

3.8.15 Veredlung (Quelle??)

Schmelzebehandlung bei eutektischen und untereutektischen Aluminium-Silizium-Gusslegierungen zur Verhinderung einer ungünstigen Erstarrung, die von der Ausscheidung grobkörniger Silizium-Primärkristalle bzw. lamellarer Siliziumnadeln oder -plättchen bestimmt ist und die versprödet wirkt. Durch den gezielten Einsatz von Veredlungssalzen wird eine feinkristalline Erstarrung des eutektischen Siliziums erzwungen. Im Erstarrungsgefüge einer veredelten Legierung ist das eutektische Silizium in feingegliedelter faseriger Form ausgeschieden, wodurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden (Bild 1).

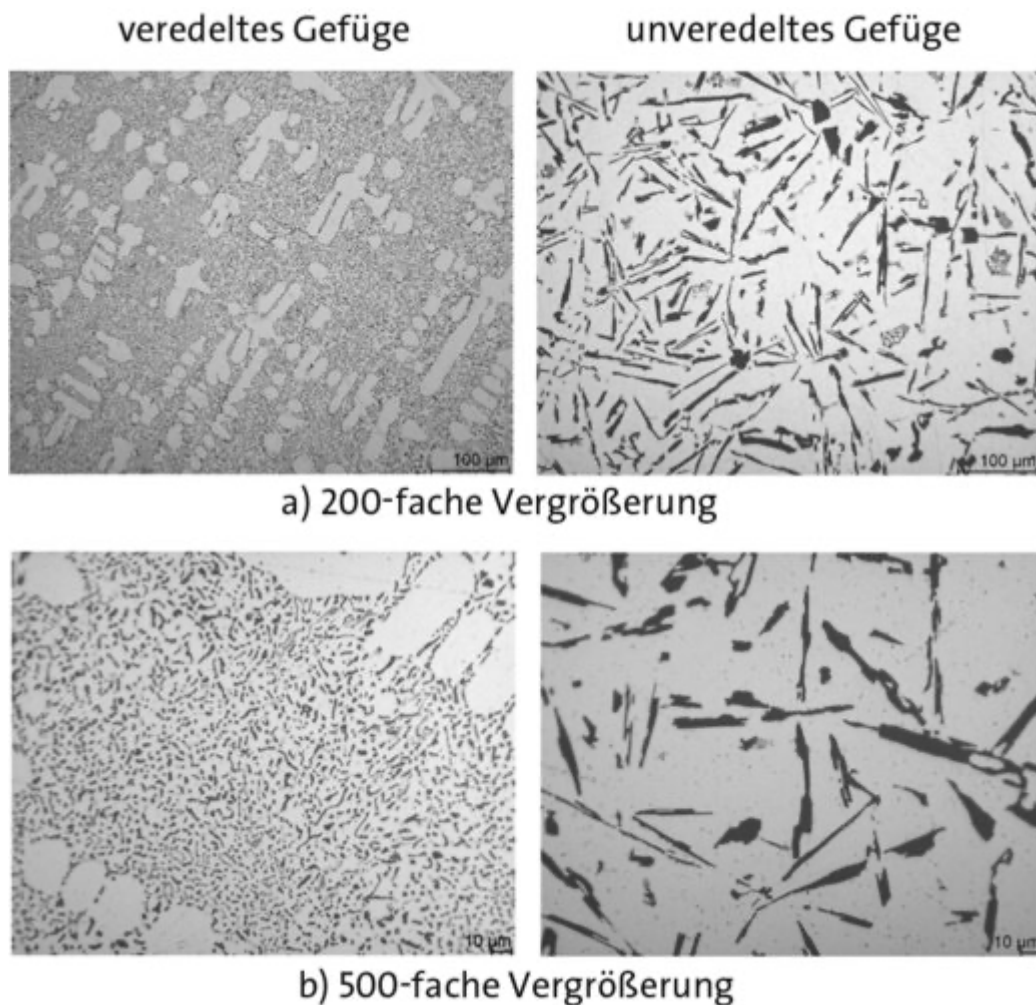


Bild 1: Gefügestruktur einer veredelten und unveredelten eutektischen Aluminiumlegierung im Vergleich a) 200-fache Vergrößerung b) 500-fache Vergrößerung

Das Veredelungsverfahren geht auf D. Pacz zurück, der im Jahre 1920 die Veredlung der Aluminium-Silizium-Gusslegierungen erfand und dazu Alkalifluoride benutzte. Die Verwendung solcher Veredlungssalze hat sich im Prinzip bis auf den heutigen Tag erhalten, wenngleich hier die Zugabe von Natrium, sei es als Metall oder in Salzen gebunden, der eigentliche veredlungswirksame Zusatz ist, der eine Senkung der eutektischen Temperatur zur Folge hat.

