



## Kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von Al-Mg-Si-Legierungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) der Fakultät für Maschinenbau  
und Schiffstechnik der Universität Rostock.

*vorgelegt von Benjamin Milkereit  
geboren am 16.08.1980 in Teterow*

Gutachter:

*Prof. Dr.-Ing. habil. Olaf Keßler*

Universität Rostock  
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik  
Lehrstuhl für Werkstofftechnik

*Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph Schick*

Universität Rostock  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Institut für Physik | Arbeitsgruppe Polymerphysik

*Prof. Dr.-Ing. habil. Franz Hoffmann*

Stiftung Institut für Werkstofftechnik Bremen  
Werkstofftechnik I Wärmebehandlung

Abgabe: 01.12.2010, Verteidigung: 01.03.2011

urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0074-3



Was wir wissen, ist ein Tropfen,  
was wir nicht wissen – ein Ozean.

Isaac Newton



---

## Kurzfassung

Der Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf das Ausscheidungsverhalten von Aluminiumlegierungen wird, in Anlehnung an ZTU-Diagramme von Stählen, in kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen dargestellt. Solche Diagramme sind bisher für Aluminiumlegierungen kaum verfügbar. Daher wurde in dieser Arbeit ein Verfahren zur Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen für Aluminiumlegierungen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) entwickelt. Werden Al-Mg-Si-Legierungen in legierungsspezifisch langsamen Kühlgeschwindigkeitsbereichen von Lösungsglühbedingungen in einem DSC abgekühlt, sind in den Abkühlkurven mindestens zwei exotherme Ausscheidungsreaktionsbereiche zu erkennen, die Hoch- sowie die Niedertemperaturreaktionen. Die Zeitabhängigkeit der Ausscheidungsprozesse ist signifikant vom Legierungsgehalt abhängig (obere kritische Abschreckgeschwindigkeiten der Chargen: EN AW-6060 Massenanteile: Mg: 0,44 %, Si: 0,4 %: 30 K/min; EN AW-6082<sub>high</sub>: Massenanteile Mg: 1,05 %, Si: 1,23 %: 8000 K/min). Um Aufschluss darüber zu erhalten, welche Phasen dabei ausgeschieden werden, wurden umfangreiche Gefügeanalysen mittels Licht- und Raster- sowie Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Elektronen-Rückstreubeugung (EBSD), sowie Härteprüfungen an unterschiedlich abgekühlten Proben durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass bei den Hochtemperaturreaktionen Mg<sub>2</sub>Si ausgeschieden wird. Die Keimbildung der Mg<sub>2</sub>Si-Partikel erfolgt überwiegend an Primärausscheidungen. Bei den Niedertemperaturreaktionen werden die Phasen  $\beta$ , bzw. B, ausgeschieden, die Keimbildung erfolgt überwiegend gleichmäßig verteilt im Korninneren.



---

## Abstract

The cooling rate dependence of the precipitation behaviour of aluminium alloys is described by continuous cooling precipitation diagrams in analogy to continuous cooling transformation diagrams of steels. Such diagrams are hardly available for aluminium alloys. Hence in this work methods were developed to record continuous cooling precipitation diagrams for aluminium alloys by differential scanning calorimetry (DSC). If Al-Mg-Si-alloys are cooled from solution annealing conditions in an alloy specific slow cooling rate range at least two exothermal reaction regions are detectable, the high-temperature- but also the low-temperature-reactions.

The time dependence of the precipitation processes is significantly depending on the alloy content (alloy specific upper critical cooling rates: EN AW-6060: mass fractions Mg: 0.44 %, Si: 0.4 %: 30 K/min; EN AW-6082<sub>high</sub>: mass fractions Mg: 1.05 %, Si: 1.23 %: 8000 K/min). To understand which phases are precipitated during these reaction regions extensive microstructure analyses were done by light, scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalyses (EDX), X-ray diffraction (XRD) and electron backscatter diffraction (EBSD), but also hardness testing on samples which were cooled under several conditions. It could be shown that Mg<sub>2</sub>Si is precipitated during the high-temperature-reactions. Nucleation of Mg<sub>2</sub>Si mainly takes place on primary precipitates. During the low-temperature reactions the phases  $\beta''$  resp.  $B''$  are precipitated, the nucleation mainly takes place evenly distributed inside the grains.



---

1	Einleitung .....	1
2	Stand der Technik .....	5
2.1	Aushärtbare Aluminium-Knetlegierungen .....	5
2.1.1	Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung.....	5
2.1.2	Ausscheidungshärten.....	6
2.1.3	Legierungssystem Al-Mg-Si (6xxx).....	9
2.2	Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme für Aluminiumlegierungen .	13
2.2.1	Arten von Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen .....	15
2.2.2	Kontinuierliche      Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von Aluminiumlegierungen .....	16
2.3	Grundlagen der Differential Scanning Calorimetry .....	27
3	Werkstoffe und Methoden .....	35
3.1	Untersuchte Aluminiumlegierungen.....	35
3.2	Übersicht über Untersuchungsumfang und Methodik.....	42
3.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	44
3.3.1	Versuchsdurchführung .....	44
3.3.2	Auswertung der DSC-Messungen: Rohdatenaufbereitung .....	51
3.3.3	Auswertung der DSC-Messungen: Bestimmung charakteristischer Größen und Trennung von überlappenden Reaktionsanteilen .....	58
3.3.4	Abschätzung des Volumenanteils von Ausscheidungen anhand der spezifischen Ausscheidungswärme.....	79
3.3.5	Fehlerbetrachtung und Grenzen des DSC-Verfahrens.....	82
3.4	Gefüge- und Kristallstrukturuntersuchungen .....	84
3.4.1	Probenpräparation für Metallographie .....	84
3.4.2	Licht- und Rasterelektronenmikroskopie .....	84
3.4.3	Röntgendiffraktometrie .....	86
3.4.4	Elektronenrückstreubeugung.....	87
3.4.5	Transmissionselektronenmikroskopie.....	88
3.5	Härteprüfung .....	90

---

4	Ergebnisse .....	93
4.1	Ergebnisdarstellung .....	93
4.2	Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6005A.....	97
4.3	Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6060 .....	113
4.4	Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6063 .....	119
4.5	Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6082 <sub>low</sub> .....	127
4.6	Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6082 <sub>high</sub> .....	137
4.7	Vergleich der Legierungen.....	145
5	Diskussion .....	149
5.1	Vergleichende Diskussion der Ergebnisse .....	149
5.1.1	Diskussion der DSC-Ergebnisse und Härteverläufe .....	149
5.1.2	Diskussion der metallographischen Analysen .....	163
5.2	Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zum Stand der Technik .....	169
5.3	Ausblick .....	173
6	Zusammenfassung .....	175
	Selbständigkeitserklärung .....	I
	Literaturverzeichnis .....	II
	Anhang .....	VIII
	A. Abkürzungsverzeichnis .....	VIII
	B. Abbildungsverzeichnis .....	VIII
	C. Tabellenverzeichnis.....	XV
	Danksagung .....	XVII
	Falttasche .....	XXI

## 1 Einleitung

Reines Aluminium besitzt eine sehr geringe Festigkeit. Um Aluminium als Konstruktionswerkstoff sinnvoll einsetzen zu können, muss die Festigkeit signifikant gesteigert werden. Dies gilt insbesondere für Leichtbauanwendungen. Häufig wird die Steigerung der Festigkeit bei Aluminium über das Legieren mit anderen Elementen realisiert. Die Legierungselementatome und ggf. die Aluminiumatome können Teilchen mit Größen im Nanometerbereich bilden. Diese Teilchen behindern die Versetzungsbewegung im Aluminiummischkristall und steigern somit die Festigkeit der Legierung.

Die Bildung der Teilchen erfolgt über eine Wärmebehandlung. Das wichtigste Wärmebehandlungsverfahren zur Steigerung der Festigkeit von Aluminiumlegierungen ist das Ausscheidungshärteln. Der technologische Prozess des Ausscheidungshärtens besteht aus den Teilschritten: Lösungsglühen, Abschrecken und Auslagern.

Beim Lösungsglühen werden die relevanten Legierungselementatome im Aluminiummischkristall gelöst und gleichmäßig im Korninneren verteilt. Dieser Zustand soll beim Abschrecken eingefroren werden, um den notwendigen Zwischenzustand des übersättigten Mischkristalls einzustellen. Die übersättigt gelösten Legierungselementatome werden während des Auslagerns kontrolliert ausgeschieden und bilden die zur Steigerung der Festigkeit notwendigen intermetallischen Teilchen.

Ein wesentlicher Wärmebehandlungsparameter beim Ausscheidungshärteln ist die Abschreckgeschwindigkeit. Diese muss so hoch sein, dass diffusionsgesteuerte Ausscheidungsvorgänge beim Abschrecken vollständig unterdrückt werden. Sie sollte aber auch nicht zu hoch sein, um hohe Bauteilverzüge und Eigenspannungen zu vermeiden. Um eine optimale Balance zwischen den beiden gegensätzlichen Anforderungen zu erreichen, sollte das Abschrecken mit einer Kühlgeschwindigkeit erfolgen, die nur geringfügig oberhalb der legierungsspezifischen, kritischen Abschreck-

geschwindigkeit liegt. Diese ist die langsamste Abkühlgeschwindigkeit, bei der keine diffusionsgesteuerten Ausscheidungsreaktionen ablaufen.

Der Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf das Ausscheidungsverhalten von Aluminiumlegierungen wird, in Anlehnung an Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme (ZTU) von Stählen, in kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen dargestellt. Mit Hilfe der Informationen aus kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen ist es für Aluminiumlegierungen möglich, den Teilschritt des Abschreckens innerhalb des Ausscheidungshärtens zu optimieren. Daher können diese Diagramme zukünftig eine ähnlich hohe Bedeutung erlangen wie die ZTU-Diagramme von Stählen.

Für Aluminiumlegierungen sind jedoch entsprechende kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme bislang nur in sehr geringem Maße erhältlich. Ein Grund hierfür ist, dass nur sehr wenige Verfahren zu deren Aufnahme existieren, da z.B. die für Stahl typischen Messverfahren bei Aluminiumlegierungen nicht oder nur eingeschränkt anwendbar sind. Die wenigen möglichen Verfahren sind zudem nicht bis zur Anwendungsreife entwickelt.

Bei Aluminiumlegierungen besteht die Schwierigkeit für die Messung darin, dass die Ausscheidungs-Reaktionen, die während des Abschreckvorgangs möglicherweise stattfinden, sehr schwach sind. Um sie zu erfassen, sind folglich sehr empfindliche Messaufbauten notwendig.

Bei Stählen laufen während vergleichbarer Wärmebehandlungen typischerweise Phasentransformationen mit großen Änderungen im gesamten Volumen ab. Im Unterschied dazu bleibt bei Aluminiumlegierungen die Matrixphase relativ konstant. Lediglich die zuvor gelösten Legierungselementatome, deren Massenanteil typischerweise nur wenige Prozent ausmacht, scheiden aus und bilden Teilchen. Das Volumen dieser Teilchen macht wiederum nur wenige Prozent aus. Daher sind die für Stahl gängigen Verfahren zur Aufnahme von ZTU-Diagrammen (z.B. Dilatometrie) nicht für Aluminiumlegierungen geeignet.

