zwischen der Φ - und der τ -Phase ist dadurch nicht möglich. Beugungsexperimente haben weiterhin ergeben, dass die Teilchen eine kristalline Struktur aufweisen. Die Bildung einer metastabilen quasikristallinen Verbindung kann daher ausgeschlossen werden. Eine vollständige Indizierung der Beugungsbilder war aber nicht

möglich, es konnten aber Hinweise auf eine kubische Symmetrie gefunden werden. Aus der Literatur ist zusätzlich bekannt, dass auch in bestimmten Al-Legierungen Ausscheidungen der τ -Phase auftreten (Carroll et al. 2000). Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Ausscheidungen der τ -Phase handelt. In Abbildung 4-11 ist der zeitliche Verlauf der Bildung und des Wachstums dieser Ausscheidungsteilchen bei einer Auslagerungstemperatur von 170 °C dargestellt.

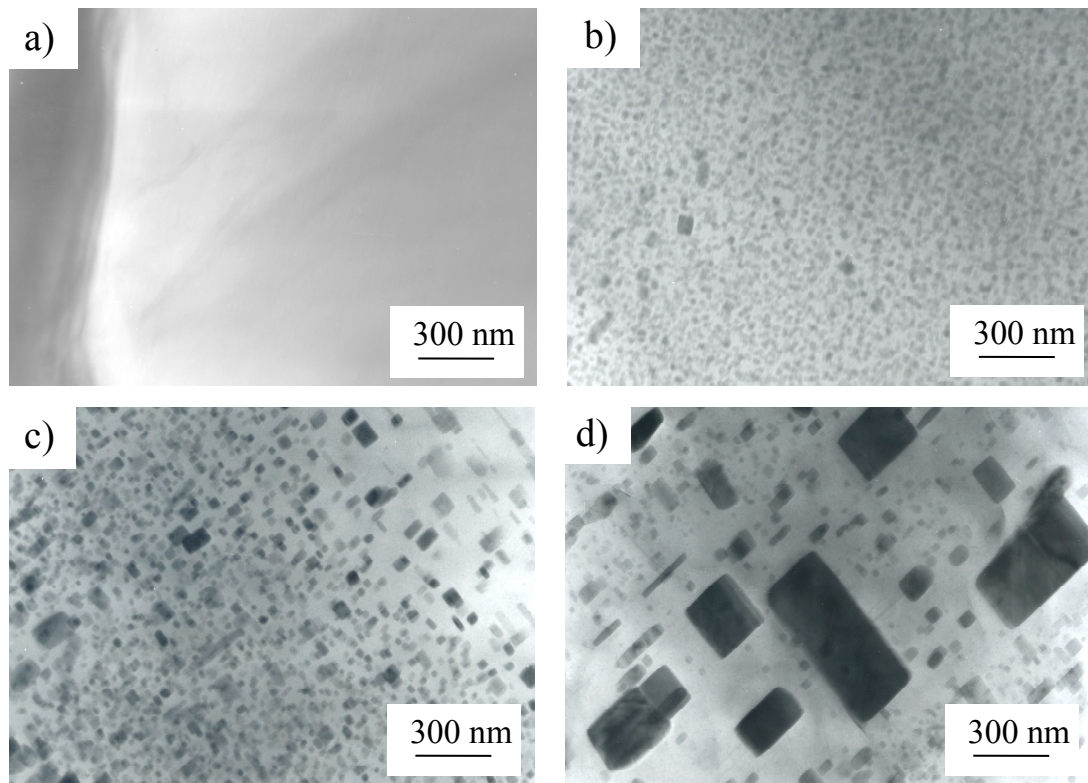


Abbildung 4-11: TEM-Hellfeldaufnahmen der Legierung ZA85 im a) Druckgusszustand und nach einer Auslagerung von b) 20 h, c) 300 h und d) 1500 h, bei einer Temperatur von 170 °C. Dargestellt sind die korngrenznahen Bereiche die nach der Wärmebehandlung eine große Anzahl an Ausscheidungen der τ -Phase aufweisen.

Nach einer Alterung von 20 h (Abbildung 4-11 b) kann in den vormals übersättigten Bereichen nahe der Korngrenzen eine große Anzahl feinverteilter Ausscheidungen beobachtet werden. Der Teilchendurchmesser beträgt ca. 20 nm. Mit steigender Auslagerungsdauer kommt es durch Ostwald-Reifung zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Ausscheidungsteilchen. Nach 1500 h stellt sich eine bimodale Verteilung ein, wie sie in Abbildung 4-29d zu sehen ist. Große Ausscheidungsteilchen erreichen einen Durchmesser von ca. 300 nm, es können aber immer noch viele kleine Ausscheidungen mit einem

Durchmesser von 20-50 nm beobachtet werden. Der Einfluss der beschriebenen Auslagerungsversuche beschränkt sich auf Ausscheidungsprozesse, die in den korngrenznahen Säumen ablaufen. Die Korngröße, sowie der Volumenanteil und die Morphologie der Korngrenzphase lassen keine signifikante Veränderung erkennen. SAD-Untersuchungen der quasikristallinen Korngrenzphase zeigen auch nach einer Auslagerung von 1500 h bei 170 °C deutlich den quasikristallinen Charakter, was auf eine hohe thermische Stabilität dieser Phase hindeutet. Das Ausscheidungsverhalten wird durch die Ca-Zugabe nicht beeinflusst. So konnte in den Ausscheidungsteilchen weder Ca nachgewiesen werden noch wurde ein signifikanter Einfluss von Ca auf die Ausscheidungs- und Wachstumsprozesse gefunden.

4.1.3.2 Lösungsglühungen

Die ZA- und ZACa-Legierungen wurden verschiedenen langen Lösungsglühbehandlungen nahe der Schmelztemperatur der τ -Phase unterworfen und anschließend in Wasser abgeschreckt. Durch diese Wärmebehandlungen sollte der Einfluss des Volumenanteils der Korngrenzphase auf die Kriecheigenschaften und deren thermische Stabilität bestimmt werden. In Abbildung 4-12 sind Aufnahmen der Legierung ZA85 nach einer Wärmebehandlung (40 h / 320 °C) in einer licht- und einer transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme dargestellt.

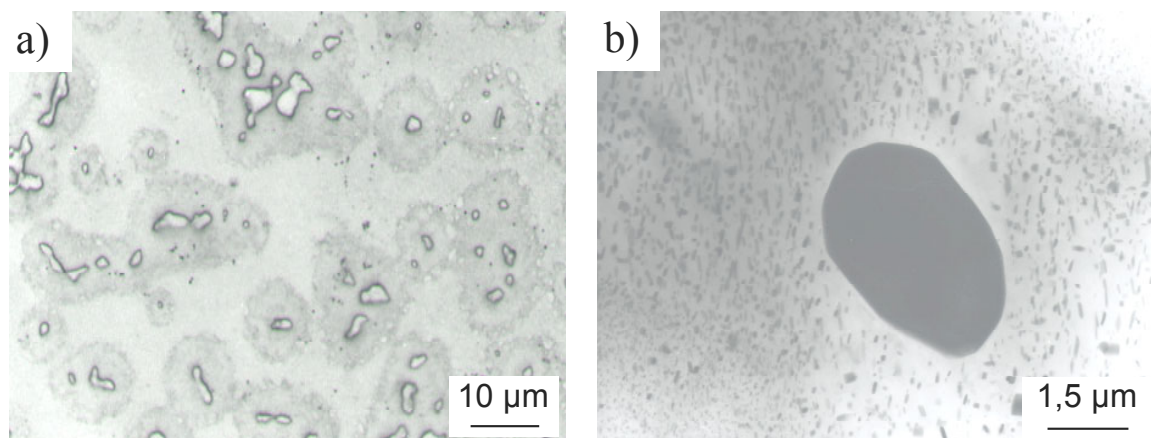


Abbildung 4-12: ZA85 nach einer Glühung von 40 h bei 320 °C; a) lichtmikroskopische Aufnahme (geätzt mit Picral I) und b) TEM-Aufnahme.

Nach 40 h ist die Lösungsglühbehandlung noch nicht vollständig abgelaufen, es lässt sich aber eine teilweise Auflösung der intermetallischen Phase beobachten. Mit der Glühung ist eine Erhöhung der Legierungselementkonzentration im α -Mg und eine Homogenisierung

verbunden. Dies wird an der Ausweitung der übersättigten Bereiche, die die intermetallische Phase umgeben und als graue Säume zu erkennen sind, deutlich. Die TEM-Aufnahme zeigt, dass Al und Zn nach der Glühung nicht vollständig im α -Mg gelöst sind und sich eine feinverteilte Ausscheidungsstruktur eingestellt hat. Im Gegensatz zu den ausgelagerten Proben erstreckt sich der durch Teilchen verstärkte Bereich jedoch wesentlich weiter in das Korninnere hinein. Beugungsexperimente haben gezeigt, dass der quasikristalline Charakter der Korngrenzphase auch nach 40 h bei 320 °C noch weitgehend erhalten geblieben ist. Durch eine Verlängerung der Glühdauer kann eine vollständige Homogenisierung der Mg-Körner erreicht werden, wie es in Abbildung 4-13a zu sehen ist. Die Probe lässt trotz gleicher Ätzbehandlung wie in Abbildung 4-12 keine Säume mehr erkennen, sondern zeigt einen gleichmäßigen Angriff des gesamten Mg-Mischkristalls. Dies deutet auf eine homogene Verteilung der Legierungselemente hin. Eine vollständige Lösungsglühung, bei der die gesamte intermetallische Phase aufgelöst wird, kann wegen des hohen Legierungselementgehaltes der ZA85 (vgl. Abbildung 2-6) jedoch nicht erzielt werden.

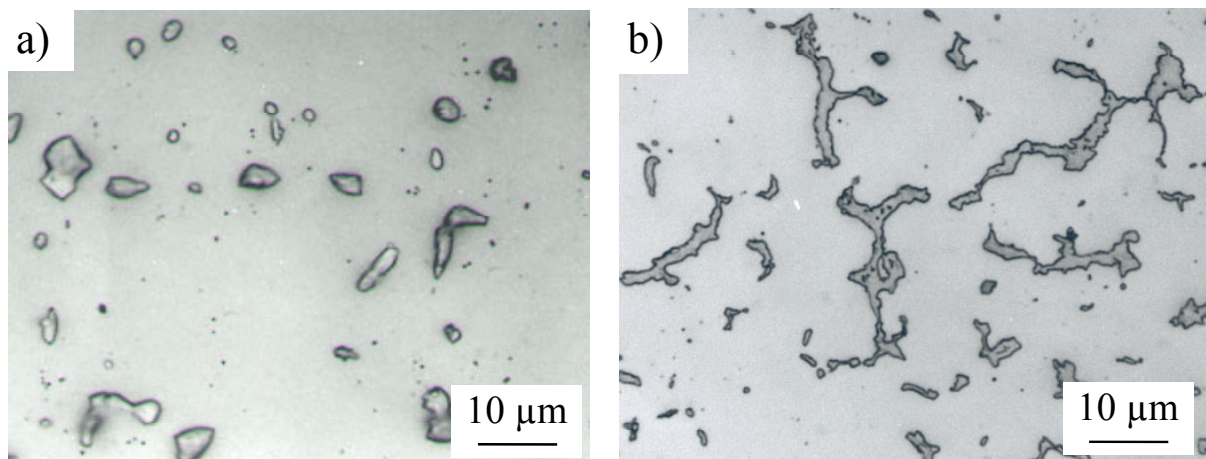


Abbildung 4-13: Lichtmikroskopische Aufnahme der druckgegossenen a) ZA85 und b) ZACa8509 nach einer Glühung für 200 h bei 320 °C (geätzt mit Picral I).

Aus den in Abbildung 4-13 gezeigten Gefügebildern wird deutlich, dass das in den intermetallischen Korngrenzphasen angereicherte Ca zu einer thermischen Stabilisierung dieser Phasen führt. Trotz gleicher Wärmebehandlung kann im Fall der ZACa8509 keine signifikante Auflösung der Korngrenzphase (Abbildung 4-13b) beobachtet werden. Durch Diffusionsprozesse kommt es in den α -Mg-Körnern wohl zu einer homogenen Verteilung der Legierungselemente, eine Erhöhung der Al- und Zn-Konzentration durch die Auflösung der

Korngrenzphasen bleibt jedoch aus. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass sich der Volumenanteil der Ausscheidungen in der ZACa8509 durch eine solche Wärmebehandlung nicht erhöhen lässt.

4.1.4 ZA85 umgeschmolzener Gefügestand

Aus der Literatur (Regev et al. 1997 und 1998-B) ist bekannt, dass der Herstellungsprozess von Mg-Legierungen einen großen Einfluss auf das Gefüge und damit auf die mechanischen Eigenschaften ausübt. Darum wurde die Legierung ZA85, neben dem feinkörnigen Druckgusszustand, auch in einem grobkörnigen Zustand untersucht. Hierzu wurden Teile der Druckgussplatten unter Inertgasatmosphäre aufgeschmolzen und mit einer Rate von ca. 60 K/min abgekühlt. Das auf diese Weise eingestellte Gefüge ist in den lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4-14 dargestellt.

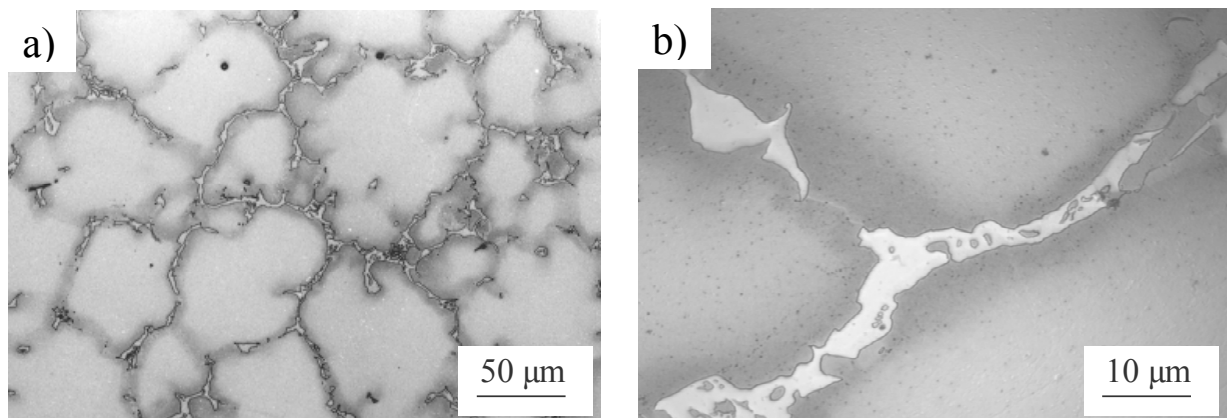


Abbildung 4-14: Lichtmikroskopische Aufnahmen der umgeschmolzenen, grobkörnigen ZA85-Legierung, aufgenommen mit a) 200-facher Vergrößerung und b) 1000-facher Vergrößerung. Zur Sichtbarmachung des Gefüges wurden die Proben mit Picral I geätzt.

Die unter verlangsamten Abkühlbedingungen hergestellte Legierung zeigt im Vergleich mit der druckgegossenen ZA85 übereinstimmende mikrostrukturelle Merkmale. So können ebenfalls an Al und Zn übersättigte Bereiche entlang der Korngrenzen beobachtet werden, die allerdings einen geringeren Volumenanteil einnehmen. Der mittlere Dendritendurchmesser

der umgeschmolzenen Legierung ist mit $220 \pm 25 \mu\text{m}$ deutlich größer als die der druckgegossenen ZA85 ($31 \pm 3 \mu\text{m}$). Weiterhin ist zu beobachten, dass der Volumenanteil der intermetallischen Korngrenzphase abnimmt. Während in der druckgegossenen Variante ein Volumenanteil von $11.7 \pm 0.7 \text{ Vol. } \%$ gefunden wurde, können in der umgeschmolzenen ZA85-Legierung nur noch $8.8 \pm 0.9 \text{ Vol. } \%$ gemessen werden. Die Untersuchung des Einflusses der Abkühlrate auf die Kristallstruktur der intermetallischen Korngrenzphase erfolgte mittels Elektronenbeugung. Charakteristische Beugungsbilder der Zonenachsen mit unterschiedlicher Symmetrie sind in Abbildung 4-15 dargestellt.

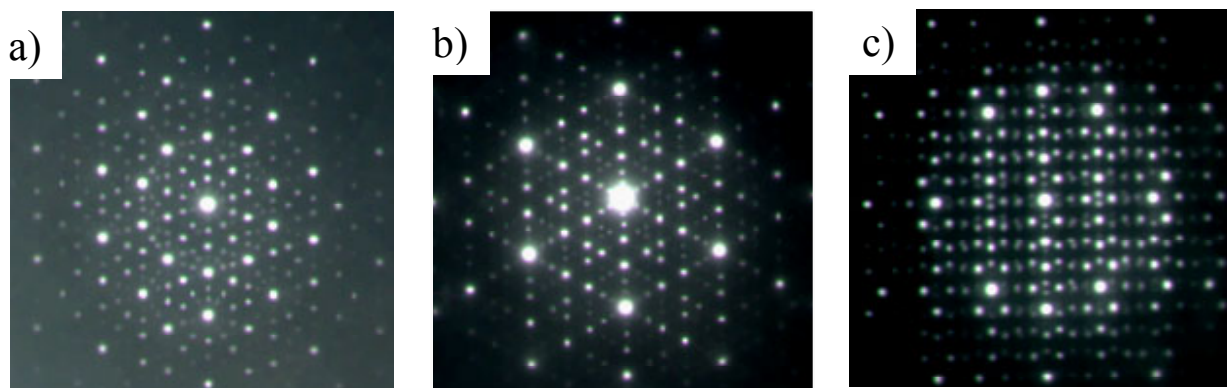


Abbildung 4-15: Feinbereichs-Beugungsbilder (SAD) der quasikristallinen Korngrenzphase $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ der umgeschmolzenen ZA85-Legierung. Die Beugungsbilder zeigen wie Abbildung 4-7 Zonenachsen mit a) 5-facher, b) 3-facher und c) 2-facher Symmetrie.

Die Beugungsbilder lassen, wie bei der druckgegossenen ZA85, das Fehlen einer Translationsperiodizität erkennen und zeigen Zonenachsen mit der in der klassischen Kristallographie verbotenen 5-fachen Symmetrie. Eine Bestimmung der Winkel zwischen den charakteristischen Zonenachsen liefert ein zu den in Abbildung 4-7 dargestellten Beugungsbildern vergleichbares Ergebnis. Trotz der verlangsamten Abkühlbedingungen tritt auch in der umgeschmolzenen ZA85-Legierung die quasikristalline I-Phase auf. Bei genauer Betrachtung der Beugungsreflexe lassen sich jedoch kleine Unterschiede zwischen der schnell und der langsam abgekühlten Legierung erkennen. So kommt es in den Beugungsbildern in Abbildung 4-15 zu geringfügigen Abweichungen in der Anordnung der Beugungsreflexe von der eines idealen Quasikristalls. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass es sich hier um einen Approximanten der I-Phase handelt, der eine höhere Ordnung als der Quasikristall besitzt (Takeuchi et al. 1993).

4.1.5 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Neutronenkleinwinkelstreuung wurde eingesetzt, um die Größenverteilung und die Teilchendichte der Ausscheidungen in den ZA85 und ZACa8509 Legierungen zu bestimmen. Von jeder Legierung wurde hierfür eine Probe im Gusszustand und eine nach einer Auslagerung von 20 h bei 170 °C untersucht. Zur Bestimmung der Teilchendichte wurde vereinfacht davon ausgegangen, dass es sich bei allen Teilchen um $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$, mit der chemischen Zusammensetzung Mg -19 At. % Al – 43 At. % Zn handelt. Die Einheitszelle der kubischen Struktur enthält 162 Atome bei einem mittleren Atomvolumen von 0.0177 nm^3 . In der Matrix beträgt das mittlere Atomvolumen 0.0227 nm^3 . Die Streulängendichte wurde für die Matrix zu $\eta_m = 2.33 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und für die Teilchen zu $\eta_p = 2.90 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ berechnet, woraus ein Unterschied in der Streulängendichte von $\Delta\eta = 0.57 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ resultiert. Abbildung 4-16 zeigt am Beispiel der ZA85 die Streukurven für den Guss- und den wärmebehandelten Zustand. Wie in Kapitel 3.2.2.6 beschrieben wurde, kann aus diesen Streukurven der Volumenanteil der Ausscheidungen als Funktion des Teilchenradius (Abbildung 4-17 und 4-18) bestimmt werden.

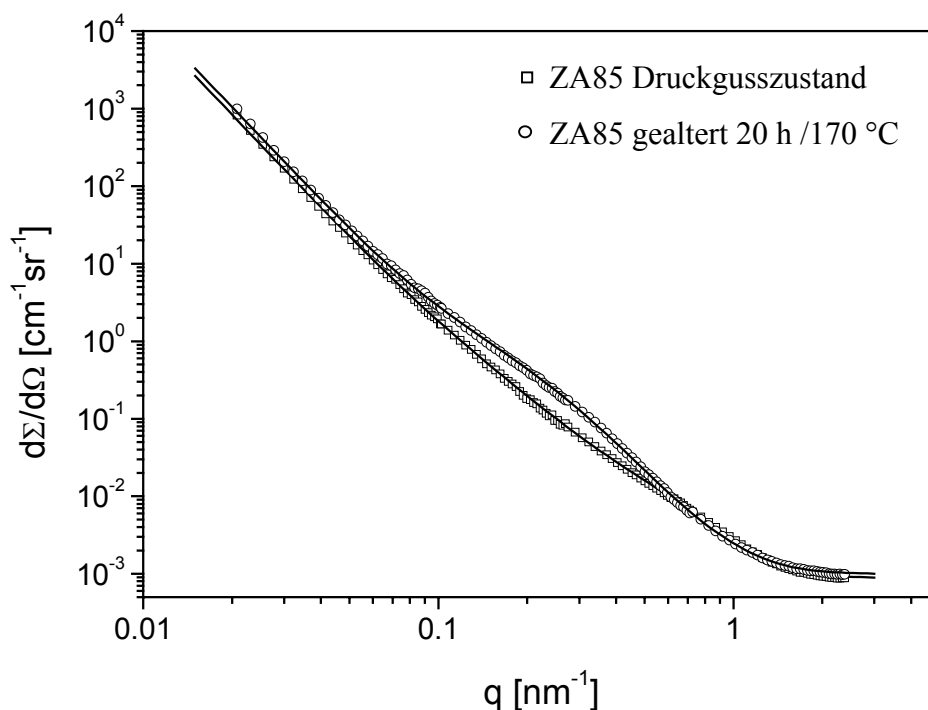


Abbildung 4-16: SANS Streukurven (Streuquerschnitt als Funktion des Streuvektors) für ZA85 im Druckgusszustand und nach einer Auslagerung von 20 h bei 170 °C.

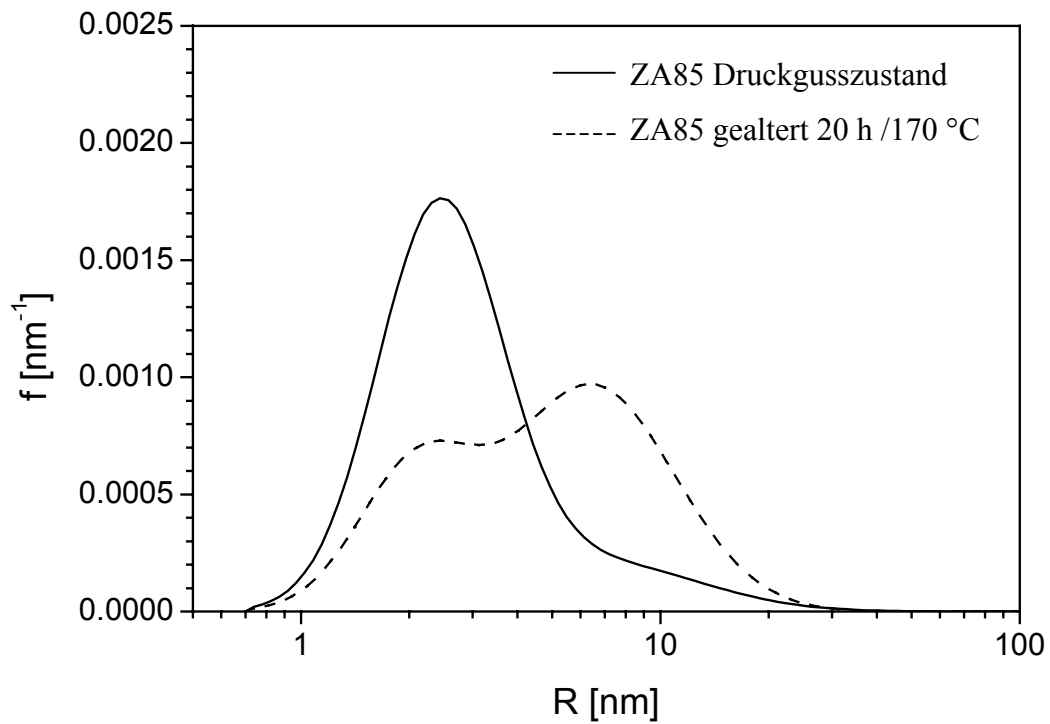


Abbildung 4-17: Häufigkeitsverteilung des Teilchenradius für ZA85 im Druckgusszustand und nach einer Auslagerung für 20 h bei 170 °C.

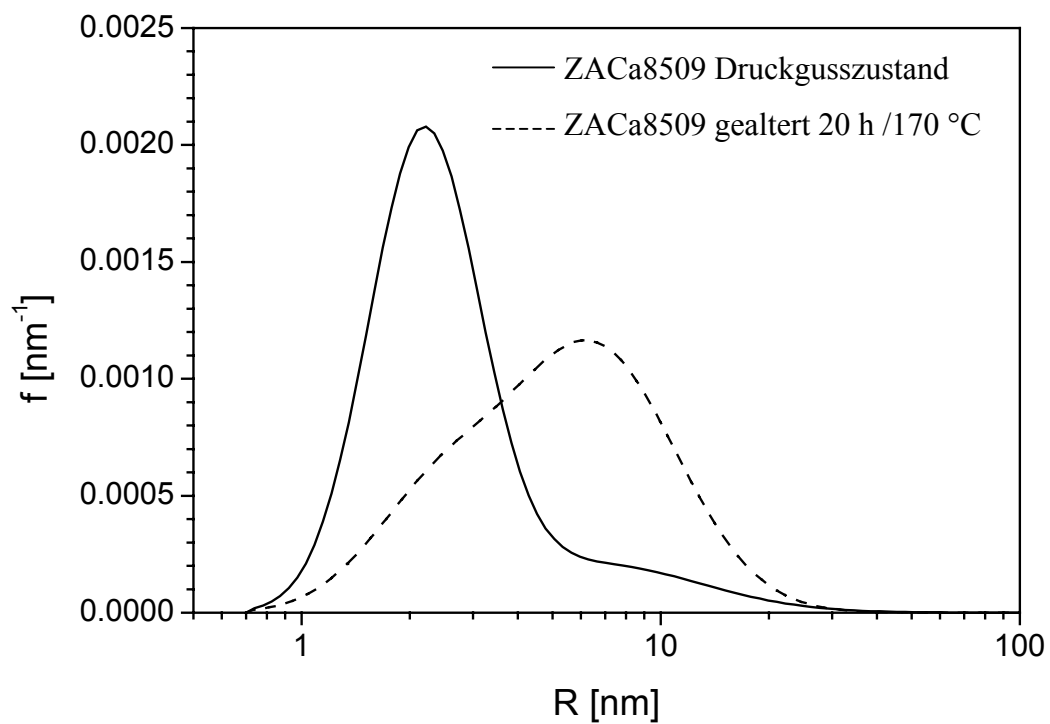


Abbildung 4-18: Häufigkeitsverteilung des Teilchenradius für ZACa8509 im Druckgusszustand und nach einer Auslagerung für 20 h bei 170 °C.

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen, dass beide untersuchten Legierungen im Druckguss-, wie im ausgelagerten Zustand eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen. Der mittlere Teilchenradius wurde für das erste Maximum zu ca. 2 nm und für das zweite Maximum zu ca. 10 nm bestimmt. Im Gusszustand ist der Teilchenvolumenanteil jedoch wesentlich geringer als nach der durchgeführten Wärmebehandlung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den TEM Untersuchungen, die in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurden. Durch die Auslagerung kommt es zu einer Volumenzunahme der 10 nm Teilchen auf Kosten der 2 nm Teilchen, was sich durch Einsetzen von Ostwald Reifung erklären lässt. Eine Zusammenstellung aller Mess- und Fitgrößen ist in Tabelle A-3 im Anhang zu finden. Ein Vergleich der Messungen, die an den ausgelagerten ZA85 und ZACa9509 Proben durchgeführt wurden (Abbildung 4-19), zeigt, dass der Ca-Gehalt keinen signifikanten Einfluss auf die Teilchengrößenverteilung besitzt.

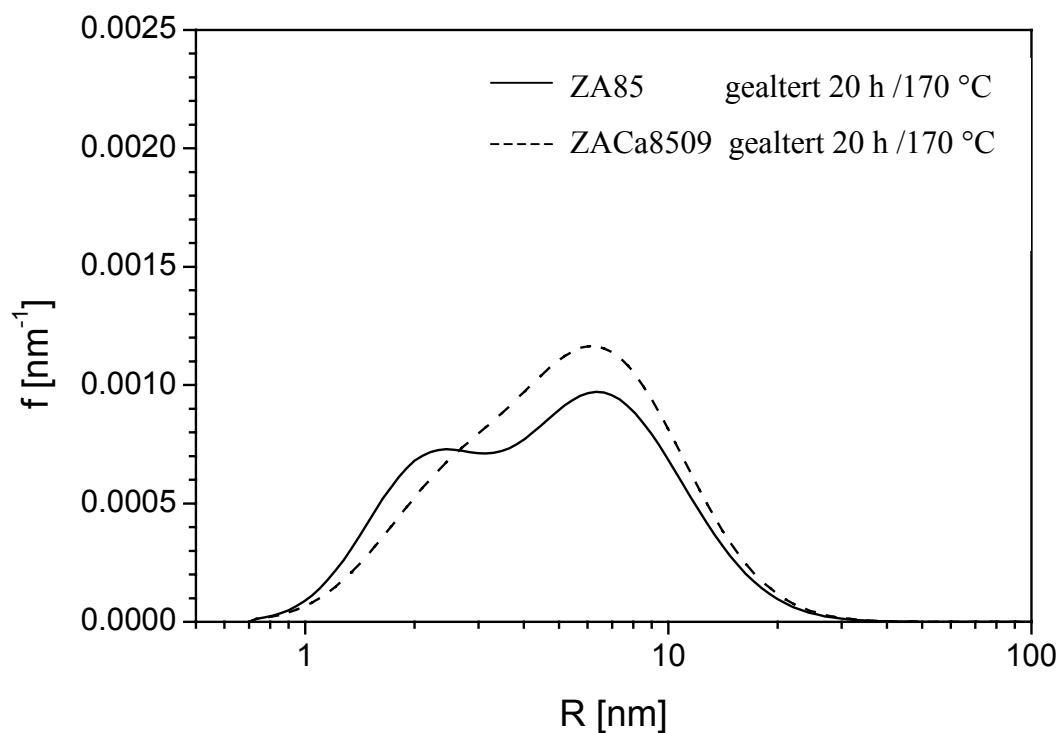


Abbildung 4-19: Volumenanteil als Funktion des Teilchenradius nach einer Auslagerung von 20 h bei 170 °C; Vergleich von ZA85 und ZACa8509.

4.1.6 Zusammenfassung der Gefügeuntersuchungen

Die Ergebnisse der Gefüge- und Phasenanalyse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Alle untersuchten Druckgussgefüge bestehen aus primären Mg-Körnern mit dendritischer Gussstruktur. Mit steigendem Ca-Gehalt der ZA85 Basislegierung nimmt der mittlere Dendritenarmdurchmesser ab. Für ZA85 wurde ein mittlerer Dendritenarmdurchmesser von 33 μm bestimmt, die ZACa8509 weist dagegen nur noch einen Wert von 25 μm auf. Die α -Mg-Körner sind von Säumen umgeben, die durch auftretende Seigerungeffekte stark an Al und Zn übersättigt sind. Werden die Legierungen längere Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt, so kommt es speziell in diesen Bereichen zur Bildung von Ausscheidungen. Durch Ostwald-Reifung kann mit steigender Auslagerungszeit eine Vergrößerung dieser kontinuierlich gebildeten τ -Phasen Ausscheidungen beobachtet werden. Vergleichbare Alterungsprozesse treten auch während der Kriechversuche auf. TEM- und SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass der Ca-Gehalt keinen signifikanten Einfluss auf das Volumen, die Größe und die Verteilung der Ausscheidungen ausübt.

Auf den Korn- bzw. Dendritgrenzen der Druckgussgefüge sind intermetallische Phasen lokalisiert, deren Volumenanteil unabhängig von Ca-Gehalt zu ca. 11.5 Vol. % bestimmt wurde. In ZA85 tritt nur eine ternäre Korngrenzphase, die sich durch die Strukturformel $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ beschreiben lässt, auf. Es handelt sich dabei um einen metastabilen Quasikristall mit ikosaedrischer Punktgruppensymmetrie (I-Phase). In den Ca-haltigen Legierungen kann zusätzlich zur I-Phase, die dazu korrespondierende Gleichgewichtsphase (τ -Phase) detektiert werden. Weiterhin wurden geringe Mengen der Ca-reichen Verbindung $\text{Al}_2(\text{Ca},\text{Zn})$ auf den Korngrenzen gefunden. Das zugegebene Ca ist zum größten Teil in den Korngrenzphasen angereichert und nur ein geringer Teil kann in den übersättigten Seigerungszone nachgewiesen werden. Wie Lösungsglühversuche gezeigt haben, führt das Ca zu einer thermischen Stabilisierung der Korngrenzphasen.

Die umgeschmolzene ZA85-Legierung zeigt ein grobkörniges Gefüge mit einem mittleren Dendritenarmdurchmesser von 220 μm . Ansonsten besitzt sie die gleichen Gefügemerkmale wie die ZA85 Druckgusslegierung. Aufgrund der geringeren Abkühlgeschwindigkeit liegt ein Gefüge vor, das sich näher am thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet. Dies äußert sich z.B. in einem geringeren Volumenanteil der Korngrenzphase und einer damit verbundenen erhöhten Al- und Zn-Konzentration des Mg-Mischkristalls.

4.2 Mechanische Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften der Legierungen ZA85, ZACa8503 und ZACa8509 im druckgegossenen und wärmebehandelten Zustand untersucht. Zusätzlich wurden Messungen an einer grobkörnigen ZA85-Legierung durchgeführt. Im Vordergrund standen dabei Kriechversuche unter konstanter Kraft, es wurden aber auch Versuche mit konstanter Dehnrates bei Raum- und erhöhter Temperatur durchgeführt. Um den geplanten Einsatzbedingungen dieser Legierungen gerecht zu werden, wurden alle Versuche unter Druckbelastung durchgeführt.

4.2.1 Versuche mit konstanter Dehnrates

Versuche mit konstant vorgegebener Dehnrates $\dot{\epsilon}_d = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ wurden in Anlehnung an DIN 50 106 bei RT und im Temperaturintervall zwischen 110 und 190 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der RT-Untersuchungen sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst. Mit steigendem Ca-Gehalt lässt sich eine leichte Erhöhung der Druckfestigkeit (0.2 % Stauchgrenze) feststellen. Die umgeschmolzene ZA85 besitzt wegen ihrer grobkörnigen Struktur eine deutlich geringere Festigkeit als die Druckgussvariante dieser Legierung. Dies wird auch deutlich, wenn man die Spannungs-Dehnungs-Diagramme der verschiedenen Legierungen betrachtet (Abbildung 4-20). Der Einfluss der Temperatur auf die Festigkeit der unterschiedlichen Legierungen wird in Abbildung 4-21 deutlich.

Tabelle 4-4: 0.2 und 5.0 % Stauchgrenze in MPa (Druckspannungen, die bei einer konstanten Dehnrates $\dot{\epsilon}_d$ von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ eine plastische Dehnung von 0.2 bzw. 5.0 % hervorruft) der vier untersuchten Legierungen.

Legierung	ZA85 Druckguss	ZACa8503 Druckguss	ZACa8509 Druckguss	ZA85 umgeschmolzen
Stauchgrenze $\sigma_{0.2}$	120±6	123±8	132±8	94±5
Stauchgrenze $\sigma_{5.0}$	250±12	249±14	265±16	220±10

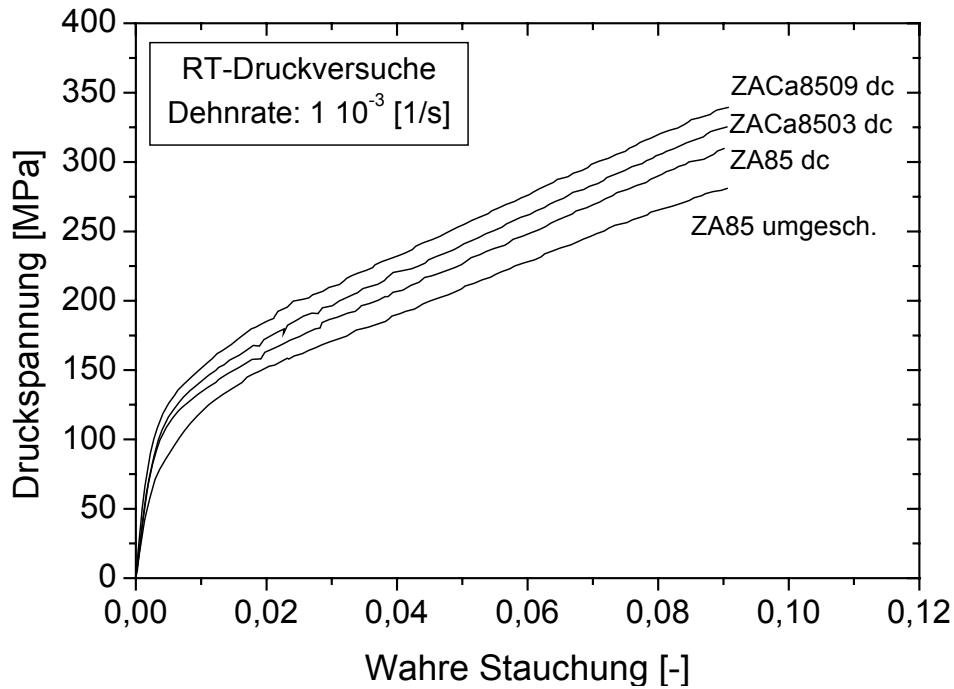


Abbildung 4-20: Spannungs-Dehnungsdiagramm bei RT, dargestellt für die drei untersuchten Druckgusslegierungen und die umgeschmolzene ZA85-Legierung.

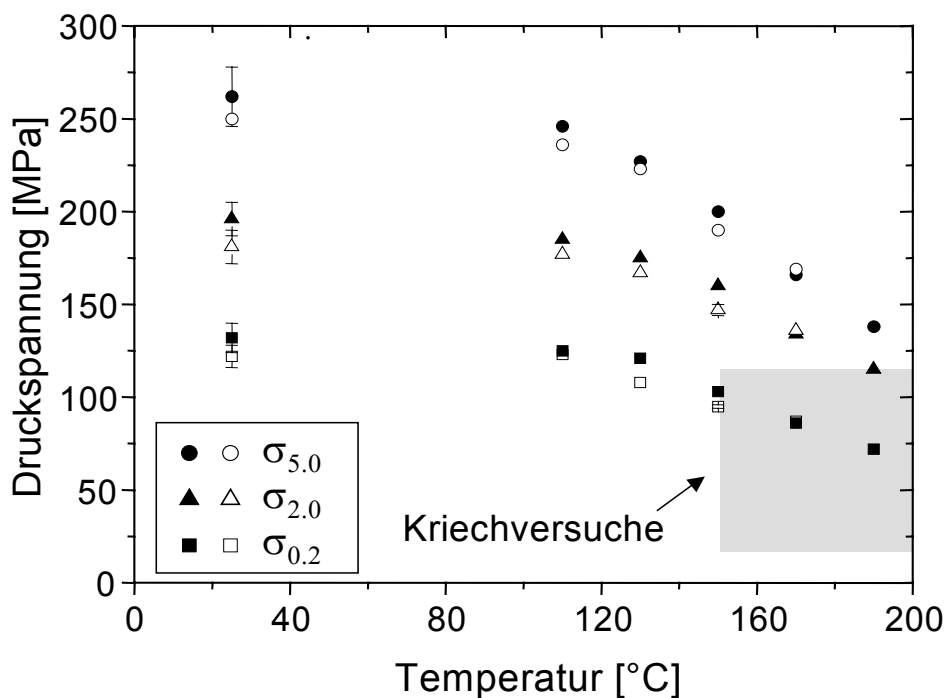


Abbildung 4-21: 0,2, 2,0 und 5,0 % Stauchgrenzen als Funktion der Temperatur; dargestellt für ZA85 (offene Symbole) und ZACa8509 (geschlossene Symbole) im Druckgusszustand bei einer konstanten Verformungsrate von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der grau unterlegte Bereich symbolisiert das Spannungs- und Temperaturintervall der durchgeführten Kriechversuche.