Ursache für die ungünstige, anormale Erstarrung des Al-Si-Eutektikums sind Phosphorbeimengungen in der Legierung. So bildet der Phosphor in der eutektischen Legierung (mit etwa 12 % Si) Aluminiumphosphid, das als Kristallisationskeim zur Entstehung grober, polyedrischer Primärsiliziumkristalle wirkt. In untereutektischen Al-Si-Legierungen scheiden sich in Anwesenheit von Phosphorbeimengungen eutektische Siliziumkristalle in grobnadeliger, lamellen- und büschelförmiger Anordnung aus. Technische Al-Si-Gusslegierungen enthalten normalerweise stets geringe Beimengungen von Phosphor. Sie müssen für Sandguss und in der Regel auch für Kokillenguss veredelt werden, dagegen ist für Druckguss eine Veredlung wegen der sehr raschen Erstarrung im Allgemeinen nicht notwendig. Im Prinzip besteht die Veredlungswirkung darin, dass sie den negativen Einfluss des Phosphors aufhebt und die Erstarrungsmorphologie des Al-Si-Eutektikums ändert.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die Abkühlgeschwindigkeit bei der Erstarrung eine wichtige Rolle spielt. Zu anormaler eutektischer Erstarrung kommt es in erster Linie bei relativ langsamer Abkühlung unveredelter Legierungen, so vor allem bei Sandguss und ebenso bei Kokillenguss mittlerer und größerer Wanddicke. Nur bei sehr dünnwandigem Kokillenguss kann in der Regel auf eine Veredlung verzichtet werden, desgleichen bei Druckguss in üblicher dünnwandiger Ausführung, da hier formseitig ein genügend hoher Abschreckeffekt gegeben ist und dabei eine relative Kornfeinung, verbunden mit einer ebensolchen Feinung des eutektischen Siliziums, bewirkt wird.

Angewandt wird die Veredlung des Al-Si-Eutektikums bei der eutektischen Legierung sowie bei den untereutektischen Al-Si-Gusswerkstoffen. Mit abnehmendem Siliziumgehalt der Legierung vermindert sich der Anteil an Eutektikum im Gefüge, doch bleibt die Veredlung auch bei kleineren Eutektikummengen wirksam, wenn auch der Nutzen in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften geringer wird. Die Grenze liegt bei Siliziumgehalten von etwa 6 %. Legierungen mit 7 % Si werden bereits üblicherweise veredelt, wenn ihre mechanischen Eigenschaften voll ausgeschöpft werden sollen.

Natriumveredlung

Wenn Natrium als Metall oder in Salzen gebunden zur Veredlung verwendet wird, stellt sich schon nach sehr kurzer Zeit (1 bis 2 Minuten) die volle Veredlungswirkung ein. Nachteilig ist jedoch, dass das zugesetzte Natrium in der Schmelze relativ rasch abbrennt, sodass der Veredlungseffekt schon nach kurzer Zeit (20 oder 30 Minuten) verlorengeht (Kurzzeitveredlung) und daher bei längerer Warmhaltung, wie sie bei Kokillenguss üblich ist, wiederholt Nachveredelungen vorgenommen werden müssen. Hinzu kommt, dass eine treffsichere Dosierung des Veredlungszusatzes nicht optimal beherrschbar ist, sodass Unsicherheit besteht, ob jeweils der richtige Veredlungsgrad erreicht worden ist.

Der letztgenannte Punkt ist wichtig, denn zur Erzielung einer ordnungsgemäßen Veredlung sollte der Natriumgehalt im Gießmetall zwischen 0,01 und 0,02 % liegen. Wird mit Veredlungssalzen gearbeitet, brauchen sie je nach Badtemperatur in Reaktion mit der Schmelze eine gewisse Zeit, bis sie ihren Natriumgehalt abgegeben haben; auch dies ist ein Unsicherheitsfaktor. Wird metallisches Natrium zugesetzt,

besteht beim Einbringen in die Schmelze mittels Tauchglocke die Gefahr eines unkontrollierbaren Vorwegabbrandes, was ebenfalls die Dosiergenauigkeit erschwert.