In den vergangenen Jahren wurde gezeigt, dass die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ein sehr gut geeignetes Verfahren zur Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen von Aluminiumlegierungen ist [1-4]. Bei dieser Messmethode wird die Ausscheidungswärme als Messeffekt genutzt. Die DSC bietet die Möglichkeit, kontrollierte Kühlvorgänge über den gesamten für Aluminiumlegierungen technisch interessanten Kühlgeschwindigkeitsbereich durchzuführen. Im

---

Gegensatz zu anderen möglichen Verfahren können über die DSC-Ergebnisse zudem Aussagen über den Volumengehalt an Ausscheidungen und damit über den Grad an Übersättigung getroffen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methodik zu Erfassung von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen von Aluminiumlegierungen signifikant weiterentwickelt und beschrieben. Auf die Durchführung und Auswertung der DSC-Experimente wird detailliert eingegangen. Es wird keine Excesswärme freigesetzt, solange der gelöste Anteil an Legierungselementatomen vollständig im Aluminiummischkristall übersättigt gelöst bleibt. Um die legierungsspezifischen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten zu erkennen, muss daher die DSC-Methode zwangsläufig an ihre Grenzen geführt werden. Die Herausforderung ist an dieser Stelle, zwischen dem instrumentbedingten Rauschen und den Reaktionen zu unterscheiden. Ein weiteres erhebliches Problem ist die Trennung von überlappenden Reaktionsanteilen. Im Vergleich zum Stand der Technik werden Auswertungsmöglichkeiten vorgestellt, die eine objektivere und exaktere Datenauswertung ermöglichen.

Die DSC liefert darüber Informationen, bei welchen Temperaturen und zu welchen Zeiten Ausscheidungsreaktionen ablaufen und wie intensiv diese sind. Es werden jedoch keine Informationen darüber erhalten, welche Reaktionen ablaufen. Für ein umfassendes Verständnis der Vorgänge während des Abkühlens von Aluminiumlegierungen sind diese Informationen aber von hoher Bedeutung.

Um vollständige kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zu erhalten, sind daher umfangreiche metallographische und kristallographische Untersuchungen notwendig. In der vorliegenden Dissertation werden Möglichkeiten vorgestellt, Informationen über die Art der gebildeten Ausscheidungen anhand von Gefüge- und Kristallstrukturuntersuchungen zu erlangen. Neben den klassischen Methoden der Metallographie werden für die Identifikation der Ausscheidungen Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie, für Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen die Energiedispersive Röntgen-Mikrobereichsanalyse und für die Kristallstrukturen drei verschiedene Beugungsverfahren herangezogen. Zudem wird anhand der Vickershärte ein ausgewählter mechanischer Kennwert als Funktion der Kühlgeschwindigkeit betrachtet.

Die Methodik zur Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen wird beispielhaft an fünf Legierungen des Systems Al-Mg-Si verdeutlicht. Für alle fünf Legierungen wurden die entsprechenden Diagramme aufgenommen.



## 2 Stand der Technik

### 2.1 Aushärtbare Aluminium-Knetlegierungen

#### 2.1.1 Möglichkeiten der Festigkeitssteigerung

Bei Metallen ist die Gleitung von Versetzungen der Hauptmechanismus der plastischen Verformung. Können Versetzungen bei Temperaturen unterhalb des ca. 0,4-fachen der Schmelztemperatur in Kelvin ohne größeren Widerstand gleiten ist die Festigkeit des Werkstoffs gering. Wird die Gleitung der Versetzungen dagegen behindert, ist ein zusätzlicher Spannungsaufwand notwendig, damit die Versetzungen das Hindernis überwinden und gleiten kann – die Festigkeit ist höher. Die einzelnen Mechanismen der Festigkeitssteigerung beruhen damit auf dem Einbau von Hindernissen in den Gleitweg der Versetzungen.

Hindernisse können sein:

- Fremdatome – Spannungsfelder der gelösten Fremdatome behindern Gleitung (Mischkristallverfestigung),
- Versetzungen – erzeugbar durch Kaltverformung (Versetzungverfestigung),
- Korngrenzen – Festigkeitssteigerung durch Verkleinerung der Körner (Korngrenzenverfestigung),
- Teilchen – durch Einbau von Teilchen in den Gleitweg (Teilchenverfestigung).

Eine Vielzahl von Aluminiumlegierungen eignet sich sehr gut für die Teilchenverfestigung. Daher wird dieser Verfestigungsmechanismus häufig bei Aluminiumlegierungen angewendet und soll im Folgenden genauer betrachtet werden. Die Teilchenverfestigung wird durch das Einbauen von Teilchen in den Gleitweg der Versetzungen erreicht. Dieser Teilcheneinbau kann z.B. durch eine Ausscheidungsverfestigung geschehen. Die gleitenden Versetzungen können die Teilchen entweder

umgehen (sogenannter Orowan-Mechanismus) oder sie schneiden das Teilchen (Schneidmechanismus). Für beides ist eine zusätzliche Spannung notwendig, wodurch die Steigerung der Festigkeit bewirkt wird. Je nach Größe der Teilchen wird die Versetzung einen der beiden Mechanismen wählen. Dabei ist entscheidend, welcher zusätzlich aufzubringende Spannungsbetrag sich in Abhängigkeit von der Teilchengröße ergibt – der kleinere wird verwirklicht. Abbildung 1 zeigt den Zusammenhang von Teilchengröße und zusätzlich aufzubringendem Spannungsbetrag. Der größte Festigkeitsgewinn ergibt sich somit genau bei einem von der Art des Teilchens abhängigen kritischen Teilchendurchmesser  $d_{\text{krit}}$  [5]. Neben der Größe der Teilchen ist auch noch die Art der Phasengrenze zur Matrix von Bedeutung. Je nachdem, ob das Teilchengitter sich vollständig, teilweise oder gar nicht in das Matrixgitter einfügt, wird zwischen kohärenten, teilkohärenten und inkohärenten Grenzflächen unterschieden. Nur kohärente Teilchen können geschnitten werden.

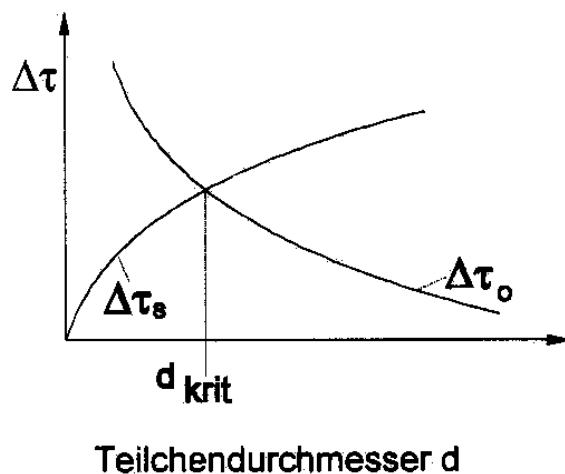


Abbildung 1: Abhängigkeit des zusätzlich aufzubringenden Spannungsbetrages  $\Delta\tau$  vom Teilchendurchmesser  $d$ ;  $\Delta\tau_s$  = Spannungsbetrag für Schneidmechanismus,  $\Delta\tau_o$  = Spannungsbetrag für Orowan-Mechanismus,  $d_{\text{krit}}$  – kritischer Teilchendurchmesser ([5], S.231)

### 2.1.2 Ausscheidungshärten

Teilchen, die zu einer Teilchenverfestigung führen, können bei aushärtbaren Aluminiumlegierungen über das sogenannte *Ausscheidungshärten* erzeugt werden. Dafür muss mindestens ein Legierungselement eine mit sinkender Temperatur abnehmende Löslichkeit im Aluminium-Mischkristall aufweisen. Ein Beispiel eines geeigneten Zweistoffsystems ist in der Abbildung 2 dargestellt. Das *Ausscheidungshärten* erfolgt in drei Schritten:

**Lösungsglühen:** Dabei wird der Werkstoff auf eine legierungsspezifische Temperatur (Größenordnung: 500 °C) in der Regel in das Einphasengebiet des homogenen Aluminiummischkristalls erwärmt und bei dieser Temperatur für eine gewisse Dauer gehalten. Bedingt durch die mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit von mindestens einem Legierungselement gehen die Atome dieses Elementes allmählich in Lösung. Ziel ist es, möglichst viele der Legierungselementatome zu lösen. Zusätzlich steigt bei der Lösungsglühtemperatur, bedingt durch die größere Beweglichkeit der Atome, die Konzentration an vorhandenen Leerstellen im Kristallgitter.

**Abschrecken:** Das (hinreichend schnelle) Abkühlen von der Lösungsglühtemperatur auf Raumtemperatur (RT). Dabei bleiben die zuvor bei hoher Temperatur im Matrixgitter gelösten Atome zwangsgelöst. Auch die bei Lösungsglühtemperatur erhöhte Konzentration an Leerstellen wird (zum Teil) eingefroren. Somit entsteht ein an Fremdatomen und Leerstellen doppelt übersättigter Mischkristall (ÜMK).

**Auslagern:** Die Lagerung bei RT (Kaltauslagerung) oder bei leicht erhöhter Temperatur (100 bis 200 °C; Warmauslagerung) führt zur Ausscheidung der Legierungselementatome aus dem ÜMK. Dabei bilden sich intermetallische Teilchen, die zum Teil die Festigkeit steigern. Dies erfordert Diffusion der Legierungselementatome, welche durch die Leerstellen-Übersättigung des Mischkristalls begünstigt wird. Die ausgeschiedenen Teilchen behindern das Gleiten der Versetzungen und steigern somit die Festigkeit.

Welches Potential das *Ausscheidungshärten* bietet, zeigt Abbildung 3. Darin ist ein Überblick über die Zugfestigkeitsbereiche wichtiger Aluminium-Knetwerkstoffe gegeben.