Versuche mit konstanter Dehnrage bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, dass die RT-Festigkeit bis 110 °C annähernd konstant bleibt. Erst oberhalb dieser Temperatur ist eine kontinuierliche Abnahme des Verformungswiderstandes zu beobachten, wie der temperaturabhängige Verlauf verschiedener Stauchgrenzen in Abbildung 4-21 zeigt. Ein vergleichbares Verhalten ist auch von anderen konventionellen Magnesiumlegierungen bekannt (Luo 1996). Ein Einfluss von Calcium auf den temperaturabhängigen Festigkeitsverlauf ist nicht zu erkennen. Für beide Legierungen nimmt die Festigkeit mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Beispielsweise sinkt für ZACa8509 die 0.2 % Stauchgrenze von 110 auf 70 MPa, wenn die Temperatur von 110 auf 190 °C erhöht wird. Bei der Durchführung der Kriechversuche macht sich dieser Festigkeitsverlust dadurch bemerkbar, dass die plastische Anfangsdehnung bei hohen Spannungen ($\sigma > 75$ MPa) mit steigender Temperatur stark zunimmt.

4.2.2 Kriechversuche an Druckgusslegierungen

In diesem Kapitel werden die Druckkriechversuche, die im Temperaturbereich zwischen 150 und 210 °C und bei Spannungen von 20 bis 125 MPa an druckgegossenen Legierungen durchgeführt wurden, zusammengefasst. In Abbildung 4-22 ist exemplarisch eine Kriechkurve der Legierung ZA85, mit einem für diese Versuche charakteristischen Kurvenverlauf, graphisch dargestellt. Der Kurvenverlauf lässt sich anhand seiner charakteristischen Form in drei Bereiche einteilen. Zu Beginn des Versuchs dominiert die Verfestigung des Materials, was sich in einer raschen Abnahme der Kriechrate bemerkbar macht (primäres Kriechen). Im Anschluss ist ein Bereich minimaler Kriechrate zu beobachten. Ein ausgeprägter sekundärer Kriechbereich mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit wie er z.B. bei reinen Metallen auftritt, kann bei den untersuchten Druckgusslegierungen nicht beobachtet werden. Nach Durchlaufen des Minimums lässt sich mit zunehmender Versuchsdauer bzw. Dehnung ein erneuter Anstieg der Kriechrate erkennen (tertiärer Kriechbereich). Ein Versagen der Proben konnte bei keinem der durchgeführten Versuche beobachtet werden, die bis zu einer Dehnung von maximal 9 % durchgeführt wurden.

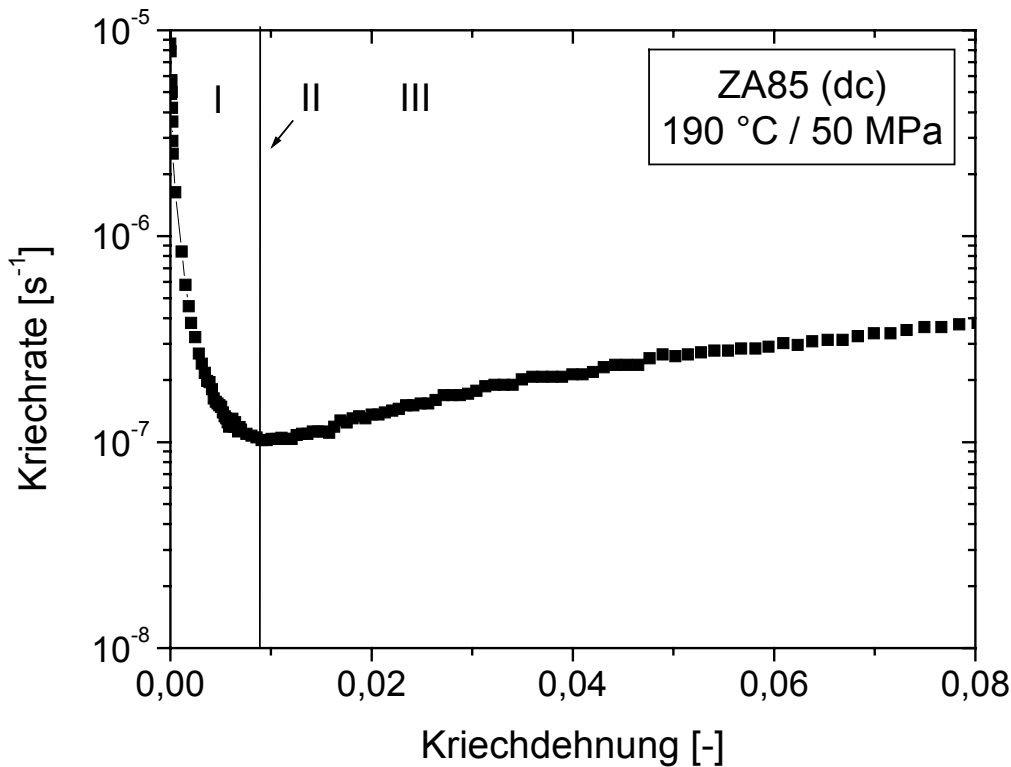


Abbildung 4-22: Kriechrate als Funktion der Kriechdehnung für ZA85 im Druckgusszustand; getestet bei 190 °C und 50 MPa (I und III primärer bzw. tertiärer Kriechbereich, II minimale Kriechrate).

4.2.3 Gefügeveränderungen während der Kriechverformung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits gezeigt wurde, kommt es in den untersuchten Druckgusslegierungen zu Gefügeveränderungen, wenn sie längere Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Vergleichbare Ausscheidungsphänomene können auch während der Kriechversuche beobachtet werden. In Abbildung 4-23 ist das Gefüge nach einem Kriechversuch, der bei einer Dehnung von 1,6 % abgebrochen wurde, abgebildet. Es wird deutlich, dass es auch während der Kriechversuche in der Nähe der Korngrenzen zur Bildung von Ausscheidungsteilchen kommt. Wird der Versuch im Bereich der minimalen Kriechrate abgebrochen, lässt sich eine sehr dichte Ausscheidungsstruktur erkennen. Der Durchmesser dieser Teilchen liegt etwa bei 20 nm. Weiterführende Untersuchungen haben ergeben, dass diese Teilchenstruktur mit steigender Versuchsdauer in Folge von Ostwald-Reifung kontinuierlich vergrößert. Diese Vergrößerungsprozesse lassen sich gut mit der im

tertiären Kriechbereich ansteigenden Kriechrate korrelieren, was in den folgenden Kapiteln, die sich mit den Kriecheigenschaften dieser Druckgusslegierungen beschäftigen, gezeigt werden wird. Eine Versetzungsanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da sich die Probenpräparation als äußerst schwierig erwies und die große Teilchendichte Versetzungsbeobachtung nur sehr eingeschränkt ermöglichte.

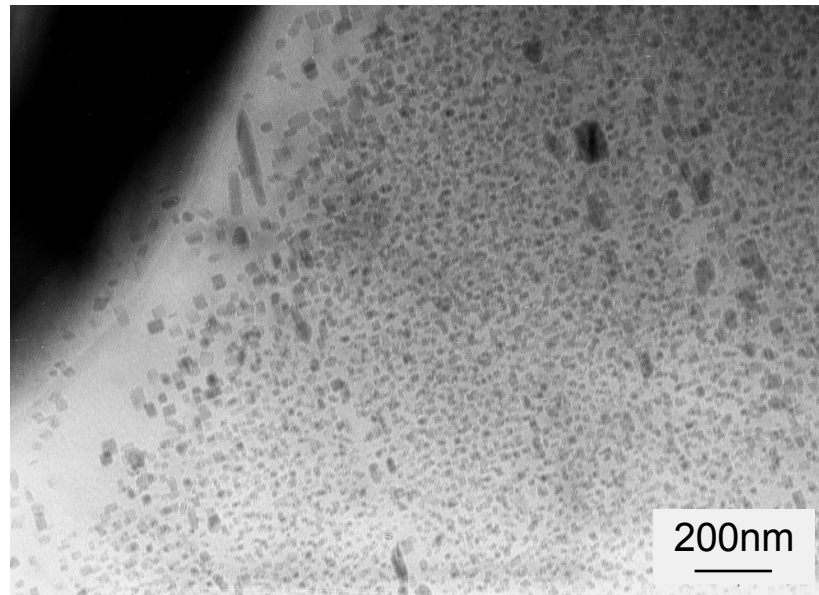


Abbildung 4-23: TEM-Hellfeldaufnahme der Legierung ZA85 im Druckgusszustand nach einem Kriechversuch bei 170 °C und 75 MPa. Der Versuch wurde nach Erreichen der minimalen Kriechrate bei einer Dehnung von 1.6 % nach 13.7 h abgebrochen.

4.2.3.1 Legierung ZA85

Die Kriechversuche haben unter anderem das Ziel, die für die Kriechverformung charakteristischen Kenngrößen, wie den Spannungsexponenten und die Aktivierungsenergie zu bestimmen (siehe Kapitel 2.4). Daraus können Rückschlüsse auf den dominierenden Kriechmechanismus gezogen werden. Die wichtigsten Ergebnisse werden in diesem Kapitel graphisch dargestellt. Eine tabellarische Auflistung aller Kriechdaten dieser Versuchsserien befindet sich in den Tabellen A-4 bis A-9 im Anhang.

Bestimmung des Spannungsexponenten

Die Ermittlung des Spannungsexponenten n erfolgte im Intervall von 20 bis 125 MPa, wobei die Temperatur zwischen 150 und 200 °C variiert wurde. Die Messungen zeigen, dass die minimalen Kriechraten, die aus $\dot{\epsilon} - \epsilon$ -Auftragungen ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der aufgebrachten Last unterschiedliche Spannungsabhängigkeiten aufweisen. Erkennbar wird dies bei der Betrachtung der in Abbildung 4-24 gezeigten $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Darstellung, deren Kurvenverlauf mit sinkender Spannung deutlich abknickt.

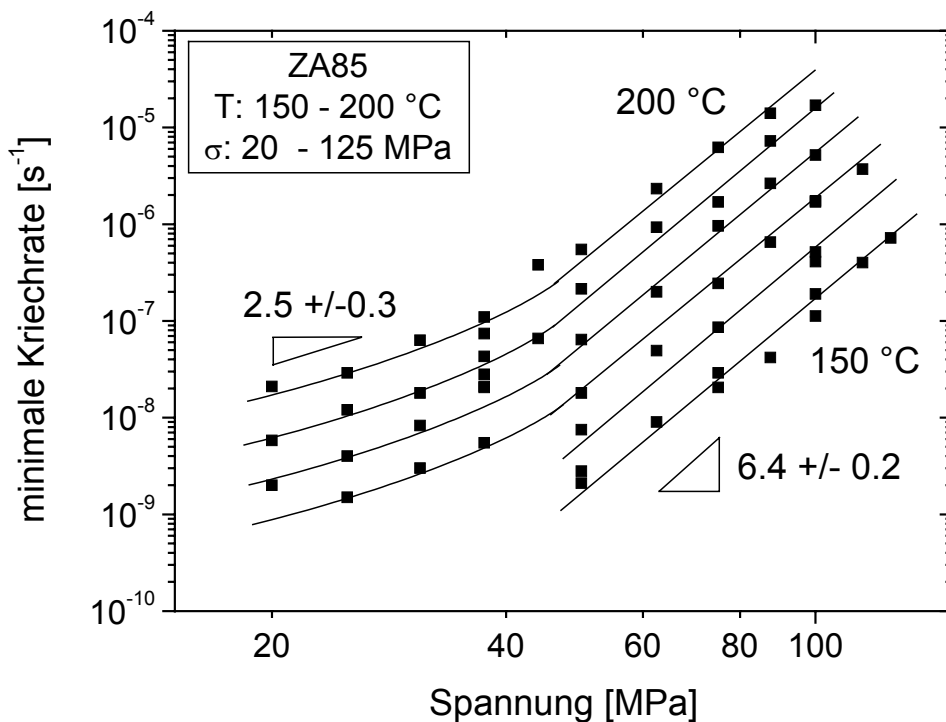


Abbildung 4-24: Minimale Kriechrate der ZA85 im Druckgusszustand als Funktion der angelegten Spannung im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C.

Aus den $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Kurven kann im Spannungsbereich von 44 bis 125 MPa durch lineare Regression ein Spannungsexponent von 6.4 ± 0.2 bestimmt werden. Mit sinkender Spannung ist ab ca. 50 MPa eine kontinuierliche Abnahme der Steigung zu beobachten. Für den Spannungsbereich von 20 bis 37.5 MPa wird eine deutlich geringere Spannungs sensitivität gefunden, die durch einen n -Wert von 2.5 ± 0.3 beschrieben wird. Ein derartiger „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Darstellung wird oft mit einem Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus in Verbindung gebracht. Während der n -Wert im Bereich hoher Spannungen auf Versetzungskriechen hinweist, deutet im Spannungsbereich unterhalb von 50 MPa vieles darauf hin, dass Diffusionskriechen oder Korngrenzgleiten dominieren. Eine Temperatur-

abhängigkeit des Spannungsexponenten kann nicht beobachtet werden. Der Einfluss der Temperatur auf die minimale Kriechrate macht sich lediglich in einer Parallelverschiebung der Kurven bemerkbar. Weiterhin zeigt die graphische Darstellung (Abbildung 4-24), dass es nicht möglich ist, durch eine Extrapolation der Ergebnisse, die bei hohen Spannungen gewonnen werden, das Verhalten bei niedrigen Spannungen vorherzusagen. Durch eine solche Vorgehensweise würde man die real auftretende Kriechfestigkeit stark überschätzen.

Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens

Arrhenius-Auftragungen dienen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q_C des dominierenden Kriechprozesses (Abbildung 4-25). Hierfür wurden Versuche herangezogen, die bei Spannungen von 20 bis 100 MPa durchgeführt wurden.

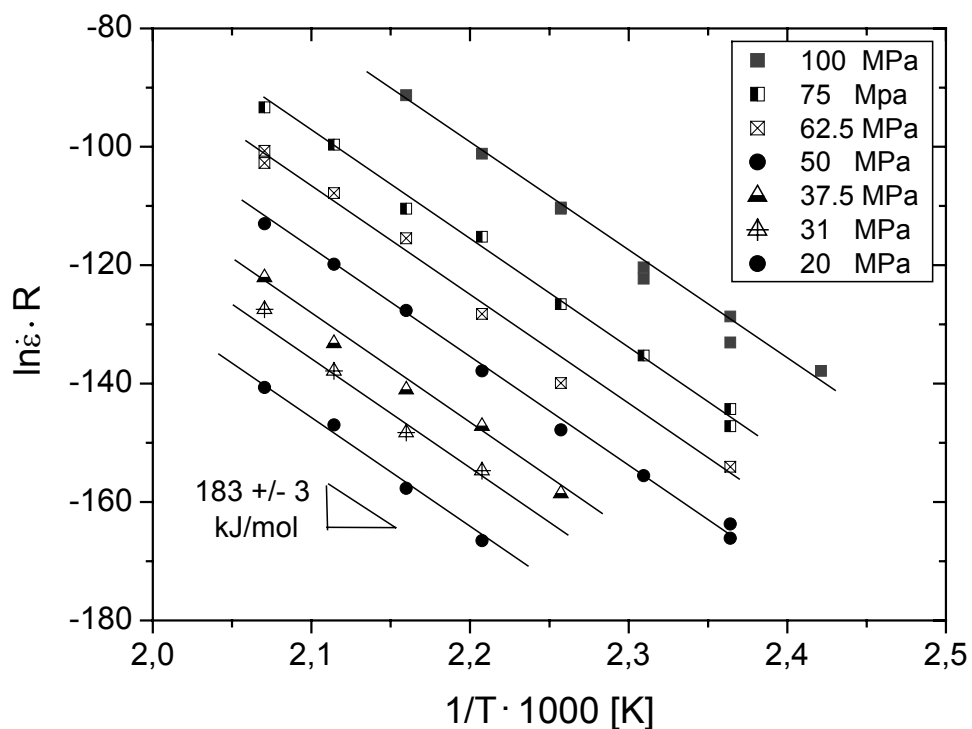


Abbildung 4-25: Arrhenius-Auftragung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens Q_C ; dargestellt für ZA85 im Druckgusszustand in einem Temperaturbereich von 140 bis 210 °C und bei Spannungen von 20 bis 100 MPa.

Die Auftragung in Abbildung 4-25 lässt keine Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie erkennen. Eine Variation der Spannung im oben genannten Bereich führt

ausschließlich zu einer Parallelverschiebung der Regressionsgeraden. Für den gesamten untersuchten Spannungsbereich kann eine mittlere Aktivierungsenergie von 183 ± 3 kJ/mol für den Kriechprozess bestimmt werden. Ein Vergleich mit Abbildung 4-24 zeigt, dass der „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Kurve keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie besitzt. Unabhängig von der Spannung kann für den Bereich mit $n = 2.5$, als auch für den Bereich mit $n = 6.4$, die gleiche Aktivierungsenergie bestimmt werden. Untersuchungen an identischem Probenmaterial mittels mechanischer Spektroskopie führten im Rahmen der Messgenauigkeit zu vergleichbaren Werten für die Aktivierungsenergien was in Kapitel 4.2.6 näher beschrieben ist.

4.2.3.2 Legierungen ZACa8503 und ZACa8509

Um den Einfluss des Calciumgehaltes auf die Kriecheigenschaften zu untersuchen, wurden die gleichen Spannungs- und Temperaturintervalle gewählt wie bei der Ca-freien ZA85. Graphisch wird der positive Einfluss des Calciums auf die Kriechfestigkeit an den in Abbildung 4-26 gezeigten Kriechkurven deutlich.

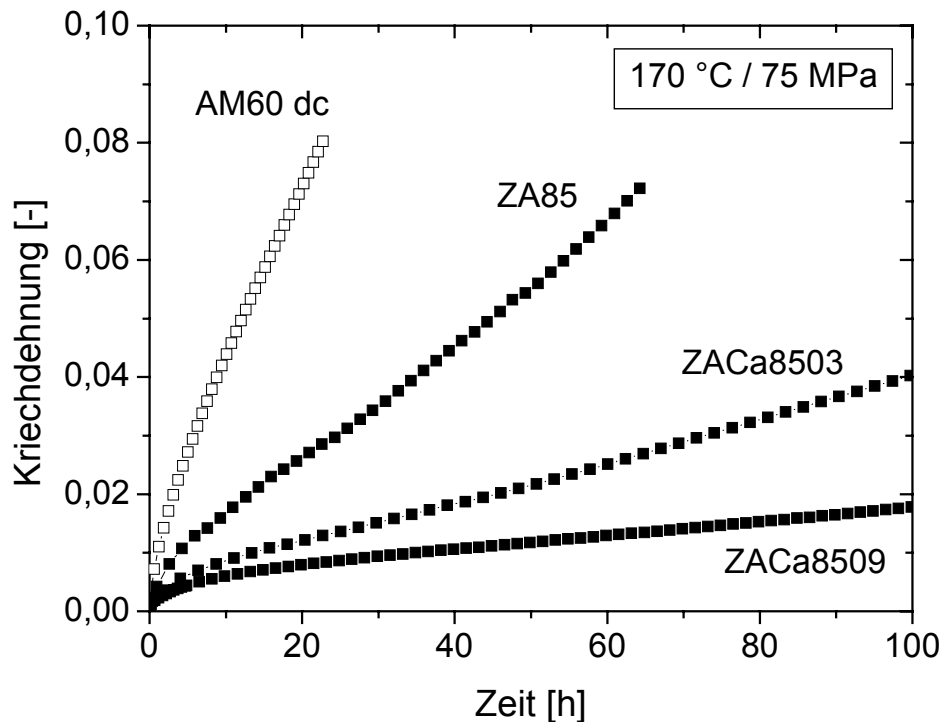


Abbildung 4-26: Kriechdehnung als Funktion der Versuchszeit; dargestellt für die druckgegossenen Legierungen AM60, ZA85, ZACa8503 und ZACa8509, getestet bei 170 °C und 75 MPa.

Die Messungen bestätigen die Aussagen von Luo und Shinoda (1998-A), die mit steigendem Ca-Gehalt eine kontinuierliche Erhöhung der Kriechbeständigkeit beobachtet haben. Zusätzlich zu den ZA und ZACa Legierungen ist in dieser Abbildung eine Kriechkurve der kommerziell erhältlichen Legierung AM60 eingezeichnet. Proben aus druckgegossener AM60 wurden im Rahmen dieser Arbeit als Referenzsubstanz verwendet, um die Qualität der eigenen Messungen anhand von Literaturwerten überprüfen zu können. Die Darstellung zeigt, dass bereits ZA85 eine höhere Kriechfestigkeit als die kommerziell erhältliche AM60 aufweist. Zusätzlich wird erkennbar, dass mit steigender Ca-Konzentration der ZA85 Legierungen eine deutliche Erhöhung der Kriechbeständigkeit verbunden ist.

Bestimmung des Spannungsexponenten

Das spannungsabhängige Verhalten der Legierungen ZACa8503 und ZACa8509 wurde bei 170 und 190 °C bestimmt. Die doppeltlogarithmische $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Auftragung (Abbildung 4-27) liefert einen vergleichbaren Verlauf, wie er auch bei der Ca-freien ZA85 gefunden wurde.

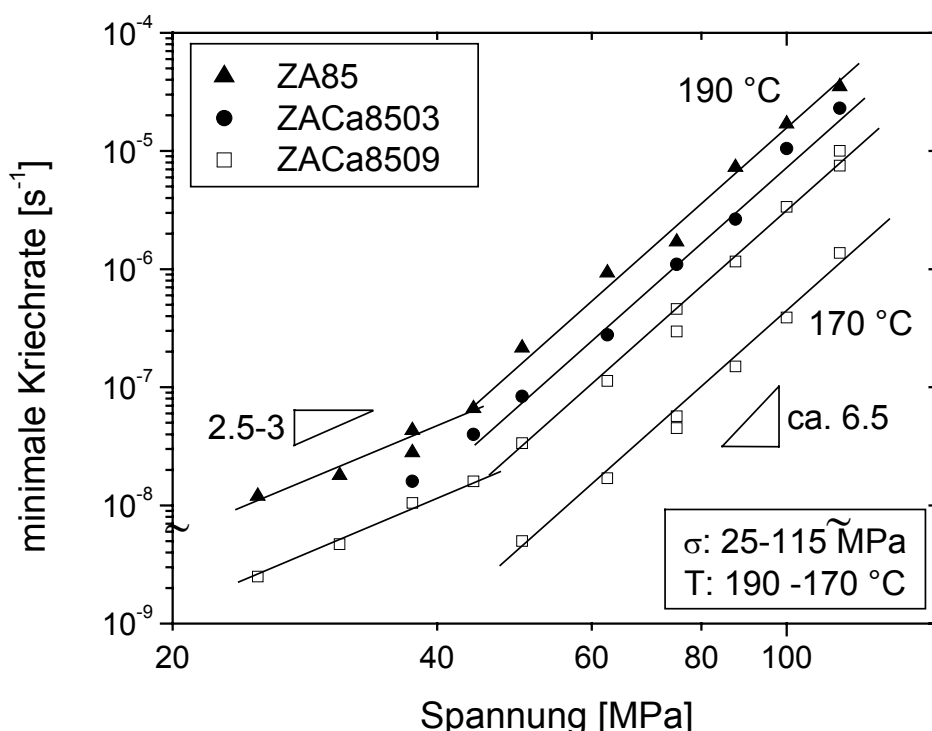


Abbildung 4-27: Minimale Kriechrate als Funktion der angelegten Spannung; dargestellt für ZA85 und ZACa8503 bei einer Temperatur von 190 °C und für ZACa8509 bei 190 und 170 °C. Alle Legierungen wurden im Druckgusszustand getestet.

Im Spannungsbereich oberhalb von 44 MPa lässt sich durch lineare Regression für ZACa8503 ein Spannungsexponent von 6.4 ± 0.2 und für ZACa8509 ein Wert von 6.5 ± 0.4 ermitteln. Im Spannungsbereich unterhalb von 44 MPa wurden nur Messungen an ZACa8509 durchgeführt. Wie bei ZA85 kann auch hier mit sinkender Spannung ein „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Kurve beobachtet werden. Die Spannungssensitivität der minimalen Kriechrate wird in diesem Bereich durch einen n-Wert von 2.5 - 3 beschrieben. Bei den ZACa-Legierungen kann im Vergleich zum Ca-freien System im gesamten Spannungsbereich eine geringere minimale Kriechrate beobachtet werden, ohne dass eine Veränderung der Spannungsabhängigkeit auftritt. Dies äußert sich in einer Parallelverschiebung der Kurven, die mit zunehmendem Ca-Gehalt zu geringeren Kriechraten verschoben werden. Unter gleichen Versuchsbedingungen zeigt die ZACa9509, verglichen mit der ZA85, eine um den Faktor 8 erhöhte Kriechbeständigkeit. Dies lässt sich quantitativ auch durch ein Spannung von ca. 20 MPa ausdrücken, die bei ZACa8509 zusätzlich angelegt werden kann, um die gleich Kriechrate wie bei ZA85 hervorzurufen. Eine Temperaturabhängigkeit des Spannungsexponenten kann wie bei ZA85 auch bei den Ca-haltigen Legierungsvarianten nicht beobachtet werden.

Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens

Im Fall der Legierungen ZACa8503 und ZACa8509 wurde die Aktivierungsenergie des Kriechens im Temperaturbereich von 140 bis 210 °C bestimmt. Die Spannungen für diese Versuchsreihe lagen im Intervall zwischen 50 und 100 MPa. Die so gewonnenen Werte sind am Beispiel der ZACa8509 in der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4-28 graphisch dargestellt. Aus dieser Auftragung kann für ZACa8509 eine Aktivierungsenergie von 186 ± 8 kJ/mol ermittelt werden. Eine analoge Auswertung für die Legierung ZACa8503 (Abbildung 4-29) liefert einen Wert von 185 ± 4 kJ/mol. Ein Vergleich der drei untersuchten Legierungen zeigt, dass Calcium keinen signifikanten Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der minimalen Kriechrate ausübt. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann für alle Legierungen eine Aktivierungsenergie von ca. 185 kJ/mol bestimmt werden. Die Untersuchungen haben weiterhin ergeben, dass sich keine Spannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie feststellen lässt. Auffällig wird dies vor allem bei ZA85 (vgl. Abbildung 4-24). Bei dieser Legierung treten in der doppeltlogarithmischen $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Auftragung Bereiche mit unterschiedlicher Steigung auf, was auf einen Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus hindeutet. Die Aktivierungsenergie lässt aber keinen Hinweis auf einen Mechanismuswechsel erkennen.

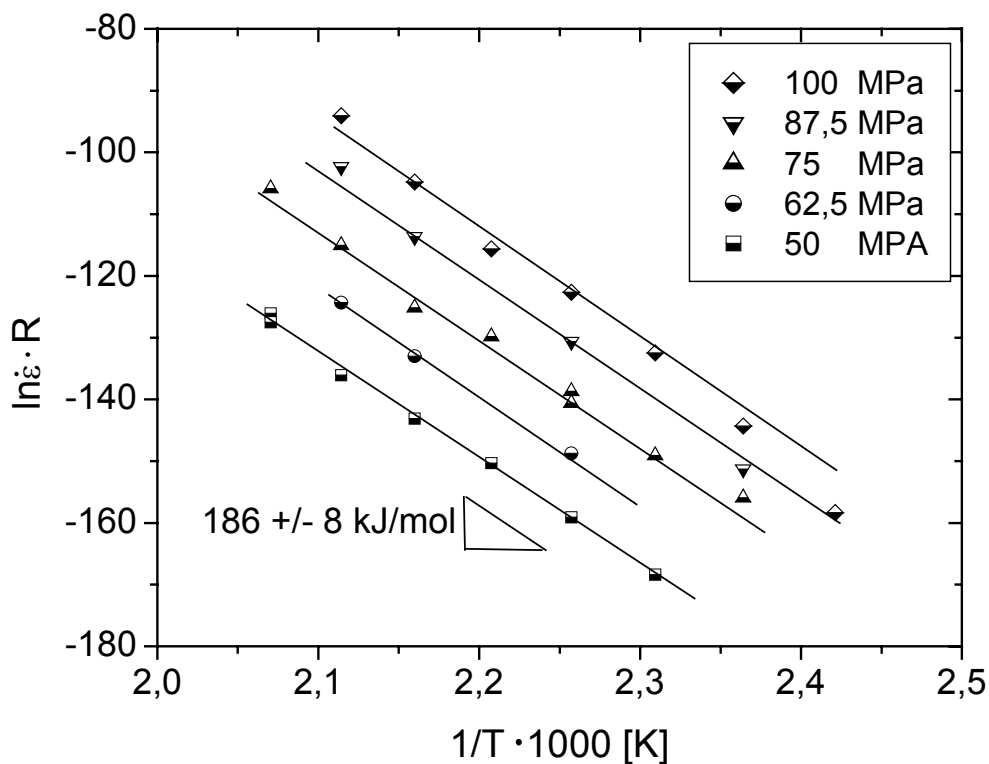


Abbildung 4-28: Arrhenius-Auftragung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ für die druckgegossenen ZACa8509 im Temperaturintervall zwischen 140 und 210 °C und bei Spannungen, die zwischen 50 und 100 MPa variiert wurden.

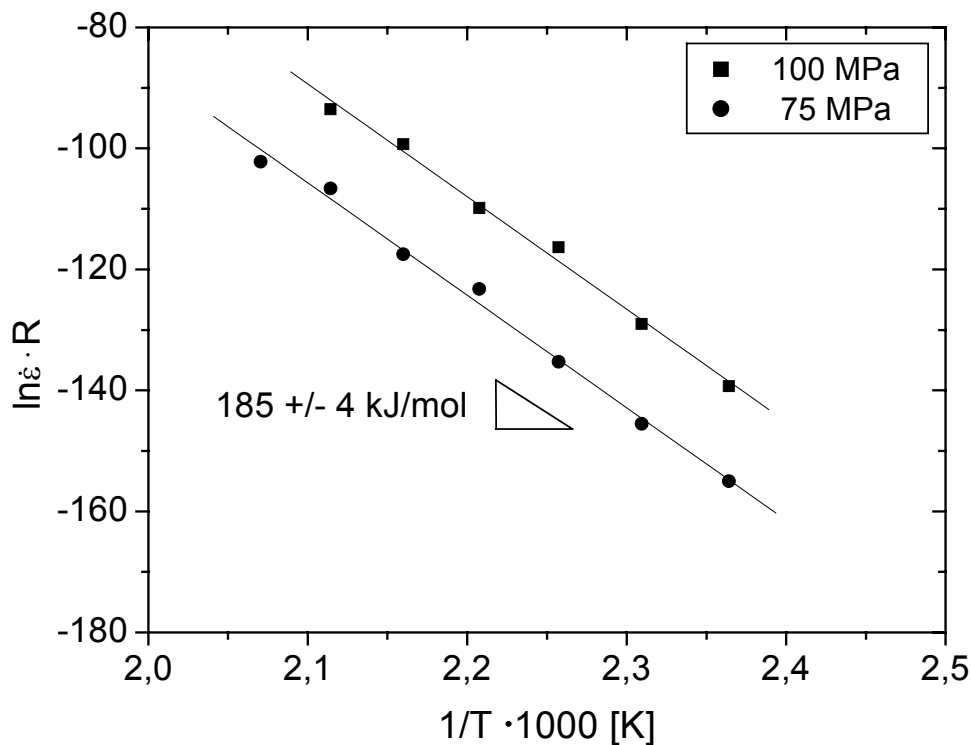


Abbildung 4-29: Arrhenius-Auftragung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ für die druckgegossenen ZACa8503 im Temperaturintervall zwischen 150 und 210 °C und bei Spannungen von 75 und 100 MPa.

4.2.4 Kriechversuche nach Wärmebehandlungen

4.2.4.1 Auslagerungen

Im folgenden werden Kriechexperimente an Druckgussproben, die vor den Versuchen thermisch gealtert wurden, vorgestellt. Diese Messungen sollen die Einflüsse von thermisch induzierten Gefügeveränderungen (vgl. Kapitel 4.1) auf das Kriechverhalten zeigen. Die Auslagerungen wurden bei 170 und 190 °C vorgenommen, wobei die Auslagerungszeit zwischen 20 und 1500 h variiert wurde. In Abbildung 4-30 ist am Beispiel von ZA85 der typische Verlauf solcher Kriechkurven in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei einer Temperatur von 170 ° dargestellt.

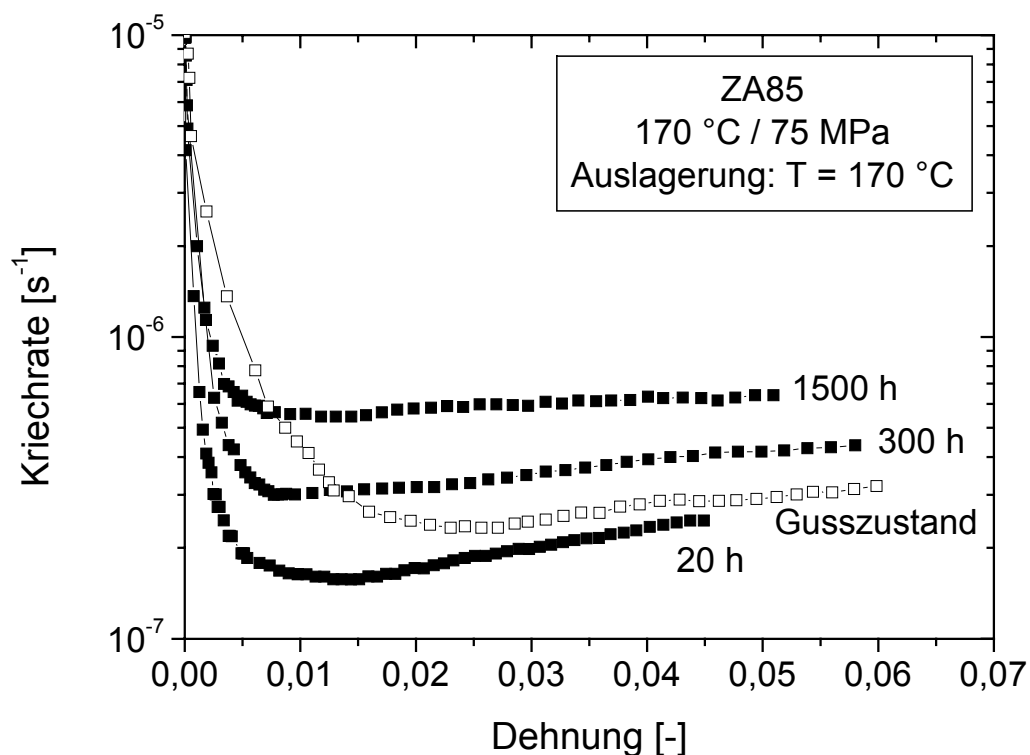


Abbildung 4-30: Kriechrate als Funktion der Kriechdehnung für ZA85 im Druckgusszustand und nach Auslagerungen von 20, 300 und 1500 h bei einer Temperatur von 170 °C. Die Kriechversuche wurden bei 170 °C und einer Spannung von 75 MPa durchgeführt.

Die Probe, die im Gusszustand getestet wurde, weist einen ausgeprägten primären Kriechbereich auf. Im Material dominieren Verfestigungsmechanismen, die die Kriechrate über einen großen Dehnungsbereich hinweg abfallen lassen, bevor das Minimum nach einer

plastischen Deformation von ca. 2.5 % erreicht wird (Abbildung 4-30). Die Wärmebehandlungen führen zu einer Verringerung der primären Kriechdehnung. Nach einer Auslagerung für 300 h wird das Minimum z.B. bereits nach einer Dehnung von ca. 1 % durchlaufen. Zusätzlich zum primären Kriechbereich üben die Gefügeveränderungen auch einen Einfluss auf die minimale Kriechrate aus. Die Legierung, die einer 20-stündigen Auslagerung unterworfen wurde, zeigt dabei die größte Kriechfestigkeit dieser Versuchsreihe. Mit steigender Auslagerungsdauer kann eine kontinuierliche Zunahme der minimalen Kriechrate beobachtet werden. Wie bei der Gefügecharakterisierung (Kapitel 4.1) bereits gezeigt werden konnte, befinden sich die Druckgusslegierungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Werden diese Legierungen längere Zeit erhöhten Temperaturen ($T > 120\text{ °C}$) ausgesetzt, so kommt es zur Bildung von Ausscheidungen (τ -Phase). Zum Großteil können diese Ausscheidungsvorgängen in den vormals stark übersättigten Bereichen in der Nähe der Korngrenzen detektiert werden. In Abbildung 4-11 sind TEM-Aufnahmen dieser Korngrenzbereiche nach verschiedenen langen Auslagerungen bei 170 °C dargestellt. Die Abbildungen 4-11a-d repräsentieren den Gefügestand, wie er zu Beginn der Kriechexperimente (Abbildung 4-30) in den verschiedenen lange ausgelagerten Druckgussproben vorgelegen hat.

Im Vergleich mit der 20-stündigen Auslagerung zeigt die nach 1500 h stark überalterte Probe eine um den Faktor 4 höhere Kriechrate. Mikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass mit Ausnahme der Ausscheidungs- und Wachstumsprozesse keine weiteren Gefügeveränderungen auftreten. Daraus geht hervor, dass die Teilchenzahl und deren Größe das Kriechverhalten stark beeinflussen. Da diese Gefügeveränderungen auch während der Kriechversuche ablaufen, kommt es zu einer Überlagerung von Versetzungs- und Ausscheidungsreaktionen. Auf die mit der Überalterung verknüpfte Entfestigung des Materials kann auch die im tertiären Kriechbereich ansteigende Kriechrate erklärt werden. Die Bildung von Rissen und Kriechporen, die bei Zugkriechversuchen beobachtet werden können, spielt dabei keine Rolle, da die Versuche unter Druckbelastung durchgeführt wurden.

Vergleichbare Resultate werden auch bei den Ca-haltigen Legierungen gefunden. In Abbildung 4-31 ist die minimale Kriechrate als Funktion der Auslagerungsdauer für ZA85, ZACa8503 und ZACa8509 dargestellt. Die durch das Ca im Gusszustand hervorgerufene Erhöhung der Kriechbeständigkeit ist auch nach den Auslagerungen vorhanden. Wie bei ZA85, kann bei den Ca-haltigen Legierungen mit steigender Auslagerungsdauer eine

beschleunigte Kriechverformung festgestellt werden. Das Ca führt dabei zu einer Parallelverschiebung der Regressionsgeraden, ein Unterschied in der Geradensteigung tritt dabei nicht in Erscheinung. Ein Einfluss von Ca auf die Ausscheidungsvorgänge kann so ausgeschlossen werden, was auch durch TEM und SANS Messungen bestätigt wird.

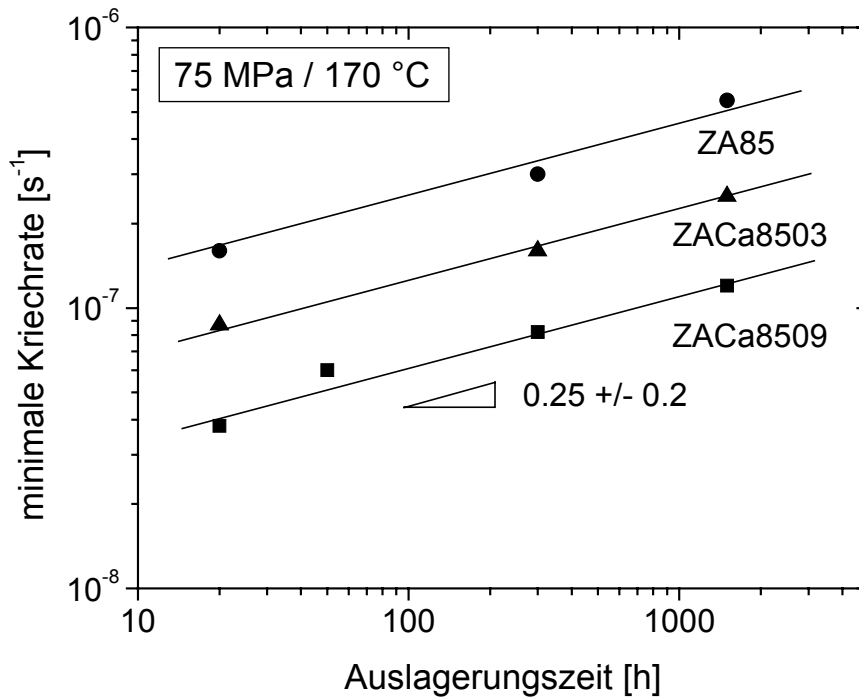


Abbildung 4-31: Minimale Kriechrate als Funktion der Auslagerungsdauer bei 170 °C; dargestellt für die Legierungen ZA85, ZACa8503 und ZACa8509. Die Kriechversuche wurden bei einer Spannung von 75 MPa und einer Prüftemperatur von 170 °C durchgeführt.