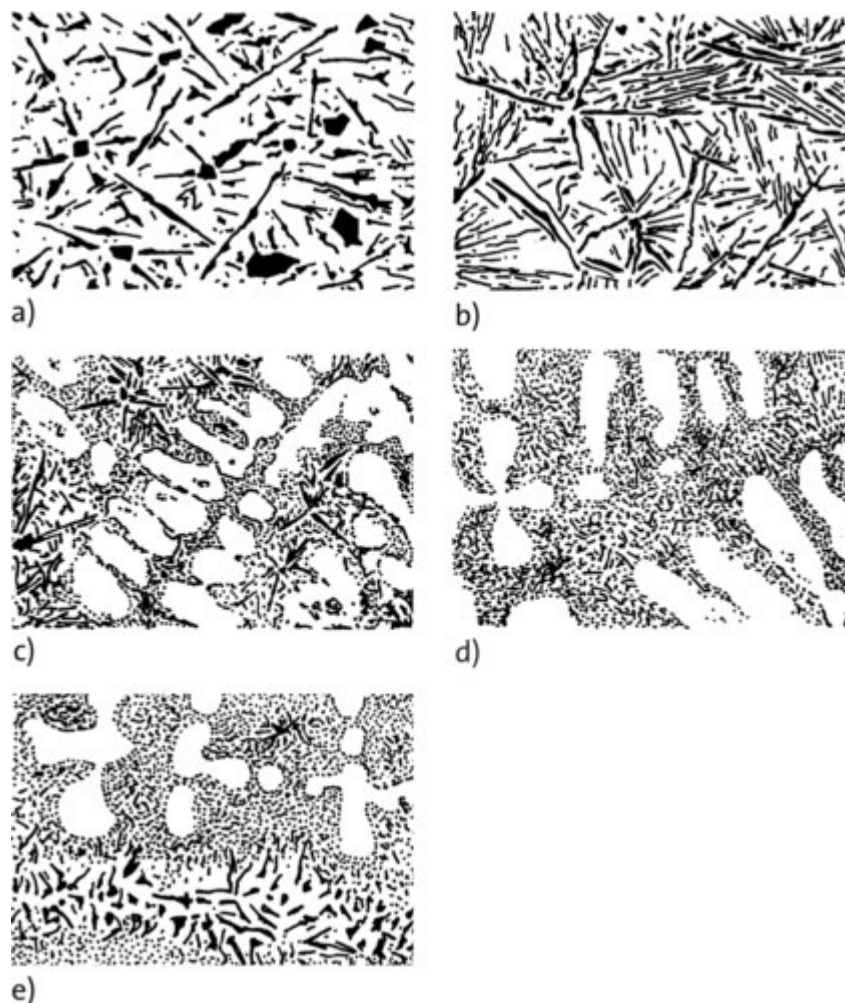


Bild 2: Gefüge einer eutektischen Legierung G-ALSi12 a) unveredelt mit grobkörnigen Siliziumnadeln b) unveredelt mit lamellaren Siliziumnadeln c) unterveredelt mit Resten von größeren Siliziumkristallen d) veredelt e) überveredelt mit einer Überveredelungsader grober Siliziumausscheidungen

So zeigt Bild 2 zunächst in den Teilbildern 2a und 2b die Gefüge unveredelter Legierungen sowie im Teilbild 2c die Gefügebildung einer unterveredelten, also zu wenig Natrium enthaltenden Legierung, wobei wieder störende nadelige Siliziumkristalle auftreten. Gut veredeltes Gefüge ist aus Bild 2d ersichtlich. Liegt dagegen Überveredelung vor (Bild 2e), kommt es zu sogenannten Überveredelungsadern im Gefüge, die zeilenförmig verlaufen und gröbere Siliziumkristalle enthalten, die ebenfalls die mechanischen Eigenschaften verschlechtern

Dennoch wird die Natriumveredelung häufig angewandt, vor allem bei Sandguss, wenn keine längeren Warmhaltepausen vorliegen. Beim Kokillengießen ist eine periodische Nachveredelung der Warmhalteschmelze erforderlich. Eine sehr wertvolle Hilfe bietet die thermische Analyse zur Feststellung des Veredelungsgrades: während der Abkühlung einer Probe aus dem Gießofen wird die eutektische Erstarrungstemperatur thermoanalytisch gemessen und die Differenz zur

eutektischen Gleichgewichtstemperatur, die nur von der Legierungszusammensetzung abhängt, berechnet; wenn diese Differenz bzw. Unterkühlung einen gewissen, für die betreffende Legierung bekannten Wert erreicht, liegt Vollveredelung vor. So kann geprüft werden, ob die betreffende Schmelze einen relativ hohen Veredelungsgrad besitzt oder ob nachveredelt werden muss. Für gut veredelte Schmelzen sollte ΔT_E nach den Erfahrungen der Praxis im Bereich von 6 bis 10 °C liegen.



Bild 3: Gefüge einer mit Strontium veredelten G-AlSi-Legierung mit 10 % Si (Kokillenguss) © GIESSEREI LEXIKON