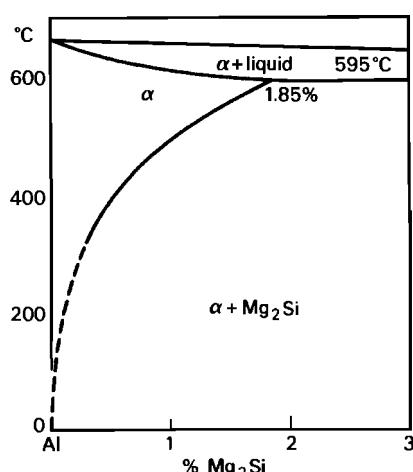


Abbildung 2: quasibinäres Zustandsdiagramm Al-Mg<sub>2</sub>Si ([6], S. 63)

Diese Arbeit befasst sich mit dem Prozessschritt des Abschreckens und dabei speziell mit dem Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf das Ausscheidungsverhalten beim Abkühlen von Lösungsglühbedingungen. Die Abkühlgeschwindigkeit sollte in der realen Fertigung von Halbzeugen und Bauteilen so gering wie möglich gehalten werden, um Eigenspannungen und Verzüge zu minimieren. Gleichzeitig muss die Abkühlung aber so schnell wie nötig erfolgen, um gerade noch den doppelt übersättigten Mischkristall einzufrieren. Denn nur wenn in dem ÜMK mindestens die gelöste Konzentration an Legierungselementatomen vollständig erhalten bleibt, kann während des anschließenden Auslagerns die maximale Festigkeit des Werkstoffes eingestellt werden. Wird zu langsam gekühlt, werden bereits während des Abkühlvorgangs Teilchen aus dem ÜMK ausgeschieden. Solche Ausscheidungen sind, aufgrund der im Vergleich zum Auslagern wesentlich erhöhten Diffusion, relativ grob und wirken sich meist negativ auf die Duktilität und das Korrosionsverhalten aus. Laut ALUMINIUM-TASCHENBUCH [5] ist „die zur Erhaltung des übersättigten Zustands erforderliche Abkühlgeschwindigkeit [...] in erster Linie von der Legierungszusammensetzung abhängig. Einige Legierungen erfordern hohe Abkühlgeschwindigkeiten (z.B. durch das Abschrecken in Wasser erreichbar). Bei anderen Legierungen genügt eine Abkühlung an bewegter Luft oder in einem Wassernebel.“

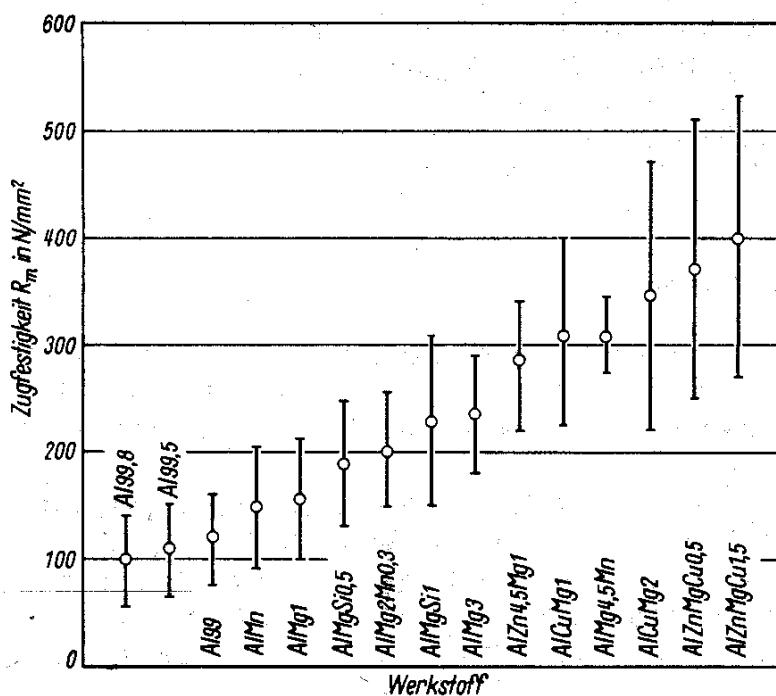


Abbildung 3: Überblick über die Festigkeitsbereiche wichtiger Aluminium-Knetwerkstoffe ([5], S.148)

Dieses Verhalten wird als Abschreckempfindlichkeit einer Legierung bezeichnet. Für die meisten Aluminium-Legierungen sind die genauen Werte der zur Erhaltung des ÜMKs notwendigen Abkühlgeschwindigkeiten nicht bekannt. Das lässt sich unter anderem damit erklären, dass die Ausscheidungsreaktionen der Aluminiumlegierungen z.B. im Vergleich zur Umwandlung von Stählen schwach sind. Daher können die für Stahl üblichen Messmethoden zur Erstellung von Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagrammen bei Aluminiumlegierungen nicht angewendet werden.

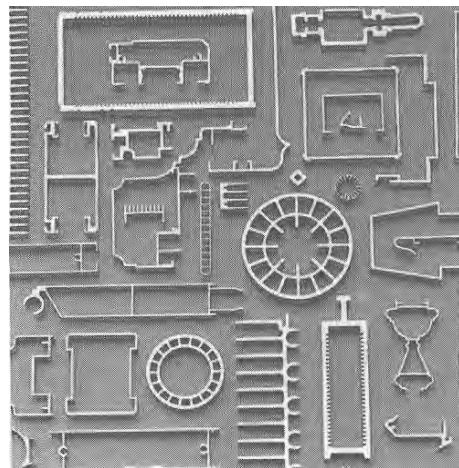
Die Abschreckempfindlichkeit von Aluminiumlegierungen stellt seit vielen Jahrzehnten ein intensiv bearbeitetes Forschungsfeld dar [1-4, 7-37]. Für Aluminiumlegierungen war es bis vor einigen Jahren nur möglich, die Abschreckempfindlichkeit indirekt zu messen, z.B. indem in einer Reihe von Versuchen die maximale Festigkeit nach Auslagerung aus verschiedenen Abschreckzuständen ermittelt wurde.

Wird der abgeschreckte Werkstoff ausgelagert, werden unterschiedliche Teilchenarten ausgeschieden. Je nach Auslagerungstemperatur können sich verschiedene metastabile Ausscheidungen vor Einstellung der nach Zustandsdiagramm zu erwartenden Gleichgewichtsphasen einstellen. Diese wirken je nach Phasenart, -größe und -verteilung in unterschiedlichem Maße festigkeitssteigernd [5]. Die komplette Entmischung des doppelt übersättigten Mischkristalls ist im Bezug auf die mögliche Vielfalt an zu bildenden Ausscheidungsphasen ein komplexer Prozess, der verschiedene Stufen enthalten kann [6]. Die gesamte Abfolge der ausgeschiedenen Teilchen nennt man Ausscheidungs-Sequenz. Laut POLMEAR [6] gilt die Ausscheidungssequenz des Legierungssystems Al-Mg-Si wegen der Vielzahl an möglichen Ausscheidungskristallstrukturen als das komplexeste aller aushärtbaren Aluminiumlegierungssysteme.

### 2.1.3 Legierungssystem Al-Mg-Si (6xxx)

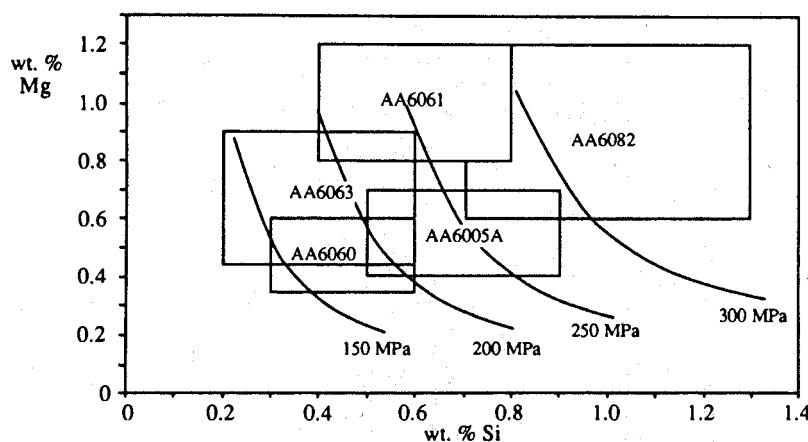
#### Anwendungsbereiche und Zusammensetzungen

Al-Mg-Si-Knetlegierungen sind sehr häufig verwendete aushärtbare Aluminiumlegierungen. Sie sind Strukturwerkstoffe mittlerer Festigkeit, lassen sich gut schweißen und sind relativ korrosionsbeständig. Bauteile aus Al-Mg-Si werden hauptsächlich extrudiert und sind seltener als Bleche oder Platten zu erhalten. Abbildung 4 zeigt einige Beispiele extrudierter Profile aus Al-Mg-Si. Die mögliche Komplexität der Form der verschiedenen Profile wird deutlich. Daraus können sich über den Profilquerschnitt hinweg unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten während des Abschreckens ergeben.



**Abbildung 4:** Beispiele von extrudierten Teilen aus Al-Mg-Si Legierungen (Sumitomo Metal Industries Ltd. aus [6], S. 139)

In den meisten Legierungen dieses Systems werden Magnesium und Silizium in ausgeglichenen Mengen zur Bildung von  $Mg_2Si$  (Massenverhältnis Mg:Si = 1,73:1) oder mit einem Überschuss an Silizium hinzugegeben. Eine Übersicht typischer Legierungen ist in der Abbildung 5 gegeben. Nach POLMEAR [6] lassen sich die kommerziellen Legierungen in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe enthält Zusätze von Silizium und Magnesium in Summe mit Massenanteilen von 0,8 bis 1,2 %. Diese Legierungen bieten den Vorteil, dass sie direkt nach dem Strangpressen abgeschreckt werden können und eine gesonderte Lösungsbehandlung entfällt. Die Abschreckung wird normalerweise durch einen Wassernebel erreicht. Bei dünnen Teilen (< 3mm) genügt oft sogar eine Luftkühlung. Zu dieser Gruppe gehört die Legierung 6063, als eine der am häufigsten gebrauchten aus dem System Al-Mg-Si. Bei einer Warmauslagerung auf maximale Festigkeit (T6-Behandlung) sind eine 0,2 % Dehngrenze von 215 MPa und eine Zugfestigkeit von 245 MPa typische Festigkeits-eigenschaften.



**Abbildung 5:** Grenzen der Zusammensetzung von einigen 6xxx Legierungen, dazu Bereiche der Festigkeiten nach T6 Behandlung ([38], S.395)

Diese Legierungen werden häufig für architektonische und dekorative Zwecke verwendet, auch, da sie gut auf die elektrolytischen Oberflächenbehandlungen ansprechen (z.B. Eloxieren).

Die anderen beiden Gruppen enthalten Silizium und Magnesium mit einem Massenanteil von mehr als 1,4 % in Summe und erreichen höhere Festigkeitswerte. Wegen einer größeren Abschreckempfindlichkeit dieser Gruppen ist es meist nötig, eine gesonderte Lösungsglühbehandlung mit anschließender Wasserabschreckung durchzuführen. Ein Beispiel ist die Legierung 6061 (Al-1Mg-0,6Si), der ein Kupfer-Massenanteil von 0,25 % hinzugefügt ist, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Die Legierungen in der dritten Gruppe enthalten einen Überschuss an Silizium im Bezug auf die Silizium-Menge, die zur Bildung von Mg<sub>2</sub>Si nötig wäre. Dieser Überschuss bringt ein gesteigertes Ansprechen auf die Ausscheidungsverfestigung, zum einen durch die Verfeinerung des Mg<sub>2</sub>Si und zum anderen durch Ausscheidung von Silizium mit sich [6].