Bestimmung des Spannungsexponenten

Die Ermittlung des Spannungsexponenten im Auslagerungszustand erfolgt an ZA85-Proben, die für 1500 h bei 170 °C bzw. für 300 h bei 190 °C wärmebehandelt wurden. TEM Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch die beiden Auslagerungen vergleichbare Ausscheidungsstrukturen einstellen. Die Kriechversuche wurden bei 75 MPa durchgeführt. Die Temperatur während der Versuche entsprach dabei der jeweiligen Auslagerungstemperatur von 170 bzw. 190 °C. In einer Auftragung der minimalen Kriechraten als Funktion der Spannung (Abbildung 4-32), lassen sich die Messpunkte, im Gegensatz zur druckgegossenen ZA85 (Abbildung 4-24), im gesamten Spannungsbereich durch eine einzige

Regressionsgerade mit konstanter Steigung anfitzen. Der bei den druckgegossenen ZA85-Legierungen gefundene „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min}-\sigma$ -Kurve kann nicht beobachtet werden. Der Spannungsexponent kann auf diese Weise unabhängig von der aufgetragenen Spannung zu 5.1 ± 0.2 ermittelt werden.

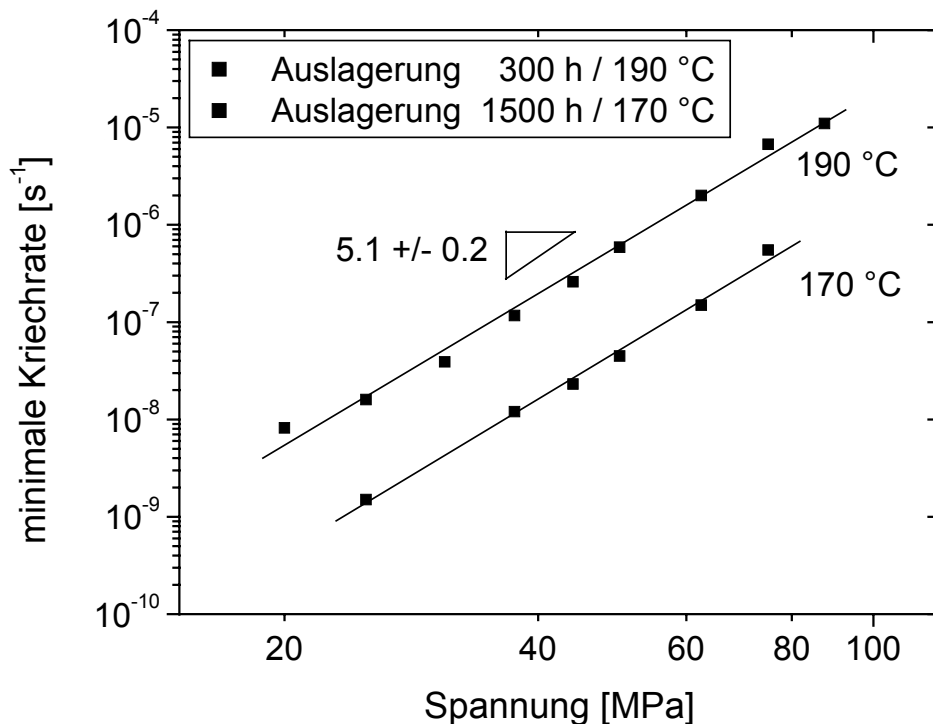


Abbildung 4-32: Minimale Kriechrate als Funktion der angelegten Spannung; dargestellt für druckgegossene ZA85 nach Auslagerungen von 300 h bei 190 °C und 1500 h bei 170 °C.

Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens

Die Temperaturabhängigkeit der minimalen Kriechrate wurde im Intervall zwischen 150 und 190 °C bei einer Spannung von 75 MPa bestimmt. Die ZA85-Proben wurden vor den Versuchen für 300 h bei 190 °C ausgelagert. Aus der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4-33 kann eine Aktivierungsenergie von 143 kJ/mol ermittelt werden. Der gefundene Wert ist signifikant geringer als die, für die Druckgussproben bestimmte Aktivierungsenergie des Kriechens von 183 +/- 3 kJ/mol. Die Auslagerungen führen zu einer Stabilisierung der Ungleichgewichtsgefüge. Dies äußert sich in der Bildung und dem Wachstum von Ausscheidungen, die einen großen Einfluss auf das Kriechverhalten ausüben. In Folge der Wärmebehandlungen sinkt die Aktivierungsenergie um 40 kJ/mol auf einen Wert, der nahe

dem Wert für die Selbstdiffusion von Mg (135 kJ/mol) liegt. Weiterhin kann nach den Auslagerungen kein „Knick“ in den $\dot{\epsilon}_{\min}-\sigma$ -Kurven gefunden werden. Die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate kann unabhängig vom untersuchten Lastregime durch einen Spannungsexponenten von 5.1 ± 0.2 beschrieben werden.

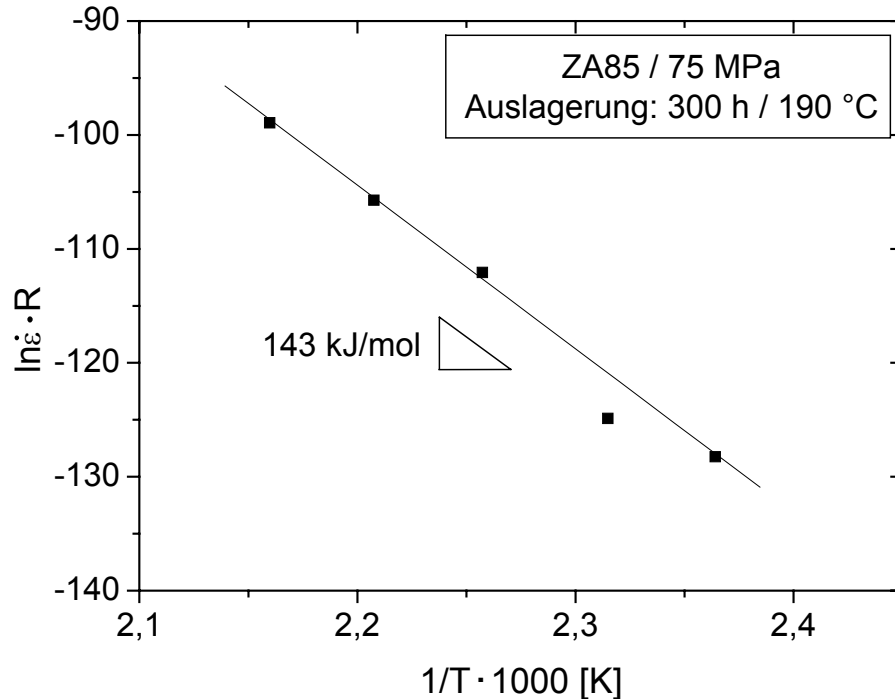


Abbildung 4-33: Arrhenius-Auftragung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q_C für ZA85-Proben, die 300 h bei 190 °C ausgelagert wurden. Die Kriechversuche wurden bei einer Spannung von 75 MPa im Temperaturintervall zwischen 150 und 190 ° durchgeföhrt.

4.2.4.2 Lösungsglühungen

Lösungsglühungen der ZA85- und ZACa8509-Legierung wurden für 200 h bei 320 °C vorgenommen. Dadurch soll die intermetallische Korngrenzphase partiell aufgelöst und die Legierungselementkonzentration in den α -Mg-Körnern erhöht werden. Die Ergebnisse dieser Kriechversuche sind im Vergleich mit nicht wärmebehandelten Proben in Abbildung 4-34 dargestellt.

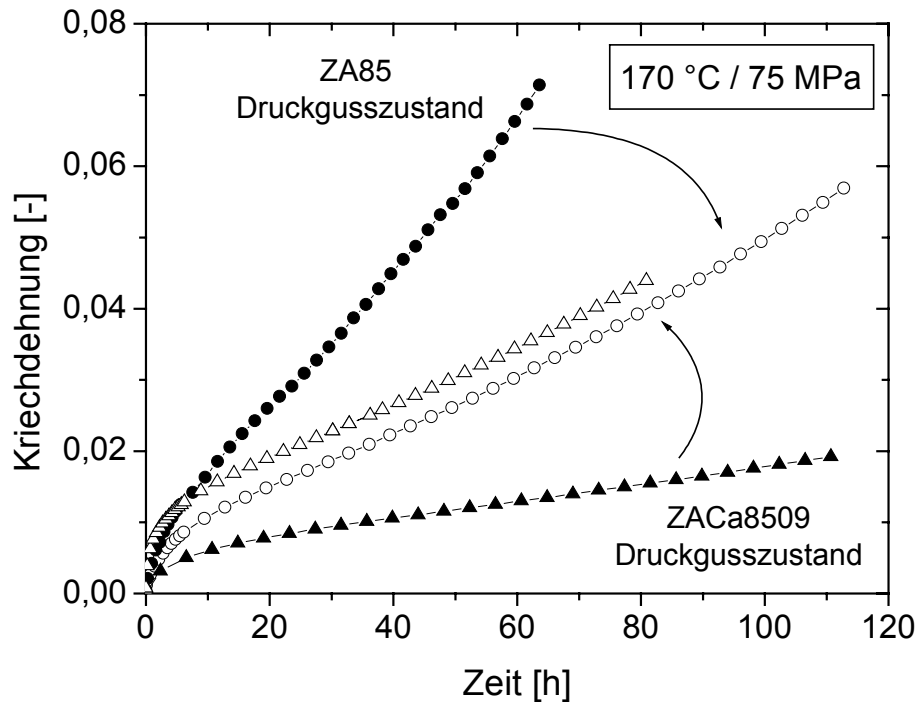


Abbildung 4-34: Kriechdehnung als Funktion der Versuchszeit für die Legierungen ZA85 und ZACa8509 im Druckgusszustand und nach einer Wärmebehandlung von 200 h bei 320 °C, getestet bei 170 °C und 75 MPa.

Die Legierungen zeigen in Folge der Wärmebehandlung ein gegenläufiges Kriechverhalten. Bei ZA85 kommt es zu einer Steigerung, bei ZACa8509 zu einer Verschlechterung der Kriechbeständigkeit. Ein Vergleich mit den Gefügaufnahmen in Abbildung 4-13 lässt erkennen, dass bei der ZA85 die Auflösung der Korngrenzphase weiter fortgeschritten und somit mehr Al und Zn im Mg-Mischkristall gelöst ist. Daraus resultiert ein erhöhter Volumenanteil der Ausscheidungsphase und eine Verstärkung der Mischkristallverfestigung. Im Fall der ZACa8509 ist die Korngrenzphase nach der Glühbehandlung fast vollständig erhalten. Es findet lediglich eine Homogenisierung und Überalterung im α -Mg statt.

4.2.5 Kriechversuche an der grobkörnigen ZA85-Legierung

Zur Untersuchung von herstellungsbedingten Einflüssen auf das mechanische Verhalten wurden Versuche an einer grobkörnigen ZA85-Legierung durchgeführt. Das Gefüge wurde durch Umschmelzen der Druckgussteile eingestellt. Auf Grund der geringen Abkühlgeschwindigkeit liegt im Vergleich zum Druckguss ein thermodynamisch stabileres Gefüge

mit einer Dendritenarmdurchmesser von 220 μm vor. Alle durchgeführten Versuche zeigen, dass die grobkörnige ZA85-Legierung eine höhere Kriechbeständigkeit als die druckgegossene Variante aufweist. Exemplarisch ist dies in Abbildung 4-35 gezeigt. Der primäre Kriechbereich der umgeschmolzenen ZA85-Legierung ist wesentlich ausgeprägter, was auf eine starke Verfestigung des Materials hinweist. Die Bestimmung des Spannungsexponenten für diesen Gefügestand erfolgte bei 190 °C. Es konnte ein Exponent von $n = 10$ bestimmt werden, der über dem Wert ($n = 6.5$) der Druckgusslegierungen liegt.

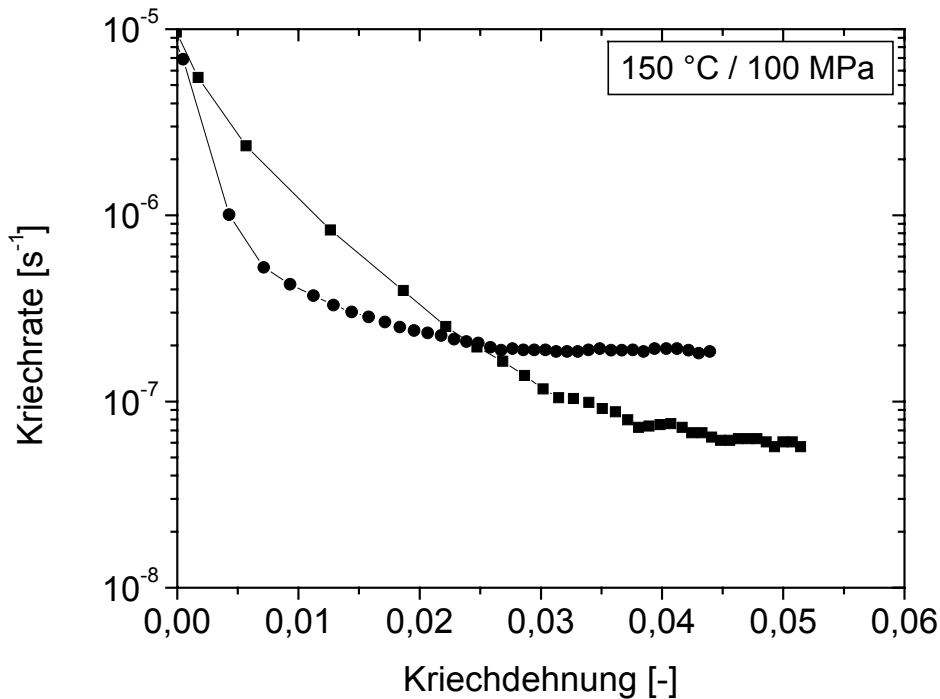


Abbildung 4-35: Kriechrate als Funktion der Dehnung für eine druckgegossene und eine umgeschmolzene ZA85-Legierung, getestet bei 150 °C und 100 MPa.

4.2.6 Mechanische Spektroskopie

Messungen der inneren Reibung wurden an den Legierungen ZA85 und ZACa8509 vorgenommen. In Abbildung 4-36 ist das Dämpfungsspektrum der ZA85 in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Frequenzen dargestellt. Das Spektrum zeigt zwei charakteristische Merkmale. Zum einen kommt es oberhalb von 200 °C zu einem starken Anstieg der Dämpfung. Zum anderen nimmt die Dämpfung bei konstanter Temperatur mit abnehmender Frequenz zu. Dies ist ein charakteristischer Verlauf für viskoelastisches Verhalten, weshalb die in Kapitel 3.4 beschriebene Auswertung angewandt werden kann.

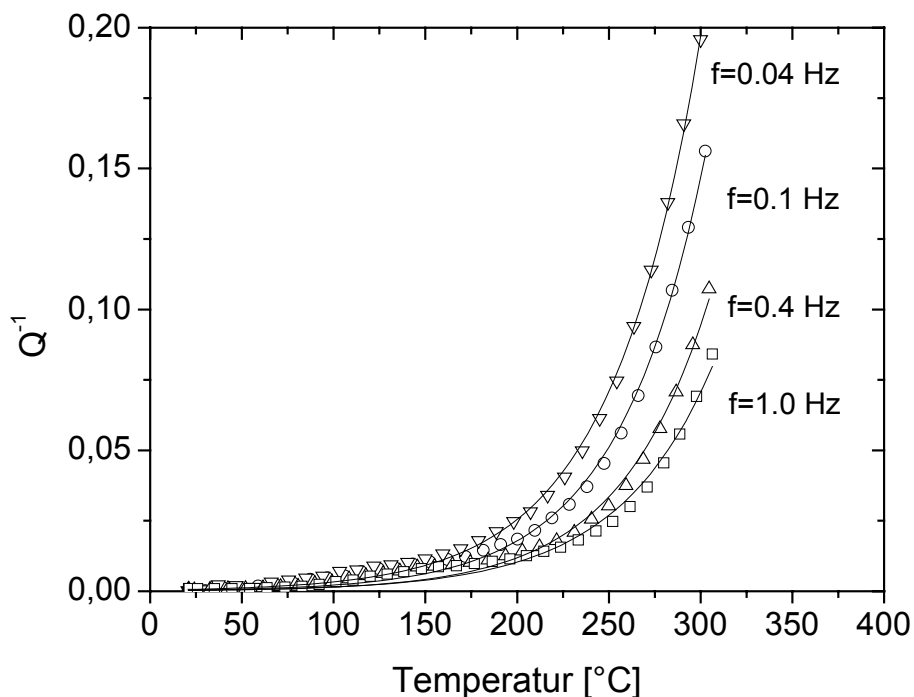


Abbildung 4-36: Dämpfungsspektren von ZA85 im Gusszustand; dargestellt Q^{-1} als Funktion der Temperatur im Frequenzbereich von 0,04 - 1 Hz.

Abbildung 4-37 zeigt in Anlehnung an Gleichung 3-13 eine logarithmische Auftragung der Dämpfungswerte, die aus der Auswertung des Hochtemperaturuntergrundes (Abbildung 4-36) gewonnen wurden. In dieser Darstellung wird die lineare Abhängigkeit zwischen $\ln Q^{-1}$ und $\ln \omega$, die für den Fall einer viskoelastischen Dämpfung erwartet wird, deutlich. Der Parameter n_I wird aus der Steigung bestimmt und beschreibt die Abweichung vom idealen viskoelastischen Verhalten. Er variiert geringfügig mit der Temperatur und wurde zu $n_{IR} = 0,31 \pm 0,03$ bestimmt. Aus den in Abbildung 4-37 gezeigten Daten wurde die Arrhenius-Darstellung in Abbildung 4-38 generiert. Unter Verwendung von Gleichung 3-12 kann mit Hilfe dieser Auftragung die Aktivierungsenthalpie H_{IR} bestimmt werden. Eine analoge Analyse wurde auch für den Hochtemperaturuntergrund der Legierung ZACa8509 durchgeführt. Die bei diesen Messungen erhaltenen Kurven lassen ein vergleichbares Dämpfungsverhalten wie die ZA85 erkennen, weshalb auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse verzichtet wird. Verlustpeaks, wie sie z.B. durch anelastische Relaxationsprozesse hervorgerufen werden können, wurden in beiden Fällen nicht beobachtet. Für ZA85 kann für das viskoelastische Verhalten eine Aktivierungsenthalpie H_{IR} von 190 ± 10 kJ/mol bei einem n_{IR} -Wert von $0,31 \pm 0,03$ bestimmt werden. Für die Ca-haltige Variante dieser Legierung beträgt die ermittelte Aktivierungsenthalpie 180 ± 10 kJ/mol und der Exponent n_I beträgt $0,33 \pm 0,03$.

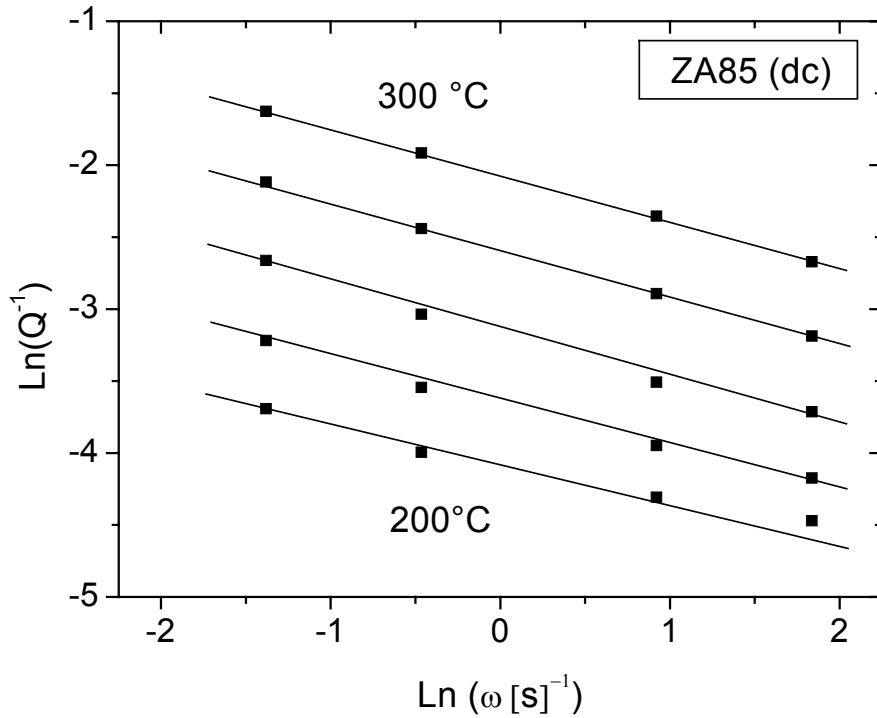


Abbildung 4-37: Logarithmische Auftragung der Dämpfung Q^{-1} als Funktion der Anregungsfrequenz für ZA85 (Druckgusszustand) im Temperaturintervall von 200 bis 300 °C.

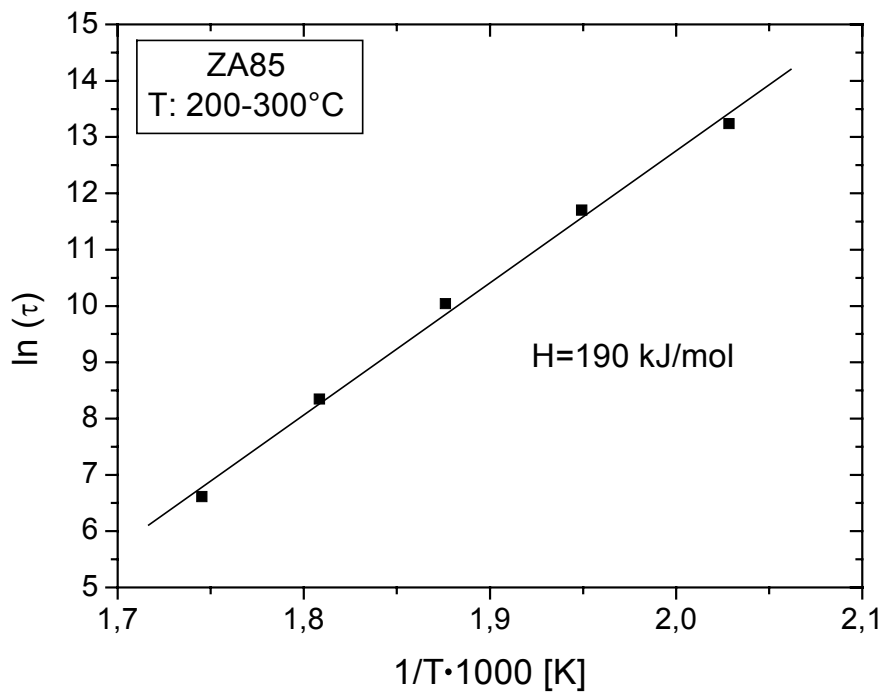


Abbildung 4-38: Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeit τ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ für ZA85 im druckgegossenen Zustand.

4.2.7 Registrierende Nanohärteprüfung

Wie aus der mikrostrukturellen Untersuchung hervorgeht, weisen die untersuchten Mg-Gusslegierungen verschiedene Gefügebestandteile mit stark unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften auf. Um Informationen über die lokale Härte und Steifigkeit einzelner Gefügebereiche zu gewinnen, wurde die Methode der registrierenden Nanohärteprüfung eingesetzt. Die Versuche wurden an druckgegossenen ZA85 und ZACa8509 Legierungen bei RT und 100 °C durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen, die zum einen im Zentrum der Mg-Körner und zum anderen in den übersättigten Bereichen nahe der Korngrenzen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 4-39 dargestellt.

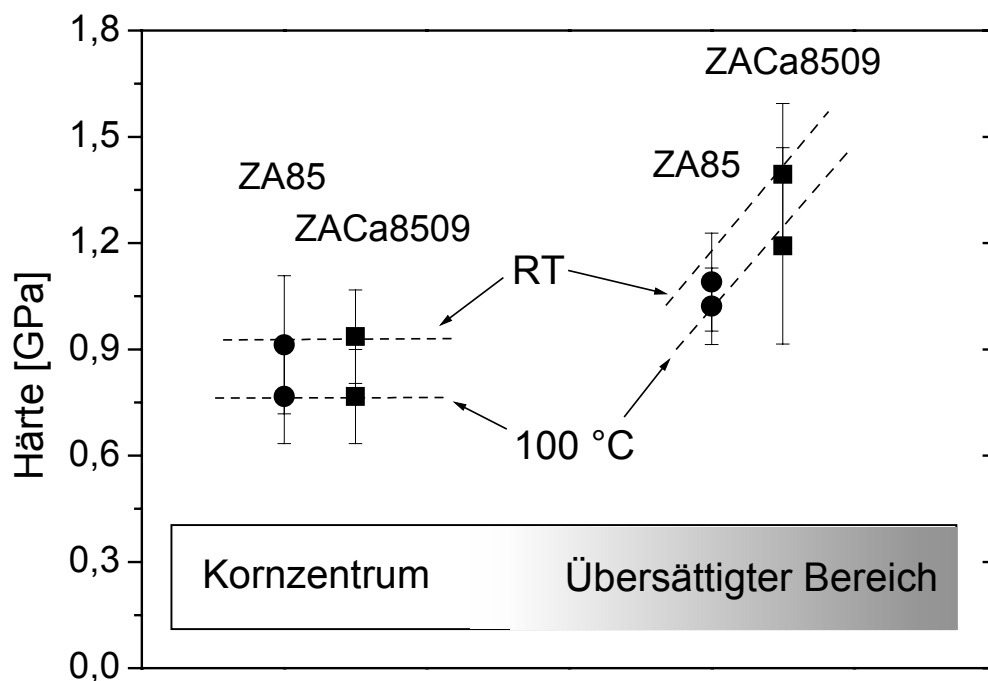


Abbildung 4-39: Härte in Abhängigkeit vom untersuchten Gefügebereich für die Legierungen ZA85 und ZACa8509 in Druckgusszustand bei RT und 100 °C und einem \dot{P}/P -Verhältnis von $5 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (Messpunkte gemittelt aus jeweils 20 Einzelmessungen).

Im Inneren der Körner kann unabhängig von der Legierungszusammensetzung ein vergleichbarer Härtewert gemessen werden. Für ZA85 beträgt die Härte bei RT $0,9 \pm 0,15$ GPa, und fällt bei 100 °C auf einen Wert von $0,75 \pm 0,13$ GPa ab. In den übersättigten Bereichen steigt die Härte auf Grund der höheren Legierungselementkonzentration an. In

diesem eutektisch erstarrten Bereich lässt sich ein Unterschied zwischen der Ca-freien und der Ca-haltigen Legierung beobachten. So zeigt die Legierung ZACa8509 sowohl bei RT als auch bei 100 °C eine um ca. 20 % höhere Härte als die Legierung ZA85.

Die Eigenschaften der quasikristallinen Korngrenzphase konnten wegen der geringen lateralen Ausdehnung dieser Phase in den druckgegossenen Proben nicht bestimmt werden. Um dies zu umgehen, wurden Messungen an der umgeschmolzenen ZA85-Legierung, die große quasikristalline Phasenbestandteile aufweist, durchgeführt. Es zeigt sich, dass die quasikristalline Korngrenzphase mit einer Härte von ca. 6 GPa und einem E-Modul von ca. 100 GPa wesentlich härter und steifer als der Mg-Mischkristall ist. Ein Vergleich mit Literaturwerten, die an quasikristallinem Vollmaterial gemessen wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung (Wolf und Paufler 1999). Aus Abbildung 4-40 geht auch hervor, dass die Härte und der E-Modul kontinuierlich zunehmen, wenn man sich vom Korninneren in Richtung der Korngrenzen bewegt.

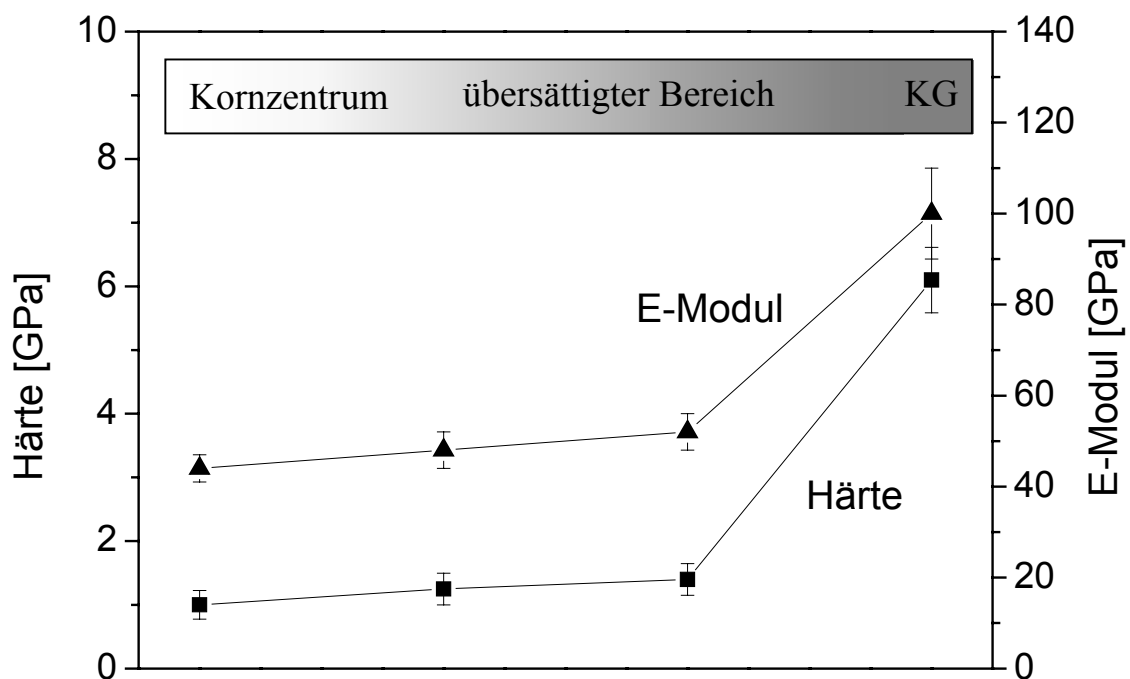


Abbildung 4-40: Härte und E-Modul in Abhängigkeit vom untersuchten Gefügebereich für die umgeschmolzene ZA85-Legierung bei RT. Es wurde ein \dot{P}/P -Verhältnisses von $5 \cdot 10^{-3}$ [s^{-1}] verwendet und die Messpunkte aus jeweils 3 Einzelmessungen ermittelt (KG: Korngrenzphase).

4.2.8 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften

Die Untersuchung der Kriecheigenschaften verschiedener Mg-Druckgusslegierungen hat gezeigt, dass mit steigendem Ca-Gehalt der ZA85 Basislegierung eine kontinuierliche Steigerung der Kriechfestigkeit verbunden ist. ZACa8509 weist im gesamten Spannungs- und Temperaturintervall eine um den Faktor 8 geringere minimale Kriechrate oder eine um 20 MPa höhere Kriechspannung als ZA85 auf. Unabhängig von der Legierung kann für den Druckgusszustand eine Aktivierungsenergie von ca. 185 kJ/mol für den Kriechprozess bestimmt werden. Durch Messungen der inneren Reibung mittels mechanischer Spektroskopie wurde ein vergleichbarer Wert von ca. 180 kJ/mol ermittelt. Auch die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate lässt keinen Legierungseffekt erkennen. Der Einfluss des Calciums äußert sich lediglich in einer Parallelverschiebung der Regressionsgeraden in den $\dot{\epsilon}_{\min}-\sigma$ Darstellungen. Im Bereich hoher Spannungen ($\sigma > 50$ MPa) kann ein Spannungsexponent von 6.5 ermittelt werden, der mit sinkender Spannung auf einen Wert von 2.5 - 3 abfällt. Das Auftreten zweier Bereiche mit unterschiedlicher Spannungsabhängigkeit kann ein Hinweis sein, dass ein Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus vorliegt. Verschiedene Wärmebehandlungen haben weiterhin gezeigt, dass die Größe und der Volumenanteil der sich bildenden Ausscheidungsteilchen einen signifikanten Einfluss auf die Kriecheigenschaften besitzt. Mit steigender Teilchengröße ist eine Verringerung der primären Kriechdehnung und ein Anstieg in der minimalen Kriechrate verbunden. Weiterhin kann die im tertiären Kriechbereich ansteigende Kriechrate auf das Teilchenwachstum zurückgeführt werden. Die Ausscheidungen üben zusätzlich einen Einfluss auf die für die Kriechverformung charakteristischen Kenngrößen aus. So wurde an einer überalterten ZA85 eine Aktivierungsenergie von nur noch 143 kJ/mol ermittelt werden. Weiterhin kann nach den Auslagerungen kein „Knick“ in den $\dot{\epsilon}_{\min}-\sigma$ -Kurven gefunden werden. Die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate kann unabhängig vom untersuchten Lastregime durch einen Spannungsexponenten von 5.1 beschrieben werden. Wie durch TEM- und SANS-Untersuchungen konnte auch in den Kriechversuchen kein signifikanter Effekt des Calciums auf die Ausscheidungsvorgänge beobachtet werden. Mit steigender Auslagerungsdauer und dem damit verbundenen Teilchenwachstum ist unabhängig vom Ca-Gehalt eine vergleichbare Zunahme der Kriechrate verbunden. Die umgeschmolzene, grobkörnige Variante der ZA85 weist im Vergleich zur feinkörnigen, druckgegossenen ZA85 eine geringere Kurzzeit-Druckfestigkeit aber eine höhere Kriechfestigkeit auf.

5 Diskussion

Wie in Kapitel 2.4 gezeigt wurde, herrscht in der Literatur noch große Uneinigkeit darüber, welche Mechanismen für das Kriechen von Mg-Druckgusslegierungen verantwortlich sind. Im Rahmen des ersten Teils der Diskussion werden daher die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse im Hinblick auf verschiedene, von anderen Autoren vorgeschlagene Mechanismen diskutiert. Im speziellen wird dabei das Versetzungskriechen, sowie das Korngrenzgleiten und das Diffusionskriechen berücksichtigt. Weiterhin wird bei dieser Betrachtung auf den Einfluss von Ausscheidungs- und Alterungsvorgängen eingegangen. Das Kriechverhalten der ZA85 Basislegierung, sowie der Einfluss des Calciums werden darauf aufbauend mittels eines Schwellspannungskonzeptes, das auf der Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkung beruht, phänomenologisch beschrieben. Im zweiten Teil der Diskussion wird ausführlich auf die Korngrenzphasen der ZA- und ZACa-Legierungen eingegangen. Wie die mikrostrukturellen Untersuchungen ergeben haben, handelt es sich bei einer der Phasen um einen ikosaedrischen Quasikristall. Da aus der Literatur bis jetzt nicht hervorgeht, dass sich in konventionell vergossenen Mg-Legierungen quasikristalline Zweitphasen bilden können, wird der Kristallstruktur und den Eigenschaften dieser quasikristallinen Korngrenzphase besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Zum Abschluss dieses Kapitels erfolgt eine Bewertung der untersuchten Legierungen im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen. Weiterhin werden Ansätze vorgestellt, wie die Kriechbeständigkeit von Mg-Druckgusslegierungen durch zukünftige Legierungsentwicklungen gesteigert werden könnte.

5.1 Kriecheigenschaften der ZA- und ZACa-Legierungen

5.1.1 Qualitative Diskussion des Kriechverhaltens im Druckgusszustand

Das Kriechverhalten druckgegossener Mg-Legierungen in den Systemen ZA und ZACa wurde in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Untersuchungen zeigen, dass Calcium eine signifikante Steigerung der Kriechfestigkeit der ZA85 Basislegierung bewirkt. Im Vergleich zur Ca-freien ZA85 kann durch die Zugabe von 0.9 Gew. % Ca die minimale Kriechrate um den Faktor 8 verringert werden. Ein vergleichbarer Einfluss des Calciums auf die Kriechverformung von ZA-Legierungen konnte auch von Zhang et al. (1998-A) und von Luo und

Shinoda (1998-A) festgestellt werden. Die untersuchten Legierungen weisen dabei im gesamten Spannungs- und Temperaturbereich eine höhere Kriechfestigkeit als konventionelle, Al-reiche Legierungen, wie z.B. AZ91 und AM60 auf (vgl. Abbildung 4-26). Anhand ihrer charakteristischen Form lassen sich die Kriechkurven in drei Bereiche einteilen. Zu Beginn des Versuchs dominiert die Verfestigung des Materials (primäres Kriechen). Im Anschluss ist ein Minimum in der Kriechkurve zu erkennen. Ein ausgeprägter sekundärer Kriechbereich mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit kann bei den untersuchten Druckgusslegierungen jedoch nicht beobachtet werden (vgl. Abbildung 4-22). Nach Durchlaufen des Minimums nimmt die Kriechgeschwindigkeit mit steigender Versuchsdauer bzw. Dehnung wieder zu. Nach Blum et al. (2000-C) kann bei Druckkriechversuchen die Bildung von Kriechporen und Rissen als Schädigungsmechanismus vernachlässigt werden. Da derartige Schädigungen auch in dieser Arbeit nicht beobachtet wurden, ist die Ursache für den tertiären Kriechbereich in der Überalterung der Ausscheidungsphase zu suchen. Dies verdeutlichen auch die TEM-Aufnahmen in den Abbildungen 4-11 und 4-23, die das zeitabhängige Wachstum der τ -Phasen-Ausscheidungen zeigen. Aus der Literatur sind bis jetzt keine weiteren Arbeiten bekannt, die sich mit den mikrostrukturellen Veränderungen von ZA- und ZACa-Legierungen während der Kriechverformung beschäftigen. Von Blum et al. (2000-A) wurde aber bei Druckkriechversuchen an AZ91 ein vergleichbarer Kurvenverlauf beobachtet, der mit der Ausscheidung und dem Wachstum der γ -Phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) in Verbindung gebracht wird. In gleicher Weise wird von Regev et al. (1997-A) argumentiert, die ebenfalls die Ausscheidungskinetik der γ -Phase für das Auftreten eines tertiären Kriechbereichs bei Zugkriechversuchen an AZ91 verantwortlich machen.

5.1.2 Spannungsabhängigkeit der Kriechverformung

Der spannungsabhängige Verlauf der minimalen Kriechrate der druckgegossenen Legierungen lässt sich unabhängig vom Ca-Gehalt in zwei Bereiche einteilen. Bei hohen Spannungen ($\sigma > 44$ MPa) weisen sie mit $n \approx 6.5$ eine wesentlich größere Spannungsabhängigkeit auf als im Bereich geringer Spannungen ($n = 2 - 3$). Ein solcher „Knick“ in der logarithmischen $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Darstellung (vgl. Abbildung 5-1) wird oft mit einem Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus korreliert (z.B. Dargusch et al. 1997). Für beide Spannungsbereiche kann eine Aktivierungsenergie von ca. 185 kJ/mol ermittelt werden (vgl. Abbildung 4-25).

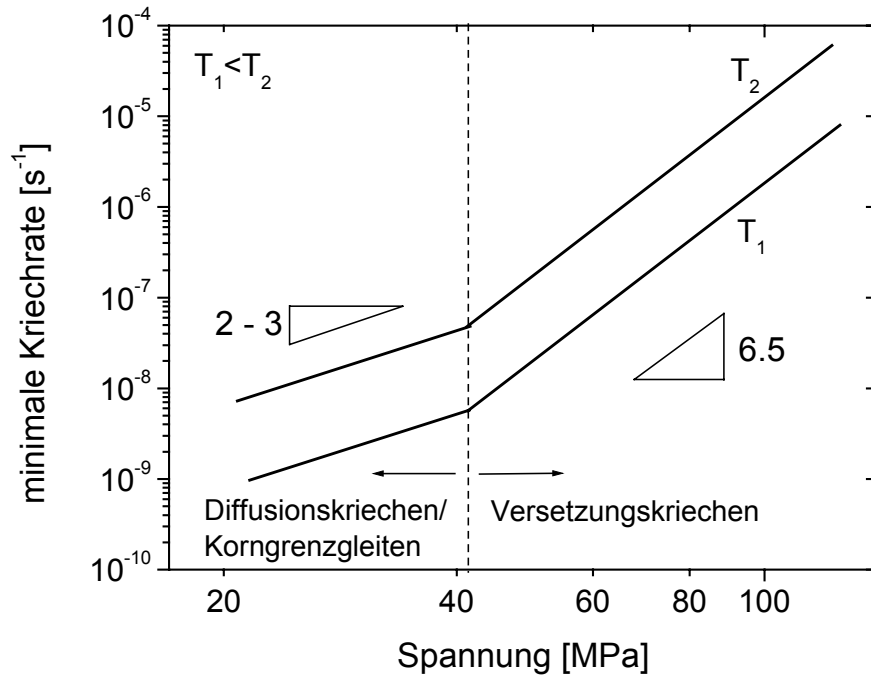


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der minimalen Kriechrate der druckgegossenen ZA- und ZACa-Legierungen als Funktion der angelegten Spannung.