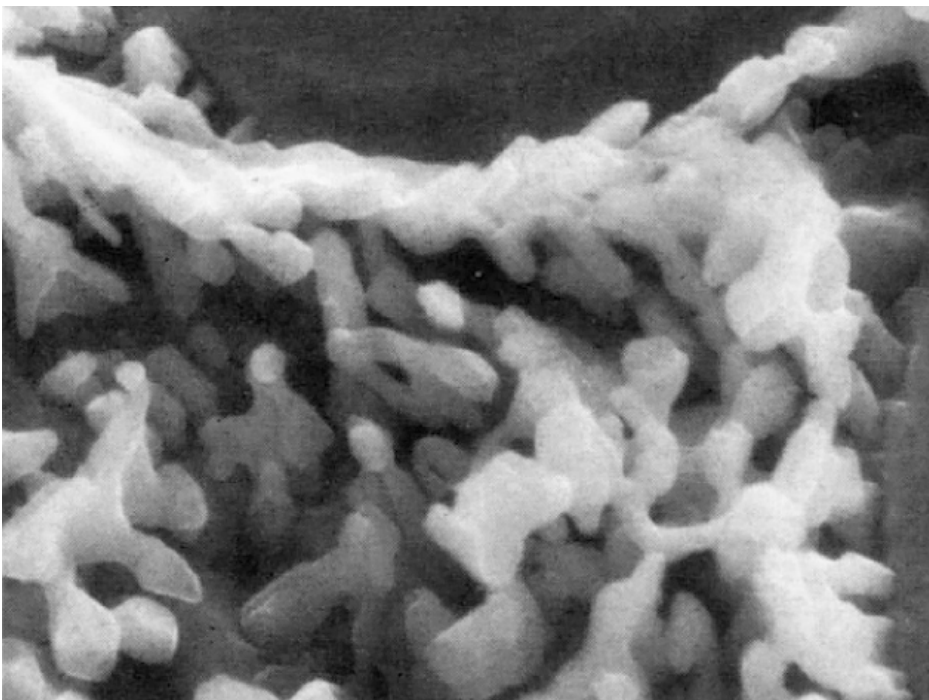


Bild 4: Gefüge einer mit 0,10 % Sr vollveredelten Legierung G-AlSi7Mg, REM-Aufnahmen (V = 2000 : 1) © GIESSEREI LEXIKON

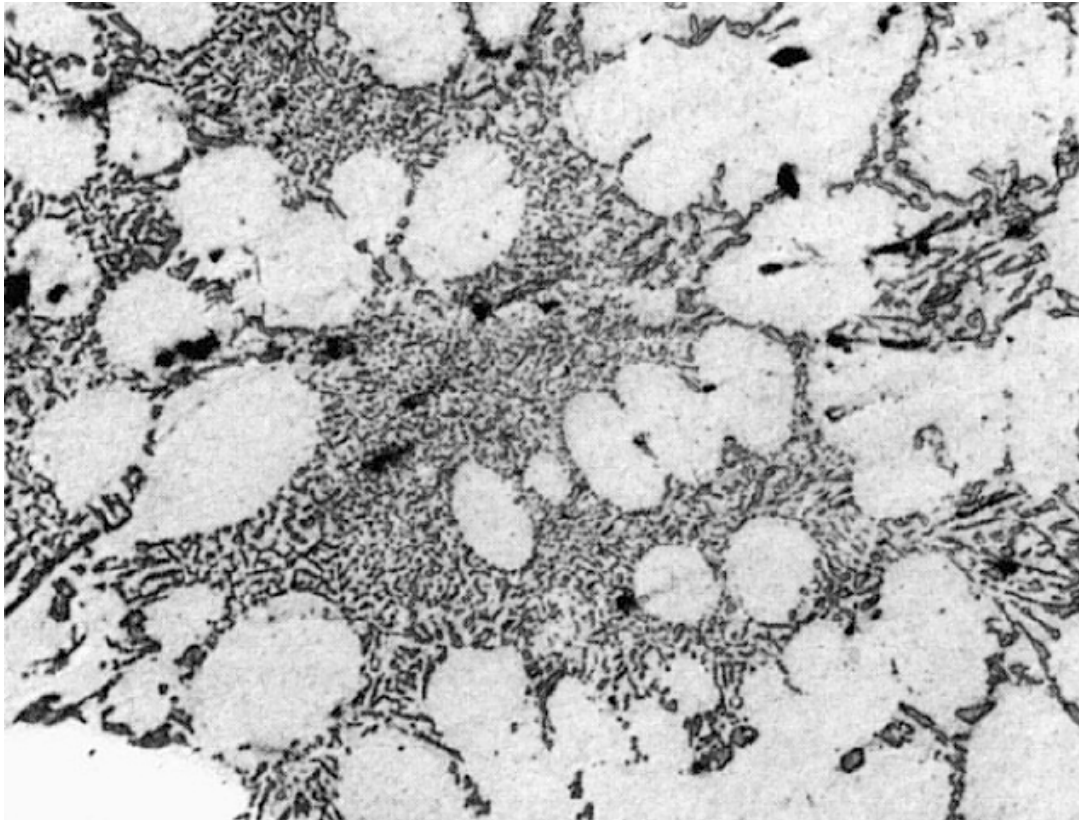


Bild 5: Gefüge einer überveredelten Legierung G-AlSi7Mg mit 0,025 % Sr (V = 400 : 1) © GIESSEREI LEXIKON