### Ausscheidungssequenz Al-Mg-Si (6xxx)

Al-Mg-Si-Legierungen werden bei Temperaturen um 170 °C warmausgelagert. Der gesamte Ausscheidungsprozess gilt, wegen der Vielzahl an möglicherweise zu bildenden Kristallstrukturen, als der komplexeste aller aushärtbaren Aluminiumlegierungen. POLMEAR [6] merkt an, dass frühe Ausscheidungen in Form von Siliziumatom-Gruppierungen (Si-Cluster) entdeckt wurden, welche die nachfolgenden Ausscheidungsstufen maßgeblich beeinflussen. So kann während der kommerziellen Herstellung von Legierungshalbzeugen eine Pause zwischen dem Abschrecken und dem Beginn des Warmauslagerns liegen, die die erreichbaren mechanischen Eigenschaften beeinflusst (Abbildung 6). In Aluminiumlegierungen, die einen Massenanteil von mehr als 1 % Mg<sub>2</sub>Si enthalten, kann eine 24-stündige Pause zu einer Reduktion der Festigkeitseigenschaften von bis zu 10 % gegenüber den Werten, die bei sofortiger Auslagerung erzielt werden können, führen. Solch eine Pause von 24 h kann aber auch in Legierungen mit Massenanteilen von weniger als 0,9 % Mg<sub>2</sub>Si die Zugfestigkeit steigern. Diese Effekte werden auf Gruppierung gelöster Atome und Leerstellen, die bei Raumtemperatur auftreten, zurückgeführt [6].

In der Tabelle 1 ist die Ausscheidungssequenz für Legierungen des Systems Al-Mg-Si angegeben. Zur Ausscheidungssequenz existieren eine Vielzahl von Untersuchungen [39-63]. Viele der Autoren nutzten dabei die DSC als ein Untersuchungsverfahren, um die Ausscheidungssequenz beim Aufheizen zu charakterisieren [51-59, 61-63].

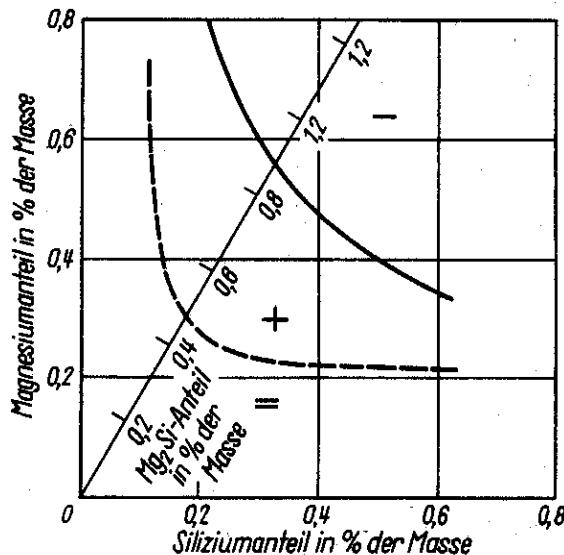


Abbildung 6: Bereiche des positiven und negativen Einflusses einer RT-Vorlagerung auf die Warmaushärtung von Al-Mg-Si-Legierungen; Raumtemperatur-Vorlagerung 24 h, Warmauslagerung 160 °C 16 h [64-65].

Es wird deutlich, dass im System Al-Mg-Si viele verschiedene Phasen entstehen können, die unterschiedliche Beiträge zur Festigkeitssteigerung liefern. Welche Phasen tatsächlich gebildet werden, ist von der exakten Legierungszusammensetzung und den Parametern der Wärmebehandlung abhängig.

Die beeinflussenden Parameter werden hier noch einmal aufgelistet, wobei die Reihenfolge keine Rangfolge darstellt:

- Zusammensetzung der Legierung,
- Lösungsglühtemperatur,
- Lösungsglühdauer,
- Abschreckgeschwindigkeit,
- Länge der Pause zwischen dem Abschrecken und dem Auslagerungsbeginn,
- Auslagerungstemperatur,
- Auslagerungsdauer.

**Tabelle 1: mögliche Ausscheidungsprozesse in Aluminiumlegierungen des Legierungssystems Al-Mg-Si (6xxx) (Außzüge aus [6], S. 57-59).**

Legierung	Ausscheidung	Bemerkung
Al-Mg-Si	Cluster & Co-Cluster aus Mg & Si Atomen	bildet sich schnell, aber verursacht geringe Verfestigung
	GP Zonen	Zonen scheinen kugelig, aber die Struktur ist nicht gut definiert.
	$\beta''$ monoklin $a = 1,534 \text{ nm}$ $b = 0,405 \text{ nm}$ $c = 0,683 \text{ nm}$ $\beta = 106^\circ$	kohärente Nadeln, liegen entlang $<100>_\alpha$ ; $(010)_{\beta''} // (100)_\alpha$ ; $[100]_{\beta''} // [310]_\alpha$ Gitterdimensionen der monoklinen Zelle sind anders in Legierungen mit hohem Si Gehalt. am stärksten verfestigende Ausscheidung. Bildet sich aus GP Zonen. Zusammensetzung nahe MgSi
	$\beta''$ hexagonal $a = 0,705 \text{ nm}$ $c = 0,405 \text{ nm}$	teilkohärente Stäbe, liegen entlang $<100>_\alpha$ ; $(0001)_{\beta''} // (100)_\alpha$ kann sich aus $\beta'''$ bilden. Verbindungen nahe $Mg_{1,7}Si$ .
	$B''$ hexagonal $a = 1,04 \text{ nm}$ $c = 0,405 \text{ nm}$	teilkohärente Latten, liegen entlang $<100>_\alpha$ . $(0001)_{B''} // (001)_\alpha$ ; $(1010)_{B''} // [510]_\alpha$ bildet sich gemeinsam mit $\beta''$ ; bevorzugt bei hohen Si:Mg Verhältnissen.
	$\beta$ Kubisch-flächenzentriert $Mg_2Si$ $a = 0,639 \text{ nm}$	Plättchen auf $\{100\}_\alpha$ können sich direkt aus $\beta''$ bilden.

## 2.2 Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme für Aluminiumlegierungen

Für das Erreichen der maximalen Festigkeit existiert eine kritische Abschreckgeschwindigkeit, bei der der ÜMK vollständig eingefroren wird. Wird während des bei der Lösungsglühtemperatur beginnenden Abkühlvorgangs diese kritische Abschreckgeschwindigkeit unterschritten, kommt es zu Ausscheidungen bei günstigen Diffusionsbedingungen. Daher werden diese, verglichen mit potentiell festigkeitssteigernden Ausscheidungen sehr grob. Solche groben Ausscheidungen wirken sich meist negativ auf die Eigenschaften der Legierung aus. Das Phänomen wird als

Abschreckempfindlichkeit bezeichnet. Die Abschreckempfindlichkeit von Aluminiumlegierungen wurde in den vergangenen Jahrzehnten relativ intensiv untersucht [1-4, 7-36]. Dabei ist es bis vor wenigen Jahren nur indirekt möglich gewesen, Aussagen über Ausscheidungen zu treffen, die während des Abschreckprozesses gebildet werden.

Idealerweise wird der Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf das Ausscheidungsverhalten von Aluminiumlegierungen, in Anlehnung an ZTU-Diagramme von Stählen, in kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen dargestellt. Diese Diagramme liefern dementsprechend wichtige Werkstoffdaten, die u.a. für die Optimierung und Wärmebehandlungssimulation des Abschreckprozesses unabdingbar sind. Allerdings sind für Aluminiumlegierungen kaum kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme verfügbar, da nur wenige experimentelle Verfahren zu deren Aufnahme existieren.

Die Schwierigkeit für die Messung besteht dabei darin, dass die Ausscheidungsreaktionen, die während des Abschreckvorgangs möglicherweise stattfinden, sehr schwach sind. Um sie zu erfassen, sind folglich sehr empfindliche Messaufbauten notwendig.

Im Unterschied zu den bei Stählen während vergleichbarer Wärmebehandlungen typischerweise ablaufenden Phasenumwandlungen mit großen Änderungen im gesamten Volumen, bleibt bei Aluminiumlegierungen die Matrix konstant. Lediglich die zuvor gelösten Legierungselementatome, deren Massenanteil typischerweise nur wenige Prozent ausmacht, scheiden aus und bilden Teilchen. Das Volumen dieser Teilchen macht typischerweise wiederum nur wenige Prozent aus.

Daher sind die für Stahl gängigen Verfahren zur Aufnahme von ZTU-Diagrammen (z.B. Dilatometrie) nicht für Aluminiumlegierungen geeignet. Ein mögliches Verfahren zur Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen für Aluminiumlegierungen ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC), bei der die Ausscheidungswärme als Messeffekt genutzt wird. Dieses Messverfahren beruht darauf, dass die Bildung der Ausscheidungsteilchen aus dem ÜMK exotherm verläuft. Die Reaktionsenergie lässt sich mit einem Kalorimeter bestimmen. Die DSC ist ein etabliertes Verfahren, die Ausscheidungssequenz von aushärtbaren Aluminiumlegierungen beim Auslagern zu untersuchen [51-59, 61-63]. STARINK [66] gibt einen Überblick über die DSC-Untersuchungen, die in den Jahren 1994 bis 2004 an Aluminiumlegierungen durchgeführt wurden.

## 2.2.1 Arten von Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen

Es gibt zwei verschiedene Arten von Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen: isotherme und kontinuierliche.

Für die Erstellung isothermer Ausscheidungs-Diagramme wird eine Reihe von Proben von der Lösungsglühtemperatur auf eine bestimmte Auslagerungstemperatur abgeschreckt und dort für verschiedene Zeitintervalle gehalten. Untersucht man nach jedem dieser Intervalle das Gefüge der Proben, lässt sich eine Aussage über entstandene Ausscheidungen treffen. Wird dieses Vorgehen mit vielen Proben bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen durchgeführt, kann man schließlich ein isothermes Ausscheidungs-Diagramm erstellen. Einige ausgewählte Beispiele sind in den Arbeiten [16-18, 30, 67] zu finden.

Der immense Aufwand, der nötig ist, um solche Diagramme beispielsweise mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu erstellen, führt dazu, dass nur relativ wenige isotherme, wenn auch mehr als kontinuierliche, Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme für Aluminiumlegierungen existieren.

Typischerweise besitzen die darin wiedergegebenen Ausscheidungsbereiche das Aussehen einer sogenannten C-Form. Die Form ist physikalisch begründbar: Bei hohen Temperaturen erfolgt eine hohe Diffusion bei gleichzeitig niedriger Keimstellendichte. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt hingegen eine schwache Diffusion bei gleichzeitig hoher Keimstellendichte. Daraus folgt, dass bei mittleren Temperaturen optimale Verhältnisse für die Ausscheidungsbildung herrschen. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Temperaturen sind die Ausscheidungsbedingungen schlechter, daher hat der Ausscheidungsbereich eine C-Form, deren Nase im Bereich optimaler Temperaturen liegt. Die Aussagefähigkeit dieser Diagramme ist allerdings begrenzt. Sie sind strenggenommen nicht auf kontinuierliche Abkühlvorgänge übertragbar.

EVANCHO und STALEY entwickelten die „Quench factor Analyse“, mit deren Hilfe es begrenzt möglich ist, aus isothermen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen auf kontinuierliche Kühlvorgänge zu schließen [17, 68].

Die Daten aus isothermen Ausscheidungs-Diagrammen finden heutzutage z.B. in der numerischen Simulation zur Berechnung von Wärmebehandlungsprozessen Anwendung.