Vergleichbare Beobachtungen wurden von Dargusch et al. (1997) und von Dunlop et al. (1997) an den kommerziellen Druckgusslegierungen AZ91, AM60 und AS21 gemacht. Die Kriechkurven der in diesen Arbeiten durchgeführten Kurzzeitkriechversuche (100 h) lassen sich in Abhängigkeit von der Spannung ebenfalls in einen Bereich mit einem niedrigen Spannungsexponenten von 1.5 – 2 und einen Bereich mit einem n-Wert von ca. 5 einteilen. Die Temperaturabhängigkeit kann jedoch nicht wie in dieser Arbeit mit einer einzigen Aktivierungsenergie beschrieben werden. Bei niedrigen Spannungen ($\sigma < 50$ MPa) bestimmten Dargusch et al. (1997) eine Aktivierungsenergie von ~ 40 kJ/mol und im Bereich hoher Spannungen wurden ein Q_C von 135 - 140 kJ/mol ermittelt. Daraus ziehen die Autoren den Schluss, dass bei hohen Spannungen Versetzungskriechen dominiert, das mit sinkender Belastung von Kornrenzgleiten abgelöst wird (vgl. Kapitel 2.4.4.1). Vergleichbare Resultate, die auf einen Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus hindeuten, wurden von Dunlop et al. (1997) und von Lövdold (1977) veröffentlicht.

Die Ergebnisse von Dunlop et al. (1997) werden jedoch von Blum et al. (1998) in Zweifel gezogen. Sie argumentieren, dass die Versuche von Dunlop et al. (1997) fehlerhaft durchgeführt und vor Erreichen des maximalen Verformungswiderstandes abgebrochen wurden. Der auftretende „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Kurve sei damit als ein Artefakt der

Versuchsdurchführung zu sehen und die für den Spannungsexponenten und die Aktivierungsenergie gefundenen Werte besäßen keine Gültigkeit. Bei den Kriechexperimenten, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, kann ein solcher Fehler ausgeschlossen werden. Die Experimente wurden insbesondere nicht nach einer festgesetzten Zeit, sondern erst nach Durchlaufen des maximalen Verformungswiderstandes beendet. Zusätzlich lässt sich, begünstigt durch das Auftreten eines tertiären Kriechbereichs, das Minimum, selbst bei niedrigen Spannungen sehr genau identifizieren.

Wie bei anderen Metallen ist in der Regel auch bei Mg-Legierungen ein Wechsel der Spannungsabhängigkeit mit einer Erhöhung oder Erniedrigung der Aktivierungsenergie verknüpft (z.B. Dargusch et al. 1997). Obwohl die Spannungsabhängigkeit der hier untersuchten Legierungen einen Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus nahe legt, kann kein Unterschied in der Aktivierungsenergie des Kriechens beobachtet werden. Für den Fall, dass es sich also tatsächlich um zwei verschiedene Mechanismen mit unterschiedlicher Spannungsabhängigkeit handelt, müssten beide Prozesse der gleichen Temperaturabhängigkeit gehorchen. Dies würde dann der Fall sein, wenn bei beiden Prozessen der gleiche atomare Diffusionsprozess den geschwindigkeitsbestimmenden Teilprozess darstellt. Eine detaillierte Gegenüberstellung der für ein derartiges Verhalten in Frage kommenden Mechanismen wird in Kapitel 5.2 gegeben.

5.1.3 Aktivierungsenergie des Kriechens

Für die druckgegossenen Mg-Legierungen konnte in den Experimenten keine Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie festgestellt werden. Die Aktivierungsenergie des Kriechens Q_C zeigt weiterhin keinen signifikanten Einfluss des Calciumgehaltes. Im gesamten Spannungs- und Temperaturintervall kann für ZA85 eine mittlere Aktivierungsenergie von 183 ± 3 kJ/mol (vgl. Abbildung 4-25) und für ZACa8509 ein Wert von 186 ± 8 kJ/mol (vgl. Abbildung 4-28) ermittelt werden. Die gefundenen Werte sind höher als die Aktivierungsenergie Q_{SD} für die Volumenselbstdiffusion von Mg (135 kJ/mol / Frost und Ashby 1982, Seite 44) und für die chemische Interdiffusion Q_{ID} von Al (143 kJ/mol / Moreau et al. 1971) und Zn (119 kJ/mol / Brandes und Brook 1992) in Magnesium.

Unter Berücksichtigung der Spannungs- und Temperatureinflüsse lassen sich die Werte der Aktivierungsenergie korrigieren, um dadurch einen direkten Vergleich mit den Werten der Selbst- und der Interdiffusion zu ermöglichen. Aus der Aktivierungsenergie des Kriechens Q_c errechnet sich mit dem Spannungsexponenten n und der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G die effektive Aktivierungsenergie Q_{eff} nach Bird et al. (1969) zu:

$$Q_{\text{eff}} = Q_c + RT \left(1 + \frac{(n-1)T}{G} \frac{\partial G}{\partial T} \right). \quad (5-1)$$

Dabei wird vereinfacht angenommen, dass der Schubmodul der ZA- und ZACa-Legierungen die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist wie der des reinen Magnesiums (Frost und Ashby 1982, Seite 45):

$$G = G_0 \left(1 + \left(\frac{T-300}{T_M} \right) \left(\frac{T_M \partial G}{G_0 \partial T} \right) \right) \quad (5-2)$$

In diesen Gleichungen symbolisiert T die absolute Temperatur, T_M die Schmelztemperatur in Kelvin und G_0 den Schubmodul bei RT (Mg: 16.6 GPa / Frost und Ashby 1982, Seite 44).

Durch eine Kombination der beiden Gleichungen und Einsetzen der experimentellen Werte $n = 6.5$ und $T = 175 \text{ °C}$ (mittlere Temperatur), sowie folgender Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls $\frac{T_M \partial G}{G_0 \partial T} = -0.49$ (Frost und Ashby 1982, Seite 45), errechnet sich die effektive

Aktivierungsenergie für ZA85 zu 181 kJ/mol. Eine analoge Vorgehensweise für ZACa8509 ergibt einen Q_{eff} -Wert von 184 kJ/mol. Ein Vergleich der experimentell ermittelten Q_c - mit den korrigierten Q_{eff} -Werten zeigt, dass der Unterschied in der Aktivierungsenergie des Kriechens zur Selbst- und chemischen Interdiffusion nicht durch die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls und der erhöhten Spannungssensitivität der minimalen Kriechrate erklärt werden kann. Weiterhin sind in der Literatur keine Mechanismen zu finden, die im homologen Temperaturbereich von $0.46 - 0.52 T_M$ (150 – 210 °C, bezogen auf reines Magnesium) eine derart hohe Aktivierungsenergie aufweisen. Von Tegart (1961) wird für das Klettern von prismatischen Versetzungen in Reinmagnesium zwar eine Aktivierungsenergie von 230 kJ/mol angegeben. Dieser Mechanismus kann aber erst bei Temperaturen oberhalb

von $0.78 T_M$ beobachtet werden. So muss die gegenüber der Volumendiffusion um ca. 40 kJ/mol erhöhte Aktivierungsenergie des Kriechens auf andere Mechanismen zurückgeführt werden.

Messungen der inneren Reibung erlauben die Untersuchung des mechanischen Verhaltens bei erhöhten Temperaturen. In mehreren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie des viskoelastischen Hochtemperaturuntergrunds gut mit den Werten der Aktivierungsenergie des dominierenden Kriechprozesses übereinstimmt. Dieser Zusammenhang wurde bis jetzt bei verschiedenen Materialklassen, wie z. B. γ -TiAl (Weller et al. 2000), $ZrO_2 - 8 \text{ Mol } \% Y_2O_3$ (Lakki et al. 2000) und NiAl (Weller et al. 1996) beobachtet. Für die Mg-Druckgusslegierungen kann aus dem Hochtemperaturuntergrund eine Aktivierungsenergie von 180-190 kJ/mol ermittelt werden. Diese Werte stimmen gut mit den Werten der Aktivierungsenergie des Kriechens überein. Dieses unterstützt die Resultate der Kriechversuche und legt die Vermutung nahe, dass ein zusätzlicher Effekt auftritt, der die erhöhte Aktivierungsenergie im Vergleich zur Selbst- und chemischen Interdiffusion hervorruft.

5.2 Kriechmechanismen

5.2.1 Versetzungskriechen

Im Bereich hoher Spannungen ($\sigma > 44 \text{ MPa}$) deuten die charakteristischen Kenngrößen der Kriechversuche (Q_C und n) darauf hin, dass es sich bei dem Verformungsmechanismus der ZA- und ZACa-Legierungen um Versetzungskriechen handelt (vgl. z.B. Weertman 1955). Die Aktivierungsenergie und der Spannungsexponent sind bei den Druckgusslegierungen gegenüber den für Versetzungskriechen (Volumendiffusion) zu erwartenden Werten ($n = 5$, $Q_C = Q_{SD} = 135 \text{ kJ/mol}$) jedoch geringfügig erhöht. Ein solches Verhalten wurde auch schon von anderen Autoren beobachtet. Von Regev et al. (1997-A) wurde im Spannungsbereich oberhalb von 50 MPa an druckgegossener AZ91 ein Spannungsexponent von 6.9, und von Mordike und Lukàc (1997) ebenfalls an AZ91 ein n -Wert von 6.6 bestimmt. Auch für die Aktivierungsenergie wurden Werte gefunden, die über dem Wert der Selbstdiffusion liegen. Regev et al. (1998-A) bestimmten im Bereich hoher Spannungen ($\sigma = 50 - 115 \text{ MPa}$) und niedrigen Temperaturen ($T = 130 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$) an AZ91 ein Q_C von 190 - 220 kJ/mol. Andere Autoren berichten, dass die Aktivierungsenergie für AZ91 im Bereich der Selbstdiffusion von

Magnesium oder darunter liegt (Dargusch et al. 1998, Mordike und Lukàc 1997). Allen Arbeiten ist gemein, dass sie das diffusionskontrollierte Klettern und Gleiten von Versetzungen auf der Basalebene als den vorherrschenden Kriechmechanismus im Spannungsbereich oberhalb von 50 MPa angeben. Bestätigt wird diese Interpretation auch durch Versetzungsanalysen von Zhang et al. (1999) und Regev et al. (1998-B). Die Gründe, warum erhöhte Werte für Q_C und n auftreten, werden in diesen Arbeiten jedoch nicht diskutiert.

Der Einfluss der sich bildenden Ausscheidungen auf das Versetzungskriechen äußert sich vor allem in einer Abhängigkeit der minimalen Kriechrate von der Größe der Ausscheidungs-
teilchen (vgl. Abbildungen 4-11 und 4-30). Durch eine Langzeitauslagerung und eine damit verbundene starke Überalterung der inkohärenten Ausscheidungen ist weiterhin eine Abnahme der Aktivierungsenergie und des Spannungsexponenten verbunden (vgl. Kapitel 4.2.4). Im überalterten Gefügestand (Abbildung 4-11d) beträgt der Spannungsexponent nur noch 5.1 und für die Aktivierungsenergie wird mit 143 kJ/mol ein Wert im Bereich der Volumenselbstdiffusion von Mg gemessen. Diese Werte sind in deutlich besserer Übereinstimmung mit den theoretisch für das Versetzungskriechen zu erwartenden Kenngrößen, als die der Proben im Druckgusszustand. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Gründe für die erhöhten Werte der Aktivierungsenergie und des Spannungsexponenten im Druckgusszustand in einer Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkung zu suchen sind. In Abbildung 5-2 ist zur graphischen Verdeutlichung die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate für den druckgegossenen und den überalterten Gefügestand vergleichend gegenübergestellt. Abbildung 5-2 zeigt, dass in Folge der Überalterung kein „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Darstellung auftritt und das Kriechverhalten im gesamten Spannungsbereich die charakteristischen Merkmale des Versetzungskriechens aufweist. Da andere mikrostrukturelle Parameter durch die Auslagerung nicht (z.B. Korngröße) oder nur geringfügig (z.B. Versetzungsdichte) beeinflusst werden, lässt sich das unterschiedliche Kriechverhalten auf die Ausscheidungsvorgänge, die der Kriechverformung der Druckgusslegierungen überlagert sind, zurückführen. Im folgenden werden nun qualitativ die Beobachtungen, die bei der Gefügeuntersuchung an Proben nach verschiedenen Wärmebehandlungen gemacht wurden, mit den mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen korreliert und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

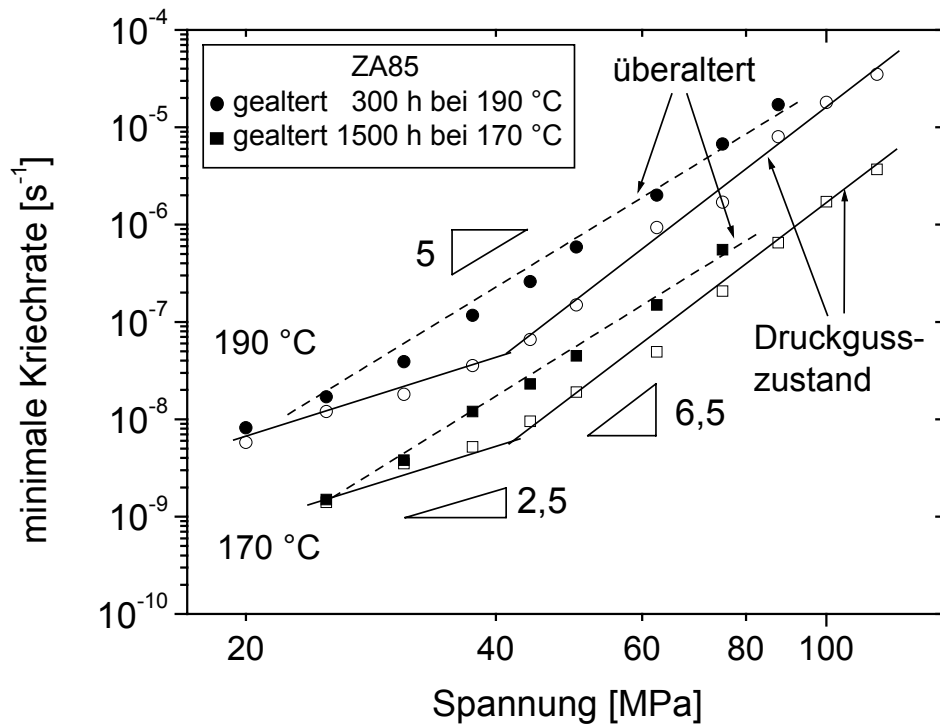


Abbildung 5-2: Minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der angelegten Spannung für ZA85; Vergleich zwischen dem druckgegossenen und dem überalterten Gefügestand.

5.2.2 Einfluss von Gefügeveränderungen auf das Kriechverhalten

Die Gefügeuntersuchungen (Kapitel 4.1) zeigen, dass sich die Druckgusslegierungen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. In Folge einer Temperaturbeanspruchung kommt es, speziell in den übersättigten Bereichen nahe der Korngrenzen zur Bildung inkohärenter Ausscheidungen der τ -Phase (vgl. Abbildung 4-9). Diese Ausscheidungs- und Vergrößerungsvorgänge laufen auch während der Kriechversuche ab, was zu einer Überlagerung der mikrostrukturellen Veränderungen mit den Verformungsprozessen führt. Während in Al-reichen Legierungen, wie z.B. AZ91, kontinuierliche (Zhang et al. 2000) und diskontinuierliche Ausscheidungsvorgänge (Dargusch et al. 1998) der intermetallischen Phase $Mg_{17}Al_{12}$ beobachtet werden konnten, werden in den hier vorgestellten Systemen nur kontinuierlich gebildete Ausscheidungen gefunden. Über die Auswirkungen dieser Gefügestabilitäten werden in der Literatur verschiedene Angaben gemacht. Wie in Kapitel 2.4.4.1 erläutert, wird von Dargusch et al. (1997) vermutet, dass sich die diskontinuierlichen

Ausscheidungs Vorgänge, die während der Kriechverformung von AZ91 ablaufen, negativ auf die Kriechfestigkeit auswirken. Die mit dem Wachstum der Ausscheidungsfront verbundene Wanderung von Großwinkelkorngrenzen ist nach ihrer Vorstellung eng mit dem Korngrenzgleiten und damit mit einer beschleunigten Kriechverformung verbunden. Da in dieser Arbeit keine diskontinuierlichen Ausscheidungen detektiert werden konnten, kann ausgeschlossen werden, dass der von Dargusch et al. (1997) vorgeschlagene Mechanismus für das „Abknicken“ der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Kurven der ZA-Legierungen verantwortlich ist. Andererseits haben die gleichen Autoren festgestellt, dass eine Auslagerung für 100 h bei 150 °C zu einer signifikanten Erhöhung der Kriechbeständigkeit von AZ91 führt (Dargusch et al. 1996). Als Folge dieser Auslagerung konnten sie in der Nähe der Korngrenzen diskontinuierliche und in den α -Mg Körnern kontinuierlich gebildete Ausscheidungen finden.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit durchgeführten Mikrostrukturuntersuchungen mit den Ergebnissen der Kriechexperimente zeigt, dass sich der tertiäre Kriechbereich der ZA- und ZACa-Legierungen auf eine Änderung der Mikrostruktur zurückführen lässt (vgl. Kapitel 5.1.1). Durch Auslagerungen konnte weiterhin ein Einfluss der Ausscheidungsstruktur auf den primären Kriechbereich und auf die Kriechfestigkeit nachgewiesen werden. Eine Gegenüberstellung der Kriechergebnisse (Abbildung 4-30) mit den TEM-Aufnahmen der Ausscheidungszonen nach verschiedenen langen Auslagerungen (Abbildung 4-11) lässt den Einfluss der Teilchengröße auf das Kriechverhalten deutlich werden. Die Probe mit dem größten Kriechwiderstand (Alterung: 20 h / 170 °C) weist zu Beginn des Versuchs eine große Anzahl feinverteilter Ausscheidungen mit einem Teilchendurchmesser von ca. 20 nm auf. SANS-Messungen (vgl. Kapitel 4.1.5) bestätigen dies und zeigen, dass bereits im Gusszustand ein großer Anteil sehr kleiner Ausscheidungskeime mit einem Radius von ≈ 2 nm vorhanden ist. Diese Ausscheidungsstruktur (Alterung: 20 h / 170 °C) ist vergleichbar mit der, die in Proben, die im Kriechversuch bis ins Minimum verformt wurden, auftritt (Abbildung 4-23). Nach 13.7 h hat sich hier ein mittlerer Teilchendurchmesser von ca. 20 nm eingestellt. Dies verdeutlicht, dass bei einer Teilchengröße von ca. 20 nm das Maximum der Festigkeitssteigerung durch diese inkohärenten Ausscheidungen erreicht ist. Mit steigender Auslagerungsdauer kommt es durch Ostwald-Reifung zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Ausscheidungsteilchen, was mit einer Abnahme der Kriechbeständigkeit verbunden ist. Nach 1500 h stellt sich eine bimodale Verteilung ein, wie sie in Abbildung 4-11d zu sehen ist. Die großen Ausscheidungsteilchen sind hier auf eine Größe von 300-500 nm angewachsen. Im Vergleich mit der 20-stündigen Auslagerung zeigt die nach 1500 h stark überalterte Probe,

eine um den Faktor 4 höhere Kriechrate. Mikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass mit Ausnahme dieser Ausscheidungs- und Vergrößerungsprozesse keine weiteren Gefügeveränderungen auftreten. Daraus geht hervor, dass die Teilchenzahl und deren Größe das Kriechverhalten stark beeinflussen.

Eine ausführliche Untersuchung des Einflusses mikrostruktureller Veränderungen auf das Kriechverhalten wurde von Regev et al. (2001) an AZ91 im Druckgusszustand durchgeführt. In dieser Arbeit wurden kontinuierliche mit unterbrochenen Kriechversuchen verglichen, wobei die minimale Kriechrate der unterbrochenen Versuche 1.5 mal höher war, als die der kontinuierlichen. Erklärt wird dieses Verhalten mit der verlängerten Temperaturbelastung der zyklisierten Proben, die zu Ausscheidungsvorgängen führt und die Kriechfestigkeit herabsetzt. Für beide Testmethoden wurde zusätzlich der Spannungsexponent ermittelt, der unabhängig von der Versuchsdurchführung zu $n = 6$ bestimmt wurde. Im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen kann von Regev et al. (2001) kein Einfluss der Ausscheidungsvorgänge auf die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate gefunden werden und auch die Abnahme der minimalen Kriechrate ist nicht so ausgeprägt, wie in den hier vorgestellten Versuchen. Die Gründe für diese Unterschiede könnten in der kürzeren „Auslagerungszeit“ und der daraus resultierenden Teilchengrößenverteilung liegen. Der tendenzielle Verlauf stimmt aber mit dem Verhalten der ZA- und ZACa-Legierungen überein.

5.2.2.1 Ausscheidungsverhalten der umgeschmolzenen ZA85-Legierung

Umgeschmolzene und lösungsgeglühte ZA- und ZACa-Legierungen bestätigen den signifikanten Einfluss der Ausscheidungen auf das Kriechverhalten. So weist die umgeschmolzene, grobkörnige ZA85-Legierung auf Grund der geringeren Abkühlrate und der damit verbundenen längeren Diffusionszeit eine höhere Konzentration der Legierungselemente im α -Mg auf (vgl. Kapitel 4.1.4). Mit dem erhöhten Anteil der Legierungselemente ist auch der Bereich, in dem Ausscheidungen beobachtet werden können, gegenüber dem Druckguss vergrößert. In den Kriechversuchen äußert sich der größere Volumenanteil der Ausscheidungsphase in einer höheren Kriechfestigkeit und einem Spannungsexponenten von ≈ 10 . Der hohe Spannungsexponent ist ein weiterer Hinweis, dass es sich bei dem die Kriech-

geschwindigkeit bestimmenden Prozess um einen Teilcheneffekt handelt (z.B. Oliver und Nix 1982). Von Regev et al. (1997-B) wurde eine vergleichbare Spannungssensitivität ($n \approx 11$) an einer grobkörnigen AZ91-Legierung gefunden, auf den verantwortlichen Mechanismus wurde aber nicht eingegangen. Weiterhin ist wegen der gleichgewichtsnahen Erstarrung von langsam abgekühlten Legierungen die Triebkraft für die Bildung von Ausscheidungen im Vergleich zum Druckguss erniedrigt. Im Kriechverhalten äußert sich dies in erster Linie in einem ausgeprägten primären Kriechbereich (vgl. Abbildung 4-35), der durch eine kontinuierliche Verfestigung als Folge von Ausscheidungsprozessen hervorgerufen wird (Regev et al. 1997-B). Eine vergleichbare Abhängigkeit des primären Kriechbereichs von der Ausscheidungs-kinetik wurden auch von Blum et al. (2000) gefunden. Dieses Verhalten verdeutlicht den großen Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Kriecheigenschaften von Magnesiumlegierungen. Für die Beurteilung von Druckgusslegierungen ist es daher unerlässlich, dass das untersuchte Probenmaterial über den Druckgussprozess hergestellt wird. Die Aussagen von Zhang et al. (1998-A), die den Kokillenguss als ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Probenmaterial mit Druckgusseigenschaften vorschlagen, müssen daher in Frage gestellt werden.

5.2.2.2 Lösungsglühung

Wie bei der grobkörnigen ZA85-Legierung wird der Einfluss der Ausscheidungen auch durch das Lösungsglühen der ZA85 und ZACa-Druckgusslegierungen deutlich (vgl. Abbildung 4-34). Im Fall der ZA85 wird die Kriechfestigkeit durch die Wärmebehandlung erhöht, da es zu einer partiellen Auflösung der intermetallischen Korngrenzphase und damit zu einer Erhöhung des Volumenanteils der Ausscheidungsphase kommt (Abbildung 5-3a und 5-3b). Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Blum et al. (2000), die den Einfluss der Mikrostruktur auf die Kriechverformung von AZ91 in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung untersucht haben. ZACa8509 weist nach der Lösungsglühung, im Gegensatz zur ZA85, eine verminderte Kriechbeständigkeit auf (Abbildung 4-34). TEM-Untersuchungen ergaben, dass Ca die thermische Stabilität der Korngrenzphasen erhöht und eine Auflösung während der Glühbehandlung verhindert. Dadurch kommt es im Vergleich mit ZA85 nicht zu einer Erhöhung des Volumenanteils der Ausscheidungen im α -Mg. Vielmehr findet in den korngrenznahen Bereichen nur eine starke Überalterung der vorhandenen Ausscheidungen

statt (Abbildung 5-3d). Diese Beobachtung bestätigt die Vermutung von Zhang et al. (1998-A), dass durch Ca die intermetallische Korngrenzphase thermisch stabilisiert wird. Dass diese Modifikation aber letztlich einen positiven Einfluss auf die Kriechbeständigkeit bewirkt (Luo 1998-A), konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

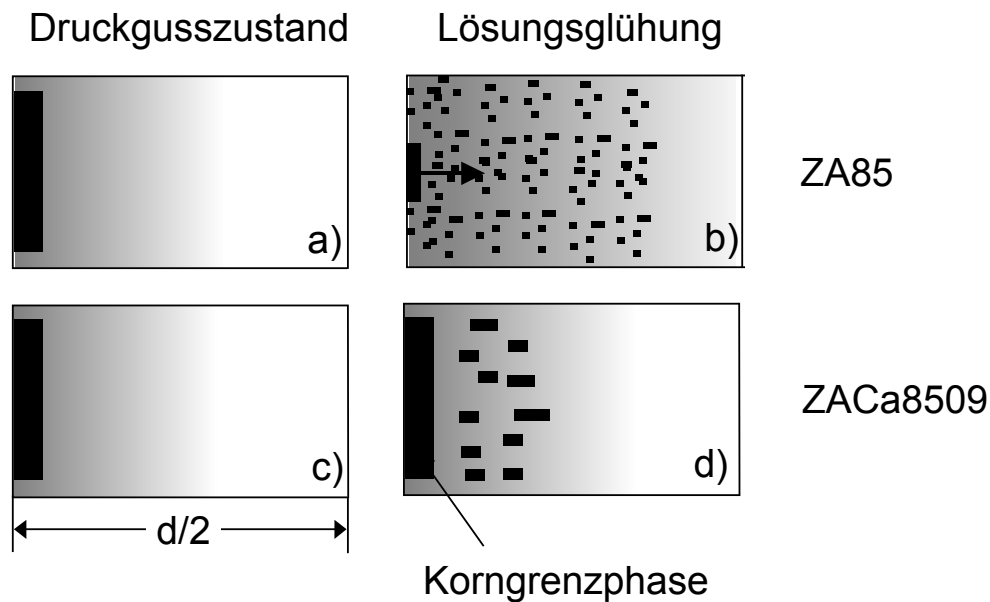


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung des Einflusses der Lösungsglühungen auf die Ausscheidungsstruktur in ZA85 und ZACa8509 Druckgusslegierungen. Dargestellt ist der Bereich von der Korngrenze bis zum Kornmittelpunkt.

5.2.3 Beschreibung des Kriechverhaltens

5.2.3.1 ZA85 Druckgusslegierung im Bereich hoher Spannungen

Schwellspannungskonzept

Aus Kapitel 5.2.1 geht hervor, dass das Kriechverhalten der ZA85 Druckgusslegierung im Bereich hoher Spannungen ($\sigma > 44$ MPa) von Versetzungskriechen, das von Ausscheidungsprozessen beeinflusst wird, dominiert wird. Zur Beschreibung der Hochtemperaturplastizität teilchenverfestigter Materialien wird oft ein sogenanntes Schwellspannungskonzept herangezogen (z.B. Cadek et al. 1996). Es bringt zum Ausdruck, dass nicht die gesamte

aufgebrachte Last zur Verformung beiträgt, sondern nur eine um die Schwellspannung reduzierte, effektive Spannung $\sigma_e = \sigma - \sigma_0$. Das Kriechverhalten lässt sich dann durch ein modifiziertes Potenzgesetz folgender Form beschreiben (z.B. Mohamed 1992 und Gittus 1975):

$$\dot{\varepsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^n \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \quad (5-1)$$

Ein Kritikpunkt dieses Schwellspannungskonzeptes ist darin zu sehen, dass es eine Spannung (Schwellspannung) postuliert, unterhalb der auch durch thermische Aktivierung keine plastische Deformation auftritt (vgl. Abbildung 5-4). Aus physikalischer Sicht ist ein solches Verhalten aber fragwürdig (Rösler und Arzt 1990). In dieser Arbeit soll das Schwellspannungsmodell jedoch nicht verwendet werden, um einen starken Abfall der Kriechrate in der Nähe dieser Schwellspannung zu erklären (vgl. Abbildung 5.4), der ja auch experimentell nicht beobachtet wurde.

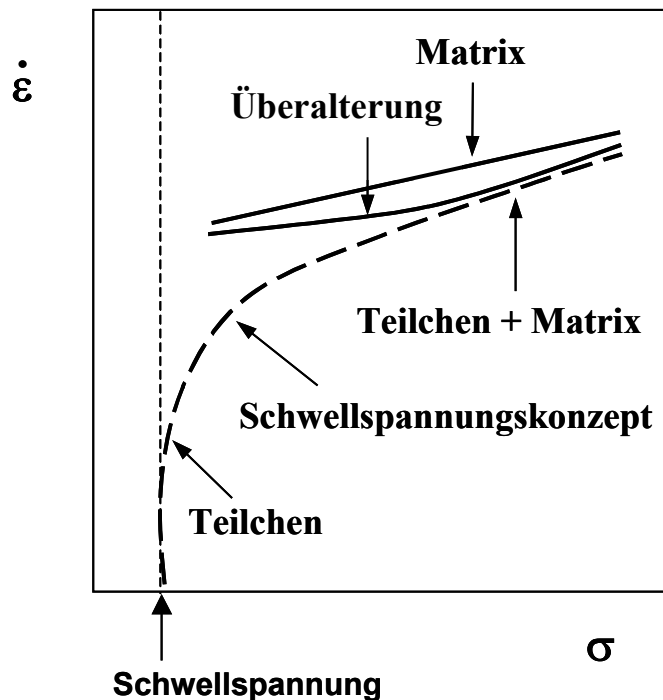


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung des Verlaufs der minimalen Kriechrate als Funktion der aufgebrachten Spannung, wie er durch das Schwellspannungskonzept vorhergesagt wird. Im Vergleich dazu der durch die Alterung beeinflusste Verlauf der Mg-Druckgusslegierungen und der Verlauf der überalterten Legierungen, die reines Matrixverhalten erkennen lassen.

Vielmehr wird das Schwellspannungsmodell eingesetzt, um den Einfluss von Ausscheidungen auf das Kriechverhalten der Mg-Matrix phänomenologisch zu beschreiben. Dies ist möglich, da die Versuche oberhalb dieser Schwellspannung, in einem Bereich in dem die Matrix die Verformung dominiert, durchgeführt wurden. Die daraus resultierenden Effekte sind daher nicht so ausgeprägt wie bei dispersionsverstärkten Werkstoffen, es können aber vergleichbare Erklärungsansätze herangezogen werden. Ein ausgeprägter Abfall der minimalen Kriechrate in der Nähe der Schwellspannung kann in dieser Arbeit auf Grund der Alterungsprozesse nicht beobachtet werden. Durch Ostwaldreifung vergrößern die Teilchen während der Kriechversuche und verlieren so ihre festigkeitssteigernde Wirkung, weshalb der Einfluss der Ausscheidungen mit steigender Versuchszeit kontinuierlich abnimmt. Weiterhin können die Ausscheidungsphänomene in den druckgegossenen Legierungen nur in ca. 5-10 μm breiten Säumen entlang der Korngrenzen beobachtet werden. Das Innere der Mg-Körner wird auf Grund dieser Inhomogenität von den Ausscheidungen nicht oder nur geringfügig beeinflusst. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass das Korninnere einen weichen Bereich darstellt, der der Kriechverformung keinen großen Widerstand entgegenbringt. Der teilchenverstärkte Gefügebereich stellt so nur einen kleinen Anteil am Gesamtgefüge dar, was sich auf eine nur geringfügige Erhöhung des Spannungsexponenten und der Aktivierungsenergie auswirkt, da diese Kennwerte aus dem Gesamtverhalten des Gefüges ermittelt werden. Auf eine differenzierte Beschreibung des Verhaltens der „harten“ und der „weichen“ Gefügebereiche z.B. durch Verbundwerkstoffmodelle, wird in dieser Arbeit aber nicht eingegangen.

Ermittlung der Schwellspannung

Im folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf das Auftreten einer Schwellspannung in Mg-Druckgusslegierungen untersucht. Zur Bestimmung der Schwellspannung wird ein Verfahren angewandt, das z.B. bei Cadek et al. (1996) beschrieben wird. Hierfür wird die minimalen Kriechraten mit $1/n$ potenziert (n = charakteristischer Spannungsexponenten des dominierenden Kriechprozesses) und als Funktion der angelegten Spannung in doppeltlinearem Maßstab aufgetragen. Unter der Voraussetzung, dass die Schwellspannung σ_0 bei konstanter Temperatur keine Spannungsabhängigkeit zeigt, können die so dargestellten Werte durch eine Gerade angefüttet werden. Die Schwellspannung lässt sich dann für jede Temperatur aus dem Schnittpunkt dieser extrapolierten Geraden mit der

Abszisse bestimmen (Mohamed et al. 1992). Die Auswertung wird hier nur für den Spannungsexponent 5, also für den Fall, dass Versetzungskriechen (Volumendiffusion) vorherrscht, durchgeführt (Weertman 1955). Dies ist gerechtfertigt, da bei der überalterten Legierung ein Kriechverhalten auftritt, das sehr gut mit dem volumendiffusionskontrollierten Versetzungskriechen korreliert werden kann. Im überalterten Gefügestand sind die Teilchen so stark gewachsen, dass sie keinen großen Einfluss auf die Kriechgeschwindigkeit ausüben und man so ausschließlich das reine Matrixkriechverhalten beobachtet (vgl. Kapitel 5.2.2). Eine Auswertung mit einem Spannungsexponent von z.B. 3 zeigt darüber hinaus, dass die erhaltenen Datenpunkte nicht mehr linear angefüttet werden können. Weiterhin ist der Mechanismus des Versetzungskriechens auch in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von z.B. Dargusch et al. (1998) und Mordike und Lukàc (1997). Abbildung 5-5 zeigt eine Auftragung von $\dot{\epsilon}_{\min}^{1/n}$ als Funktion von σ für $n = 5$, also den Fall, dass Versetzungskriechen (Volumendiffusion) dominiert. Die Auftragung macht deutlich, dass die Datenpunkte bei konstanter Temperatur auf einer Geraden liegen und somit Gleichung 5.1 erfüllt ist.

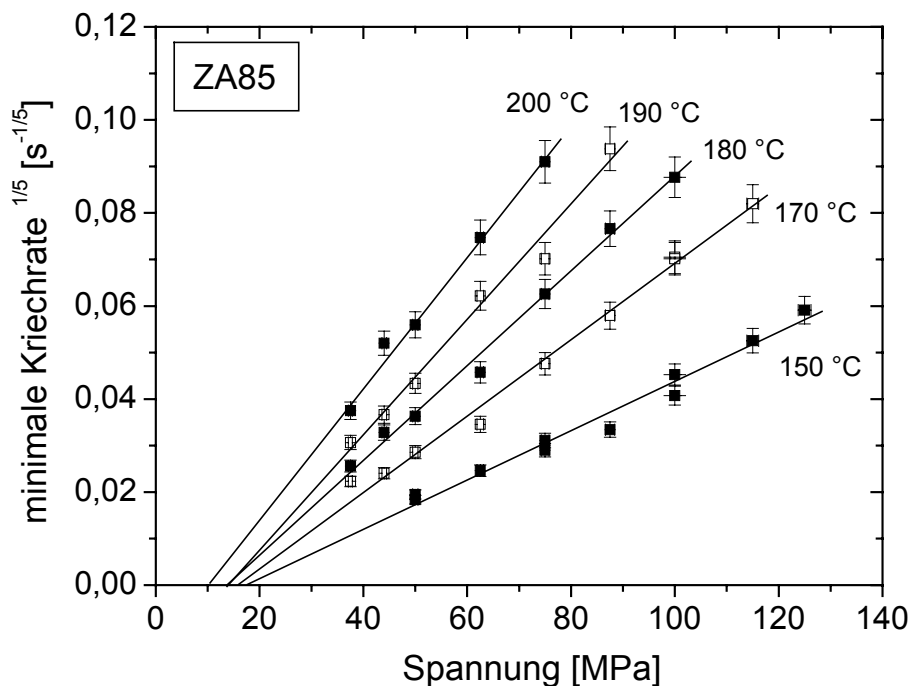


Abbildung 5-5: Bestimmung der Schwellspannung am Beispiel der Legierung ZA85 im druckgegossenen Zustand im Spannungsintervall von 37.5 bis 125 MPa. Dargestellt ist die minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}^{1/5}$ als Funktion der Spannung bei Temperaturen von 150 bis 200 °C.

Das Auftreten von Versetzungskriechmechanismen mit anderen Spannungsabhängigkeiten kann bei den untersuchten Legierungen darüber hinaus ausgeschlossen werden. Dies gilt z.B. für viskoses Gleiten, das bei mischkristallverfestigten Metallen beobachtet wird (Mohamed und Langdon 1974). Dieser Mechanismus besitzt eine Spannungsabhängigkeit, die sich in einem n-Wert von 3 ausdrückt und mit den hier gemachten Beobachtungen nicht zu vereinbaren ist. Auf Grund des gemessenen Spannungsexponenten von 6.5 würde es zwar nahe liegen, das Tieftemperatur-Versetzungskriechen, für das nach Luthy et al. (1980) und Robinson und Sherby (1969) ein n-Wert von 7 zu erwarten ist, mit in diese Überlegungen einzubeziehen. Bei diesem Mechanismus wird ein Klettern der Versetzungen durch Versetzungskernndiffusion ermöglicht. Im Fall dieses Diffusionspfades werden aber in der Regel Aktivierungsenergien gemessen, die unterhalb der Selbstdiffusion liegen ($0.67 Q_{SD}$ / Robinson und Sherby 1969) und so nicht mit den gemessenen Q_C -Werten übereinstimmen.

Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung

Abbildung 5-5 verdeutlicht, dass auf diese Weise eine Schwellspannung bestimmt werden kann, und dass ihr Wert mit steigender Temperatur abnimmt (Tabelle 5-1). Berechnungen (vgl. Kapitel 5.1.2) zeigen, dass dieser Abfall nicht allein durch die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls erklärt werden kann. Eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung wurde auch von Lin et al. (1999) und Li et al. (1997) an teilchenverstärkten Al-Legierungen, sowie von Cadek et al. (1996) an einer rasch-erstarrten Mg-Legierung gefunden.

Tabelle 5-1: Schwellspannung der ZA85 in Abhängigkeit von der Temperatur.

T [°C]	Schwellspannung [MPa]
150	16.3 ± 0.8
170	14.3 ± 0.5
180	13.4 ± 0.9
190	13.7 ± 0.8
200	9.0 ± 0.7

Nach Li et al. (1997) lässt sich der Temperaturverlauf der Schwellspannung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\frac{\sigma_0}{G} = \beta_0 \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (5-2)$$

In Gleichung 5-2 symbolisiert σ_0 die Schwellspannung, G den Schubmodul, β_0 stellt eine Konstante dar und Q_0 steht für die Aktivierungsenergie. Aus einer Arrhenius-Auftragung bestimmt sich für ZA85 mit Hilfe dieser Gleichung eine Aktivierungsenergie der Schwellspannung von 16 ± 3 kJ/mol, was mit den Werten von Lin et al. (1999) und Li et al. (1997) vergleichbar ist. Die so ermittelte Aktivierungsenergie ist aber zu gering, um den gesamten Unterschied in den Q_C -Werten zwischen den druckgegossenen und den überalterten Proben zu erklären. Die genaue Ursache für die Temperaturabhängigkeit dieser Schwellspannung ist noch nicht identifiziert. Eine mögliche Erklärung könnte aber in einer Versetzungs-Teilchen Wechselwirkung zu finden sein.