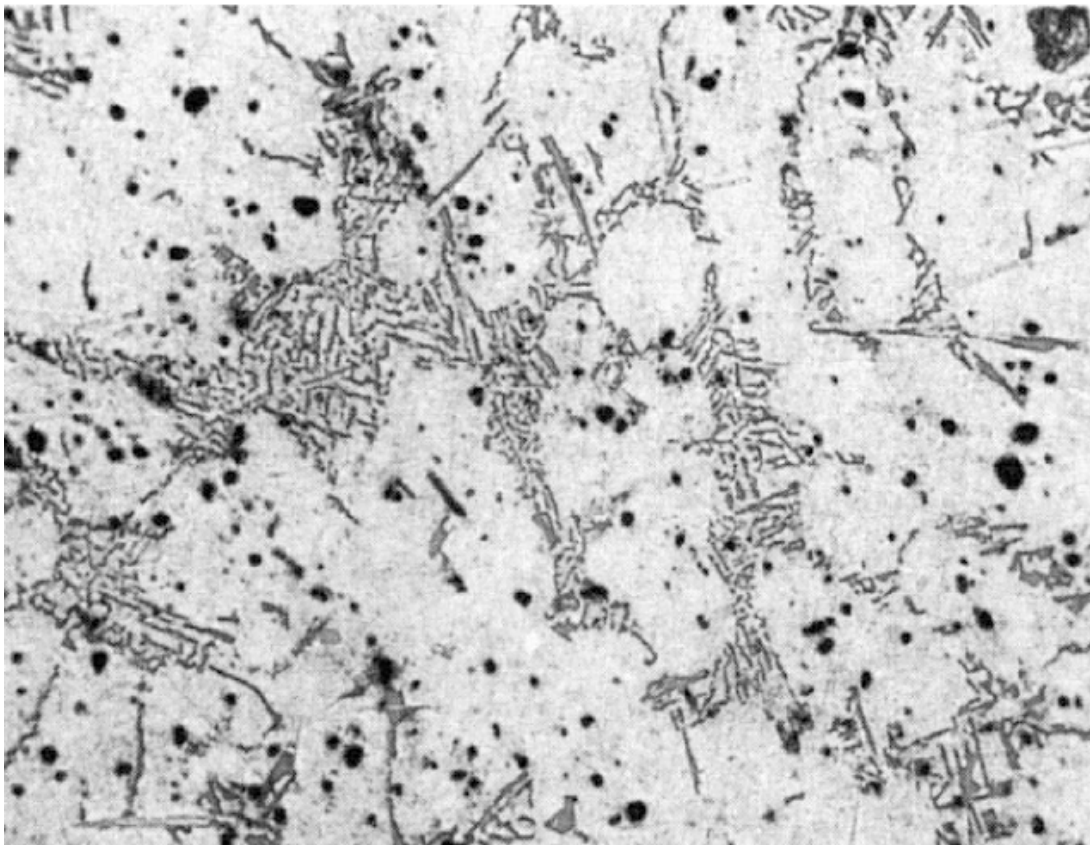


Bild 6: Gefüge einer stark überveredelten Legierung G-AlSi7Mg mit 0,090 % Sr (V = 400 : 1) © GIESSEREI LEXIKON

Strontiumveredlung

Wird Strontium als Veredlungszusatz verwendet, lässt sich praktisch der gleiche Effekt wie mit Natrium erzielen (Bild 3). Der grundlegende Unterschied besteht aber darin, dass dieser Veredlungseffekt sehr viel länger anhält als nach einem Natriumzusatz. Die Verfahrensweise wird als Dauerveredlung bezeichnet, obgleich dies, streng genommen, nicht zutrifft und besser eine Langzeitveredlung genannt werden sollte. Der Strontiumgehalt in der Legierung nimmt nämlich ebenfalls mit fortschreitender Warmhaltedauer ab, nur verläuft dieser Vorgang wesentlich langsamer als bei der Natriumveredlung und nicht synchron mit der Veredlungswirkung. Eine strontiumveredelte Al-Si-Schmelze kann über mehrere Stunden warmgehalten werden. Auch ist die Langzeitveredlung mit Strontium immerhin so beständig, dass sie ein mehrmaliges, wenn auch kein zu häufiges Umschmelzen verträgt. Dies ist ein wichtiger Vorteil gegenüber der Natriumveredlung und ermöglicht überdies den Bezug von Blockmetall, das bereits im Hüttenwerk mit Strontium veredelt worden ist.

Der Strontiumzusatz erfolgt in Form einer Aluminium-Vorlegierung mit 5 oder 10 % Sr. Die Dosierung wird ähnlich wie beim Natriumzusatz mit einer Zugabe von etwa 0,01 bis 0,02 % Sr vorgenommen, sofern die Legierung keine übermäßig hohen Phosphorbeimengungen enthält. Für die Legierung G-AlSi7Mg genügen im Normalfall Strontiumgehalte zwischen 0,005 und 0,01 %. Zu beachten gilt, dass Strontium eine gewisse Inkubationszeit benötigt, bis die volle Veredlung entwickelt ist. Sie hängt von der Art des Strontiumzusatzes ab und beträgt 10 bis 30 in Sonderfällen bis 40 Minuten. Vorlegierungszusätze in stückiger Form brauchen mehr Zeit zum Lösen als beispielsweise dünne Stäbe aus 10 % Sr enthaltender Aluminiumlegierung. Zum Teil wird in manchen Gießereien die Vorlegierung vorgeschmolzen und im flüssigen Zustand zu Veredlung zugesetzt. Einfacher ist es natürlich, bereits mit Strontium veredeltes Blockmetall (und Kreislaufmetall) im Schmelzbetrieb einzusetzen, sodass in der Gießerei keine Veredlung mehr vorgenommen werden muss. Trotzdem sollte man sich durch geeignete Kontrollen vergewissern, dass die gießfertige Schmelze noch ausreichend veredelt ist bzw. den hierzu erforderlichen Strontiumgehalt aufweist (thermische Analyse).