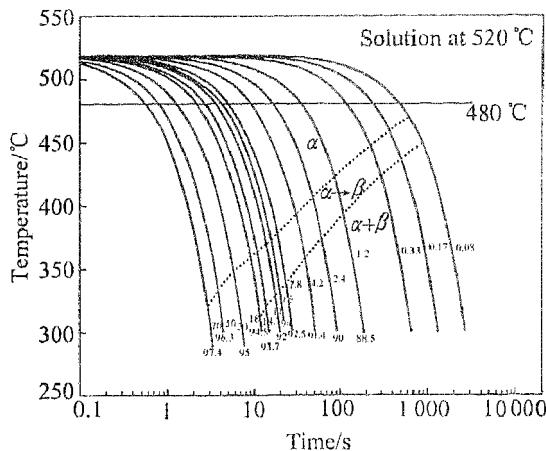
## 2.2.2 Kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von Aluminiumlegierungen

Für die Erstellung von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen ist es notwendig, eventuell in den Legierungen ablaufende Ausscheidungsreaktionen während der kontinuierlichen Kühlung zu erfassen. Daraus ergeben sich zwei Probleme: Zum einen muss die Ausscheidungsreaktion als Messsignal aufgelöst werden und zum anderen müssen die Proben mit verschiedenen konstanten, legierungsspezifischen Geschwindigkeiten von der Lösungsglühtemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die Geschwindigkeiten müssen zudem in einem sehr großen Bereich variiert werden. Als Messeffekte kommen für die Charakterisierung von Ausscheidungsprozessen verschiedene Stoffeigenschaften in Betracht, die sich in Abhängigkeit des Gefüges des Werkstoffes ändern, wie z.B. der elektrische Widerstand. Da die Bildung von Ausscheidungsteilchen exotherm verläuft, ist es auch möglich, die Reaktionswärme als Messeffekt zu nutzen.

Dass die Bandbreite technisch relevanter Kühlgeschwindigkeiten für Aluminiumlegierungen sehr groß ist, kann anhand eines simplen Beispiels einfach dargestellt werden: Ein massives Bauteil, das an ruhender Luft abkühlt, benötigt bis zur vollständigen Durchkühlung sehr viel mehr Zeit, als ein sehr dünnwandiges Bauteil, das in einem Wasserbad abgeschreckt wird.

Um den aktuellen Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von Aluminiumlegierungen, zu erfassen, wurde eine umfangreiche Literaturrecherche in den Datenbanken Science Citation Index Expanded [69], SCOPUS [70] und WEMA (Werkstoffe/ Materials) [71] durchgeführt. Die wenigen zutreffenden Ergebnisse dieser Recherche sind im Folgenden aufgeführt.

Ein erstes schematisches kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm wird 1969 von LYNCH [23] für EN AW-6063 und -6061 gezeigt. Er gibt für die Ausscheidung von  $Mg_2Si$  kritische Kühlgeschwindigkeiten von etwa 40 K/min für 6063 und von etwa 650 K/min für 6061 an. Damit stellt LYNCH auch fest, dass die zur vollständigen Unterdrückung der Ausscheidungen während des Kühlens notwendige Geschwindigkeit vom Legierungsgehalt abhängig ist. Das experimentelle Verfahren zur Gewinnung dieser Aussagen wird nicht erläutert. Es ist lediglich zu erahnen, dass dies über metallographische Untersuchungen der Größe von  $Mg_2Si$ -Ausscheidungen geschah.



**Abbildung 7:** Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Al-Cu-Li-Legierung erstellt nach Messungen des Verhältnisses aus elektrischem Widerstand zu Ausgangswiderstand ([20], S. 1113).

Einen weiteren Versuch, aus kontinuierlichen Abkühlungen indirekt Rückschlüsse auf die gebildeten Ausscheidungen zu ziehen, unternehmen DORWARD et al. [16], indem sie ein dynamisches Modell entwickelten, anhand dessen man kontinuierliche Abkühlungs-Eigenschaftskurven erstellen kann. Sie nutzen kontinuierliche Kühlexperimente, um ihr Modell zu validieren. Dafür kühlen sie Proben mit bestimmten Raten auf bestimmte Temperaturen, um sie von dort überkritisch abzuschrecken. Die Veränderung der Dehngrenze dient dabei als Indikator für die Ausscheidungsprozesse, die während der langsameren Abkühlungen ablaufen.

LI und GENG [20] untersuchten das Ausscheidungsverhalten einer Al-Cu-Li-Legierung bei kontinuierlicher Abkühlung unter anderem anhand der Änderung des elektrischen Widerstands. Sie veröffentlichten das in der Abbildung 7 gezeigte kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Al-Cu-Li-Legierung.

Für diese Untersuchungen entwickelten sie ein eigenes computergesteuertes Widerstandsmessgerät, das es ihnen ermöglichte, Proben mit Geschwindigkeiten von etwa 70 K/min bis 1000 K/min zu kühlen. Die Geschwindigkeitsbandbreite beträgt damit etwas mehr als eine Größenordnung. Für die Auswertung betrachten sie das Verhältnis aus Widerstandsänderung zu Ausgangswiderstand. Das Widerstandverhältnis ändert sich mit sinkender Temperatur allmählich, bei einer Ausscheidungsreaktion ändert es sich jedoch plötzlich - diese plötzliche Änderung der Kurve wird als Startpunkt der Reaktion festgehalten. Wie LI und GENG das Ende der Reaktion bestimmen, wird nicht beschrieben. Zudem wird auch keine Möglichkeit beschrieben, Aussagen über die Intensität der Ausscheidungen zu treffen. Bereits CONSERVA und FIORINI [12] berichten von der prinzipiellen Möglichkeit, die Änderung des elektrischen Widerstands

als Indikator für Ausscheidungsprozesse zu nutzen. Sie untersuchten diesen nach verschiedenen Abkühlungen von Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen und berichten zudem von einer Möglichkeit den Anteil der ausgeschiedenen Legierungselemente abzuschätzen. Bei diesen Untersuchungen werden die Ausscheidungsprozesse strenggenommen jedoch nicht *in situ* während kontinuierlichen Abkühlungen identifiziert, sondern indirekt nach abgeschlossener Kühlung. Auch in [33] wird unter anderem der elektrische Widerstand als mögliche Messgröße genutzt. Dabei konnten jedoch bei kontinuierlichen Abkühlversuchen keine Aussagen über die entstehenden Ausscheidungen getroffen werden.

CAVAZOS und COLAS [9-11] veröffentlichten Untersuchungen zum Auslagerungsverhalten von Aluminiumlegierungen bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten. Sie wählten einen vergleichsweise einfachen Versuchsaufbau: In einen Stab mit einem Durchmesser von etwa 5 cm und einer Länge von ca. 30 cm wurden an verschiedenen Positionen Thermoelemente in Bohrungen bis zur Mitte des Stabes eingebracht. Über ein computergesteuertes Datenerfassungssystem konnte damit die Temperaturentwicklung während der Wärmebehandlung erfasst werden.

Der so präparierte Stab wurde in einem Ofen lösungsgeglüht und anschließend ähnlich wie in einem Stirnabschreckversuch mit einem Ende in einen flachen Wassertank getaucht. Dadurch ergeben sich über die Länge des Stabes, mit zunehmender Entfernung vom kühlenden Wasser, abnehmende Kühlgeschwindigkeiten. Diese werden über das Computersystem erfasst. Anschließend wurden an verschiedenen Stellen entnommene Proben bei unterschiedlichen Bedingungen ausgelagert und unter anderem mit Röntgenbeugung (XRD), TEM und Härteprüfungen untersucht.

Auf diese Art und Weise untersuchten CAVAZOS und COLAS unter anderem die Legierung 6063, die auch bei der vorliegenden Arbeit betrachtet wird. In ihrem Aufsatz von 2003 [9] veröffentlichten sie ein kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung 6063 (Abbildung 8). Die momentanen Kühl- und Heizraten der einzelnen Kurven wurden errechnet. Beginn und Ende der Ausscheidungen während der Kühlung wurden erfasst, indem die momentane Kühlrate als Funktion von Zeit und Temperatur aufgetragen wurde - Knickpunkte in der Kurve werden als Beginn und Ende der Ausscheidungsreaktion angenommen. Bei Kühlgeschwindigkeiten schneller als 600 K/min werden keine Änderungen in der Kurvenform mehr festgestellt, CAVAZOS und COLAS schließen daraus, dass bei Kühlungen mit Geschwindigkeiten schneller 600 K/min keine Ausscheidungen mehr stattfinden.

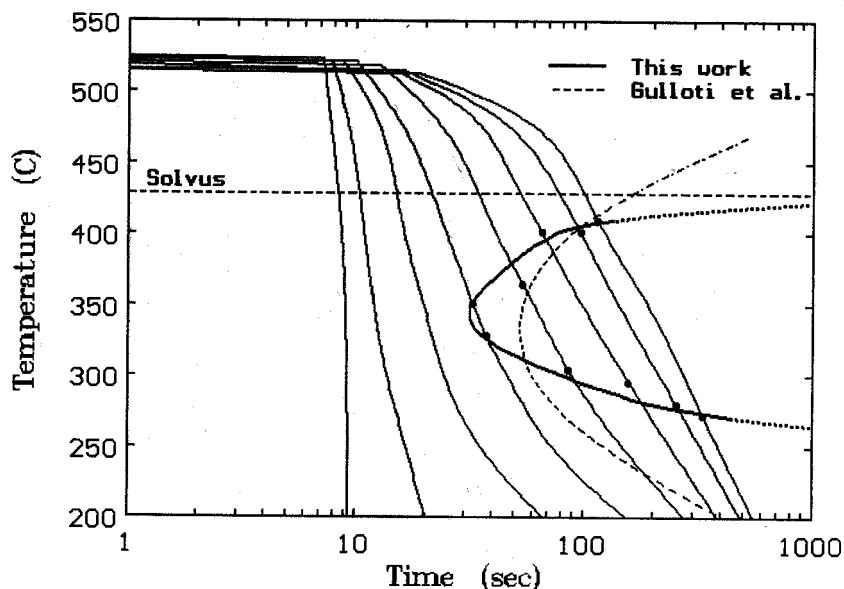


Abbildung 8: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung 6063 erstellt nach Messungen des Temperaturverlaufes an verschiedenen Stellen eines, über seine Länge verschieden gekühlten, Stabes ([9] S. 176).

Ein Problem dieser Methode ist, dass die Kühlrate an den einzelnen Messpunkten zeitlich nicht konstant ist. Die Autoren nutzen daher für die Rechnung die mittlere, für die Überwindung des Temperaturintervalls von 400 °C bis 290 °C, benötigte Kühlgeschwindigkeit. Berechnet man anhand dieser Angaben die mittlere Kühlgeschwindigkeit der Kühlkurve, die in ihrem Diagramm gerade noch im Bereich der Ausscheidungen liegt, erhält man einen Wert von etwa 300 K/min. CAVAZOS und COLAS geben in ihrem Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm von 6063 einen Scheitelpunkt (ca. 30 s,  $\Delta T \approx 180$  K) der C-förmigen Ausscheidungslinie an. Um diesen zu erreichen, wäre eine konstante Kühlgeschwindigkeit von 360 K/min notwendig.