Vergleich druckgegossener und überalterter Gefügestand

In Abbildung 5-6 zeigt sich, dass auch im überalterten Zustand noch eine Schwellspannung beobachtet werden kann, die mit ca. 4 MPa aber wesentlich geringer als die des Druckgusszustandes ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch in der überalterten Legierung noch ein gewisser Anteil an wirksamen Ausscheidungsteilchen vorhanden ist. Dies belegt auch die in Abbildung 4-11d dargestellte TEM-Aufnahme. Durch die Einführung der Schwellspannung lassen sich die Kriechergebnisse der beiden Gefügestände in einer Auftragung der minimalen Kriechrate als Funktion der um die Schwellspannung reduzierten Spannung zur Deckung bringen (Abbildung 5-7). Dies zeigt, dass sich bei Spannungen oberhalb von 44 MPa der Unterschied in den $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Kurven (vgl. Abbildung 5-2), basierend auf der Annahme einer Versetzungs-Teilchen-Reaktion, beschreiben lässt. Durch die Einführung einer Schwellspannung kann sowohl der erhöhte Spannungsexponent als auch die erhöhte Aktivierungsenergie der druckgegossenen Legierung bei gleichbleibendem Kriechmechanismus erklärt werden.

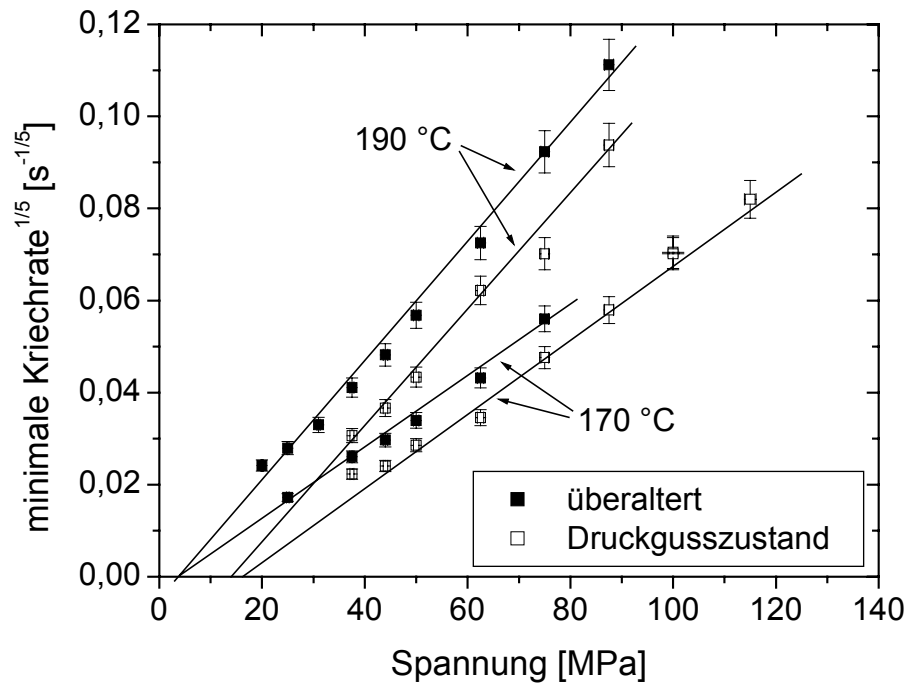


Abbildung 5-6: Bestimmung der Schwellspannung am Beispiel der ZA85 im druckgegossenen und im überalterten Zustand bei Spannungen von 20 bis 115 MPa.

Dargestellt ist die minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}^{1/5}$ als Funktion der Spannung.

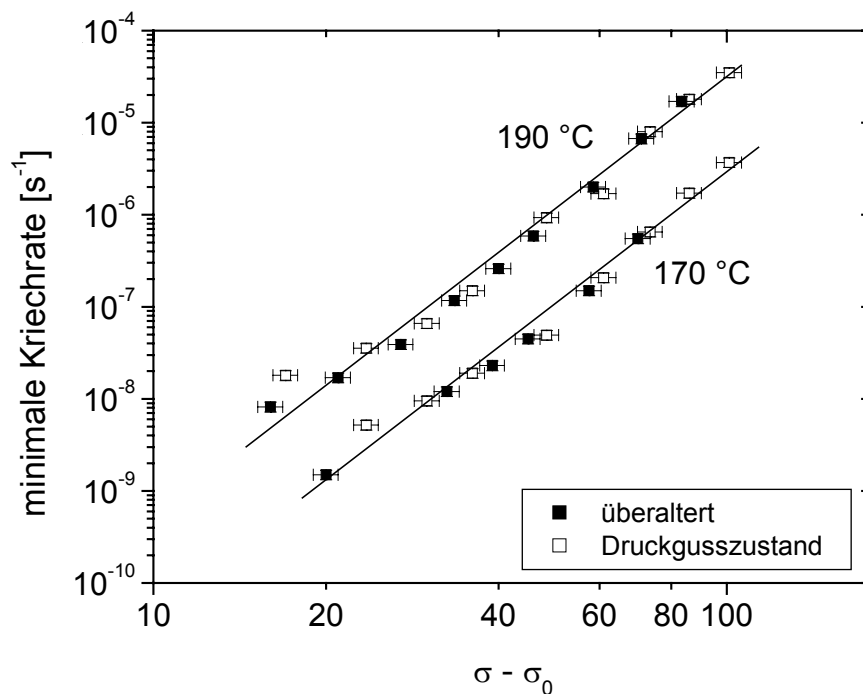


Abbildung 5-7: Auftragung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der um die Schwellspannung reduzierten Spannung am Beispiel der ZA85; Vergleich zwischen dem druckgegossenen und dem überalterten Gefügestand bei 170 und 190 °C.

5.2.3.2 Druckgusslegierungen im Bereich geringer Spannungen

Wie im bisherigen Verlauf der Diskussion dargelegt wurde, wird das Kriechverhalten der Mg-Druckgusslegierungen im Bereich hoher Spannungen ($\sigma > 44$ MPa) durch Versetzungskriechen, das von Ausscheidungsteilchen beeinflusst wird, bestimmt. Zwar deutet ein mit abnehmender Spannung zu beobachtender „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min} - \sigma$ -Darstellung auf einen Wechsel des dominierenden Kriechmechanismus hin, jedoch konnten bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie dafür keine Anzeichen gefunden werden. Auch lassen die stark überalterten Proben keinen Mechanismuswechsel erkennen. Auf Grund des starken Einflusses der Überalterung auf die Kriechgeschwindigkeit (vgl. Kapitel 5.2.2) kann davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt auch für den Bereich geringer Spannungen ($\sigma < 44$ MPa) eine entscheidende Rolle spielt.

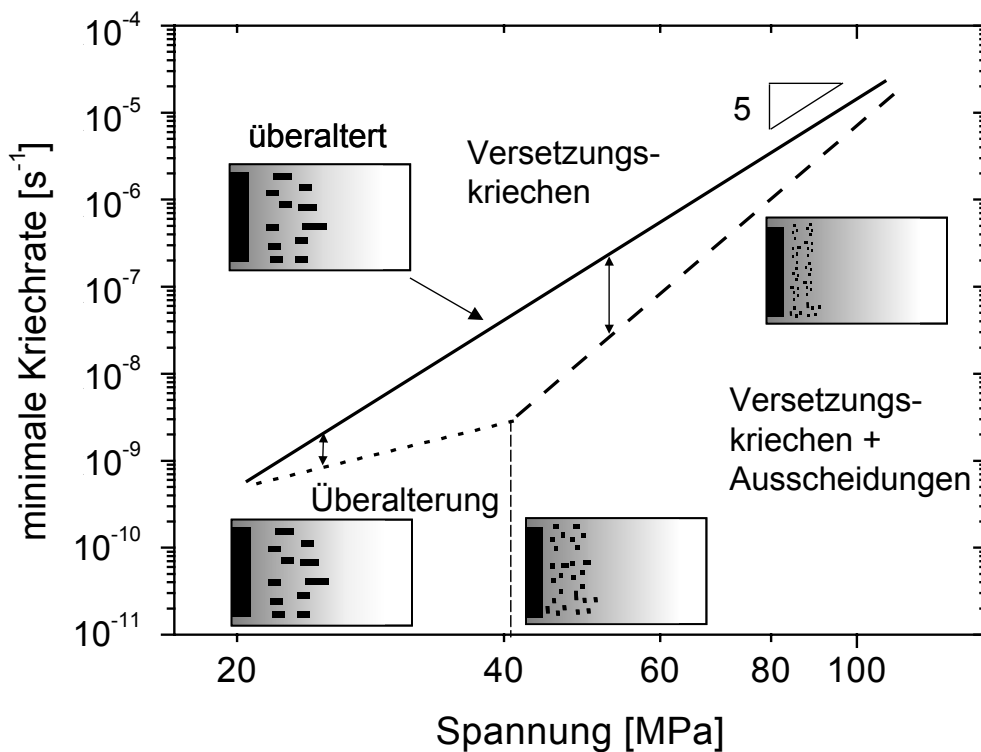


Abbildung 5-8: Schematische Darstellung der minimalen Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der angelegten Spannung; Vergleich zwischen dem druckgegossenen und dem überalterten Gefügestand.

Der Einfluss der Auslagerungsdauer auf die Kriechfestigkeit (vgl. Kapitel 5.2.2) macht deutlich, dass die Ausscheidungs- und Alterungsprozesse auch während der Kriechverformung ablaufen und sich so auch im tertiären Kriechbereich widerspiegeln (Regev et al. 2001). Mit abnehmender Kriechrate und zunehmender Versuchsdauer wird somit die Ostwald-Reifung immer dominanter und eine Überalterung der τ -Phase setzt ein, bevor die bei einer konstanten Teilchengröße zu erwartende minimale Kriechrate erreicht ist. Dies verdeutlicht auch der Vergleich der druckgegossenen mit den überalterten Legierungen, der im Bereich geringer Spannungen eine Annäherung der Kurvenverläufe zeigt (vgl. Abbildung 5-2). In diesem Spannungsregime liegen die Versuchsdauern in der Nähe der Auslagerungszeiten der überalterten Proben, was auf vergleichbare Teilchengrößen schließen lässt (vgl. Kapitel 5.2.2). Aus diesem Grund ist es sehr wahrscheinlich, dass auch in diesem Bereich das Versetzungskriechen aktiviert ist und dass die scheinbar geringe Spannungssensitivität durch die mikrostrukturellen Veränderungen bedingt ist. Ein weiterer Beleg für diese Behauptung ist, dass keine weiteren Kriechmechanismen, wie im folgenden dargelegt wird, mit den Beobachtungen der geringen Spannungsempfindlichkeit und gleichzeitig hoher Aktivierungsenergie, wie sie in dieser Arbeit bestimmt wurde, korreliert werden kann.

Diffusionskriechen

Obwohl das Diffusionskriechen im Bereich technisch relevanter Spannungen nach Angaben vieler Autoren (z.B. von Buch 2000) keine Rolle bei der Kriechdeformation von Mg-Legierungen spielt, sollte man es auf Grund der niedrigen gemessenen Spannungsempfindlichkeit ($n = 2-3$) als möglichen Mechanismus nicht außer acht lassen. Aus Abbildung 2-7 geht hervor, dass man sich in dem hier untersuchten σ - und T-Bereich in der Nähe des Diffusionskriechens von Reinmagnesium befindet (Frost und Ashby 1982, Seite 48). Weiterhin spielt die Diffusion auch als Akkomodationsprozess beim Korngrenzgleiten eine entscheidende Rolle. Das Diffusionskriechen wird durch den spannungsinduzierten, diffusionskontrollierten Fluss von Materie bestimmt. In Abhängigkeit vom Diffusionspfad lassen sich beim Diffusionskriechen das Nabarro-Herring - ($Q_{NH} \approx Q_{SD}$) und das Coble-Kriechen ($Q_{Co} \approx Q_{KG}$) unterscheiden. In Abbildung 5-9 sind neben den experimentell ermittelten Kriechraten auch berechnete Diffusionskriechraten eingezeichnet. Für die Berechnungen wurden vereinfacht die Parameter von reinem Magnesium, die im Anhang (Seite 156) dargestellt sind und die gemessene Korngröße von 30 μm , verwendet. Es zeigt

sich, dass die berechneten Kriechraten für das Diffusionskriechen in der selben Größenordnung liegen wie die gemessenen Kriechraten.

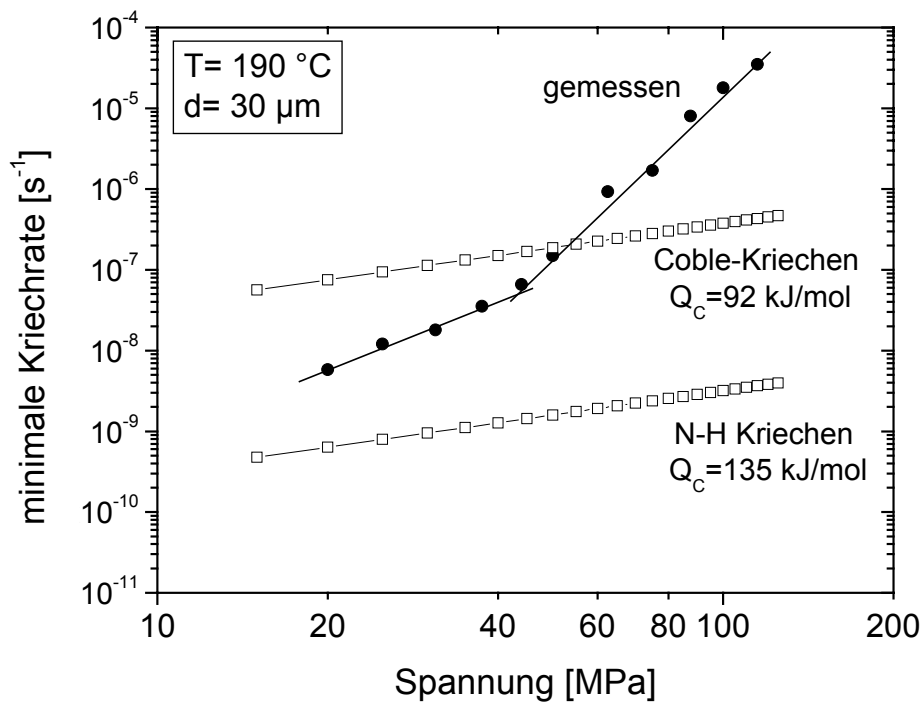


Abbildung 5-9: Minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der angelegten Spannung. Dargestellt sind experimentelle Werte der Druckgusslegierung ZA85 (190 °C) und berechnete Kriechraten für das Coble-, sowie das Nabarro-Herring-Kriechen von Reinmagnesium für eine Korngröße von $30\text{ }\mu\text{m}$.

Für die in Abbildung 5-9 graphisch dargestellten Ergebnisse der Berechnungen wurde die Aktivierungsenergie der Volumen- bzw. Korngrenzdiffusion von Reinmagnesium herangezogen (Frost und Ashby 1982). Behält man alle strukturabhängigen Parameter gleich und setzt die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie (185 kJ/mol) ein, so erhält man jedoch eine Kriechrate, die um viele Größenordnungen von den Messergebnissen abweicht. Eine Berechnung der Diffusionslänge für eine Aktivierungsenergie von 185 kJ/mol ergibt mit den oben genannten Parametern einen Wert von 20 nm , was bei einem mittleren Dendritenarmdurchmesser von $30\text{ }\mu\text{m}$ einen unrealistischen Wert darstellt. Weiterhin kann durch Diffusionskriechen die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der minimalen Kriechrate nicht erklärt werden, wie es in Abbildung 5-10 zu sehen ist. Eine Beschreibung des gesamten Kriechverhaltens ist damit nicht möglich.

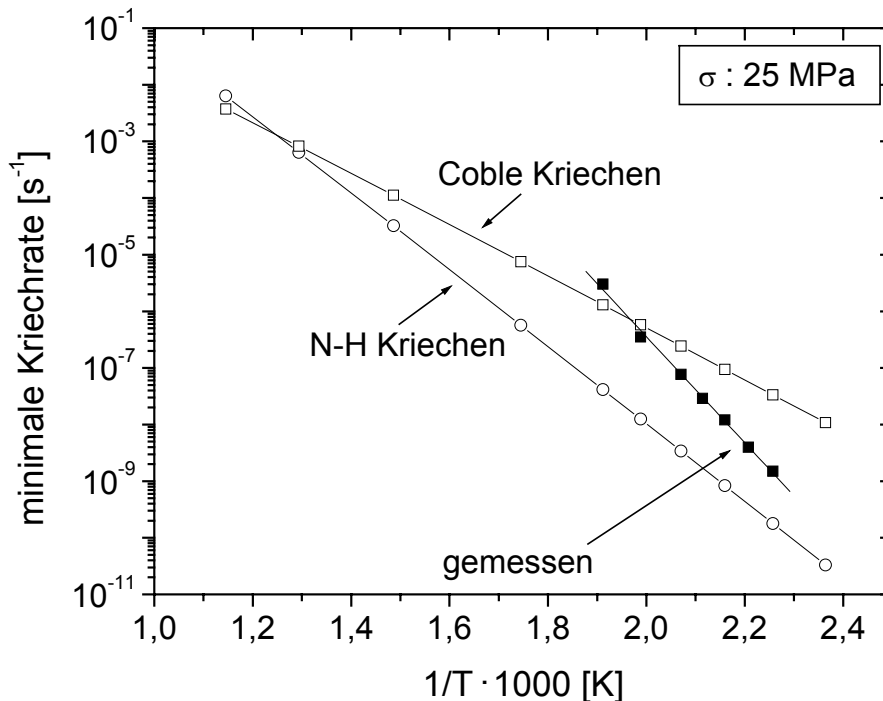


Abbildung 5-10: Minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}$ als Funktion der angelegten Spannung. Dargestellt sind experimentelle Werte der Druckgusslegierung ZA85 (150 – 210 °C) und berechnete Kriechraten für das Coble-, sowie das Nabarro-Herring-Kriechen von Reinmagnesium.

Weiterhin spricht die Beobachtung, dass die Kriechrate nach einer Auslagerung und der damit verbundenen Vergrößerung der Ausscheidungen abnimmt gegen einen diffusionsgetragenen Kriechprozess. Diffusionskriechen aber auch Korngrenzgleiten würden, durch diese Ausscheidungs- und Vergrößerungsprozesse, die im inneren der Körner ablaufen nicht beeinflusst werden.

Korngrenzgleiten

Im Bereich niedriger Spannungen wird in der Literatur oft das Korngrenzgleiten als dominierender Kriechmechanismus von Mg-Druckgusslegierungen diskutiert (z.B. Raynor 1959 und Dunlop et al. 1997). Den Eigenschaften der Korngrenzphasen, im speziellen deren Schmelzpunkt, wird dabei besondere Bedeutung zugemessen. So wird vermutet, dass der niedrige Schmelzpunkt der intermetallischen Verbindung Mg₁₇Al₁₂ ($T_m = 437$ °C) für die geringe Kriechbeständigkeit der Legierung AZ91 verantwortlich ist (z.B. Höllrigl-Rosta und

Just 1980). Nach Polmear (1996) ist bereits ab einer Temperatur von 110 °C mit einer Erweichung dieser kompakten Korngrenzphase zu rechnen, wodurch es zu einer Erniedrigung des Kriechwiderstandes in und entlang der Korngrenzen kommt. Auf diesem Ansatz beruhen auch viele in der Vergangenheit durchgeführte Legierungsentwicklungen, die das Ziel hatten, Legierungen mit hochschmelzenden Korngrenzphasen herzustellen. Als Beispiel hierfür können Legierungen der AS- und AE-Reihe genannt werden. Die in diesen Legierungen auftretenden intermetallischen Phasen Mg_2Si und Al_4SE haben Schmelzpunkte, die mit 1085 und ≈ 1480 °C wesentlich höher als die von $Mg_{17}Al_{12}$ sind. Von Sakkinen (1994) und Dunlop et al. (1997) wird die große thermische Stabilität, die das Korngrenzgleiten unterdrücken soll, für die ausgezeichneten Kriecheigenschaften dieser Legierungen verantwortlich gemacht. Die Beobachtungen, die in dieser Arbeit gemacht wurden, stimmen mit diesen Modellvorstellungen nicht überein. So besitzt die τ -Phase ($Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$) einen Schmelzpunkt von nur 343 °C, der rund 100 °C unter dem von $Mg_{17}Al_{12}$ liegt. Die ZA85 Legierungen weisen aber gegenüber den Al-reichen Legierungen, wie z.B. AM60 (vgl. Abbildung 4-26) eine erhöhte Kriechbeständigkeit auf. Dies lässt darauf schließen, dass der Schmelzpunkt der Korngrenzphasen das Kriechverhalten nicht maßgeblich beeinflusst und andere Mechanismen eine wichtige Rolle spielen.

Weiterhin kann beim Korngrenzgleiten die Verformung nicht alleine durch ein gegenseitiges Abgleiten der Körner erfolgen, wenn dabei der Kornzusammenhalt erhalten bleiben soll. Um die Bildung von Rissen und Poren an den Korngrenztripelpunkten zu verhindern sind zusätzlich Akkomodationsprozesse notwendig, die durch den diffusionsgesteuerten Fluss von Materie gewährleistet werden. Die beim Diffusionskriechen bestimmte Diffusionslänge (Aktivierungsenergie 185 kJ/mol) von 20 nm ist aber auch für derartige Akkomodationsprozesse zu gering. Die dendritische 3-dim. Gussstruktur spricht zusätzlich gegen das Korngrenzgleiten, das in der Regel nur bei äquiaxialen Körnern beobachtet wird.

Die hier dargelegten Betrachtungen zeigen, dass das Diffusionskriechen und das Korngrenzgleiten nicht mit den Beobachtungen im Bereich niedriger Spannungen korreliert werden können. Unter diesen Gesichtspunkten kann davon ausgegangen werden, dass die am Anfang des Kapitels beschriebene Überalterung der Ausscheidungsteilchen das Kriechverhalten bei niedrigen Spannungen bestimmt und der geringe Exponent nur ein Resultat dieses Prozesses ist.

5.2.3.3 Einfluss von Ca auf die Kriechverformung

Die Kriechversuche haben gezeigt, dass die Ca-Zugabe zu einer Erhöhung der Kriechfestigkeit führt, ohne die Spannungs- und Temperaturabhängigkeit der minimalen Kriechrate signifikant zu beeinflussen (vgl. Kapitel 4.2.3.2). Auf Grund der geringen Löslichkeit von Ca im Mg-Mischkristall (Zhang et al. 1998-A) reichert es sich zum größten Teil in den intermetallischen Korngrenzphasen an (vgl. Abbildung 4-8). Im α -Mg können in den übersättigten Bereichen nahe der Korngrenzen noch geringe Mengen Ca detektiert werden, die Konzentration fällt aber bereits nach wenigen μm unter die Nachweisgrenze ab (< 0.1 Gew. %). Eine vergleichbare Ca-Verteilung wurde auch von Zhang et al. (1998-A) beobachtet. Die gesteigerte Kriechfestigkeit, die mit der Ca-Zugabe verbunden ist, wird von Zhang et al. (1998-A) und von Luo und Shinoda (1998-C) zum einen mit der Modifikation der intermetallischen Korngrenzphase und zum anderen mit einer Verlangsamung des Kletterprozesses beim Versetzungskriechen in Verbindung gebracht. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, spielt die Stabilität der Korngrenzphase keine entscheidende Rolle bei der Kriechverformung von Magnesiumdruckgusslegierungen. Vielmehr wird die Verformungsgeschwindigkeit von der Matrix, im speziellen von den übersättigten Seigerungszone bestimmt. Da aber auch hier die Ca-Konzentration sehr gering ist, ist ein effektiver Einfluss auf die Volumendiffusion und damit auf die nicht-konservative Versetzungsbewegung nicht zu erwarten. Mikrostrukturelle Untersuchungen und Kriechexperimente haben gezeigt, dass Ca darüber hinaus keinen Einfluss auf das Ausscheidungs- und Überalterungsverhalten besitzt (vgl. Abbildung 4-19 und 4-31).

Eine analoge Analyse der Schwellspannung, wie sie für die ZA85 Legierung in Kapitel 5.2.3.1 beschrieben ist, wurde auch für die Ca-haltigen Legierungen durchgeführt. Es zeigt sich, dass durch die Calciumzugabe sowohl die Schwellspannung (Tabelle 5-2) als auch die dafür charakteristische Aktivierungsenergie Q_0 zunimmt. Im Fall der ZACa8509 kann für Q_0 ein Wert von 31 ± 3 kJ/mol berechnet werden, der um den Faktor 2 größer ist als bei der Ca-freien Legierung. Abbildung 5-11 stellt die minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}^{1/n}$ als Funktion der Spannung dar, die zur Ermittlung der Schwellspannung herangezogen wurde.

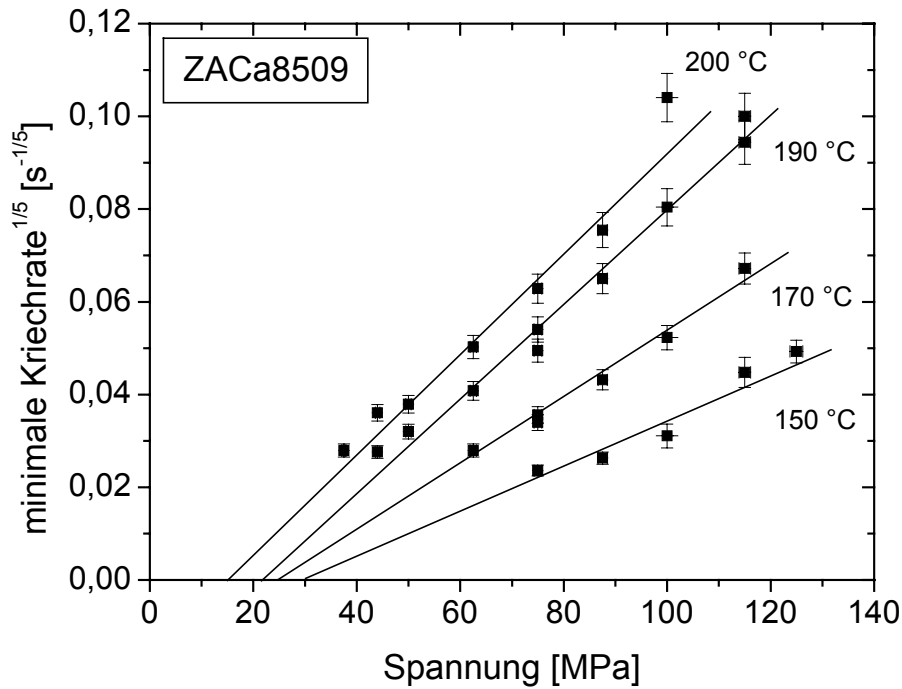


Abbildung 5-11: Bestimmung der Schwellspannung am Beispiel der ZACa8509 Druckgusslegierung im Spannungsintervall von 37.5 bis 125 MPa. Dargestellt ist die minimale Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\min}^{1/5}$ als Funktion der Spannung bei Temperaturen von 150 bis 200 °C.

Tabelle 5-2: Schwellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind Werte die an den Legierungen ZA85 und ZACa8509 im druckgegossenen Zustand ermittelt wurden.

T [°C]	Schwellspannung [MPa]	
	ZA85	ZACa8509
150	16.3 ± 0.8	30.5 ± 3.8
170	14.3 ± 0.5	27.3 ± 1.3
190	13.7 ± 0.8	23.4 ± 1.3
200	9.0 ± 0.7	15.2 ± 1.5

Dass sich durch die Einführung einer Schwellspannung auch der Einfluss des Calciums auf das Kriechverhalten gut beschreiben lässt, wird aus den Abbildungen 5-12 und 5-13 deutlich, die die minimale Kriechrate als Funktion der Spannung bzw. als Funktion der um die Schwellspannung reduzierten Spannung zeigen.

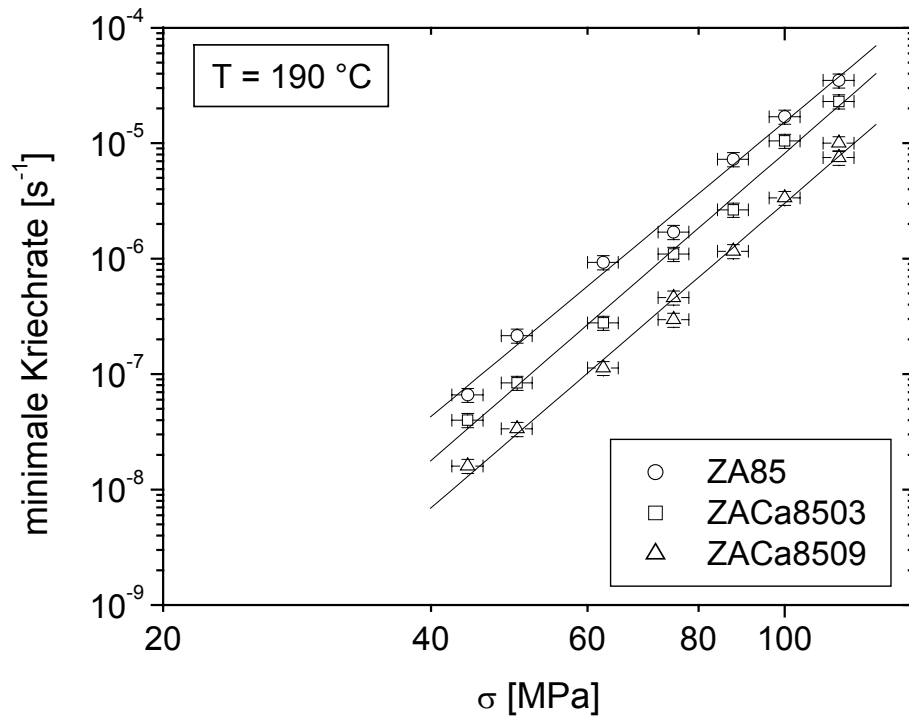


Abbildung 5-12: Minimale Kriechrate als Funktion der angelegten Spannung σ ; dargestellt für die drei untersuchten Druckgusslegierungen ZA85, ZACa8503 und ZACa8509.

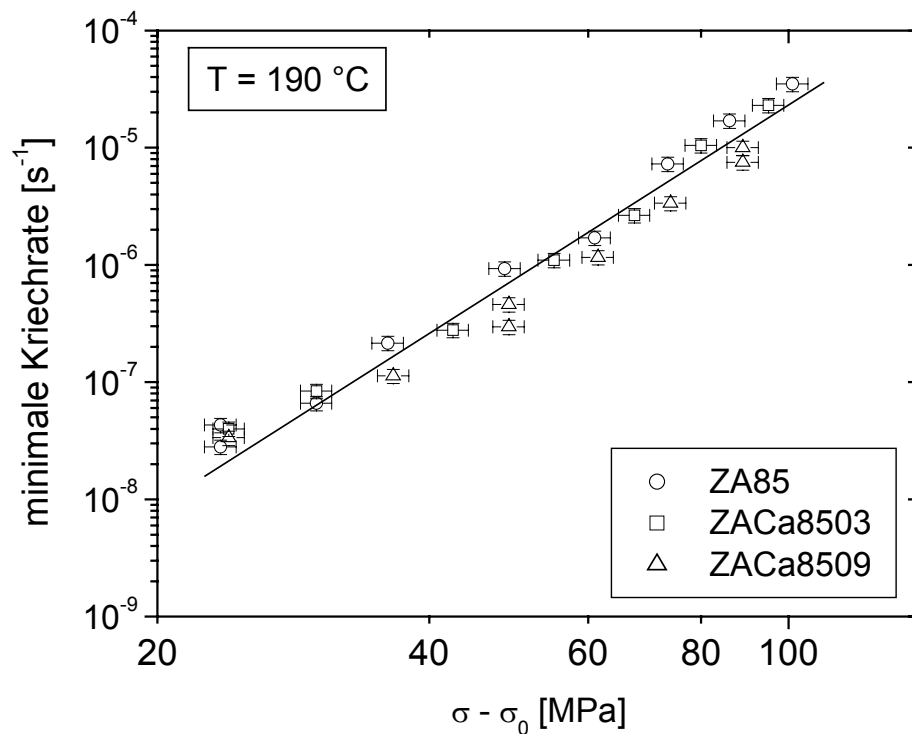


Abbildung 5-13: Minimale Kriechrate als Funktion der um die Schwellspannung σ_0 reduzierten Spannung; dargestellt für die drei im Druckgusszustand untersuchten Legierungen ZA85, ZACa8503 und ZACa8509.

Der Einfluss des Calciums auf die Schwellspannung geht aus den Abbildungen 5-11 bis 5-13 hervor. Im Vergleich zur Ca-freien ZA85 erhöht sich die Schwellspannung im Mittel um den Faktor 2. Wie es die TEM- und SANS-Untersuchungen zeigen (vgl. Abbildung 4-19), können die Gründe für diesen Anstieg nicht in der Zahl der Ausscheidungsteilchen und deren Größenverteilung gefunden werden. Weiterhin kann, auf Grund der geringen Ca-Gesamtkonzentration in den Mg-Körnern, ein Einfluss auf die Volumendiffusion als äußerst gering eingeschätzt werden. Dies bestätigen auch Nanohärtemessungen, die an unterschiedlichen Gefügebestandteilen durchgeführt wurden. Sie zeigen, dass die Wirkungsweise des Calciums auf die Seigerungszone beschränkt ist (vgl. Abbildung 4-39). Es stellt sich die Frage, welche Mechanismen für die mit der Ca-Konzentration verbundene Erhöhung der Schwellspannung und damit mit der Steigerung der Kriechbeständigkeit verantwortlich sind. Eine mögliche Erklärung kann im grenzflächenaktiven Charakter des Calciums liegen (Pekguleryuz und Avedesian 1992-B), der eine Ca-Segregation in der Matrix-Teilchen-Grenzfläche begünstigt. Der Einbau von Ca verändert dadurch die Struktur der Grenzfläche der inkohärenten τ -Phasen-Ausscheidungen, was wiederum Auswirkung auf die Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkung hat (Mohamed et al. 1992). Nach dem Modell von Rösler und Arzt (1990), das den Einfluss des thermisch aktivierten Ablösens der Versetzungen von der Teilchenrückseite beschreibt, könnte das Calcium den Relaxationsfaktor k reduzieren. Dieser Faktor k beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Versetzung und kann Werte zwischen 0 (Maximum der attraktiven Wechselwirkung) und 1 (keine Wechselwirkung) annehmen. Weiterhin kann auch die direkte Wechselwirkung der Ca-Atome in oder in der Nähe der Grenzfläche zu einem solchen Verhalten führen. Da die Konzentration in diesen Bereichen erhöht ist, könnte dies ausreichen um die nicht konservative Versetzungsbewegung in diesem Bereich zu erschweren oder die Versetzungen an der Teilchen-Matrix-Grenzfläche zu pinnen (Ibrahim et al. 1991).

Ein direkter Nachweis dieser Mechanismen kann in dieser Arbeit allerdings nicht erbracht werden. Die Korrelation der mikrostrukturellen Untersuchungen mit den Ergebnissen der Kriechexperimente liefert allerdings ein konsistentes Bild der Kriechverformung von Mg-Druckgusslegierungen, das sich durch die Einführung einer Schwellspannung phänomenologisch beschreiben lässt.

5.3 Mikrostruktur

5.3.1 Quasikristalline Korngrenzphase

Das Auffälligste an den in Kapitel 4.1 dargestellten Ergebnissen der mikrostrukturellen Untersuchungen der ZA- und ZACa-Legierungen ist das Auftreten einer quasikristallinen Korngrenzphase. Es ist bekannt, dass sich im System Mg-Zn-Al Quasikristalle synthetisieren lassen, allerdings wurden solche Phasen nur beobachtet, wenn die Herstellung unter extremen Ungleichgewichtsbedingungen erfolgte (z.B. Janot 1994 und Bokhonov 1992). In der Literatur ist bis jetzt noch nicht beschrieben worden, dass durch konventionelle Gießverfahren quasikristalline Zweitphasen in Mg-Legierungen entstehen können.

Ikosaedrische Quasikristalle

Die Entdeckung der Quasikristalle geht auf Shechtman et al. (1984) zurück. Bei der Untersuchung einer durch Rascherstarrung hergestellten Al-14Mn Legierung identifizierte Shechtman eine Phase mit ikosaedrischer Symmetrie ($m\bar{3}5$), was den Beginn der Forschung auf dem Gebiet der Quasikristalle einleitete. Das charakteristischste Merkmal der ikosaedrischen Punktgruppensymmetrie ist eine in der klassischen Kristallographie verbotene Zonenachse mit 5-zähliger Symmetrie. Nach Bokhonov (1992) kann die quasikristalline Struktur vereinfacht als ein Ordnungszustand aufgefasst werden, der zwischen dem eines ideal geordneten Kristalls und dem ungeordneten Glaszustand liegt. Quasikristalle besitzen trotz einer atomaren Fernordnung keine Translationsperiodizität, wodurch ihre Struktur nicht mit den Methoden der 3-dimensionalen Kristallographie beschrieben werden kann (Yamamoto 1996). Der spezielle atomare Aufbau macht sich auch in den mechanischen Eigenschaften bemerkbar, was sich u.a. in einer hohen Härte, einem großen Verschleißwiderstand und einer geringen Duktilität ausdrückt (Wolf und Paufler 1999). Der genaue Zusammenhang zwischen den physikalischen Vorgängen und den strukturellen Besonderheiten der Quasikristalle ist bis jetzt aber noch nicht vollständig geklärt. So treten in Quasikristallen zwar Versetzungen auf, ihre Bewegung ist aber wegen der fehlenden Translationsperiodizität mit einer bleibenden Änderung der Struktur und der lokalen chemischen Zusammensetzung verbunden (Urban et al. 1997, Wollgarten et al. 1995).

Die Bestimmung der lokalen Härte der quasikristallinen Korngrenzphase mittels Nanoindentation lieferte für ZA85 einen Wert von ca. 6 GPa. Der E-Modul der Korngrenzphase wurde zu ca. 100 GPa bestimmt (vgl. Abbildung 4-40). Die so gewonnenen Härtewerte der quasikristallinen Korngrenzphase sind in guter Übereinstimmung mit Werten von Wolf und Paufler (1999) und von Giacometti et al. (1999), die Messungen an verschiedenen quasikristallinem Vollmaterial durch geführt haben und dafür Härten zwischen 6 und 10 GPa, in Einzelfällen auch bis 20 GPa angeben.

In der Druckgusslegierung ZA85 nehmen die Quasikristalle einen Volumenanteil von ca. 11 % am Gesamtgefüge ein und treten auf den Korn- und Dendritengrenzen auf. Die ersten Quasikristalle im ternären Mg-Zn-Al-System wurden von Ramachandrarao und Sastry (1985) durch „melt-spinning“ synthetisiert. Später konnte von Bokhonov et al. (1993) gezeigt werden, dass auch „mechanisches Legieren“ ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Quasikristallen darstellt. Die Zusammensetzung, der für diese Versuche verwendeten Legierungen, lag bei allen Arbeiten im Homogenitätsfeld der τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$). Die auf diese Weise synthetisierten Quasikristalle werden als I-Phase bezeichnet und stellen die quasikristalline Modifikation der kubischen τ -Phase dar. Takeuchi et al. (1993) haben weiterhin beschrieben, dass auch außerhalb des Stabilitätsfeldes der τ -Phase Quasikristalle gebildet werden können. So wurden durch Festphasenreaktionen im Mg-reichen Teil des ternären Mg-Zn-Al-Systems zweiphasige Legierungen, die aus Mg und der I-Phase bestehen, hergestellt.

Die in den Arbeiten von Takeuchi et al. (1993), Bokhonov et al. (1993) und Ramachandrarao und Sastry (1985) beschriebene quasiperiodische I-Phase gehört zur Gruppe der ikosaedrischen Quasikristalle. Die ikosaedrische Symmetrie kann durch die beiden Punktgruppen (235) und ($m\bar{3}5$) beschrieben werden. Im Gegensatz zu dekadonalen Quasikristallen, die in bestimmten Richtungen eine periodische Atomanordnung zeigen und als zweidimensionale Quasikristalle bezeichnet werden, handelt es sich bei ikosaedrischen Quasikristallen um dreidimensionale Quasikristalle, die in keiner Raumrichtung eine Translationsperiodizität aufweisen (Janot 1994). Aus den Feinbereichsbeugungsbildern in Abbildung 4-5 geht eindeutig hervor, dass es sich auch bei der in dieser Arbeit gefundenen Phase um einen ikosaedrischen Quasikristall handelt. Die Aufnahmen zeigen die charakteristischen Zonenachsen mit 5-, 3- und 2-zähliger Symmetrie. Weiterhin weisen die zwischen den Zonenachsen gemessenen Winkel eine gute Übereinstimmung mit den

theoretisch zu erwartenden Winkeln, die in der stereographischen Projektion (Abbildung 5-14) dargestellt sind, auf. Auf Grund dieser Erkenntnisse lassen sich die von Zhang et al. (1998-A) beschriebenen Schwierigkeiten bei der röntgenographischen Phasenanalyse von ZA-Legierungen erklären. Unterstützt durch EDX-Analysen vermuten Zhang et al. (1998-A), dass es sich bei der Korngrenzphase in ZA-Legierungen um die kubische τ -Phase handelt. Allerdings konnten sie das erhaltene Röntgenspektrum nicht eindeutig indizieren, was sie auf die große substitutionelle Löslichkeit der τ -Phase zurückführten.