Im Gefüge einer mit Strontium vollveredelten Legierung sind die Siliziumfasern bei der Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop Seetang ähnlich miteinander verflochten (Bild 4). Liegt Überveredlung vor (Bild 5), sind unter dem Rasterelektronenmikroskop keine Seetang ähnlichen Strukturen mehr erkennbar. Je höher der Strontiumgehalt bemessen wird, desto stärker ist die Überveredlung (Bild 6) und desto gröber das Eutektikum.

Kombinierte Natrium-Strontium-Veredlung

Eine Kombination beider Veredlungsverfahren ist möglich. Hierbei besteht eine leicht additive Wirkung beider Veredlungselemente, die sich gegenseitig nicht stören. Die Anwendung erstreckt sich auf Sand- und Kokillenguss, besonders, wenn längere Warmhaltung erforderlich ist.

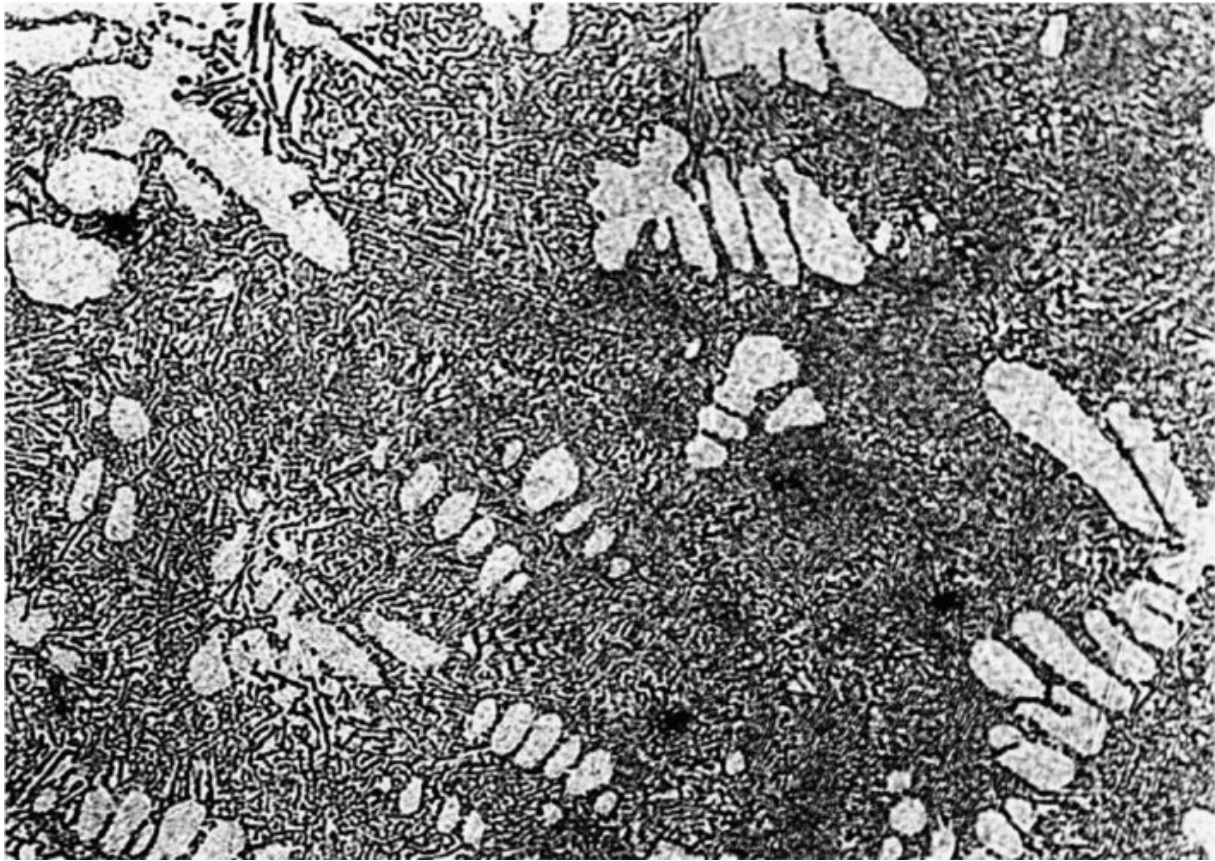


Bild 7: Gefüge einer mit Barium veredelten G-AlSi- Legierung mit 11 % Si
(Kokillenguss)© *GIESSEREI LEXIKON*