Die Methode Stirnabschreckversuch beinhaltet mehrere mögliche Fehlerquellen: Das System ist thermodynamisch nicht abgeschlossen, daher erfolgt auch ein Wärmeaustausch mit der Luft. Es wird nicht über ein Maß für die Menge der Ausscheidungen berichtet. Außerdem erfolgt die Abkühlung mit nicht konstanten Abkühlgeschwindigkeiten. Schätzt man für die natürlichen Abkühlvorgänge konstante Raten ab, liegen die Untersuchungen von CAVAZOS in einem Geschwindigkeitsbereich von etwa 35 K/min bis 2100 K/min. Dabei ließe sich die langsamst mögliche Kühlrate durch Verlängerung des Stabes ggf. noch weiter, jedoch aufgrund der Luftabkühlung nicht beliebig, herabsetzen. GÜZEL et al. [34] nutzten die von CAVAZOS [9-11] vorgeschlagenen Methode des Stirnabschreckversuches, um die Abschreckempfindlichkeit von EN AW-6082 zu untersuchen.

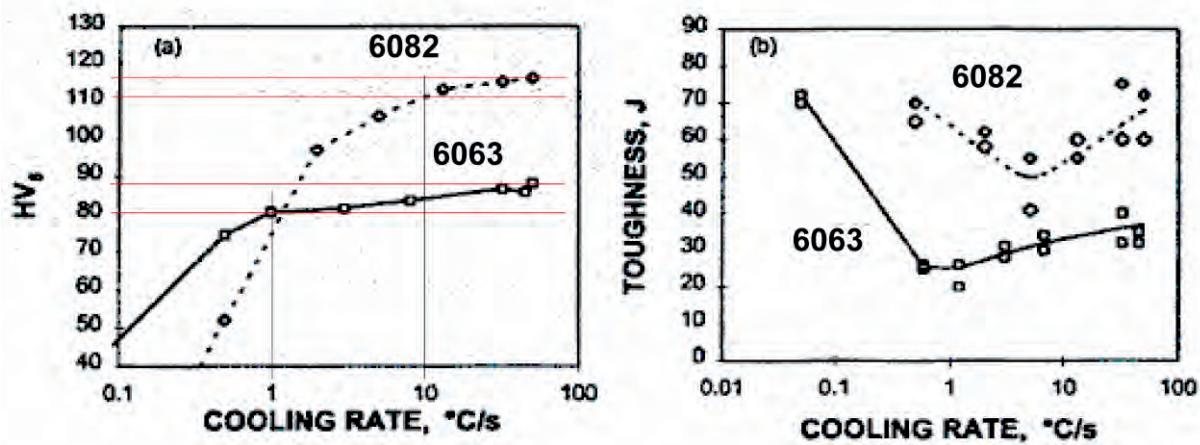


Abbildung 9: Abhängigkeit von Härte (a) und Zähigkeit (b) von der Kühlgeschwindigkeit für die Aluminiumlegierungen 6063 und 6082. ([30], S. 79)-

ZAJAC et al. [29-30, 72] untersuchten das Ausscheidungsverhalten von Al-Mg-Si-Legierungen anhand von verschiedenen mechanischen Eigenschaften (u.a. Härte und Zähigkeit; Abbildung 9) nach kontinuierlichen Abkühlungen vom Lösungsglühen in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Sie erstellten aus den Ergebnissen u.a. Zeit-Temperatur-Eigenschaftsdiagramme.

Daneben führten ZAJAC et al. metallographische und kristallographische Untersuchungen durch. Die Autorengruppe um ZAJAC unterscheidet als einzige bei den Legierungen 6063, 6005 und 6082 zwischen kubischen  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Ausscheidungen bei hohen Temperaturen und hexagonalen  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Ausscheidungen bei Temperaturen zwischen 400 °C und 250 °C. Daneben lassen sich aus dem Überblick der drei von ZAJAC et al. veröffentlichten Berichte folgende Kernaussagen filtern:

- Bei Temperaturen zwischen 500 und 400 °C scheidet bei langsamer kontinuierlicher Abkühlung  $\text{Mg}_2\text{Si}$  mit kubischer Struktur in quadratischen Platten entlang der <100> Richtungen aus.
- Besonders bei Temperaturen von 300 bis 350 °C scheidet  $\text{Mg}_2\text{Si}$  in einer hexagonalen und mit der Aluminiummatrix teilkohärenten Struktur aus. Dabei treten sowohl Platten als auch Nadeln auf. Diese Phase wird mit  $\beta_{\text{h}}$  bezeichnet.
- Alle Sekundärausscheidungsteilchenarten wachsen mit sinkender Kühlgeschwindigkeit.
- Bei Wasserabschreckungen konnten im TEM keine Ausscheidungen festgestellt werden.
- Härte und Festigkeit steigen mit steigender Kühlgeschwindigkeit bis zu einem Sättigungswert.

- Im Text von [30] geben die Autoren an, dass die Härte bei 6063 oberhalb 60 K/min und bei 6082 oberhalb 600 K/min nicht mehr steigt.
  - Die maximalen Härtewerte liegen laut Abbildung 9 (aus [30], S.79) jedoch bei höheren Werten:
    - 6063 (0,44 Ma% Mg, 0,44 Ma% Si) mit rund 90 HV5 bei etwa 30 K/s (etwa 1800 K/min).
    - 6082 (0,59 Ma% Mg, 0,92 Ma% Si) mit rund 115 HV5 bei etwa 70 K/s (etwa 4000 K/min).
  - Dabei ist zu beachten, dass die angegebenen Kühlgeschwindigkeiten aus natürlichen Abkühlungen in verschiedenen Medien geschätzt wurden.
- Die Ausscheidungen werden durch Mangan beschleunigt, da  $\beta$ , „Dispersoiden“ keimt.

ARCHAMBAULT [33] zeigte im Jahr 2000, dass die DSC eine prinzipiell geeignete Methode ist, um Ausscheidungsprozesse während des Abschreckens *in situ* zu charakterisieren. Nach seiner in Abbildung 10 gezeigten „Figure 1 (a)“ nimmt dabei jedoch die Amplitude des Messsignals mit steigender Kühlrate zu. Dies würde bedeuten, dass die Intensität der Ausscheidungen mit sinkender Kühlrate abnimmt. Es wird jedoch nicht erläutert, ob die DSC-Daten auf die Kühlgeschwindigkeit normiert sind.

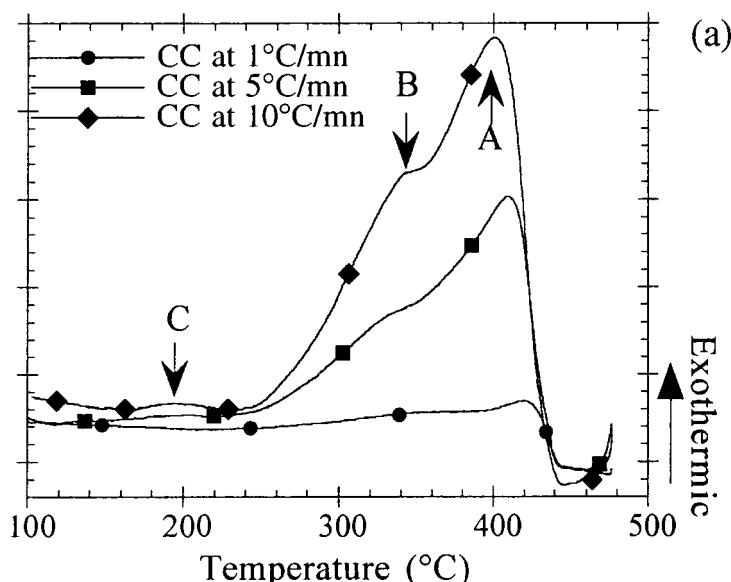


Abbildung 10: "Enthalpic evolution for three linear continuous coolings" ([33], S. 677).

HERDING et al. [2] nutzten als erste die DSC-Technik für die Erstellung von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen von zwei verschiedenen Aluminiumlegierungen. Sie untersuchten dabei vor allem den Einfluss verschiedener Kühlsysteme und Spülgase (siehe dazu auch Kapitel 2.3 und 3.3) auf die Messbarkeit der Ausscheidungsreaktionen. Die erhaltenen Kurven wurden mit Ausscheidungskurven verglichen, welche nach der Quench-Factor-Analysis [17, 68] berechnet worden sind. Es wird berichtet, dass mit einem Perkin-Elmer Pyris 1 DSC unter bestimmten Bedingungen Kühlraten von 5 K/min bis 475 K/min erreicht werden können. Dies schränkt die Bandbreite der Aluminiumlegierungen ein, für die sich mit diesem DSC-Gerät vollständige Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme erstellen lassen. HERDING et al. weisen jedoch die grundsätzliche Eignung der DSC-Technik für die Erfassung von Ausscheidungsreaktionen während der kontinuierlichen Abkühlung nach.

KEßLER et al. [3] bauen auf den Erkenntnissen von HERDING et al. auf und nehmen ein Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung Al-Zn4,5-Mg1 (EN AW-7020) mit Hilfe der DSC- Technik auf. In ihren Untersuchungen kam ein Pyris 1 DSC von Perkin-Elmer mit dem CryoFill-Kühlsystem (Blocktemperatur rund -196 °C) und Neon als Spülgas zur Anwendung. Die untersuchte Legierung gilt als relativ abschreckunempfindlich – daher genügen die mit dem DSC erreichbaren Kühlgeschwindigkeiten, um den ÜMK der Legierung Al-Zn4,5-Mg1 vollständig zu erhalten. Das in [3] veröffentlichte kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm ist in Abbildung 11 dargestellt. Die kritische Abschreckgeschwindigkeit wurde bei 155 K/min erkannt. Anhand der erfassten Umwandlungsenthalpie ist eine Aussage über die Menge der Ausscheidungen (Abbildung 12(A)) möglich. Prüfungen der Vickers-Härte nach einmonatiger Kaltauslagerung der abgeschreckten Proben untermauern diese Aussagen (Abbildung 12 (B)).

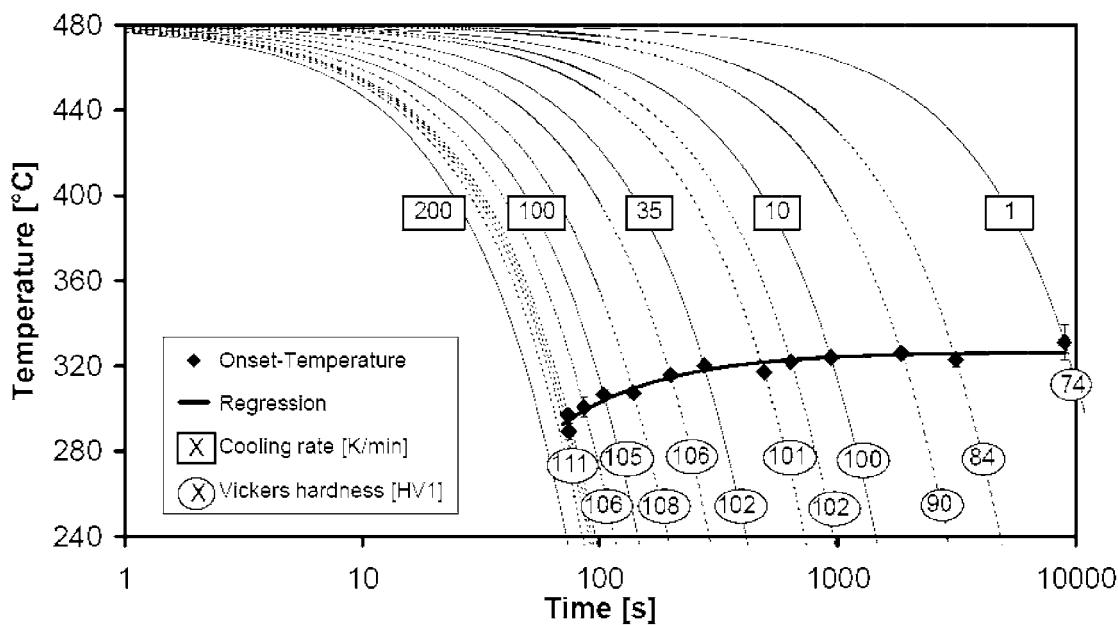


Abbildung 11: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung Al-Zn4,5-Mg1, erfasst mit einem DSC ([3], S. 1470).