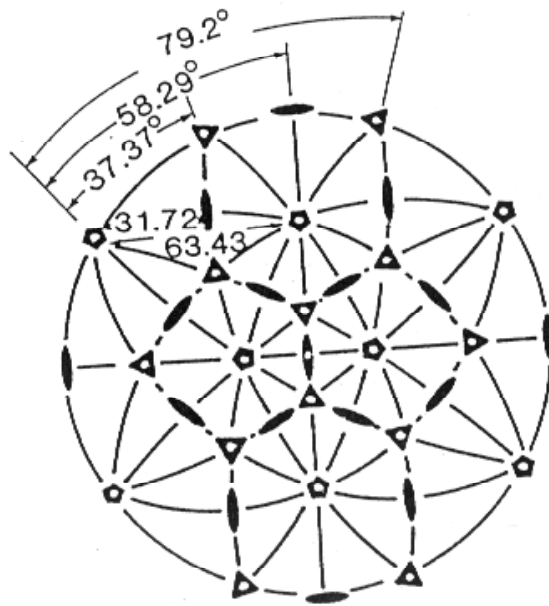


Abbildung 5-14: Stereographische Projektion der ikosaedrischen Punktgruppe ($m\bar{3}5$) nach Shechtman et al. (1984).

Fehler in der quasikristallinen Struktur der I-Phase

Die Qualität der quasikristallinen Struktur hängt stark von den Herstellungsbedingungen und der chemischen Zusammensetzung ab (Niikura 1994). Beugungsbilder können als ein Maß für die Qualität der Quasikristalle herangezogen werden. Abweichungen von der idealen quasikristallinen Struktur äußern sich z.B. in einer Verzerrung und Verbreiterung der Beugungspunkte und in einer Entartung der innersten Beugungsringe zu einem Ellipsoid. Die Abweichung von der linearen Ausrichtung der durch den Mittelpunkt verlaufenden

Reflexreihen ist zusätzlich als ein Indikator für Fehlstellen zu nennen (Janot 1994 und Niikura et al. 1994). Nach diesen Kriterien weisen die in der druckgegossenen ZA85 und ZACa8509 gefundenen Quasikristalle nur geringe Abweichungen von der idealen quasikristallinen Struktur auf. Lediglich bei den durch den Mittelpunkt verlaufenden Reflexreihen lässt sich bei genauer Betrachtung eine leichte Abweichung von der linearen Ausrichtung erkennen (Abbildung 5-15a).

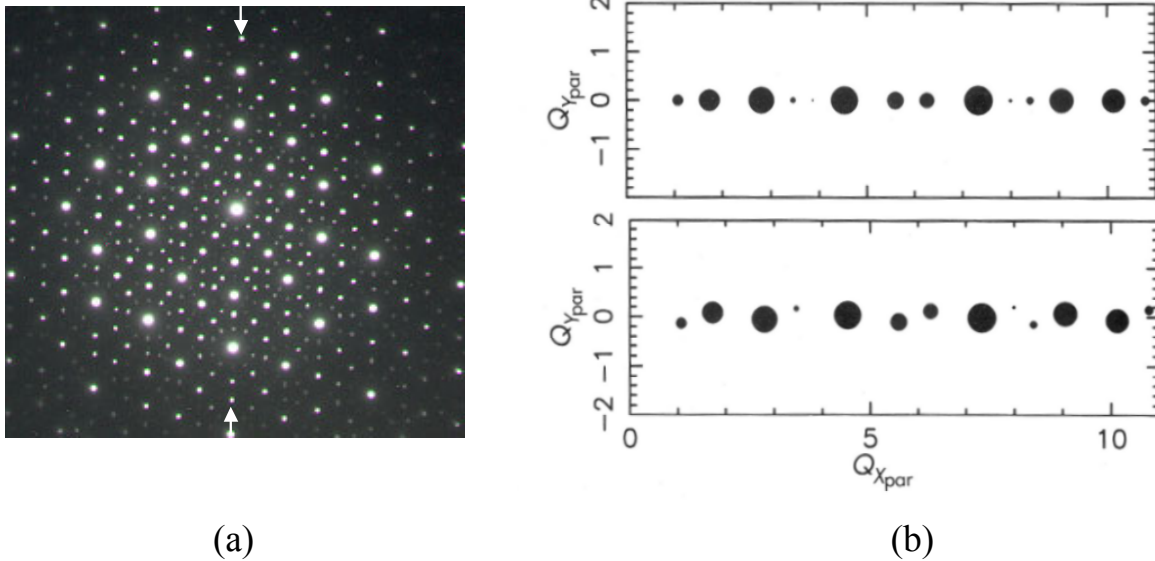


Abbildung 5-15: a) Beugungsbild der quasikristallinen Korngrenzphase der druckgegossenen ZA85, aufgenommen entlang einer 5-zähligen Zonenachse. b) Schematische Darstellung der Beugungsbilder eines ikosaedrischen Quasikristalls; oben: Perfekter Quasikristall; unten: ein durch „Phasonen-Defekte“ gestörter Quasikristall (Janot 1994).

Die Fehlordnung wird besonders deutlich, wenn man das Beugungsbild in Abbildung 5-15a unter einem flachen Winkel betrachtet. Schematisch ist diese Anordnung der Beugungsreflexe in Abbildung 5-15 b dargestellt. Derartige Abweichungen werden nach Janot (1996) und Yamamoto (1996) durch sogenannte „Phasonen-Defekte“ hervorgerufen, die einer geringen Fehlordnung der quasikristallinen Atomanordnung entsprechen. Vergleichbare „Phasonen-Defekte“ der I-Phase wurden von Niikura et al. (1994) an Legierungen, die durch Rascherstarrung hergestellt wurden, gefunden. Auch die von Ramachandrarao und Sastry (1985) veröffentlichten Beugungsbilder weisen eine derartige Fehlordnung auf.

Thermische Stabilität der I-Phase

Bei den Quasikristallen (I-Phase) im System $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ handelt es sich um eine metastabile Phase, die sich durch eine Wärmebehandlung in die kubische Gleichgewichtsphase (τ -Phase) umwandelt (Bokhonov et al. 1993). Lediglich von Takeuchi und Mizutani (1995) wird berichtet, dass in einem engen Konzentrationsintervall ($Al_{15}Mg_{44}Zn_{41}$) auch stabile Quasikristalle auftreten. In der Literatur werden über die thermische Stabilität verschiedene Angaben gemacht. Nach Rajasekharan et al. (1986) liegt die Umwandlungstemperatur bei 340 °C. Oft wird berichtet, dass die Transformationstemperatur von der chemischen Zusammensetzung abhängt und sich über ein großes Temperaturintervall erstreckt (Robinson 1995). Takeuchi et al. (1993) geben für die Umwandlung ein Intervall von 215 bis 430 °C an, wobei die thermische Stabilität mit abnehmendem Al-Gehalt zunimmt. Die große Stabilität der quasikristallinen Korngrenzphase in den ZA- und ZACa-Legierungen wird in den Kriechversuchen und Wärmebehandlungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, deutlich. Nach einer 1500-stündigen Auslagerung bei 170 °C ist kein Anzeichen einer Umwandlung zu beobachten. Selbst nach einer Glühung bei 320 °C ist nach 40 h der quasikristalline Aufbau dieser Phase noch vorhanden. Erst nach 200 h bei einer Temperatur von 320 °C tritt eine Transformation auf. Eigene Untersuchungen haben bestätigt, dass sich die I-Phase dabei in die stabile kubische Gleichgewichtsphase (τ -Phase) umwandelt. Auf Grund der großen Stabilität, kann davon ausgegangen werden, dass eine Umwandlung während der Kriechversuche nicht auftritt und so die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen nicht beeinflusst werden.

Struktureller Aufbau der quasikristallinen I-Phase

Im Vergleich zu den Rascherstarrungs-Verfahren mit Abkühlraten von $10^5 - 10^9$ K/s verläuft die Erstarrung beim Druckgussprozess deutlich langsamer (20-100 K/s). Der Grund, dass sich trotz der geringen Abkühlrate beim Druckgussprozess Quasikristalle bilden, ist in dem Kristallaufbau der intermetallischen Verbindung $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ (τ -Phase) zu finden. Ramachandrarao und Sastry (1985) und Wang und Ye (1991) geben an, dass die Bildung quasikristalliner Strukturen eng mit der Größe und der Symmetrie der strukturellen Baueinheiten der jeweiligen korrespondierenden Gleichgewichtsphase zusammenhängt. Die Kristallstruktur der τ -Phase wurde von Bergman et al. (1957) mit Hilfe von Weisenberg-

aufnahmen bestimmt. Die Struktur lässt sich durch ein kubisches Gitter beschreiben, das durch die räumliche Verknüpfung von Struktureinheiten, den sogenannten „double triacontahedra (DT's)“ gebildet wird. Jeder dieser DT's, der in Abbildung 5-16 dargestellt ist, besteht aus 137 Atomen. Die kristallographische Einheitszelle der τ -Phase enthält 162 Atome (Bergman et al. 1957).

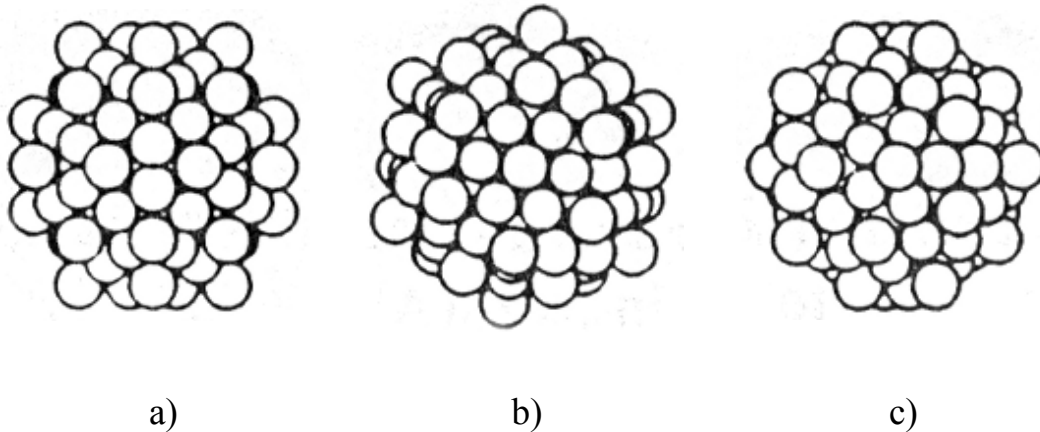


Abbildung 5-16: Strukturelle Atomanordnung eines „double triacontahedra (DT)“, dargestellt in Richtung der a) 2-zähligen, b) 3-zähligen und c) 5-zähligen Achse nach (Wang und Ye, 1991).

Die DT-Struktureinheiten besitzen eine ikosaedrische, geometrische Symmetrie mit 12 5-zähligen, 20 3-zähligen und 30 2-zähligen Achsen. Wenn man 3 senkrecht zueinander stehende 2-zählige Achsen als Basis nimmt, lassen sich die 3-zähligen Achsen in zwei unterschiedliche Klassen einteilen. Es handelt sich dabei um eine Gruppe mit 8 $\langle 111 \rangle$ -Achsen und eine Gruppe mit 12 $\langle 0\tau^2 1 \rangle$ -Achsen (Wang und Ye 1991). Der Buchstabe τ in der Richtungsangabe bezeichnet die „golden mean“, eine irrationale Zahl, die in der 6-dim. Kristallographie zur Beschreibung quasiperiodischer Strukturen verwendet wird (Yamamoto 1996). In der kristallinen τ -Phase sind die DT-Struktureinheiten entlang ausgezeichneter 3-zähliger $\langle 111 \rangle$ -Achsen verknüpft, wobei ein DT von acht direkt benachbarten DT's umgeben ist. Das Resultat einer derartigen Verknüpfung ist eine periodische Atomanordnung mit kubischer Kristallsymmetrie (Tsai 1997, Bergman et al. 1957). Auf Grund der großen Ähnlichkeit der τ - und der I-Phase wird von Wang und Ye (1991) und Tsai (1997) davon ausgegangen, dass die quasikristalline Modifikation aus den selben atomaren „Clustern“ aufgebaut ist. Durch Computersimulation konnten Wang und Ye (1991) zeigen, dass sich die quasikristalline Struktur ebenfalls durch eine Verknüpfung dieser DT-Struktureinheiten

aufbauen lässt. Im Fall der I-Phase erfolgt die Verknüpfung jedoch durch 3-zählige $\langle 0\tau^21 \rangle$ -Achsen, so dass der entstehende quasikristalline Festkörper die ikosaedrische Symmetrie aufweist. In Abhängigkeit von der Verknüpfung der Struktureinheiten besitzt ein DT im Quasikristall zwischen 6 und 8 nächsten Nachbarn. Diese, dem Glasmodell verwandte Vorstellung, erlaubt eine Erklärung des strukturellen Ordnungsgrades in Abhängigkeit von der Abkühlrate. Bei langsamer Abkühlung erfolgt eine vollständige Gleichgewichtsordnung der DT's, die eine kristalline Struktur zur Folge hat. Mit steigender Abkühlrate nimmt der Grad der Ordnung ab und man erhält entweder Quasikristalle oder im Extremfall metallisches Glas (Wang und Ye 1991). Mit Hilfe dieser Modellvorstellung lässt sich auch das Ergebnis der Beugungsuntersuchungen, die an der Korngrenzphase der umgeschmolzenen ZA85-Legierung durchgeführt wurden (Kapitel 4.1.4), erklären. In Abbildung 5-17 sind die Beugungsbilder, der mit unterschiedlichen Erstarrungsgeschwindigkeiten hergestellten $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ -Phasen, gegenübergestellt.

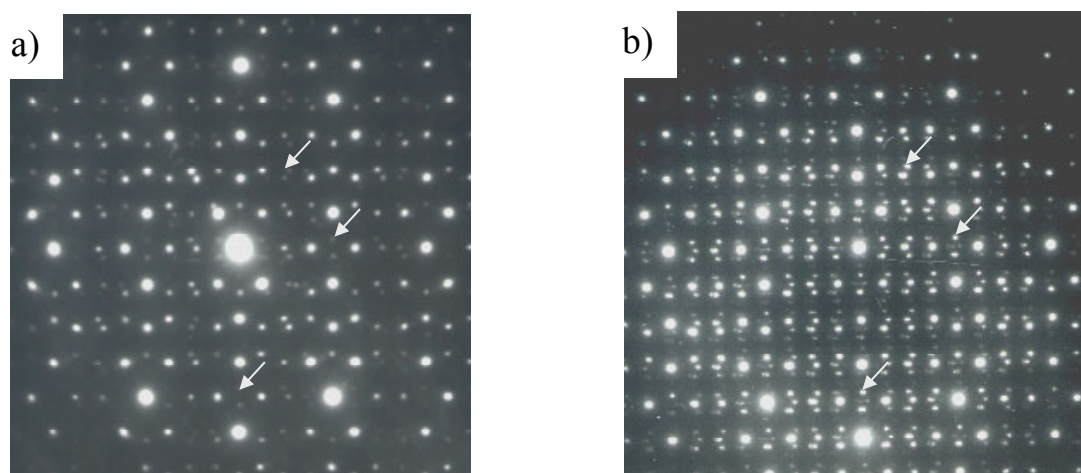


Abbildung 5-17: Beugungsbilder der $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ -Korngrenzphase a) im druckgegossenen und b) im umgeschmolzenen Zustand.

Das Beugungsbild der Korngrenzphase der umgeschmolzenen ZA85-Legierung zeigt deutlich mehr Reflexe als das der quasikristallinen Phase in der druckgegossenen ZA85. In den Aufnahmen sind zur Verdeutlichung einige Reflexe gekennzeichnet, die nur bei langsamer Abkühlung auftreten. Daraus lässt sich ableiten, dass die Qualität der quasikristallinen Struktur mit sinkender Abkühlrate zu Gunsten höherer Ordnung abnimmt, was auf die Gültigkeit des „Clustermodells“ von Wang und Ye (1991) hinweist. Die zusätzlichen Reflexe in der Beugungsaufnahme lassen darauf schließen, dass es sich bei der Korngrenzphase um

einen Approximanten der I-Phase handelt. Unter Approximanten versteht man Quasikristalle, die von der idealen quasikristallinen Struktur abweichen und eine höhere Ordnung zeigen, also eine zwischen Stellung zwischen den Quasikristallen und den Realkristallen einnehmen (Yamamoto 1996). Die mechanischen Eigenschaften von Approximanten ändern sich im Vergleich zu den korrespondierenden Quasikristallen aber nur geringfügig (Janot 1994). Vergleichbare Strukturen wurden auch von Takeuchi et al. (1993) und Niikura et al. (1994) gefunden.

5.3.2 Gefügeentwicklung von ZA-Legierungen

Die Bildung einer quasikristallinen Phase und die mehrphasige Mikrostruktur der untersuchten Legierungen lassen auf eine komplexe Erstarrungssequenz schließen. Der hierfür relevante Ausschnitt aus der Schmelzflächenprojektion des ternären Phasendiagramms ist in Abbildung 5-18 dargestellt.

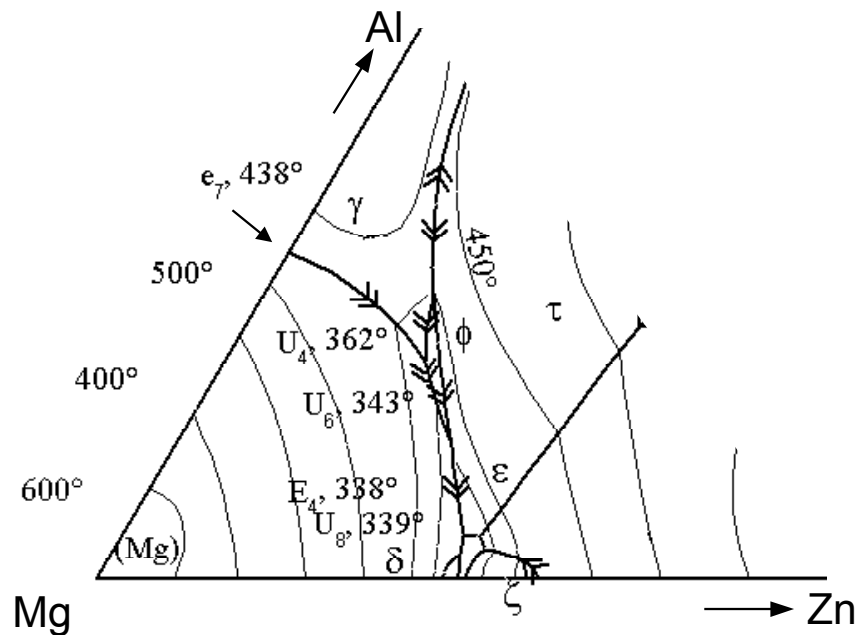
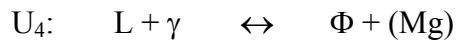


Abbildung 5-18: Ausschnitt aus der Schmelzflächenprojektion des Mg-Zn-Al-Gleichgewichtsphasendiagramms (Petzow und Effenberg 1993).

In Anlehnung an das Phasendiagramm sollte die Erstarrung in folgenden Schritten ablaufen. Mit sinkender Temperatur kommt es als erstes zur freien Kristallisation von α -Mg in der Schmelze. Im weiteren Verlauf wird dann beim Erreichen der binär „eutektischen Rinne“

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (γ -Phase) in einer eutektischen Reaktion gebildet. Im weiteren Verlauf der Erstarrung tritt bei 362 °C eine Umwandlungsreaktion (U_4) auf, in deren Verlauf die γ -Phase mit der Schmelze reagiert und die Φ -Phase „peritektisch“ gebildet wird.



Die Φ -Phase stellt ebenfalls nur eine Übergangsphase dar und wird durch folgende Umwandlungsreaktion (U_6) in die τ -Phase überführt.



Je nach Legierungszusammensetzung ist die Erstarrung an dieser Stelle beendet, oder läuft weiter bis das ternäre Eutektikum (E_4) erreicht ist und die Restschmelze zu $\tau + (\text{Mg})$ und ε (MgZn) erstarrt.

Im Falle des Druckgussprozesses treten erhebliche Abweichungen vom idealen Erstarrungsverhalten auf (vgl. Kapitel 2.3.2). Der mikrostrukturelle Aufbau der ZA85 Legierung lässt aber Rückschlüsse auf die Gefüge- und Phasenentstehung zu. Bis jetzt sind in der Literatur noch keine Angaben über das Erstarrungsverhalten und die Gefügeentwicklung von ZA-Legierungen zu finden. Die reale Erstarrung beginnt, wie bei allen anderen Mg-Legierungen, mit der freien Kristallisation von α -Mg in der Schmelze, woraus die dendritische Gussstruktur resultiert. Im weiteren Verlauf der Erstarrung wird sich wie im Gleichgewichtsfall die γ -Phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) in einer binär eutektischen Reaktion bilden. Da dieser Schritt in binären Legierungen mit einem entarteten Eutektikum verknüpft ist (Luo 1996), kann angenommen werden, dass auch im Fall der ternären Legierung die individuelle Keimbildung erschwert ist. Dadurch würde sich das Auftreten der kompakten Korngrenzphasen und der stark übersättigten Korngrenzbereiche erklären lassen. Aussagen, ob im weiteren Verlauf erst die Φ -Phase gebildet wird, oder ob direkt die quasikristalline I-Phase entsteht, können nicht getroffen werden. Es ist aber zu vermuten, dass die quasikristalline Phase direkt in einer peritektischen Reaktion entsteht. Aus der Literatur ist hierzu bekannt, dass viele Quasikristalle in peritektischen Reaktionen entstehen. Aus diesem Grund gibt es auch nur wenige Systeme in denen stabile Quasikristalle hergestellt werden können (Janot 1996). Darüber hinaus müssten Reaktionssäume zu beobachten sein, wenn die Reaktion über die Φ -Phase läuft. Ein solcher Aufbau konnte in den TEM- und REM- Untersuchungen aber nicht beobachtet werden.

5.4 Aspekte der technologischen Anwendung

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Angaben von Foerster (1975) und Zhang et al. (1998-B), wonach ZA- und ZACa-Legierungen eine höhere Kriechfestigkeit als konventionelle AZ- und AM-Legierungen aufweisen. Auf Grund der geringen Porosität (vgl. Tabelle 3-3) der Stufenbarren kann prinzipiell auf eine gute Druckgusseignung dieser Legierungsklasse geschlossen werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Eine Extrapolation dieser Ergebnisse auf das Gießverhalten komplexer Bauteile, wie z.B. von Getriebegehäusen, ist jedoch nicht möglich. Die zur Herstellung des Probenmaterials verwendete Stufenplattenform stellt auf Grund ihrer einfachen Geometrie hierfür kein repräsentatives Bauteil dar (Bohling 1998). Speziell über den Effekt des „Klebens in der Gussform“, der oft mit der Zugabe von Ca in Verbindung gebracht wird (z.B. Höllrigl-Rosta und Just 1980), kann so keine endgültige Aussage getroffen werden. Das gleiche gilt für die Neigung zur Heißrissigkeit, die eng mit der Größe des Erstarrungsintervalls der Gusslegierungen verbunden ist. Wie von Luo und Shinoda (1998-B), konnten auch in dieser Arbeit keine Heißrisse beobachtet werden. Von Buch (2001) berichtet hingegen, dass bei der Herstellung realer Bauteile aus Ca-haltigen ZA-Legierungen mit einer erhöhten Heißrissbildung zu rechnen ist.

Die Kriechbeständigkeit der untersuchten ZA- und ZACa-Legierungen ist höher als die konventioneller AZ- und AM-Legierungen. Im Vergleich mit Literaturdaten (Abbildung 5-19) wird jedoch deutlich, dass die Kriechfestigkeit der kommerziell erhältlichen AS- und AE-Legierungen, die zur Zeit die Gruppe der kriechbeständigsten Mg-Druckgusslegierungen darstellen, nicht erreicht wird. Die Angaben von Luo und Shinoda (1998-A und 1998-B), wonach ZACa8506 und ZACa8512 einen Kriechwiderstand besitzen, der um den Faktor 2 größer ist als der von AE42, konnten nicht bestätigt werden. Wie an vielen Stellen in dieser Arbeit erwähnt wurde, besitzen die Herstellungsbedingungen einen großen Einfluss auf die Kriechbeständigkeit, weshalb die Gegenüberstellung in Abbildung 5-19 auch mit gewisser Vorsicht betrachtet werden sollte. Für einen exakten Vergleich und eine Einordnung der hier untersuchten Legierungen müssten alle dargestellten Legierungen unter den gleichen Bedingungen hergestellt und getestet werden. Bei der technischen Verwendung von Mg-Druckgusslegierungen muss weiterhin darauf geachtet werden, dass beim Einsatz von Bauteilen bei erhöhter Temperatur die mikrostrukturellen Veränderungen berücksichtigt werden. Durch die Ausscheidungs- und Alterungsprozesse ist eine Extrapolation von Kriechdaten, die experimentell bei relativ kurzen Versuchszeiten gewonnen werden, auf das

Langzeitverhalten nur eingeschränkt möglich. Durch eine solche Vorgehensweise würde man die Lebensdauer der Bauteile weit überschätzen, wie es z.B. aus der Auftragung in Abbildung 4-27 hervorgeht.

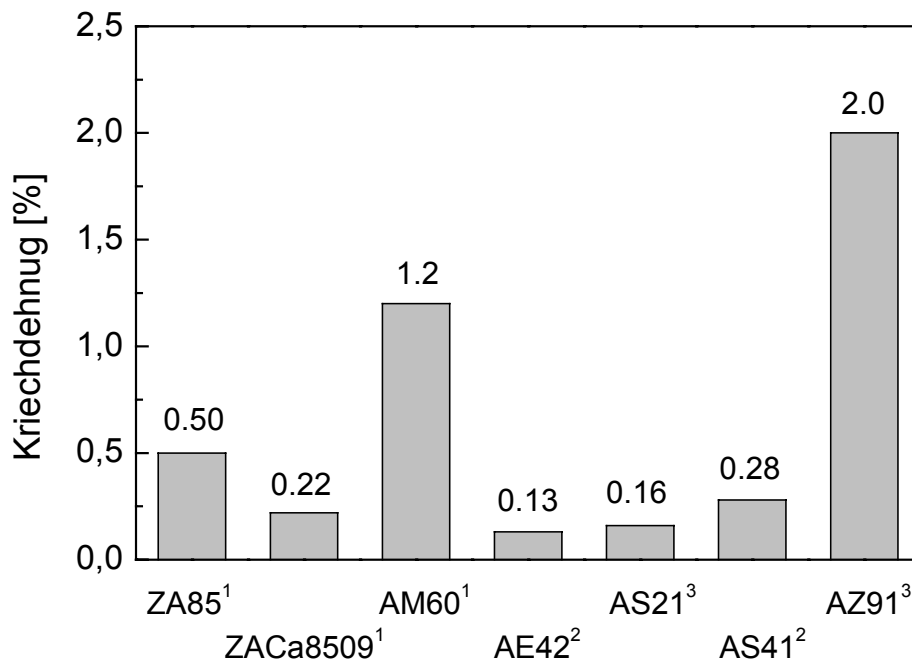


Abbildung 5-19: Kriechdehnung nach 100 h bei einer Temperatur von 150 °C und 50 MPa für verschiedene Mg-Druckgusslegierungen. ⁽¹⁾ eigene Messungen; ⁽²⁾ Luo und Pegguleryuz (1994); ⁽³⁾ Dargusch et al. (1998).

5.5 Ansätze für zukünftige Legierungsentwicklungen

Unter Berücksichtigung des Kriechverhaltens der ZA- und ZACa-Legierungen scheint der oft gewählte Ansatz, hochschmelzende Korngrenzphasen zu erzeugen, nicht zum Ziel einer erhöhten Kriechbeständigkeit zu führen (Sakkinen 1994, Polmear 1996 und Dunlop et al. 1997). In dieser Untersuchung konnte trotz des Auftretens einer sehr niedrigschmelzenden Korngrenzphase kein Anzeichen für den Mechanismus des Korngrenzgleitens gefunden werden. Dies führt zu der Vermutung, dass die hohe Kriechbeständigkeit der AE- und AS-Legierungen nicht durch die Korngrenzphasen, sondern durch die Matrix hervorgerufen wird. Im α -Mg der AS-Legierungen wurden z.B. hochschmelzende Mg_2Si -Partikel gefunden (Aghion et al. 1998 und Luo 1996), die für die Kriechfestigkeit verantwortlich sein könnten. Weiterhin konnten von Foerster (1973) in AE-Legierungen auch im α -Mg SE-Elemente

detektiert werden, die zur Bildung von alterungsbeständigen Al_4SE -Ausscheidung führen könnten.

Da das Kriechverhalten der ZA- und ZACa-Legierungen von Versetzungskriechen bestimmt wird, und dynamische Ausscheidungs- und Alterungsprozesse eine entscheidende Rolle spielen, erscheint der Ansatz einer Steigerung der Kriechbeständigkeit durch Ausscheidungshärtung am aussichtsreichsten zu sein. Dabei ist man aber durch den Druckgussprozess und den damit verknüpften Gießbarkeitskriterien stark in der Wahl und der Konzentration der Legierungselemente eingeschränkt. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Problematik und grundlegender Legierungseffekte wird an dieser Stelle auf Beck (2001), Pegguleryuz und Avedesian (1992-A) und Raynor (1959) verwiesen. Der Einfluss von Ca, der sich sehr wahrscheinlich in einer Modifikation der Teilchen-Matrix-Grenzfläche ausdrückt, zeigt, dass das Mikrolegieren eine effektive Möglichkeit bietet die Kriecheigenschaften zu steigern, ohne große Einbußen bei der Gießbarkeit in Kauf nehmen zu müssen. Von anderen Metallen ist bekannt, dass neben Ca z.B. auch B, Sr, Sb und Bi grenzflächenaktive Elemente darstellen und sich so auch in Magnesiumlegierungen positiv auf das Hochtemperaturverhalten auswirken könnten. Auf Grund des guten Eigenschaftsprofils bei Raum- und erhöhter Temperatur scheint das ZA-System als Basis für solche Legierungsentwicklungen sehr gut geeignet zu sein.

6 Zusammenfassung

Mit dem Ziel ein besseres Verständnis über die Mechanismen der Kriechverformung von Mg-Druckgusslegierungen zu gewinnen, wurde in dieser Arbeit die Mikrostruktur und das Kriechverhalten von nicht kommerziell erhältlichen Mg-Legierungen untersucht. Als Ausgangsbasis wurde hierfür eine Legierung mit nominell 8 Gew. % Zink und 5 Gew. % Aluminium (ZA85) gewählt. Zusätzlich wurden zwei mit 0.3 und 0.9 Gew. % Calcium modifizierte Varianten dieser Legierung (ZACa8503 und ZACa8509) über den Druckgussprozess hergestellt und charakterisiert.

Die ZA- und ZACa-Legierungen besitzen im druckgegossenen Zustand eine komplexe mehrphasige Mikrostruktur. Das Gefüge ist durch eine dendritische Gussstruktur der primären α -

Mg-Körner gekennzeichnet. Der mittlere Korndurchmesser \bar{d} (Abstand zwischen Dendrit- bzw. Korngrenzen) beträgt in dem 10 mm dicken Bereich der Stufenbarren für ZA85 $33 \pm 3 \mu\text{m}$ und sinkt mit steigendem Ca-Gehalt geringfügig auf einen Wert von $25 \pm 3 \mu\text{m}$ für die ZACa8509. Auf den Korn- bzw. Dendritgrenzen sind intermetallische Phasen zu finden, die in Form kompakter Partikel die Korngrenzen belegen. Unabhängig vom Ca-Gehalt beträgt der Volumenanteil dieser Gefügebestandteile ca. 11.5 Vol. %. In ZA85 tritt nur eine ternäre Korngrenzphase mit der Strukturformel $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ auf. Es handelt sich dabei um einen metastabilen Quasikristall (I-Phase), der eine hohe thermische Stabilität besitzt und erst während einer Temperaturbehandlung in der Nähe des Schmelzpunktes (T_M (τ -Phase): $343 \text{ }^\circ\text{C}$) in die kubische Gleichgewichtsmodifikation (τ -Phase / $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$) umwandelt. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal beobachtet, dass sich Quasikristalle als Zweitphasen in Mg-Legierungen, die durch konventionelle Gießverfahren hergestellt werden, bilden. Der Grund, dass trotz der geringen Abkühlrate Quasikristalle entstehen, ist in der Kristallstruktur von $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ zu finden (Ramachandrarao und Sastry 1985). Sowohl die τ -, als auch die I-Phase ist aus den gleichen Struktureinheiten, die aus 137 Atomen bestehen, aufgebaut. Vergleichbar mit dem Glasmodell können diese Struktureinheiten in Abhängigkeit von der Abkühlrate unterschiedlich verknüpft werden, was entweder eine kristalline, eine quasikristalline oder eine Glasstruktur zur Folge hat (Wang und Ye 1991). Die α -Mg-Körner sind weiterhin von Säumen umgeben, die durch Seigerungseffekte stark an Al und Zn übersättigt sind. Werden die Legierungen längere Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt, so kommt es speziell in diesen Bereichen zur Bildung von inkohärenten Ausscheidungen der τ -Phase, die mit steigender Auslagerungsdauer durch Ostwald-Reifung kontinuierlich vergrößern. In den Ca-haltigen Legierungen kann zusätzlich zur I-Phase, die den volumenmäßig größten Teil einnimmt, die kubische τ -Phase detektiert werden. Weiterhin sind geringe Mengen der Ca-reichen Verbindung $\text{Al}_2(\text{Ca},\text{Zn})$ auf den Korngrenzen zu finden. Calcium ist zum größten Teil in den Korngrenzphasen angereichert und nur ein geringer Teil kann in den übersättigten Seigerungszonen nachgewiesen werden. TEM- und SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass der Ca-Gehalt keinen signifikanten Einfluss auf das Volumen, die Größe und die Verteilung der Ausscheidungen ausübt.

Die Untersuchung der Kriecheigenschaften zeigt, dass mit steigendem Ca-Gehalt der ZA85 Basislegierung eine kontinuierliche Steigerung der Kriechfestigkeit verbunden ist. ZACa8509 weist im gesamten Spannungs- und Temperaturintervall eine um den Faktor 8 höhere Kriechbeständigkeit auf. Unabhängig von der Legierungszusammensetzung kann für den

Druckgusszustand eine Aktivierungsenergie von ca. 185 kJ/mol bestimmt werden. Auch die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate lässt keinen signifikanten Einfluss von Calcium erkennen. Im Bereich hoher Spannungen ($\sigma > 44$ MPa) findet man bei den Druckgusslegierungen einen Spannungsexponent von 6.5, der mit sinkender Spannung auf einen Wert von 2-3 abfällt. Verschiedene Wärmebehandlungen zeigen, dass die Größe und der Volumenanteil der sich bildenden Ausscheidungsteilchen einen signifikanten Einfluss auf die Kriecheigenschaften besitzt. Mit steigender Teilchengröße ist eine Verringerung der primären Kriechdehnung und ein Anstieg der minimalen Kriechrate verbunden. Weiterhin kann die im tertiären Kriechbereich ansteigende Kriechrate auf das Teilchenwachstum zurückgeführt werden.

Nach einer Überalterung dieser Ausscheidungen ist kein „Knick“ in den $\dot{\epsilon}_{\min}-\sigma$ -Kurven zu beobachten und die Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate kann im gesamten Spannungsbereich (20 – 115 MPa) mit einem Spannungsexponenten von 5.1 beschrieben werden. Weiterhin sinkt die Aktivierungsenergie des Kriechprozesses auf einen Wert von 143 kJ/mol, der sehr gut mit der Aktivierungsenergie für die Volumenselbstdiffusion von Magnesium übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem dominierenden Kriechmechanismus um volumendiffusionsgesteuertes Versetzungskriechen handelt.

Durch eine Korrelation der Kriecheergebnisse verschiedener Gefügestände mit Ergebnissen der Mikrostrukturuntersuchung konnte gefolgert werden, dass das Versetzungskriechen auch im Druckgusszustand den dominierenden Kriechmechanismus darstellt. In Folge der Ausscheidungs- und Alterungsprozesse, die den Kriechversuchen überlagert sind, kommt es dadurch jedoch zu einer Beeinflussung des Versetzungskriechens. Im Bereich hoher Spannungen bzw. geringer Versuchszeiten und einer damit verbundenen geringen Teilchengröße, äußert sich dies in einer Erhöhung der Kriechbeständigkeit, des Spannungsexponenten und der Aktivierungsenergie. Zur Beschreibung des Kriechverhaltens unter Berücksichtigung dieser Versetzungs-Teilchen-Wechselwirkung wurde ein Schwellspannungskonzept verwendet. Mit Hilfe dieses phänomenologischen Modells kann das unterschiedliche Kriechverhalten der überalterten und der druckgegossenen Legierungen, das sich in der Spannungs- und Temperaturabhängigkeit ausdrückt, beschrieben werden. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung deutet darauf hin, dass das Ablösen der Versetzungen von den inkohärenten Teilchen, den hierfür geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. In gleicher Weise lässt sich auch der Einfluss des Calciums beschreiben. Da

Ca zum größten Teil in den Korngrenzphasen angereichert ist, steht für die Beeinflussung des Versetzungskriechens im α -Mg nur eine Ca-Konzentration, die unterhalb der Nachweisgrenze (0.1 Gew. %) liegt, zur Verfügung. Auf die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auf das Klettern von Versetzungen nehmen diese geringen Konzentrationen jedoch keinen signifikanten Einfluss. Durch TEM- und SANS-Untersuchungen konnte weiterhin kein Einfluss des Calciums auf die Ausscheidungsvorgänge beobachtet werden. Mit steigender Auslagerungsdauer und dem damit verbundenen Teilchenwachstum ist unabhängig vom Ca-Gehalt eine vergleichbare Zunahme der Kriechrate verbunden. Daher wird vermutet, dass das grenzflächenaktive Ca an der Matrix-Teilchen-Grenzflächen segregiert und dort das Ablösen der Versetzungen erschwert. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch das Schwellspannungskonzept beschreiben und äußert sich im Vergleich zur Ca-freien Legierung in einer Erhöhung der Schwellspannung und deren Aktivierungsenergie.

Hinweise für einen Wechsel des verformungstragenden Mechanismus konnten nicht gefunden werden, obwohl der „Knick“ in der $\dot{\epsilon}_{\min}-\sigma$ Darstellungen darauf hindeutet und im Bereich niedriger Spannungen oft mit Korngrenzgleiten in Verbindung gebracht wird. Durch Mikrostrukturuntersuchungen konnte im Gegenteil nahegelegt werden, dass es sich bei der geringen Spannungsempfindlichkeit um ein Ergebnis handelt, das aus der Überalterung der Ausscheidungen während der Kriechversuche resultiert. Das Kriechverhalten der ZA- und ZACa-Druckgusslegierungen kann damit im gesamten Spannungsbereich durch Versetzungskriechen beschrieben werden. Hinweise auf andere Kriechmechanismen, wie Korngrenzgleiten und Diffusionskriechen, konnten nicht beobachtet werden. Aus dieser Sicht erscheint der Versuch, die Kriechbeständigkeit durch die Erzeugung hochschmelzender Phasen auf den Korngrenzen zu erhöhen, wenig erfolgversprechend. Der Einfluss der Ausscheidungen und der Effekt des grenzflächenaktiven Calciums lassen erkennen, dass eine Erhöhung des Kriechwiderstandes über die Beeinflussung der Ausscheidungskinetik in den übersättigten Korngrenzregionen vielversprechend ist. Durch die beim Druckgussprozess eingeschränkte Legierungselementwahl und die begrenzten Möglichkeiten, die Mg auf Grund der Konstitution bietet, könnte das Mikrolegieren eine aussichtsreiche Alternative sein, um das Eigenschaftsprofil von Mg-Legierungen bei erhöhten Temperaturen zu verbessern. Die grenzflächenaktiven Elemente Ba, B, und Sb können hierfür in Betracht gezogen werden, wobei in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass ZA-Legierungen hierfür ein aussichtsreiches Basissystem darstellen.