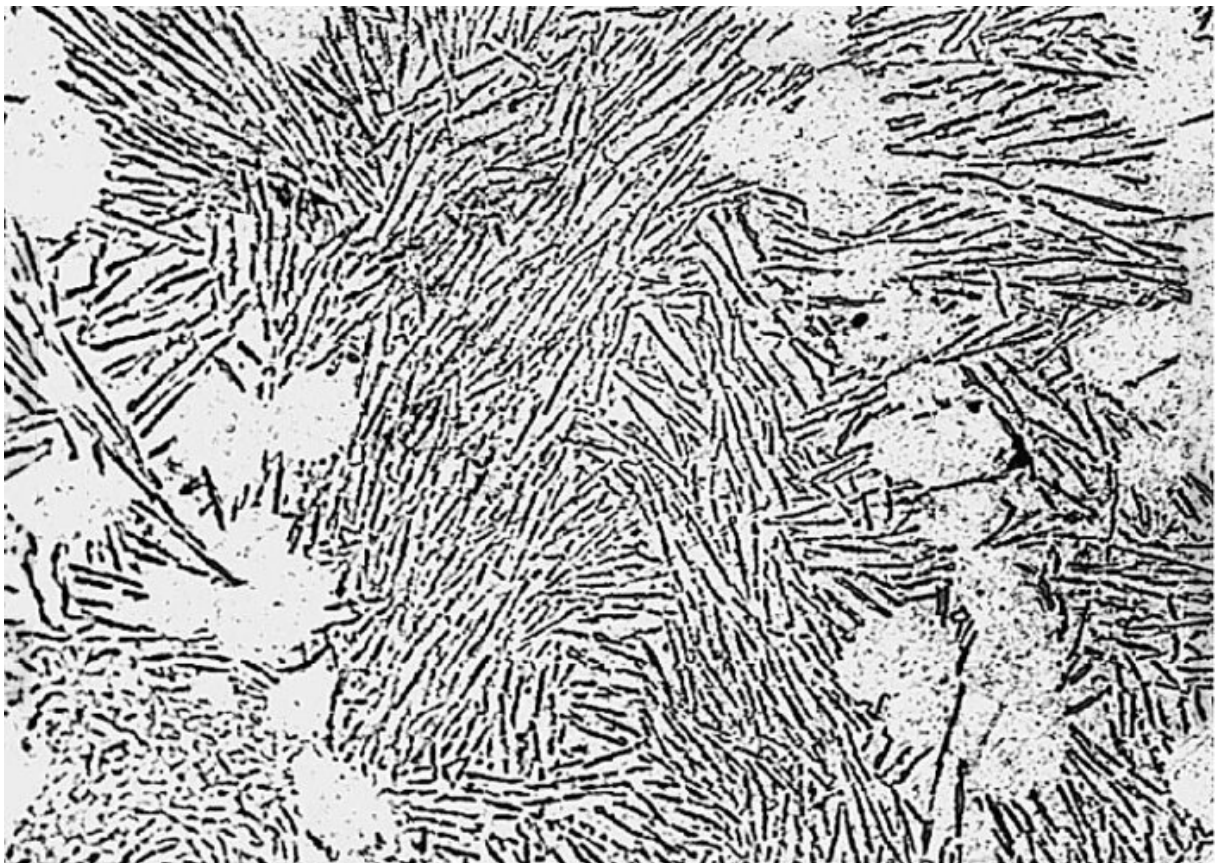


Bild 8: Gefüge einer mit Antimon veredelten S-AlSi-Legierung mit 10 % Si
(Kokillenguss)© *GIESSEREI LEXIKON*