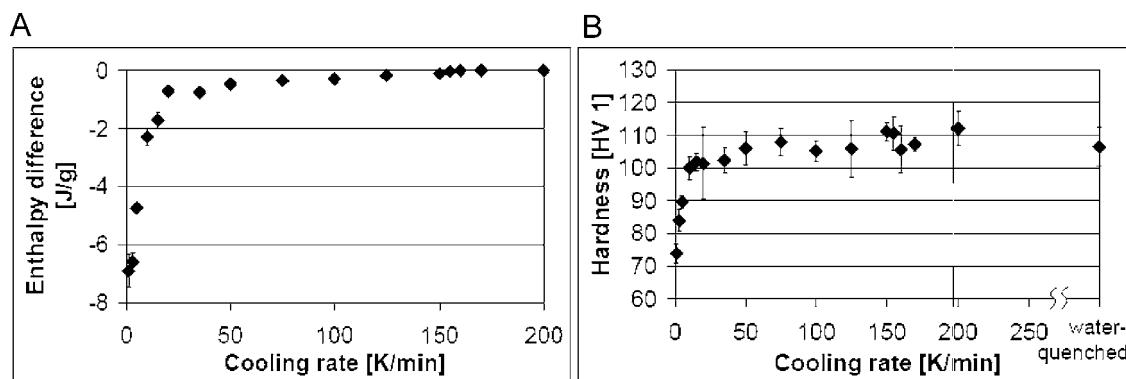


Abbildung 12: (A) Enthalpiedifferenz von DSC gekühlten Al-Zn4,5-Mg1 Proben als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit. (B) Härte von DSC gekühlten Al-Zn4,5-Mg1 Proben nach einmonatiger Kaltauslagerung als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit ([3], S. 1471).

VON BARGEN et al. [4] untersuchten unter anderem die Aluminium-Legierung EN AW-7050 (EN AW-AlZn6CuMgZr) mit Hilfe der DSC-Technik. Als Spülgas wurde hier ein Gemisch aus Helium und Stickstoff im Verhältnis 1:1 verwendet, wodurch eine maximale Kühlgeschwindigkeit von 450 K/min erzielt werden konnte (Blocktemperatur rund -196 °C). Eine kritische Abschreckgeschwindigkeit wurde nicht festgestellt, da die maximal erzielte Abkühlgeschwindigkeit nicht ausreicht, um den ÜMK vollständig zu erhalten. Dennoch konnte ein Teil des Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms der Legierung EN AW-7050 erfasst werden (Abbildung 13). Dabei wurden zwei Ausscheidungsvorgänge als ineinander übergehende Peaks in den DSC-Kurven erkannt. Für die erste Ausscheidung (obere Reihe Wertepunkte in Abbildung 13) wurde die kritische Abschreckgeschwindigkeit mit 360 K/min erkannt. Die zweite Ausscheidung ist auch bei der maximal erreichten Abkühlgeschwindigkeit noch nachweisbar.

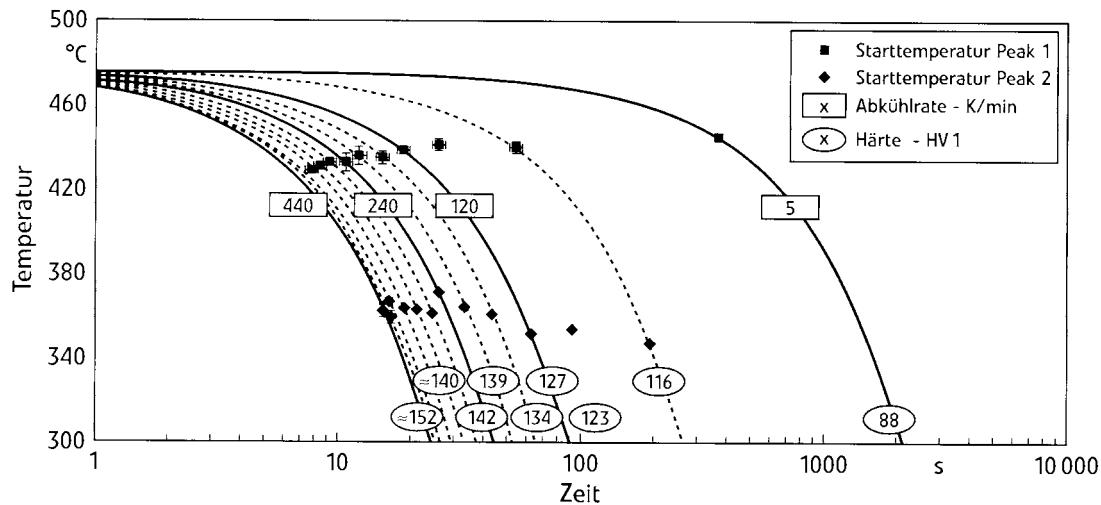


Abbildung 13: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung EN AW-7050 (EN AW-AlZn6CuMgZr), erfasst mit einem DSC ([4], S. 288).

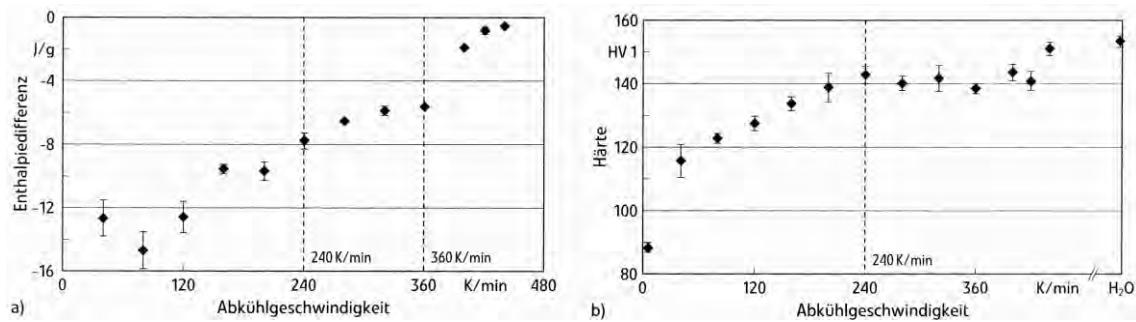


Abbildung 14: a) Enthalpedifferenz und b) Härte nach einmonatiger Kaltauslagerung von EN AW-7050 in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit ([4]).

Dieses Ergebnis spiegelt sich vor allem in dem Diagramm der Umwandlungenthalpie als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit wider (Abbildung 14 a)).

DESCHAMPS et al. [1] charakterisierten Ausscheidungen in einer Charge EN AW-7020 mit DSC, TEM und in situ mit Röntgen Kleinwinkelstreuung. Sie nutzen die DSC-Daten zwar nicht, um ein kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm zu erstellen, dennoch wurde das Ausscheidungsverhalten der Legierung bei Abkühlung mit Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC in einem Geschwindigkeitsbereich von 5 K/min bis 200 K/min untersucht. Dabei konnte nur eine Ausscheidungsreaktion im Temperaturbereich von 320 °C bis 220 °C, und dies auch nur bei Raten zwischen 5 und 40 K/min, erkannt werden (Abbildung 15). Die metallographischen und kristallographischen Untersuchungen mit TEM und Elektronenbeugung zeigen kleinere Korngrenz- und gröbere, heterogen an Chrom haltigen Primärausscheidungen keimende Vorstufenausscheidungen.

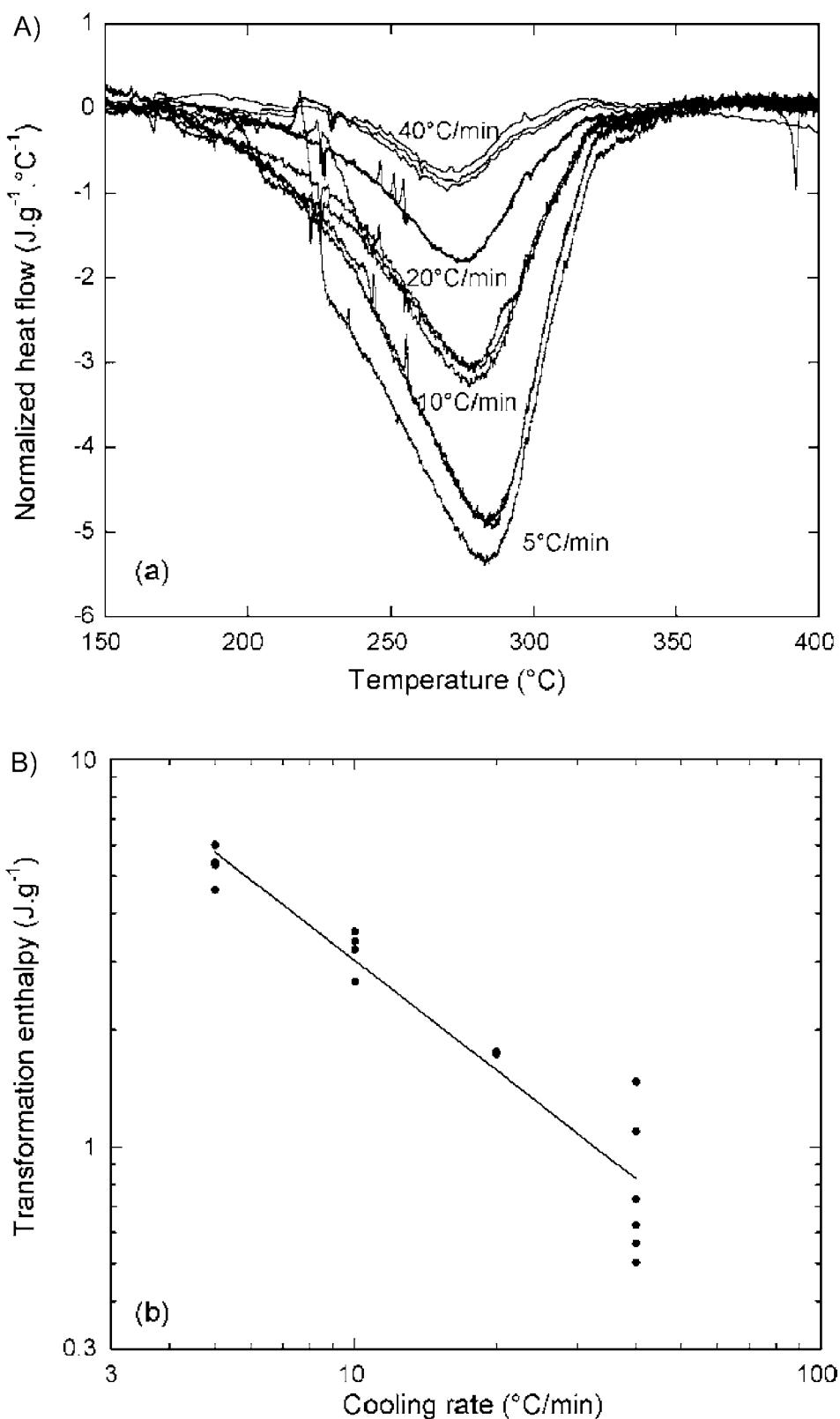


Abbildung 15: (A) normalisierter Wärmestrom (endotherm nach oben) während kontrollierter Abkühlungen mit verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten und (B) integrierte Flächen unter den Kurven aus (A) als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit [1].