7 Literatur

Aghion, E. und Bronfin, B. (1998). „Physical Metallurgy of Magnesium Alloy Ingots and Die Castings.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 295.

Agnew, S.R., Viswanathan, S., Payzant, E.A. und Kenik, E.A. (2000). „Tensile and Compressive Creep Behavior of Magnesium Die Casting Alloys Containing Aluminium.“ in: Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Wiley-VCH, Weinheim: 687.

Anyanwu, I.A., Honda, T., Kamado, S., Kojima, Y., Takeda, S. und Ishida, T. (2000). „Heat and Corrosion Resistance of Mg-Zn-Al-Ca Alloys.“ in: Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Wiley-VCH, Weinheim: 73.

Arzt, E. und Wilkinson, D.S. (1986). „Threshold Stresses for Dislocation Climb over Hard Particles: The Effect of an Attractive Interaction.“ *Acta Met.* **34**(10): 1893.

Arzt, E. (1991). „Creep of Dispersion Strengthened Materials: A Critical Assessment.“ *Res. Mechanica* **31**: 399.

Avedesian, M.M und Baker, H. (1999). „Metallographic and Fractographic Techniques and Microstructures.“ in: Avedesian, M.M and Baker, H. (Hrsg.), „Magnesium and Magnesium Alloys.“, ASM International, Materials Park, OH: 26.

Beck, A. (Hrsg.) (2001). „Magnesium und seine Legierungen.“ Springer Verlag, Berlin.

Bergmann, G., Waugh, L.T. und Pauling L. (1957). „The Crystal Structure of the Metallic Phase $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$.“ *Acta Cryst.* **10**: 254.

Bird, J.E., Mukherjee, A.K. und Dorn, J.E. (1969). in: Brandon, D.G. und Rosen, A.(Hrsg.) „Quantitative Relation Between Properties and Microstructures.“ Israel University Press: 255.

Blum, W. und Ilschner, B. (1967). „Über das Kriechverhalten von NaCl-Einkristallen.“ *Phys. Stat. Sol.* **20**: 629.

Blum, W., Breutinger, F., Watzinger, B. und Rösch, R. (1997). „Deformation of the Die Cast Magnesium-Alloys AZ91 and AS21 at Intermediate Temperatures: Experiments and Simulations.“ in: Aghion, E. und Eliezer, D. (Hrsg.) First Israeli Conference Magnesium Science and Technology: 151.

- Blum, W., Watzinger, B. und Weidinger, P. (2000-A). „Creep Resistance of Mg-base Alloys“ in: Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications“, Wiley-VCH, Weinheim: 49.
- Blum, W., Watzinger, B. und Zhang, P. (2000-B). „Creep of Die Cast Light-Weight Mg-Al-base Alloy AZ91 hp.“ *Adv. Eng. Mater.* **2(6)**: 349.
- Blum, W., Zhang, P., Watzinger, B., Haldenwanger H.-G. (2000-C). „Creep Resistance of Die-Cast Mg-Al-Base Alloys.“ *Mat. Sci. Forum* **350-351**: 141.
- Bohling, P., Schumann, S., Aghion, E., Bronfin, B., Kainer, K.U., und Fiedler, J. (1998). „Entwicklung einer kostengünstigen, warmfesten und kriechbeständigen Magnesiumdruckgusslegierung.“ in: Stauber, R., Liesner, C., Bütje, R. und Bannasch, M. (Hrsg.) „Werkstoffe der Verkehrstechnik.“ Wiley-VCH, Weinheim: 145.
- Bokhonov, B., Konstanchuk, I., Boldyrev, V. und Ivanov, E. (1993). „HRTEM Study of Milling Induced Phase Transition and Quasicrystalline Formation in $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ Cubic Frank-Kasper Phase.“ *J. Non-Cryst. Solids.* **153&154**: 606.
- Bokhonov, B., Konstanchuk, I., Ivanov, E. und Boldyrev, V. (1992). „Stage Formation of Quasi-Crystals During Mechanical Treatment of the Cubic Frank-Kasper Phase $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$.“ *J. Alloys and Compounds* **187**: 207.
- Brandes, E.A. und Brook, G.B. (Hrsg.) (1992). „Smithells Metals Reference Handbook.“, Butterworth-Heinemann, London: 13.
- Bronfin, B., Aghion, E., Schumann, S., Bohling, P. und Kainer, K.U. (2000). „Magnesiumlegierungen für Hochtemperatur-Anwendungen.“ Deutsches Patent, DE 199 37 184 A1.
- Brown, L.M. und Ham, R.K. (1971). in: „Strengthening Methods in Crystals.“ Applied Science Publishers, London: 126.
- Buch, von F. und Mordike, B.L. (2000). „Hochtemperatureigenschaften von Magnesiumlegierungen.“ in: Kainer K.U. (Hrg.) „Magnesium - Eigenschaften, Anwendungen, Potenziale.“, Wiley-VCH, Weinheim: 111.
- Buch, von F., Schumann, S., Aghion, E. und Bamberger, M. (2001). „New Magnesium Die-Casting Alloy MRI153 for Power-Train Applications.“ in: „Proc. Materials Week 2001“, München.

- Bulian, W. und Fahrenhorst, E. (1942). „Über den Zerfall des Magnesium-Aluminum-Mischkristalls.“ *Z. Metall.* **34**: 258.
- Bulian, W. und Fahrenhorst, E. (1949). „Metallographie des Magnesiums“, Springer Verlag Berlin.
- Cadek, J., Sustek, V., Kloc, L. und Evangelista, E. (1996). „Threshold Creep Behavior of an Mg-Zn-Ca-Ce-La Alloy Processed by Rapid Solidification.“ *Mat. Sci. Eng.* **A215**: 73.
- Carroll, M.C., Gouma, P.I., Mills, M.J., Daehn, G.S. und Dunbar, B.R. (2000). „Effects of Zn Additions on the Grain Boundary Precipitation and Corrosion of Al-5083.“ *Scripta Mater.* **42**: 335.
- Dargusch, M., Dunlop, G.L. und Pettersen, K. (1997). „The Microstructure and Creep Behaviour of Die Cast Magnesium AZ91 and AS21 Alloys.“ in: „Proc. of NADCA 19th International Die Casting Congress and Exposition.“, Minneapolis: 131.
- Dargusch, M., Hisa, M., Caceres, C.H. und Dunlop, G.L. (1996). „Elevated Temperature Deformation of Die Cast Mg Alloy AZ91D.“ in: Lorimer G.W. (Hrsg.) „Proc. of Third International Magnesium Conference.“, The Institute of Materials: 153.
- Dargusch, M.S., Dunlop, G.L. und Pettersen K. (1998). „Elevated Temperature Creep and Microstructure of Die Cast Mg-Al Alloys.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 277.
- Decker, R. F. (1998). „The Renaissance in Magnesium.“ *Advanced Materials & Processing* **9**: 31.
- Donnadieu, P., Annick, Q., Tarfa, T. und Effenberg, G. (1997). „On the Crystal Structure and Solubility Range of the Ternary ϕ Phase in the Mg-Al-Zn System.“ *Z. Metallkd.* **88**: 911.
- Dunlop, G.L., Sequeira, W.P. und Dargusch, M.S. (1997). „Microstructure and Properties of Magnesium Alloy High Pressure Die Casting.“ in: „First Israeli Int. Conf. on Magnesium Science and Technologie.“: 108.
- Edgar, R.L. (2000). „Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys.“ in: Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Wiley-VCH, Weinheim: 3.
- Emley, E.F. (1966). „Principles of Magnesium Technology.“ Pergamon Press, London: 218.

- Exner, H.E., Ball, O., Bischoff, E., Diesler, K., Dinkel, H. und Fuest, D. (1993). „Quantitative Gefügeanalyse.“ *Prakt. Metallogr.* **30**(7): 216.
- Flaig, A. (2000). „Thermal Cycling Creep of a Fiber Reinforced Aluminium Alloy.“ Dissertation, Universität Stuttgart.
- Foerster, G.S. (1972). „Designing Die Cast Alloys.“ 7th SDCE International Die Casting Congress Paper Nr.: 9372.
- Foerster, G.S. (1973). „Designing Alloys for Die Casting.“ *Metals Eng. Quarterly*, **13**: 19.
- Foerster, G.S. (1975). „Improved Magnesium Die Casting Alloys.“ 8th SDCE International Die Casting Exposition & Congress Nr.: G-T75-112.
- Foerster, G.S. (1976). „New Developments in Magnesium Die Casting.“ in: „Proceedings of the IMA 33rd Annual Meeting.“, Montreal: 35.
- Frost H.J. und Ashby M.F. (1982). „The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics.“ Pergamon Press, Oxford.
- Fukuchi, M. und Watanabe, K. (1975). „Temperature and Composition Dependence of Hardness, Resistivity and Thermoelectric Power of the Gamma Phase in the Al-Mg System.“ *J. Japan Inst. of Light Metals*, **39**(5): 493.
- Giacometti, E., Baluc, N., Bonneville, J. und Rabier, J. (1999). „Microindentation of Al-Cu-Fe Icosahedral Quasicrystal.“ *Scripta Met.* **41**(9): 989.
- Gittus, J.H. (1975). „Theoretical Equation for Steady-State Dislocation Creep in a Material Having a Threshold Stress.“ *Proc. R. Soc. A.* **342**: 279.
- Herring, C. (1950). *J. Appl. Phys.* **32**: 437.
- Hirscher, M., Walz, F. und Weller M. (1995). „Analysis of carbon and nitrogen in high-purity alpha-iron by magnetic after-effect measurements.“ *Journal de Physique IV* **5**(C7-199): 175.
- Höllrigl-Rosta, F. und Just, E. (1980). „Magnesium in the Volkswagen.“ *Light Metal Age*, **38**: 22.
- Hydro Magnesium (1997). „Schmelzen und Handhabung von Magnesium für den Druckgussprozess.“ Firmenmitteilungen.
- Hydro Magnesium (1998). „Datenblatt – Magnesium-Druckgusslegierungen.“ Firmenmitteilungen.

- Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A. und Lavernia, E.J. (1991). „Particulate Reinforced Metal Matrix Composites – A Review.“ *J. Mat. Sci.* **26**(5): 1137.
- Ilshner, B. (1973). „Hochtemperatur-Plastizität.“ Springer-Verlag, Berlin.
- Janot, C. (1994). „Quasicrystals“ Clarendon Press, Oxford
- Kainer, K.U. und Buch, von F. (1999). „Magnesium Properties – Applications – Potential.“ *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **30**: 159.
- Kainer, K.U. und Buch, von F. (2000). „Stand der Technik und Entwicklungspotentiale für Magnesiumanwendungen.“ in: Kainer, K.U., „Magnesium - Eigenschaften, Anwendungen, Potenziale.“, Wiley-VCH, Weinheim: 1.
- Kammer, C. (2000). „Aufbau von Magnesiumlegierungen.“ in: „Magnesium Taschenbuch.“, Aluminium-Verlag, Düsseldorf: 155.
- Kopp, J. (1996). „Magnesium im Automobilbau.“ Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg: 11.
- Kostorz, G. (1979). „Neutron Scattering“ in: G. Kostorz, H. Herman (Hrsg.), „Treatise on Materials Science and Technology.“, Vol. 15, Academic Press.
- Kraft, O., Saxa, D., Haag, M. und Wanner, A. (2001). „The Effect of Temperature and Strain Rate on the Hardness of Al and Al-Based Foams as Measured by Nanoindentation.“ *Z. Metallkd.* **92**: 1068.
- Lagneborg, R. und Bergman, B. (1976). „The Stress/Creep Rate Behaviour of Precipitation-Hardened Alloys.“ *Met. Sci.* **10**: 20.
- Lakki, A., Herzog, R., Weller, M. und Borchardt, G. (2000). „Mechanical Loss, Creep, Diffusion and Ionic Conductivity of ZrO₂-8mol% Y₂O₃ Polycrystals.“ *J. European Ceram. Soc.* **20**(3): 285.
- Li, Y., Nutt, S.R. und Mohamed, F.A. (1997). „An Investigation of Creep and Substructure Formation in 2124 Al.“ *Acta Met.* **45**(6): 2607.
- Liang, P., Tarfa, T., Robinson, J.A., Wagner, S., Ochin, P., Harmelin, M.G., Seifert, H.J., Lukas, H.L. und Aldinger, F. (1998). „Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Al-Mg-Zn system.“ *Thermochimica Acta* **314**: 87.

- Lin, Z. und Mohamed, F. (1999). „High-Temperature Deformation in a Ta-W Alloy.“ *Acta Met.* **47**(4): 1181.
- Lövold, K. (1976). „Transient Creep in Pressure Die Cast Magnesium Alloys.“ *Z. Metallkunde.* **67**: 514.
- Lucas, B.N. und Oliver, W.C. (1992). in: Nix, A., Braveman, J.C., Arzt, E. und Freund, L.B. (Hrsg.), „Thin Film – Stresses and Mechanical Properties III.“, *MRS Proc.* Vol. 239, Pittsburgh: 337.
- Lund, R.W. und Nix, W.D. (1976). „High Temperature Creep of Ni-20Cr-2ThO₂ Single Crystals.“ *Acta Metall.* **24**: 469.
- Luo, A. (1996). „Understanding the Solidification of Magnesium Alloys.“, in: Lorimer, G.W. (Hrsg.), „Proceedings of the Third International Magnesium Conference.“, The Institute of Materials: 449.
- Luo, A. und Shinoda, T. (1998-C). „A New Magnesium Alloy for Automotive Powertrain Applications.“ *SAE Technical Paper Nr.:* 980086.
- Luo, A. und Pegguleryuz, M.O. (1994). „Cast Magnesium Alloys For Elevated Temperature Applications.“ *J. Mat. Sci.* **29**: 5259.
- Luo, A. und Shinoda, T. (1998-A). „Development of a Creep-Resistant Magnesium Alloy for Die Casting Applications.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, *Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt:* 151.
- Luo, A. und Shinoda, T. (1998-B). „Magnesium Alloy Having Superior Elevated-Temperature Properties and Die Castability.“, *European Patent Application, EP 0 879 898 A1.*
- Luthy, H., Miller, A.K. und Sherby, O.D. „The Stress and Temperature Dependence of Steady-State Flow at Intermediate Temperatures for Pure Polycrystalline Aluminum.“ *Acta Met.* **28**(2): 169.
- Massalski, T.B. (Hrsg.) (1990). „Binary Alloy Phase Diagrams.“ *ASM International, Materials Park, Ohio:* 170.
- Milicka, K., Cadek, J. und Rys, P. (1970). „High Temperature Creep Mechanisms in Magnesium.“ *Acta Met.* **18**: 1071.
- Miller, W.K. (1991). „Creep of Die Cast AZ91 Magnesium at Room Temperature and Low Stress.“ *Metall. Trans. A.*, **22**: 873.

- Mohamed, F.A. Kyung-Tae P. und Lavernia, E.J. (1992). „Creep Behavior of Discontinuous SiC-Al composites.“ *Mat. Sci. Eng.* **A150**: 21.
- Mohamed, F.A. und Langdon T.G. (1974). „Method of Estimating Stacking-Fault Energies in Alkali Halide Crystals Using Creep Data.“ *J. Appl. Phys.* **45**(5): 1965.
- Mohamed, F.A., Park, K.T. und Lavernia, E.J. (1992). „Creep Behaviour of Discontinuous SiC-Al Composites.“ *Mat. Sci. Eng.* **A150**: 21.
- Mordike, B.L. und Ebert, T. (2001). „Moderne Entwicklungen von Legierungen für den Leichtbau.“ *Mat. Sci. Eng. A* **302**: 37.
- Mordike, B.L. und Lukac, P. (1997). „Creep Behavior of Magnesium Alloys Produce by Different Techniques.“ in: Lorimer, G.W. (Hrsg.) „Proc. 3rd Int. Magnesium Conf.“ The Institut of Materials, London: 419.
- Moreau, G., Cornet, D. und Calais, D. (1971). „Acceleration de la Diffusion Chimique sous Irradiation Dans le System Aluminium-Magnesium.“ *J. Nucl. Mater.* **38**: 19.
- Nabarro, F. R. (1948). in: „Rept. Confer. Strength of Solids.“, The Physical Soc., London: 75.
- Niikura, A., Inoue, A. und Masumoto, T. (1994). „Amorphous and Quasi-Crystalline Phases in Rapid Solidified Mg-Al-Zn Alloys.“ *Mat. Sci. Eng.* **A181**: 1387.
- Numakura, H. und Koiwa, M. (1998). „Dislocations in Metals and Alloys with Hexagonal Closed-Packed Structure.“ *Metall. Sci. Tech.* **16**(1-2): 4.
- Oliver, W.C. und Nix, W.D. (1982). „High Temperature Deformation of Oxide Dispersion Strengthened Al and Al-Mg Solid Solutions.“ *Acta Metall.* **30**(7): 1335.
- Oliver, W.C. und Pharr, G.M. (1992). „An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments.“ *J. Mater. Res.* **7**(6): 1564.
- Partridge, P.G. (1967). „The Crystallography and Deformation Modes of Hexagonal Closed-Packed Metals.“ *Metall. Rev.* **118**: 169.
- Paschen, P. und Erdmann-Jesnitzer, F. (1970). „Magnesiumgusslegierungen mit verbesserter Dauerstandfestigkeit bei erhöhten Temperaturen.“ *Gießerei*, **57**(11): 341.
- Pekguleryuz, M.Ö. und Avedesian, M.M. (1992-A). „Magnesium Alloying, Some Potentials for Alloy Development.“ *J. Japn. Inst. Light Met.* **42**: 679.

- Pekguleryuz, M.Ö. und Avedesian, M.M. (1992-B). „Magnesium Alloying - Some Metallurgical Aspects.“ in: Mordike B.L. und Hehmann, F. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 213.
- Pekguleryuz, M.Ö. (1999). „Development of Creep Resistant Magnesium Diecasting Alloys- An Overview.“ in: „Proceedings of the 7. Magnesium Abnehmer Seminar.“, Aalen, IMA.
- Petzow, G. und Effenberg G. (Hrsg.) (1993). „Ternary Alloys.“ VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, Vol 7: 57.
- Polmear, I.J (1982). „Magnesium Alloys.“ in: Polmear, I.J. (Hrsg.), „Light Alloys.“, Metallurgy and Materials Science Series, London: 127.
- Polmear, I.J. (1994). „Magnesium Alloys and Applications.“ *Mat. Sci. Tech.* **10**: 1.
- Polmear, I.J. (1996). „Recent Developments in Light Alloys.“ *Mat. Trans. JIM*, **37**(1):12.
- Porro, R. (1998). „The Innovative Use of Magnesium in Car Design and an Analysis of Cost vs. Weight Savings.“ SAE Technical Paper Nr.: 980084.
- Ramachandrarao, P. und Sastry, G.V.S. (1985). „A Basis for the Synthesis of Quasicrystals.“ *Pramana* **25**: 225.
- Raynor, G.V. (1959). „The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys.“, Pergamon Press London.
- Regev, M., Aghion, E. und Rosen, A. (1997-A). „Creep Studies of AZ91D Pressure Die Casting.“ *Mat. Sci. Eng.* **A234-236**: 123.
- Regev, M., Aghion, E., Berger, S., Bamberger, M. und Rosen, A. (1998-B). „Dislocation Analysis of Crept AZ91D Ingot Castings.“ *Mat. Sci. Eng. A* **257**: 349.
- Regev, M., Aghion, E., Rosen, A. und Bamberger, M. (1997-B). „Creep Studies of Coarse-Grained AZ91D Magnesium Castings.“ *Mat. Sci. Eng.* **A252**: 6.
- Regev, M., Bamberger, M. und Rosen, A. (1998-A). „Creep Studies of AZ91D Casting.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 283.
- Regev, M., Botstein, O., Bamberger, M. und Rosen, A. (2001). „Continuous versus Interrupted Creep in AZ91D magnesium Alloy.“ *Mat. Sci. Eng.* **A302**: 51.

- Roberts, C.S. (1953). „Creep Behavior of Extruded Electrolytic Magnesium.” *Trans. AIME* **197**: 1121.
- Robinson, J. (1995). „Experimental Investigation by means of DTA, DSC and XRD of the Ternary Invariant Reactions and Phase Composition Ranges in the Region of the Ternary Intermetallic Phases, τ and Φ in the Al-Mg-Zn System.” European contract CHRX-CT93-0285, MSIT Trainer Net.
- Rösch, R., Wanke, P. and Kluge, S. (1998). „High Pressure Die-Casting of Magnesium.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.”, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 71.
- Rösler, J. und Arzt, E. (1988). „The Kinetics of Dislocation Climb Over Hard Particles. I. Climb Without Attractive Particle-Dislocation Interaction.“ *Acta Met.* **36**(4): 1043.
- Rösler, J. und Arzt, E. (1990). „A New Model-Based Creep Equation for Dispersion Strengthened Materials.” *Acta Met.* **38**(4): 671.
- Sakkinen, D.J. (1994). „Physical Metallurgy of Magnesium Die Cast Alloys.“ SAE Technical Paper Nr.: 949779.
- Schöck, G., Bisogni, E. und Shyne, E. (1964) „The Activation Energy of High-Temperature Internal Friction.“ *Acta Metall.* **12**: 1466.
- Schwaiger, R. und Kraft, O. (1999). „High Cycle Fatigue of Thin Silver Films Investigated by Dynamic Microbeam Deflection.” *Scripta Met.* **41**(8): 823.
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. und Cahn, J.W. (1984). „Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry.“ *Phys. Rev. Letters*, **53**: 1951.
- Siedersleben, M. (1998). „Production of Magnesium Structural Parts in Vacuum Die Casting.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.”, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 477.
- Siedersleben, M. (2000). „Vakuum-Druckguß von Magnesiumlegierungen für hochbelastete Bauteile.“ in: Kainer, K.U., „Magnesium - Eigenschaften, Anwendungen, Potenziale.“, Wiley-VCH, Weinheim: 48.
- Spiegelberg, W., Ali, S. und Dunstone, S. (1992). „The Effects of Beryllium Additions on Magnesium and Magnesium Containing Alloys.“ in: Mordike B.L. und Hehmann, F. (Hrsg.),

„Magnesium Alloys and Their Applications.“, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 259.

Srolovitz, D.J., Petkovic-Luton, R.A. und Luton, M.J. (1983). „Diffusional Relaxation of the Dislocation-Inclusion Repulsion.“ *Phil. Mag. A*, **48(5)**: 795.

Takeuchi, T., Murasaki, S., Matsumuro, A. und Mizutani, U. (1993). „Formation of Quasicrystals and Approximant Crystals by Mechanical Alloying in Mg-Al-Zn Alloy System.“ *J. of Non Cryst. Solids*. **156-158**: 914.

Tegart, W.J.McG. (1961). „Activation Energies for High Temperature Creep of Polycrystalline Magnesium.“ *Acta Metall.* **9**: 614.

Tsai, A.P. (1997). „Metallurgy of Quasicrystals: Alloys and Preparation.“ *MRS Bulletin* **22** (11): 43.

Uchida, H. und Shinya, T. (1995). „Estimation of Creep Deformation Behavior in Mg-Al Alloys using θ Projection Method.“ *Japn. Inst. Ligth Metals*, **45(10)**: 572.

Unsworth, W. (1987). „A New Magnesium Alloy for Automobile Applications.“ *Light Metal Age*, **45**: 10.

Unsworth, W. (1988). „New ZCM Magnesium Alloys.“ *SAE Technical Paper Nr.:* 880512.

Urban, K., Feuerbacher, M. und Wollgarten, M. (1997). „Mechanical Behavior of Quasicrystals.“ *MRS Bulletin* **22** (11): 65.

Vagarali, S.S. und Langdon, T.G. (1981). „Deformation Mechanisms in H.C.P. Metals at Elevated Temperatures-I: Creep Behaviour of Magnesium.“ *Acta Metall.* **29**:1157.

Vogel, M., Kraft, O., Arzt, E., Reese, E.D. und Rauh, R. (2000). „Creep of Mg-Zn-Al-Alloys“ in: Kainer, K.U. „Magnesium Alloys and their Applications.“ *Wiley-VCH, Weinheim*: 693.

Vogel, M., Kraft, O., Dehm, G. und Arzt, E. (2001). „Quasi-Crystalline Grain-Boundary Phase in the Magnesium Die-Cast Alloy ZA85.“ *Scripta Met.* **45**: 517.

Vogel M., Kraft, O., Staron, P. Clemens, H. and Arzt; E. (2002) to be published in *Z. Metallkde.*

Wang, S.Q. und Ye, H.Q. (1991). „Computer Simulation of the Quasicrystal Growth and its Transformation to Crystal in $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$ Alloy.“ *Phil. Mag. B* **64(5)**: 551.

Watzinger, B.J. (2000). „Verformungs- und Schädigungsverhalten von Magnesium-Leichtbaulegierungen im Kriechbereich.“ Doktorarbeit, Universität-Erlangen-Nürnberg: 12.

Weertman, J. (1955). *J. Apply. Phys.* **26**: 387.

Wei, L.Y. und Dunlop, G.L. (1992). „Precipitation Hardening in a Cast Mg-Rare Earth Alloy.“ in: Mordike B.L. und Hehmann, F. (Hrsg.), „Magnesium Alloys and Their Applications.“, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 335.

Weller, M. (1995). *Journal de Physique IV* **5**: C7-199.

Weller, M. (1996). „High Temperature Internal Friction in NiAl Single Crystals.“ *Journal de Physique IV* **5**: C7-199.

Weller, M. Chatterjee, A. und Clemens, H. (2001). „Internal Friction and Creep of Titanium Aluminides with Different Microstructure.“ *Z. Metallk.* **92**: 8.

Weller, M., Chatterjee, A., Haneczok, G. und Clemens, H. (2000). „Internal Friction of γ -TiAl alloys at high temperatures.“ *J. Alloys Comp.* **310**: 134.

Willekens, J.M.A. und Schendera, C. (2001). „Der europäische Magnesiumdruckgussmarkt.“ *Konstruktion* 5-2001: 63

Wolf, B. und Paufler, P. (1999). „Mechanical Properties of Quasicrystals Investigated by Indentation and Scanning Probe Microscopes.“ *Surf. Interface Anal.* **27**:529.

Wollgarten, M., Bartsch, M., Messerschmidt, U. und Urban, K. (1995). „In-Situ Observation of Dislocation Motion in Icosahedral Al-Pd-Mn Single Quasicrystals.“ *Phil. Mag. Lett.* **71** (2): 91.

Wood, W.A. (1955). „Creep Processes“ *Proc. Symp. Creep and Fracture of Metals at High Temperature*, National Physical Laboratory: 59.

Yamamoto, A. (1996). „Crystallography of Quasiperiodic Crystals.“ *Acta Cryst.* **A52**: 509.

Zhang, P., Watzinger, B. und Blum, W. (1999). „Changes in Microstructure and Deformation Resistance during Creep of the Die-Cast Mg-Al-Base Alloy AZ91 hp at Intermediate Temperatures up to 150 °C.“ *Pys. Stat. Sol (a)* **175**: 481.

Zhang, P., Watzinger, B., Kong, Q.P. und Blum, W. (2000). „Microstructural Evolution during Creep of the Mg-Al-Alloy AZ91 hp.“ *Key Eng. Mat.* **171-174**: 609.

Zhang, Z., Couture A. und Luo, A. (1998-B). „The Creep Properties of Mg-Zn-Al Alloys.“ in: Mordike, B.L. und Kainer, K.U. (Hrsg.), “Magnesium Alloys and Their Applications.”, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt: 289.

Zhang, Z., Couture, A. und Luo, A. (1998-A). „An Investigation of the Properties of Mg-Zn-Al Alloys.“ *Scripta Met.*, **39**(1): 45

8 Anhang

Abschätzung der apparativen Messfehler der Druckkriechversuche

Die apparaturbedingten Messfehler haben ihre Ursache in der Temperatur- und der Dehnungsmessung. Die mit dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Aufbau gemessene Dehnung ε lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\varepsilon = \frac{K \cdot U}{L_0}, \quad (\text{A-1})$$

dabei ist U die Messspannung, K der Kalibrierfaktor und L_0 die Ausgangsmesslänge (vgl. Tabelle 3-4). Der relative Fehler, der in der Dehnungsmessung liegt, lässt sich am Beispiel der Universalprüfmaschine RMC 100 wie folgt beschreiben, geometrische Einflussfaktoren werden dabei nicht berücksichtigt:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta L_0}{L_0} + \frac{\Delta U}{U} \quad (\text{A-2})$$

Bezogen auf die Maximalspannung wird die Genauigkeit der Ausgangsspannung vom Hersteller (Fa. Schenk-Trebel) mit 0.4 % angegeben. Im Bereich der minimalen Kriechrate beträgt die Ausgangsspannung des Dehnungssignals ≥ 2 V. Bezogen auf die Maximalspannung von 10 V ist $\Delta U/U \leq 2$ %. Der relative Fehler der Ausgangslänge wurde für den gleichen Versuchsaufbau von Flaig (2000) mit ≤ 0.9 % angegeben. Der Gesamtfehler kann somit zu:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \leq 3 \%$$

abgeschätzt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Spannung bei konstanter Dehnrates $\dot{\epsilon}$ lässt sich phänomenologisch durch das nachstehende Potenzgesetz beschreiben:

$$\left(\frac{\sigma}{E}\right)^n = A\dot{\epsilon}\exp\left(\frac{Q_C}{k_B T}\right). \quad (\text{A-3})$$

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des E-Moduls erhält man:

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial T}\right)_{\dot{\epsilon}} = -\frac{1}{n} \cdot \left(\frac{Q_C}{k_B T^2}\right). \quad (\text{A-4})$$

Die Bestimmung des Spannungsexponenten n an den untersuchten Legierungen ergab in Abhängigkeit von der Temperatur und der Spannung Werte zwischen 2.5 und 6.5, die Aktivierungsenergie des Kriechens wurde unabhängig von Spannung zu ca. 180 kJ/mol bestimmt. Unter der Annahme einer maximalen Temperaturunsicherheit von ± 2 °C ergibt das für den untersuchten Temperaturbereich von 150 bis 200 °C im ungünstigsten Fall einen Wert von:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \pm 2 \%$$

In der Dehnrates $\dot{\epsilon}$ ausgedrückt ergibt das im ungünstigsten Fall einen Fehler von:

$$\frac{\Delta \dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}} = 12\%$$

Abschätzung der Diffusionskriechrate

Unter der Vereinfachung, dass für das Diffusionskriechen von Mg-Legierungen die gleichen Parameter wie für Reinmagnesium gelten, errechnen sich die Diffusionskriechrate des Nabarro–Herring Kriechens durch:

$$\dot{\epsilon}_{\text{N.H.}} = \frac{A_{\text{N.H.}} \Omega_{\text{A}} D_{\text{V}}}{d^2 kT} \sigma \quad (\text{A-5})$$

und des Coble Kriechens durch:

$$\dot{\epsilon}_{\text{Coble}} = \frac{A_{\text{Coble}} \Omega_{\text{A}} D_{\text{KG}} \delta}{d^3 kT} \sigma \quad (\text{A-6})$$

In diesen Gleichungen sind $A_{\text{N.H.}}$ und A_{Coble} strukturabhängige Vorfaktoren, Ω_{A} steht für das Atomvolumen und D_{V} bzw. D_{KG} bezeichnen den Volumen- bzw. den Korngrenzdifusionskoeffizienten. Die Korngröße wird durch den Buchstaben d und die effektive Korngrenzbreit durch δ dargestellt. Weiterhin wird die von außen aufgebrachte Temperatur und die Spannung durch T und s , sowie die Boltzmann-Konstante durch k_{B} beschrieben.

Tabelle A-1: Parameter der Kriechgleichungen nach Literaturangaben von Frost und Ashby (1982).

Parameter	Werte Frost und Ashby (1982)
A_{NH}	$1.0 \cdot 10^{-4}$
A_{Coble}	$5.0 \cdot 10^{-12}$
$\Omega_{\text{A}} [\text{m}^3]$	$2.33 \cdot 10^{-28}$
$D_{\text{V},190^\circ\text{C}} [\text{m}^2/\text{s}]$	$2.09 \cdot 10^{-22}$
$\delta D_{\text{KG},190^\circ\text{C}} [\text{m}^3/\text{s}]$	$5.89 \cdot 10^{-20}$
d	$30 \mu\text{m}$

Tabelle A-2: Werte für a_n und b_n , die zur Anpassung der SANS-Streukurven verwendet wurden.

Probe		a_n [$\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}\text{nm}^{-4}$]	b_n [$\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$]
(A) ZA85	Druckgusszustand	0.000133	0.00088
(B) ZA85	gealtert 20h / 170°C	0.000167	0.00099
(C) ZACa8509	Druckgusszustand	0.000177	0.00092
(D) ZACa8509	gealtert 20h / 170°C	0.000184	0.00092

Tabelle A-3: Messwerte der SANS-Untersuchungen.

	ZA85 Druckguss- zustand	ZA85 gealtert 20h / 170°C	ZACa8509 Druckguss- zustand	ZACa8509 gealtert 20h / 170°C
r_1 [nm]	1.5(1)	1.4(4)	1.5(1)	1.4(4)
β_1 [nm]	0.60(3)	0.52(14)	0.53(2)	0.59(16)
$\langle r \rangle_1$ [nm]	3.1	2.6	2.65	3.22
σ_1 [nm]	1.29	1.0	0.97	1.49
n_1 [cm^{-3}]	$0.94(4) \cdot 10^{17}$	$0.41(8) \cdot 10^{17}$	$1.14(3) \cdot 10^{17}$	$0.31(9) \cdot 10^{17}$
f_1	0.0045(2)	0.0013(2)	0.0042(1)	0.0014(4)
r_2 [nm]	2.1(3)	2.8(2)	1.8(2)	2.9(2)
β_2 [nm]	1.32(6)	1.49(4)	1.17(4)	1.51(4)
$\langle r \rangle_2$ [nm]	12.5	9.80	13.0	9.91
σ_2 [nm]	8.80	5.52	9.7	5.58
n_2 [cm^{-3}]	$0.35(2) \cdot 10^{16}$	$1.25(3) \cdot 10^{16}$	$0.44(2) \cdot 10^{16}$	$1.43(5) \cdot 10^{16}$
f_2	0.0027(2)	0.0094(2)	0.0028(1)	0.0111(4)
n_{tot} [cm^{-3}]	$0.98(4) \cdot 10^{17}$	$0.54(8) \cdot 10^{17}$	$1.18(3) \cdot 10^{17}$	$0.45(9) \cdot 10^{17}$
f_{tot}	0.0072(3)	0.0107(3)	0.0070(3)	0.0125(6)

Tabelle A-4: Zusammenstellung der wichtigsten Kenngrößen, der an der Legierung ZA85 im Druckgusszustand (dc) durchgeführten Kriechversuche.

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
115 ^(Z)	150	dc	0.0062	19.1	0.0447	$4.0 \cdot 10^{-7}$
115 ^(Z)	170	dc	0.0076	3.4	0.0730	$3.9 \cdot 10^{-6}$
100 ^(Z)	140	dc	0.0051	89.0	0.0322	$6.4 \cdot 10^{-8}$
100 ^(Z)	150	dc	0.0056	47.4	0.0449	$1.9 \cdot 10^{-7}$
100 ^(Z)	160	dc	0.0058	21.2	0.0537	$5.2 \cdot 10^{-7}$
100 ^(Z)	170	dc	0.0064	5.6	0.0500	$1.8 \cdot 10^{-6}$
100 ^(Z)	180	dc	0.0075	1.8	0.0550	$5.2 \cdot 10^{-6}$
100 ^(Z)	190	dc	0.0094	0.6	0.0661	$1.8 \cdot 10^{-6}$
87.5 ^(Z)	150	dc	0.0039	185.9	0.0359	$4.2 \cdot 10^{-6}$
87.5 ^(Z)	170	dc	0.0049	18.9	0.0569	$6.7 \cdot 10^{-7}$
87.5 ^(Z)	180	dc	0.0055	4.1	0.0573	$2.7 \cdot 10^{-6}$
87.5 ^(Z)	190	dc	0.0066	1.3	0.0572	$8.0 \cdot 10^{-6}$
87.5 ^(Z)	200	dc	0.0061	1.5	0.0943	$1.4 \cdot 10^{-5}$
75 ^(Z)	150	dc	0.0033	116.1	0.0196	$3.0 \cdot 10^{-8}$
75 ^(Z)	160	dc	0.0034	110.0	0.0469	$9.0 \cdot 10^{-8}$
75 ^(Z)	170	dc	0.0034	64.5	0.0754	$2.4 \cdot 10^{-7}$
75 ^(Z)	170	dc	0.0038	13.6 ^(min.)	0.0159	$2.1 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	170	dc	0.0033	69.1	0.0529	$1.7 \cdot 10^{-7}$
75 ^(Z)	180	dc	0.0045	16.1	0.0701	$9.7 \cdot 10^{-7}$
75 ^(Z)	190	dc	0.0038	7.6	0.0579	$1.7 \cdot 10^{-6}$
75 ^(Z)	200	dc	0.0044	2.7	0.0726	$6.5 \cdot 10^{-6}$

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
75 ^(Z)	210	dc	0.0054	1.2	0.0590	1.4 · 10 ⁻⁵
62.5 ^(Z)	150	dc	0.0023	255.9	0.0133	9.0 · 10 ⁻⁹
62.5 ^(Z)	170	dc	0.0025	188.9	0.0482	4.9 · 10 ⁻⁸
62.5 ^(Z)	180	dc	0.0029	53.6	0.0488	2.0 · 10 ⁻⁷
62.5 ^(Z)	190	dc	0.0032	17.0	0.0707	9.6 · 10 ⁻⁷
62.5 ^(Z)	200	dc	0.0035	5.9	0.0595	2.3 · 10 ⁻⁶
62.5 ^(Z)	210	dc	0.0039	2.8	0.0608	5.3 · 10 ⁻⁶
62.5 ^(Z)	210	dc	0.0036	2.9	0.0535	4.7 · 10 ⁻⁶
50 ^(Z)	150	dc	0.0015	332.7	0.0094	2.8 · 10 ⁻⁹
50 ^(Z)	160	dc	0.0019	166.0	0.0097	8.2 · 10 ⁻⁹
50 ^(Z)	170	dc	0.0020	154.6	0.0193	1.9 · 10 ⁻⁸
50 ^(Z)	180	dc	0.0018	92.0	0.0285	6.6 · 10 ⁻⁸
50 ^(Z)	190	dc	0.0021	42.9	0.0454	2.2 · 10 ⁻⁷
50 ^(S)	190	dc	0.0023	37.6	0.0234	1.3 · 10 ⁻⁷
50 ^(S)	190	dc	0.0027	118,5	0.0939	1.0 · 10 ⁻⁷
50 ^(Z)	200	dc	0.0022	15.0	0.0362	5.5 · 10 ⁻⁷
50 ^(Z)	210	dc	0.0024	4.4	0.0231	1.3 · 10 ⁻⁶
44 ^(Z)	170	dc	0.0017	141.2	0.0094	1,0 · 10 ⁻⁸
44 ^(Z)	180	dc	0.0018	92.8	0.0177	4.2 · 10 ⁻⁸
44 ^(Z)	190	dc	0.0017	45.8	0.0145	6.0 · 10 ⁻⁸
44 ^(Z)	200	dc	0.0022	16.0	0.0276	3.9 · 10 ⁻⁷
37.5 ^(Z)	170	dc	0.0014	186.1	0.0084	5.2 · 10 ⁻⁹
37.5 ^(Z)	180	dc	0.0014	65.5	0.0099	2.2 · 10 ⁻⁸
37.5 ^(Z)	180	dc	0.0015	115.5	0.0138	2.1 · 10 ⁻⁸

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
37.5 ^(Z)	190	dc	0.0013	133.4	0.0215	$2.8 \cdot 10^{-8}$
37.5 ^(Z)	190	dc	0.0012	37.5	0.0088	$4.3 \cdot 10^{-8}$
37.5 ^(Z)	200	dc	0.0014	42.9	0.0165	$7.4 \cdot 10^{-8}$
37.5 ^(Z)	200	dc	0.0014	27.8	0.0139	$1.0 \cdot 10^{-7}$
37.5 ^(Z)	210	dc	0.0015	16.5	0.0332	$4.3 \cdot 10^{-7}$
37.5 ^(Z)	210	dc	0.0017	16.4	0.0314	$3.9 \cdot 10^{-7}$
31 ^(Z)	180	dc	0.0011	224.3	0.0105	$8.3 \cdot 10^{-9}$
31 ^(Z)	190	dc	0.0010	122.9	0.0128	$1.8 \cdot 10^{-8}$
31 ^(Z)	200	dc	0.0013	68.6	0.0238	$6.4 \cdot 10^{-8}$
31 ^(Z)	210	dc	0.0013	15.4	0.0149	$2.0 \cdot 10^{-7}$
25 ^(Z)	180	dc	0.0007	192.5	0.0087	$4.0 \cdot 10^{-9}$
25 ^(Z)	190	dc	0.0009	156.1	0.0108	$1.2 \cdot 10^{-8}$
25 ^(Z)	190	dc	0.0008	112.7	0.0063	$1.1 \cdot 10^{-8}$
25 ^(Z)	200	dc	0.0009	94.3	0.0149	$3.0 \cdot 10^{-8}$
25 ^(Z)	210	dc	0.0009	22.1	0.0083	$7.7 \cdot 10^{-8}$
20 ^(Z)	180	dc	0.0005	282.3	0.0053	$2.0 \cdot 10^{-9}$
20 ^(Z)	190	dc	0.0008	118.7	0.0056	$5.8 \cdot 10^{-9}$
20 ^(Z)	200	dc	0.0008	63.5	0.0075	$2.2 \cdot 10^{-8}$
20 ^(Z)	210	dc	0.0008	65.7	0.0137	$4.5 \cdot 10^{-8}$

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Tabelle A-5: Zusammenstellung der wichtigsten Kenngrößen, der an der Legierung ZA85 nach vorheriger Wärmebehandlung durchgeführten Kriechversuche.