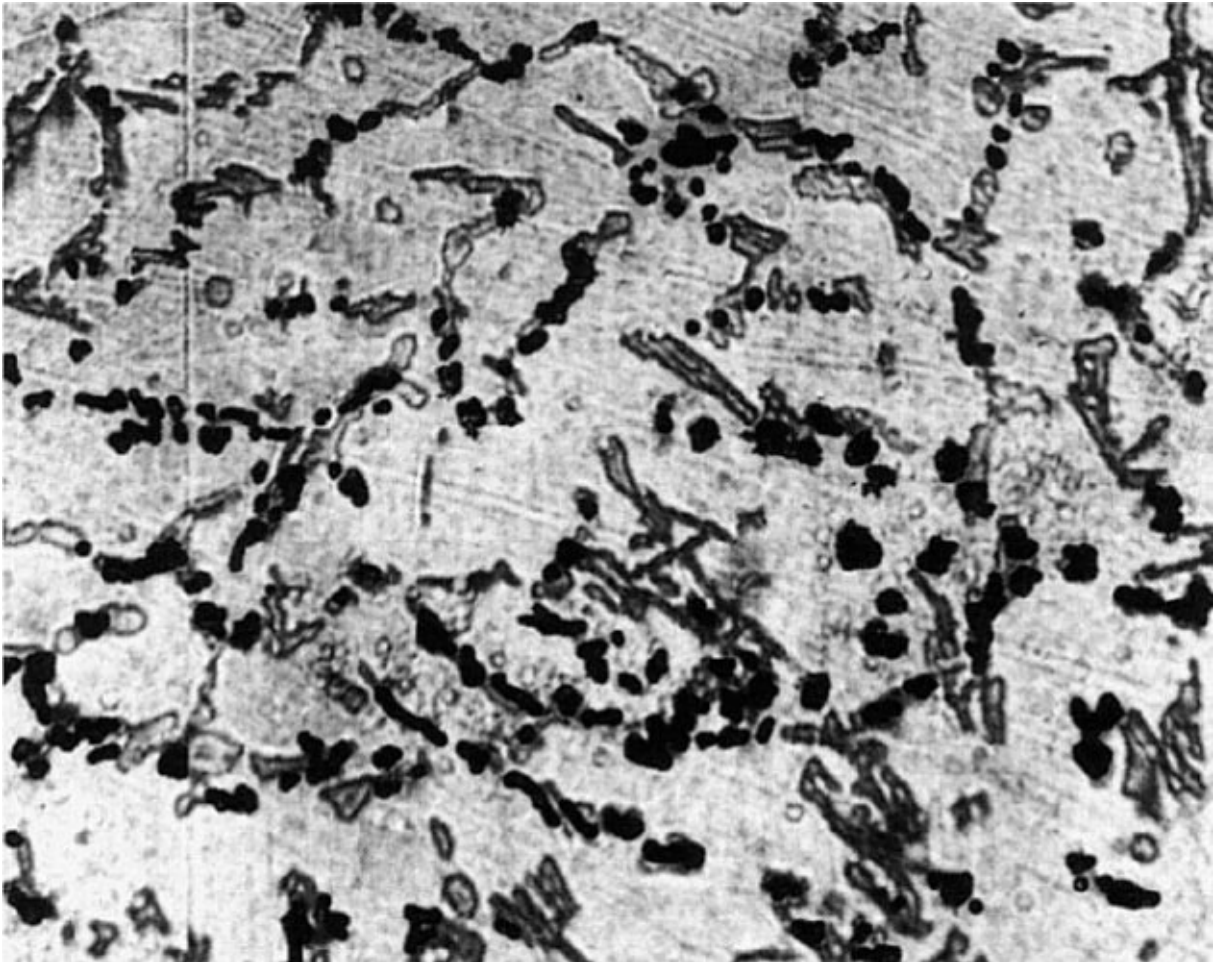


Bild 9: Bei der Strontiumveredlung einer antimonhaltigen Schmelze entstandene intermetallische Verbindung $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{Sr}$ (dunkel), die den Veredlungseffekt aufhebt (V = 100 : 1) © *GIESSEREI LEXIKON*

Bariumveredlung

Mit Barium lässt sich ein ähnlicher Langzeit-Veredlungseffekt wie mit Strontium erzielen (Bild 7). Dies betrifft sowohl eutektische als auch untereutektische Al-Si-Legierungen. Wegen der nur sehr geringen Unterkühlung bariumveredelter Schmelzen darf die Abkühlgeschwindigkeit in der Gießform nicht zu langsam sein. Die Veredlung mit Barium ist daher praktisch nur für Kokillenguss (und Niederdruck-Kokillenguss) anwendbar. Die erforderliche Zusatzmenge beträgt mind. 0,03 % Ba. Die meisten Bariumverbindungen sind giftig.

Antimonveredlung

Antimonzusätze werden mitunter in der Gussfertigung bei untereutektischen Al-Si-Legierungen vorgesehen. Die Wirkung des Antimons ist ähnlich wie bei der Veredlung, im strengen Sinne handelt es sich eher um eine Dauerfeinung als um eine Dauerveredlung. Das eutektische Silizium wird feinnadelig ausgeschieden (Bild 8). Wird eine Wärmebehandlung vorgenommen, zerfallen die Nadeln in feine Tröpfchen förmige Siliziumpartikel. Auf diese Weise werden gleichwertige oder sogar noch bessere mechanische Eigenschaften als mit natrium- oder strontiumveredelten Legierungen gleicher Zusammensetzung erreicht.

Die Feinungswirkung hängt auch hier wieder vom Phosphorgehalt der Legierung ab, außerdem noch von der Erstarrungsgeschwindigkeit. Der Antimongehalt beträgt etwa 0,1 bis 0,3 % Sb und ist umso höher zu bemessen, je mehr Phosphor die Legierung enthält und je langsamer die Erstarrung verläuft. Antimongefeintes Metall ist gut umschmelzbeständig und besitzt somit eine Feinungswirkung auf Dauer. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich auf untereutektische Al-Si-Legierungen, vor allem, wenn sie wärmebehandelt bzw. warmausgehärtet werden.

Antimon wirkt sich störend auf die Veredlung mit Natrium oder Strontium aus. Die Störwirkung beruht auf der Bildung intermetallischer Verbindungen von Antimon mit Natrium beziehungsweise Strontium in der Al-Si-Legierungsschmelze (Bild 9). Dadurch wird das Natrium oder Strontium für das eutektische Silizium unwirksam gemacht. Antimonhaltiges Kreislaufmetall ist deswegen streng getrennt zu halten und darf nicht in Schmelzen gelangen, die mit Natrium und/oder Strontium (bzw. Barium) veredelt werden. Dies und die Recycling-Schwierigkeiten mit dem anfallenden antimonhaltigen Aluminiumschrott sind der Grund, dass die Feinungsbehandlung mit Antimon begrenzt angewandt wird. Hinzu kommt, dass die Gießeigenschaften der antimongefeinten Legierungen bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten (Sandguss, größere Waddicken) relativ schlechter sind als von natrium- oder strontiumveredelten Schmelzen. Zu erwähnen ist auch, dass Antimon giftige Hydride bildet, ein Vorgang, der möglicherweise auch bei der Schmelzebehandlung beachtet werden müsste. Im Allgemeinen gelten Antimonverbindungen als gesundheitsschädlich und umweltgefährlich. Antimonfluorid wird als giftig und die Chloride werden als ätzend eingestuft.