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Wärme- behandlung t / T	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
75 ^(S)	170	20 h/170 °C	0.0028	66.3	0.0485	$1.6 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	170	300 h/170 °C	0.0029	43.2	0.0597	$3.1 \cdot 10^{-7}$
25 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0006	280.0	0.0031	$1.5 \cdot 10^{-9}$
31 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0011	326.4	0.0047	$2.2 \cdot 10^{-9}$
37.5 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0013	159.2	0.0085	$1.2 \cdot 10^{-8}$
44 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0011	96.0	0.0101	$2.3 \cdot 10^{-8}$
50 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0018	58.8	0.0117	$4.5 \cdot 10^{-8}$
62.5 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0022	100.6	0.0739	$1.5 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0031	22.8	0.0523	$5.5 \cdot 10^{-7}$
87,5 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0044	6.9	0.0619	$2.2 \cdot 10^{-6}$
20 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0006	259.6	0.0097	$8.1 \cdot 10^{-8}$
25 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0007	114	0.0083	$1.6 \cdot 10^{-8}$
31 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0010	68.1	0.0094	$3.3 \cdot 10^{-8}$
31 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0013	23.5	0.0054	$4.3 \cdot 10^{-8}$
37.5 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0015	68.0	0.0488	$1.5 \cdot 10^{-7}$
37.5 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0014	65,8	0.0239	$1.5 \cdot 10^{-7}$
44 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0018	22.6	0.0255	$2.7 \cdot 10^{-7}$
50 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0022	21.9	0.0813	$7.6 \cdot 10^{-7}$
50 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0017	19.0	0.0343	$4.2 \cdot 10^{-7}$
62.5 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0030	7.1	0.0606	$2.1 \cdot 10^{-6}$
75 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0039	1.9	0.0552	$6.8 \cdot 10^{-6}$

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Wärme- behandlung t / T	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
87.5 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0077	0,9	0.0925	2.3 · 10 ⁻⁵
100 ^(S)	190	300 h/190 °C	0.0084	0,6	0.0917	3.5 · 10 ⁻⁵
75 ^(S)	150	300 h/190 °C	0.0034	27.1	0.0241	2.0 · 10 ⁻⁷
75 ^(S)	160	300 h/190 °C	0.0028	42.9	0.0526	3.3 · 10 ⁻⁷
75 ^(S)	170	300 h/190 °C	0.0035	11.3	0.0589	1.3 · 10 ⁻⁶
75 ^(S)	180	300 h/190 °C	0.0038	7.7	0.0942	3.0 · 10 ⁻⁶
75 ^(S)	170	160 h/270°C	0.0047	117.4	0.0138	1.1 · 10 ⁻⁸
75 ^(S)	170	190 h/320°C	0.0032	119.4	0.0628	1.0 · 10 ⁻⁷

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Tabelle A-6: Zusammenstellung der wichtigsten Kenngrößen, der an der Legierung ZACa8503 im Druckgusszustand (dc) durchgeführten Kriechversuche.

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
115 ^(S)	170	dc	0.0077	3.6	0.0358	2.0 · 10 ⁻⁶
115 ^(S)	190	dc	0.0066	0.5	0.0711	2.3 · 10 ⁻⁵
100 ^(Z)	150	dc	0.0042	122.9	0.0324	5.3 · 10 ⁻⁸
100 ^(Z)	160	dc	0.0044	65.3	0.0592	1.9 · 10 ⁻⁷
100 ^(Z)	170	dc	0.0065	14.9	0.0585	8.6 · 10 ⁻⁷
100 ^(Z)	180	dc	0.0061	6.2	0.0550	1.9 · 10 ⁻⁶
100 ^(Z)	190	dc	0.0078	1.0	0.0600	6.4 · 10 ⁻⁶
100 ^(Z)	200	dc	0.0075	0.9	0.0550	6.4 · 10 ⁻⁶

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
75 ^(Z)	150	dc	0.0026	237.5	0.0127	$8.0 \cdot 10^{-9}$
75 ^(Z)	160	dc	0.0028	97.4	0.0128	$2.6 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	dc	0.0033	64.7	0.0273	$8.7 \cdot 10^{-8}$
75 ^(Z)	180	dc	0.0034	14.1	0.0243	$3.7 \cdot 10^{-7}$
75 ^(Z)	190	dc	0.0040	37.0	0.0666	$1.1 \cdot 10^{-6}$
75 ^(Z)	200	dc	0.0039	6.8	0.0610	$2.1 \cdot 10^{-6}$
75 ^(Z)	200	dc	0.0039	8.0	0.0554	$1.6 \cdot 10^{-6}$
62.5 ^(Z)	170	dc	0.0014	113.3	0.0120	$2.2 \cdot 10^{-8}$
62.5 ^(Z)	190	dc	0.0026	26.1	0.0329	$2.8 \cdot 10^{-7}$
50 ^(S)	170	dc	0.0020	136.1	0.0139	$1.8 \cdot 10^{-8}$
50 ^(Z)	190	dc	0.0020	68.6	0.0260	$8.4 \cdot 10^{-8}$
44 ^(Z)	190	dc	0.0017	114.1	0.0228	$4.0 \cdot 10^{-8}$

Tabelle A-7: Zusammenstellung der wichtigsten Kenngrößen, der an der Legierung ZACa8503 nach vorheriger Wärmebehandlung durchgeführten Kriechversuche.

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Wärme- behandlung t / T	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
75 ^(S)	170	20 h/170 °C	0.0026	66.7	0.0258	$8.8 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	300 h/170 °C	0.0022	62.8	0.0422	$1.6 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	170	1500 h/170 °C	0.0029	44.8	0.0451	$2.5 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	170	190 h/320°C	0.0055	94.5	0.0529	$8.6 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	160 h/370°C	0.0037	144.3	0.0433	$5.4 \cdot 10^{-8}$

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Tabelle A-8: Zusammenstellung der wichtigsten Kenngrößen, der an der Legierung ZACa8509 im Druckgusszustand (dc) durchgeführten Kriechversuche.

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
125 ^(S)	150	dc	0.0073	45.1	0.0746	$3.2 \cdot 10^{-7}$
115 ^(S)	150	dc	0.0075	47.2	0.0501	$1.9 \cdot 10^{-7}$
115 ^(Z)	170	dc	0.0078	8.6	0.0712	$1.5 \cdot 10^{-6}$
115 ^(Z)	190	dc	0.0091	1.2	0.0740	$1.1 \cdot 10^{-5}$
100 ^(S)	140	dc	0.0042	158.2	0.0088	$5.4 \cdot 10^{-9}$
100 ^(S)	150	dc	0.0058	314.0	0.0440	$2.9 \cdot 10^{-8}$
100 ^(S)	160	dc	0.0051	98.1	0.0629	$1.3 \cdot 10^{-7}$
100 ^(S)	170	dc	0.0051	27.9	0.0536	$4.0 \cdot 10^{-7}$
100 ^(Z)	180	dc	0.0049	16.1	0.0309	$9.5 \cdot 10^{-7}$
100 ^(Z)	190	dc	0.0065	4.2	0.0670	$3.5 \cdot 10^{-6}$
100 ^(Z)	200	dc	0.0082	1.2	0.0832	$1.3 \cdot 10^{-5}$
87.5 ^(S)	150	dc	0.0040	159.2	0.0143	$1.3 \cdot 10^{-8}$
87.5 ^(S)	170	dc	0.0034	93.7	0.0689	$1.5 \cdot 10^{-7}$
87.5 ^(S)	190	dc	0.0047	20.7	0.1111	$1.5 \cdot 10^{-7}$
87.5 ^(S)	200	dc	0.0040	2.7	0.0331	$2.5 \cdot 10^{-6}$
75 ^(S)	150	dc	0.0024	134.4	0.0085	$7.3 \cdot 10^{-9}$
75 ^(S)	160	dc	0.0026	139.0	0.0146	$1.6 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	dc	0.0036	111.5	0.0194	$3.3 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	dc	0.0027	99.8	0.0220	$4.5 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	dc	0.0026	91.9	0.0188	$4.0 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	dc	0.0030	28.0	0.0113 ^(min.)	$5.5 \cdot 10^{-8}$

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Gefüge- zustand	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
75 ^(S)	180	dc	0.0042	106.7	0.0940	$1.7 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	190	dc	0.0030	16.2	0.0333	$4.7 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	190	dc	0.0031	46.1	0.0696	$2.9 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	200	dc	0.0035	19.7	0.0905	$1.0 \cdot 10^{-6}$
62.5 ^(S)	170	dc	0.0027	219.0	0.0147	$1.2 \cdot 10^{-8}$
62.5 ^(S)	180	dc	0.0029	68.3	0.1850	$4.9 \cdot 10^{-8}$
62.5 ^(S)	190	dc	0.0019	66.2	0.0369	$1.2 \cdot 10^{-7}$
62.5 ^(S)	200	dc	0.0019	16.8	0.0241	$3.3 \cdot 10^{-7}$
62.5 ^(S)	210	dc	0.0038	9.5	0.0468	$1.2 \cdot 10^{-6}$
50 ^(S)	150	dc	0.0015	162.7	0.0026	$1.2 \cdot 10^{-9}$
50 ^(S)	150	dc	0.0015	357.6	0.0044	$9.2 \cdot 10^{-10}$
50 ^(S)	160	dc	0.0013	236.8	0.0038	$1.6 \cdot 10^{-9}$
50 ^(S)	170	dc	0.0013	254.1	0.0086	$5.5 \cdot 10^{-9}$
50 ^(S)	180	dc	0.0016	280.6	0.0197	$1.4 \cdot 10^{-8}$
50 ^(S)	190	dc	0.0017	139.4	0.0227	$3.4 \cdot 10^{-8}$
50 ^(S)	200	dc	0.0020	92.1	0.0423	$7.8 \cdot 10^{-8}$
50 ^(S)	210	dc	0.0031	1.0	0.0335	$2.2 \cdot 10^{-7}$
37.5 ^(S)	180	dc	0.0010	235.5	0.0046	$2.3 \cdot 10^{-9}$
37.5 ^(S)	190	dc	0.0015	163.5	0.0102	$1.1 \cdot 10^{-8}$
37.5 ^(S)	200	dc	0.0015	98.8	0.0092	$1.6 \cdot 10^{-8}$
31 ^(S)	190	dc	0.0013	141.4	0.0052	$4.7 \cdot 10^{-9}$
31 ^(S)	200	dc	0.0013	179.6	0.0079	$6.7 \cdot 10^{-9}$
25 ^(S)	190	dc	0.0007	166.0	0.0042	$2.3 \cdot 10^{-9}$
20 ^(S)	190	dc	0.0007	469.2	0.0033	$6.0 \cdot 10^{-10}$

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Tabelle A-9: Zusammenstellung der wichtigsten Kenngrößen, der an der Legierung ZACa8509 nach vorheriger Wärmebehandlung durchgeführten Kriechversuche.

Spannung [MPa]	Temperatur [°C]	Wärme- behandlung t / T	Anfangs- dehnung [-]	Zeit bis Abbruch [h]	Kriech- dehnung [-]	Min. Kriechrate [1/s]
75 ^(S)	170	20h/170°C	0.0030	112.7	0.0195	$3.8 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	50h/170°C	0.0027	87.0	0.0228	$6.0 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	300h/170°C	0.0021	72.1	0.0253	$8.1 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	1500h/170°C	0.0025	48.8	0.0246	$1.2 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	160	1500h/170°C	0.0025	43.7	0.0095	$4.0 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	180	1500h/170°C	0.0034	41.4	0.0412	$2.4 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	190	1500h/170°C	0.0038	21.6	0.0659	$6.7 \cdot 10^{-7}$
75 ^(S)	210	1500h/170°C	0.0037	2.5	0.0575	$5.4 \cdot 10^{-6}$
75 ^(S)	170	160h/370°C	0.0035	92.3	0.0280	$6.0 \cdot 10^{-8}$
75 ^(S)	170	190h/320°C	0.0030	83.5	0.0463	$1.0 \cdot 10^{-7}$

^(Z) Zwick Universalprüfmaschine; ^(S) Schenk Trebel Universalprüfmaschine

Microstructure and Creep Behavior of Mg-Zn-Al-Ca Die-Cast Alloys

The use of magnesium alloys facilitates weight saving in a wide range of technical applications. However, the number of commercially available Mg die-cast alloys is still very limited. The most commonly used magnesium alloys are AZ91 (9 wt.% Al, 1 wt.% Zn) and alloys of the AM series (2-6 wt.% Al, 0.3 wt.% Mn). The mechanical properties of these alloys are outstanding at room temperature. However, their application is limited to temperatures below 120°C (Mordike et al. 2001). In the last few years, a substantial effort has been made to elucidate the creep behavior of AZ and AM alloys. Nevertheless, the rate controlling creep mechanisms operating in Mg die-cast alloys are still under dispute. The main reason for the controversy can be found in the non-equilibrium die-cast microstructure. The large amount of Al, which is in supersaturation at room temperature, leads to precipitation processes at elevated temperatures (Regev et al. 2001, Zhang et al. 2000, Dunlop et al. 1997). Grain boundary sliding is often assumed to be the rate controlling creep mechanism in Mg die-cast alloys at stresses below 60 MPa. It is argued that the softening of the intermetallic phase $Mg_{17}Al_{12}$, that is located on the grain boundaries and exhibits a low melting point of about 470°C, allows grain boundary sliding to occur even at temperatures below 150°C (Raynor 1959, Höllrigl-Rosta 1980). Other authors proposed that grain boundary sliding is triggered by discontinuous precipitation during creep (Dargusch et al. 1997, Dunlop et al. 1997). Dislocation creep is another mechanism that is often claimed to be rate controlling for Mg die-cast alloys (Regev et al. 2001, Blum et al. 2000). However, the influence of the precipitates on the dislocation creep process is still not understood in detail. On one hand, Regev et al. (2001) found that the formation of precipitates deteriorates the creep resistance of AZ91. On the other hand, Dargusch et al. (1997) observed an increased creep resistance after annealing, which was correlated with the occurrence of precipitates.

In this work, the creep behavior of Mg die-cast alloys with zinc as the major alloying element and only small amounts of aluminum (ZA alloys), was studied. ZA alloys were developed by Foerster et al. (1975) in the 1970s. It was shown that alloys like ZA85 (8 wt.% Zn, 5 wt.% Al) offer better creep resistance than AZ91, while maintaining comparable mechanical properties at room temperature (Vogel et al. 2000, Zhang et al. 1998-B). Recent investigations have revealed that the creep strength of this alloy system can be significantly improved by the addition of small amounts of further alloying elements, which makes these alloys interesting

for technical applications (Luo 1998-B). To this end, we have cast and investigated two ZA85 alloys that were modified with 0.3 and 0.9 wt.% Ca (ZACa8503 and ZACa8509). Compressive creep tests were performed at temperatures between 150 and 210°C in die-cast and annealed conditions. Optical (OM), scanning electron (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to study the microstructure. Additionally, small-angle neutron scattering (SANS) measurements were carried out in order to gain knowledge about the precipitation size distribution.

Commercial high-purity AM50, AZ91 and Zn (99.995 %) were melted to prepare the ZA and ZACa alloys. Calcium was added in the form of a Mg – 30 wt.% Ca master alloy. The melt was homogenized by mechanical stirring in a two-chamber melting unit protected by a 0.2 % SF₆ / N₂ gas mixture. Rectangular plates (140 x 169 mm) were cast on a 530 tons cold-chamber die-cast machine at the Austrian Foundry Research Institute (Leoben, Austria). The thickness of the plates varied in seven gradations from 2.5 to 25 mm. The chemical composition of the die-cast components (see Tab.1) was determined by an inductively-coupled plasma technique.

Tab.1: Chemical composition (wt. %) of the die-cast alloys determined by an inductively-coupled plasma technique.

	Zn	Al	Ca	Mn	Fe, Ni, Cu
ZA85	8.0 +/- 0.3	4.8 +/-0.2	-	0.3 +/- 0.02	≤ 0.005
ZACa8503	8.4 +/- 0.3	4.9 +/-0.2	0.33 +/- 0.03	0.3 +/- 0.02	≤ 0.005
ZACa8509	8.6 +/- 0.3	4.8 +/-0.2	0.88 +/- 0.03	0.3 +/- 0.02	≤ 0.005

Compressive creep tests (constant load) were performed in two electromechanical testing machines. For these tests, cylindrical specimens 18 mm long and 9 mm in diameter were machined from a 10 mm thick step of the die-cast component. The loading direction was parallel to the short edge of the plate. Specimens were tested both in the as-cast condition and after annealing for 20, 300 or 1500 h at 170°C, or 300 h at 190°C. Creep experiments were conducted between 20 to 125 MPa and 150 to 210°C. The samples were heated with induction coils to an accuracy of +/- 1°C along the sample length. The strain was measured by a vertical extensometer with a rated gage length of 11 mm. Optical microscopy (OM) and scanning

electron microscopy (JEOL, JSM 820) were used to investigate the different microstructures. TEM investigations were performed both with a JEOL, JEM 200CX and a JEOL, JEM 2000FX operated at 200 kV. The chemical composition of the grain boundary phases was determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) in the JEM 2000FX. TEM foils were prepared by a combination of mechanical and ion-beam thinning. Discs with a 3 mm diameter were punched from a 100 μm thick platelet produced by low speed sawing and wet grinding. After mechanical dimpling with an oil-based diamond suspension, the samples were ion-milled with Ar^+ at 4 kV.

The ZA85 die-cast microstructure consists of dendritic α -Mg grains with a coarse intermetallic phase located at the grain boundaries (see Fig. 1). This ternary phase (I phase) has been found to have a quasi-crystalline structure with icosahedral point-group symmetry and to represent a metastable modification of the equilibrium τ phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$). In addition to the I phase, small amounts of other phases were observed at the grain boundaries of ZACa alloys. By a combination of EDX and SAD investigations, the cubic equilibrium τ -phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn,Ca})_{49}$) and a Ca-rich phase $\text{Al}_2(\text{Ca,Zn})$, were found to occur in ZACa8503 and ZACa8509. The grain boundary phases are surrounded by a region of highly supersaturated magnesium solid solution. Ca can be found primarily in the grain boundary phases. The Ca concentration in solid solution, which is very small, is highest near the grain boundaries and rapidly decreases toward the interior.

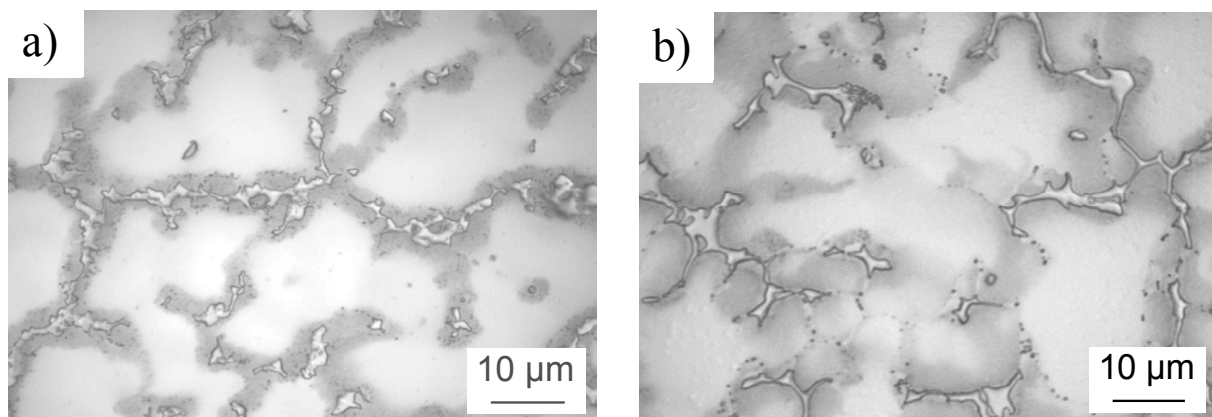


Fig. 1: Optical micrographs of the alloys ZA85 and ZACa8509 in the die-cast condition.

Strain rate versus strain curves for ZA85 in the as-cast condition and after different heat treatments are compared in Fig. 2. Independent of the specimens' thermal history, all curves show a distinct minimum in the creep rate, $\dot{\epsilon}_{\text{min}}$, followed by a regime with an increasing

deformation rate. For the die-cast condition, the minimum is reached after a testing time of about 17 h. In comparison with the die-cast condition a lower minimum creep rate is observed for a specimen annealed for 20 h at 170°C. On the other hand, for samples annealed for 300 and 1500 h, an increasing minimum creep rate is observed with increasing aging time. Furthermore, the creep curves show that primary creep is reduced for all annealed specimens, compared to the as-cast condition.

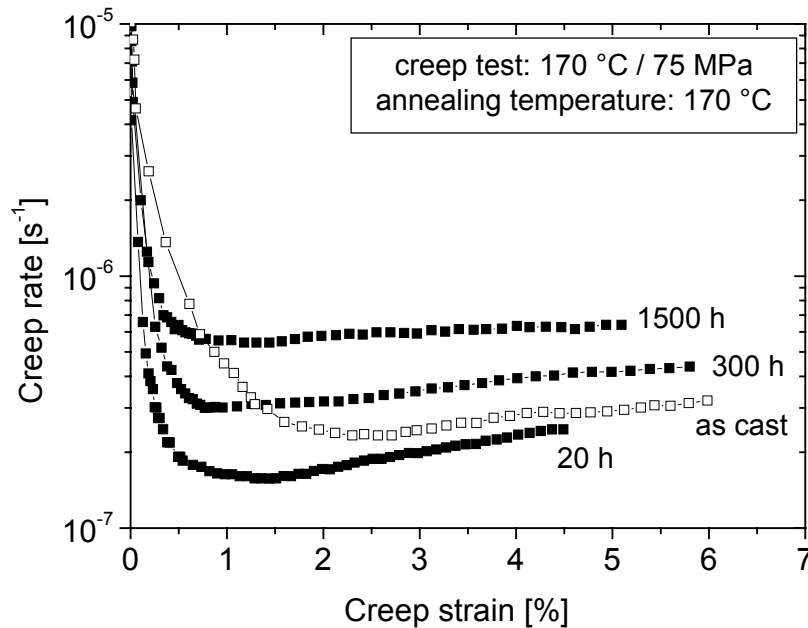


Fig. 2: Compressive creep rate as a function of the creep strain for ZA85 tested at 170°C and 75 MPa in the as-cast condition and after annealing for 20, 300 and 1500 h at 170°C.

Fig. 3 shows TEM micrographs of ZA85 in the as-cast condition and after annealing at 170°C for 20, 300 and 1500 h. These micrographs reflect the microstructure of the samples at the beginning of the creep tests shown in Fig. 2. The microstructure undergoes significant changes during annealing; in the as-cast condition no precipitates are visible. However, annealing for 20 h produced a large number of precipitates (τ phase, $Mg_{32}(Al,Zn_{49})$) near grain boundaries with an average diameter of approximately 20 nm. Such an inhomogeneous precipitate distribution, with a high volume fraction near the grain boundaries and a small volume fraction inside the grains, is also typically observed for die-cast AZ91 (Regev et al. 2001, Blum et al. 2000). With increasing aging time, a coarsening of the non-coherent τ -phase precipitates was observed. After 1500 h, the alloy was over-aged and a bimodal distribution of large ($d \approx 300$ nm) and fine ($d \approx 50$ -100 nm) precipitates had evolved.

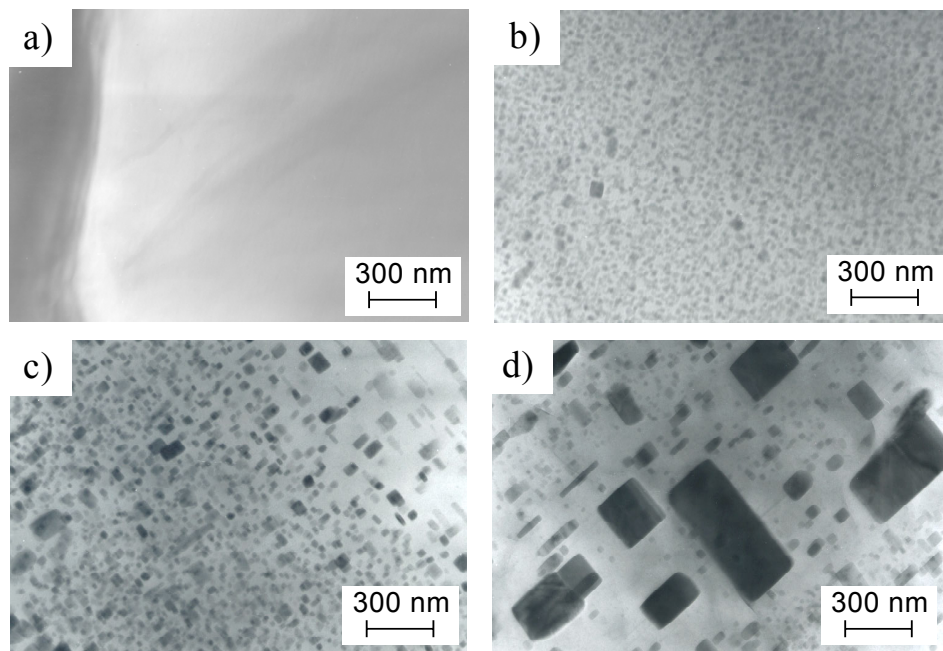


Fig. 3: TEM bright-field images of the ZA85 microstructure close to the grain boundaries: a) grain-boundary phase and α -Mg in the as-cast condition and τ -phase precipitates near by the grain boundaries after annealing for b) 20 h, c) 300 h and d) 1500 h at 170°C.

The minimum creep rate as a function of the applied stress for ZA85 in the as-cast and over-aged conditions are compared in Fig.4a. The experimental results of samples tested in an over-aged condition can be fitted by a straight line with a stress exponent of about 5. In the as-cast condition, the creep behavior exhibits two regimes, with an apparent creep exponent of $n \approx 2.5$ for stresses below 45 MPa and a large value of $n = 6.5 \pm 0.3$ at high stresses. This behavior was consistently observed for both test temperatures (170 and 190°C). Furthermore, the specimen in the as-cast condition exhibited a higher creep resistance throughout the entire stress regime, with the exception of the lowest applied stress where the minimum creep rate was almost identical for as-cast and annealed specimens. The apparent activation energy (Q_c) of the creep process was determined from Arrhenius plots ($\log \dot{\epsilon}_{\min}$ versus $1/T$), as shown in Fig.4b. An apparent activation energy of 183 ± 3 kJ/mol was determined for die-cast ZA85 over the entire stress range. From this analysis, no evidence for different creep mechanisms operating in the high and the low stress regime was found. The over-aged samples (300 h / 190°C) were tested in the temperature range from 150 to 190°C. For this stabilized microstructure an activation energy of $Q_c = 143$ kJ/mol was determined, which is significantly lower than the activation energy for the die-cast condition and close to the value

of the activation energy for lattice self diffusion in magnesium (135 kJ/mol / Frost and Ashby 1982, page 44).

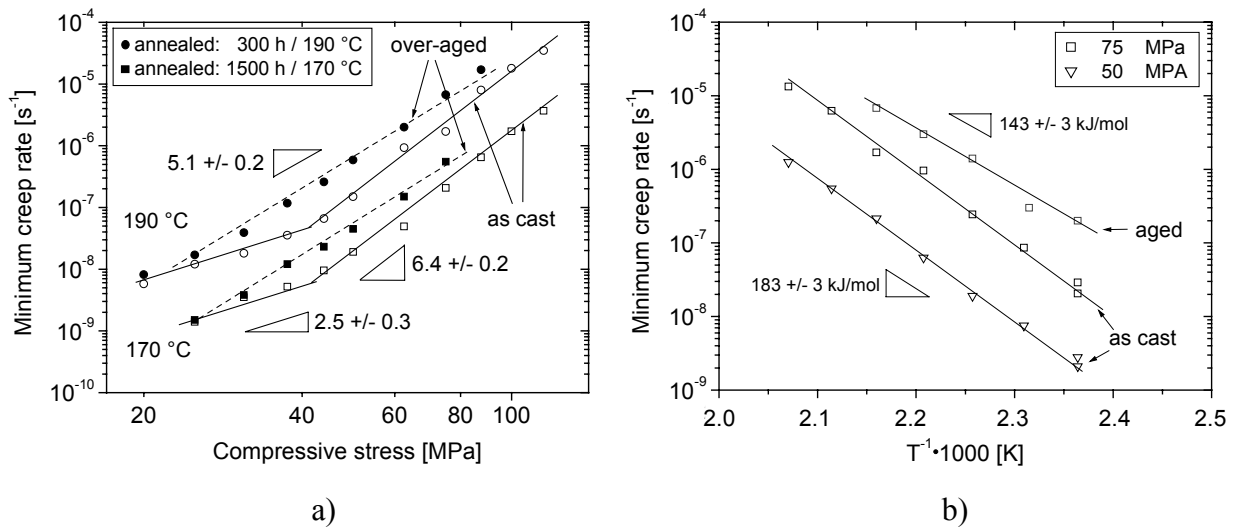


Fig. 4: a) Minimum creep rate as a function of the applied stress for ZA85 in the as-cast condition and after annealing for 300 h at 190°C, 1500 h at 170°C and then creep tested at 170°C and 75 MPa. b) Minimum creep rate as a function of the inverse temperature for ZA85 alloys in the die-cast condition and after aging for 300 h at 190°C with test temperatures ranging from 150 to 210°C.

The creep strength of ZA85 is significantly improved by the addition of small amounts of Ca (see Fig. 5a and 5b). ZACa8509 shows a creep resistance eight times higher than that of the Ca-free ZA85 alloy. However, no difference in the stress and temperature dependence of the different alloys was observed. An apparent activation energy of about 185 kJ/mol was determined for the Ca-containing die-cast alloys. Furthermore, the creep behavior exhibits two regimes, with an apparent creep exponent of $n = 2 - 3$ at low stresses and a large value of $n = 6.5 \pm 0.3$ at high stresses (see Fig. 5b). Similar to the Ca-free alloys a coarsening of the non-coherent precipitates and an increasing creep rate with increasing aging time was found in ZACa alloys. Furthermore, TEM measurements revealed Ca-free precipitates (τ phase), that were also observed in ZA85. Additionally, SANS measurements revealed very similar size distributions for the precipitates after heat treatment in the ZA85 and ZACa8509.

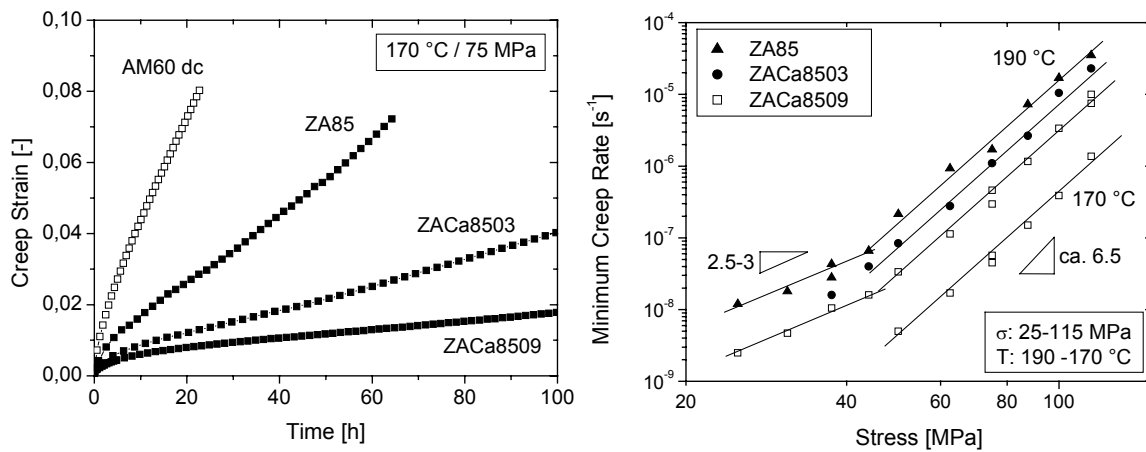


Fig 5: Creep behavior of die-cast ZA85, ZACa8503 and ZACa8509; a) creep strain versus time and b) minimum creep rate versus stress.

The most important result of the creep tests is the different creep behavior of ZA85 in the over-aged and the die-cast condition. On one hand, a creep exponent of about 5 and a creep activation energy close to that of volume self-diffusion in Mg (135 kJ/mol) can be observed in over-aged ZA85 after annealing for 1500 h at 170°C. These findings are typical of dislocation controlled, high temperature creep (Frost et al. 1982). In this condition large precipitates were observed (see Fig.3d) which are not expected to have a strong influence on the dislocation motion. Therefore the over-aged samples show creep behavior similar to a precipitate-free matrix. On the other hand, ZA85 in the die-cast condition exhibits two regimes with a stress exponent of $n = 2.5$ at low stresses ($\sigma < 45$ MPa) and a large value of $n = 6.5$ at high stresses. Comparable creep behavior with two different stress exponents was also observed in die-cast AZ91 (Dunlop et al. 1997, Dargusch et al. 1998). Dislocation creep was proposed to dominate the creep deformation of die-cast AZ91 at stresses above 60 MPa while grain-boundary sliding was predominant at low stresses (Dunlop et al. 1997).

In contrast, the correlation between creep test results and the microstructural investigations show that the formation and growth of non-coherent τ phase precipitates influence the creep behavior of die-cast ZA85 in the entire stress and temperature range investigated. The precipitates form at the beginning of the creep experiment and grow to an average diameter of approximately 20 nm at the time associated with the minimum creep rate. During further deformation continuous coarsening of these precipitates can be found. Therefore, it is argued that the softening in the tertiary creep regime of compressive creep testing (see Fig. 2) can be

explained by the over-aging of these precipitates (Zhang et al. 1999). Further, the minimum creep rate is strongly influenced by the size and volume fraction of the τ phase precipitates. It was found that the minimum creep rate increased with increasing precipitation size (Fig. 2 and 3). This indicates the dominance of a dislocation mechanism also for the die-cast ZA85 alloy since diffusional creep or grain boundary sliding would be not affected by precipitates in the grain interiors. The somewhat elevated stress exponent and activation energy in the high stress regime for the as-cast alloy with finely dispersed precipitates is also consistent with this argument, since it is often observed that these values are increased for particle reinforced alloys (Arzt 1991). Additionally, an analysis of the creep data revealing a threshold stress for creep of die-cast ZA85 strongly supports the argument for particle-influenced creep behavior in the high stress regime.

The low stress exponent in the low stress regime for the as-cast condition can be attributed to microstructural instability and, is therefore, an experimental artifact. In the experiments with very small deformation rates, the precipitates over-age already during primary creep. As a result, the measured minimum creep rate is increased compared to the expected one for a not over-aged precipitate distribution. Because the microstructural instability is more important at low stresses (and long testing times), the stress exponent drops, in our case from 6.5 to about 2. This argument is consistent with the observation that for a very low stress of 20 MPa the creep rate for an as-cast sample, that over-ages during the test, is identical to that of an annealed samples, which was over-aged prior to the test. Thus, we conclude that dislocation creep is the rate controlling mechanism for the high temperature deformation of ZA alloys in the entire stress regime for both the as-cast and the annealed condition. Owing to the trend observed between the creep behavior (Dunlop et al. 1997, Dargusch et al 1998) and the corresponding microstructure (Blum et al. 2000) it is further argued that these findings and interpretation can be extended to other die-cast Mg alloys with high Al concentrations such as AZ91 or AM60.

The addition of Ca significantly improves the creep strength of ZA85. ZACa8509 exhibits a creep resistance eight times higher than that of the Ca-free ZA85 alloy. However, the stress and temperature dependence of the minimum creep rate is not significantly influenced by Ca additions. TEM and SANS measurements revealed comparable aging behavior for the precipitates in ZA85 and ZACa8509 alloys. Similar to the Ca-free alloy, a threshold stress was found in ZACa8503 and ZACa8509. However, the threshold stress increased with the

Ca-content. It is therefore supposed, that Ca segregation at the precipitate / matrix interface slows down dislocation motion and thereby increases the creep resistance of ZACa alloys.

The most surprising result of the microstructural investigation is that a quasi-crystalline phase formed at the grain boundaries in the die-cast ZA and ZACa alloys. Until now quasi-crystalline phases in the Mg-Al-Zn system have only been reported after extreme non-equilibrium processing (Janot 1997). Quasi-crystals in the Mg-Al-Zn system (I phase) were first produced by melt-spinning of an alloy with a composition in the homogeneity range of the τ phase (Ramachandrarao 1985). Mechanical alloying was later found to be another suitable technique for quasi-crystal formation in this ternary system (Takeuchi et al. 1993). However, to our knowledge, it has not yet been reported that quasi-crystals can form as a second phase in Mg alloys produced under standard casting conditions. All quasi-crystals in the Mg-Zn-Al system prepared by the different techniques and at various chemical compositions are characterized by an icosahedral point group symmetry consistent with this investigation. They are metastable and transform into the equilibrium $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ phase after annealing at approximately 220°C which is recognized as the 1/1 approximant of the I phase (Rajasekharan 1986).

Summary

The microstructure and the creep behavior of ZA85, ZACa8503 and ZACa8509 in die-cast and annealed conditions were investigated. It was shown that ZA85 offers better creep resistance than AZ91, while maintaining comparable room temperature mechanical properties. The investigations also revealed that the addition of small amounts of Ca significantly improved the creep strength of this alloy system. The most important finding of the microstructural investigation is the quasi-crystalline (I phase) formation at the grain-boundaries in the die-cast ZA and ZACa alloys. This ternary phase (I phase) has been found to have a quasi-crystalline structure with icosahedral point-group symmetry and to represent a metastable modification of the equilibrium τ phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$). In addition to the I phase small amounts of the cubic equilibrium τ phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn,Ca})_{49}$) and the Ca-rich phase $\text{Al}_2(\text{Ca,Zn})$ were observed at the grain boundaries of ZACa8503 and ZACa8509. Another important feature of the ZA85 and ZACa8509 casting microstructure is the Al and Zn

supersaturation near grain-boundaries, which leads to precipitate (τ phase) formation there during annealing.

The correlation between creep test results and the microstructural investigations showed that the formation and growth of these non-coherent τ phase precipitates influence the creep behavior of ZA and ZACa alloys. In the ZA85 that was over-aged prior to creep testing an stress exponent of about 5 and an activation energy close to that of volume self-diffusion in Mg were found. These findings are typical of dislocation controlled, high temperature creep of a precipitate-free metal. Therefore the large precipitates that were observed after annealing for 1500 h at 170 °C are not expected to have a strong influence on the dislocation motion. However, the creep behavior of ZA and ZACa alloys in the as-cast condition is significantly influenced by τ phase precipitates. At high stresses, fine non-coherent precipitates increased the creep resistance of the as-cast ZA85, as compared to an over-aged alloy. At low stresses, the precipitates over-aged during the test led to an apparent stress exponent of $n = 2$. This indicates the dominance of a dislocation mechanism also for the die-cast ZA and ZACa alloys since diffusional creep or grain boundary sliding would be not affected by precipitates in the grain interiors. This findings strongly supports the argument for particle-influenced creep behavior in the high stress regime. Additionally, an analysis of the creep data revealed a threshold stress for creep of die-cast ZA85 and ZACa8509, that increased with the Ca-content. It is therefore supposed, that Ca segregation at the precipitate / matrix interface slows down dislocation motion and thereby increases the creep resistance of ZACa alloys. Thus, it is conclude that dislocation creep is the rate controlling mechanism for the high temperature deformation of ZA and ZACa alloys in the entire stress regime for both the as-cast and the annealed condition.