Die Untersuchungen der zuvor genannten Veröffentlichungen [1-4] zeigen, dass es mit handelsüblichen DSC-Messgeräten für abschreckunempfindliche Aluminiumlegierungen prinzipiell möglich ist, kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zu

erfassen. Auch wird deutlich, dass die obere Grenze der Abkühlgeschwindigkeit hierfür bei derzeitig rund 450 K/min liegt. Ziel zukünftiger Untersuchungen sollte daher laut VON BARGEN et al. sein, das Spektrum der möglichen Abkühlgeschwindigkeiten der DSC zu erweitern. Insgesamt wird deutlich, dass bislang mit Hilfe der DSC nur ein vergleichsweise kleines Spektrum an Kühlgeschwindigkeiten untersucht wurde. Allerdings ist die Scanning Kalorimetrie heutzutage über einen sehr weiten Bereich an Kühlgeschwindigkeiten durchführbar. Sehr langsame Kühlgeschwindigkeiten, mit denen gleichgewichtsähnliche Prozesse nachvollziehbar sind, können unter anderem mit Wärmestrom-DSC vom CALVET-Typ [73-74] gemessen werden. Ultraschnelle Scanning Kalorimetrie ist heutzutage mit Scanraten bis zu einem MK/s möglich [75-76]. Mit dem von ZHURAVLEV et al. entwickeltem Gerät wurde jüngst die zuvor existieren Scanratenlücke zwischen konventioneller und ultraschneller DSC geschlossen [77-78]. Die grundsätzliche Eignung dieses Gerätes für Metallanwendungen wurde von GAO et al. anhand von Kristallisationsexperimenten an Zinnlegierungspartikeln gezeigt [79].

Obwohl derartige DSC-Geräte existieren wurden sie bislang nicht für die Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen angewendet, da die gerätespezifischen Messaufbauten zunächst an die spezielle Messproblematik angepasst werden müssen. Die besonderen Herausforderungen hierbei sind für DSC-Geräte relativ hohe Temperaturen, eine sehr hohe Bandbreite an Kühlgeschwindigkeiten, sowie die Identifikation des Verschwindens der Ausscheidungsreaktionen in der Nähe der kritischen Abschreckgeschwindigkeit, als eines der schwierigsten Probleme.

Die DSC liefert Informationen, bei welchen Temperaturen und zu welchen Zeiten Ausscheidungsreaktionen ablaufen und wie intensiv diese sind. Es werden jedoch keine Informationen darüber geliefert, welche Reaktionen ablaufen. Für ein umfassendes Verständnis der Vorgänge während des Abkühlens von Aluminiumlegierungen sind diese Informationen aber von hoher Bedeutung. Für einige Al-Zn-Mg-Legierungen wurde in geringem Umfang untersucht, welche chemischen Zusammensetzungen und Kristallstrukturen die während des Abschreckprozesses gebildeten Ausscheidungen besitzen [1, 4, 12-14, 67, 80]. Für das System Al-Mg-Si berichten verschiedenen Autoren von Mg<sub>2</sub>Si Ausscheidungen, wenn die Legierung 6063 zu langsam gekühlt wird [7, 81]. ZAJAC et al. fanden heraus, dass in EN AW-6063, -6005 und -6082 Mg<sub>2</sub>Si bei langsamen Abkühlungen und hohen Temperaturen mit einer kubischen Kristallstruktur ausgeschieden wird, bei niedrigeren Temperaturen hingegen mit einer hexagonalen [29-30, 72].

Anhand der geringen Anzahl von veröffentlichten kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen wird deutlich, dass auf diesem Gebiet grundsätzlich Forschungsbedarf besteht. Es wird deutlich, dass die DSC für die Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens von Aluminiumlegierungen gegenüber anderen möglichen Verfahren viele Vorteile bietet. Es besteht die Möglichkeit den gesamten Wärmebehandlungsprozess in einem Gerät durchzuführen. Über die Verwendung verschiedener DSC-Gerätetypen ist es zudem möglich die Kühlgeschwindigkeit über die gesamte Bandbreite von technischem Interesse zu variieren. Zudem liefert die DSC anhand der gemessenen spezifischen Reaktionswärme Aussagen über die Intensität der Reaktionen. Wegen der genannten Vorteile ist es ein Ziel dieser Arbeit das DSC Verfahren zu optimieren und seine praktischen Geschwindigkeitsgrenzen für diesen Anwendungsfall zu erweitern. Zudem sollen über metallographische und kristallographische Untersuchungen Aussagen über die Art der ablaufenden Ausscheidungsreaktionen getroffen werden, um den Stand der Technik zu erweitern und erste, vollständige, kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme aufzunehmen.

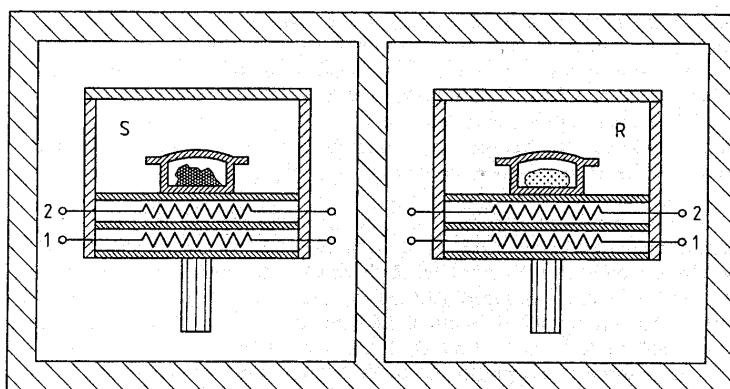
## 2.3 Grundlagen der Differential Scanning Calorimetry

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine etablierte Messmethode für eine Vielzahl von Anwendungen in der thermischen Analyse. Über einen großen Temperaturbereich lassen sich thermische Effekte schnell identifizieren und ihre relevanten Temperaturen und kalorischen Werte an Proben im ng bis g Bereich erfassen. Wärmekapazität ( $C_p$ ), Übergangswärme, kinetische Daten, Reinheit und Glasübergangstemperaturen können Messgrößen sein, die mit einem DSC aufgenommen werden. DSC-Kurven können dabei helfen, Substanzen zu identifizieren, Phasendiagramme aufzustellen und den Grad der Kristallisation zu bestimmen [82]. Gegenstand der Kalorimetrie ist das Messen von Wärme. Wärme zu messen heißt, Wärme auszutauschen. Die ausgetauschte Wärme führt zu einer Temperaturänderung in einem Körper, was als Maß für die ausgetauschte Wärme genutzt werden kann. Oder der Prozess des Wärmeaustausches erzeugt einen Wärmestrom, der wiederum zu lokalen Temperaturunterschieden entlang seines Weges führt, was wiederum als Maß für den Wärmestrom dienen kann [82]. Es gibt verschiedene Arten von DSC. Während dieser Arbeit wurden leistungskompensierte Scanning-Kalorimeter (engl.: Power Compensation DSC – DPSC), sowie Wärmestrom-DSC eingesetzt. Die leistungskompensierten Scanning-Kalorimeter gehören zur Klasse der wärme-kompensierenden Kalorimeter. Die zur Erwärmung notwendige Energie wird (meist

vollständig) mit elektrischer Energie kompensiert [82]. Daneben kommen zwei Wärmestrom Scanning Kalorimeter zum Einsatz. Beide Gerätetypen beruhen auf ähnlichen Prinzipien. Für die Anwendung zur Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen kann die Auswertung für beide Gerätetypen in gleicher Weise erfolgen. Daher soll zunächst beispielhaft einer der beiden Gerätearten näher vorgestellt werden.

### **Aufbau des Mess-Systems am Beispiel eines Leistungskompensierten Perkin-Elmer Pyris 1 DSC**

Das Mess-System (Abbildung 16) besteht aus zwei identischen Mikroöfen, die in einem temperierten Aluminiumblock montiert sind. Die Öfen bestehen aus einer Platin-Iridium-Legierung. Beide enthalten einen Temperatur-Sensor (Platin-Widerstands-Thermometer) und einen Heizwiderstand (besteht aus einem Platindraht). Laut HÖHNE [82] liegt die maximale Heizleistung der Mikroöfen bei 15 W, die maximale Heizrate ist damit etwa 500 K/min. Die maximale Abkühlgeschwindigkeit liegt u.a. in Abhängigkeit des Unterschiedes zwischen Probe- und Blocktemperatur, laut [83] bei bis zu 500 K/min. Der theoretisch mögliche Temperaturbereich erstreckt sich von etwa -175 °C (Block mit flüssigem Stickstoff gekühlt) bis zu 725 °C. Gemessen wird die Differenz der Heizleistung zwischen beiden Mikroöfen - das isotherme Rauschen ist dabei etwa 10 µW [82].



**Abbildung 16:** Aufbau des Messsystems eines leistungskompensierten Scanning-Kalorimeters (Perkin-Elmer Instruments). S: Probenofen mit Probe in Probentiegel, Mikrofen und Deckel; R: Referenzofen (analog zu S), 1 Heizdraht, 2 Widerstandsthermometer. Beide Messsysteme sind – getrennt voneinander – in einer Umgebung konstanter Temperatur (Block) positioniert ([82], S.18).

Während des Heizens wird durch einen Regelkreis die gleiche Heizleistung auf beide Öfen gebracht, um deren Temperatur, in Übereinstimmung mit der verwendeten Heizrate, zu ändern. Liegt ideale thermische Symmetrie vor, sind die Temperaturen in beiden Öfen immer gleich. Beide Mikroöfen sowie der Zwischenraum zum Kühlblock werden permanent von einem inerten Gas umspült unter anderem, um die Symmetrie beider Seiten zu sichern. Dieses sorgt für gleichbleibende Umgebungsbedingungen.

Taucht eine Asymmetrie, z.B. als Ergebnis einer Proben-Reaktion, auf, resultiert eine Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzofen. Die Temperaturdifferenz ist Messsignal und Eingangssignal des zweiten Regelkreises zugleich. Dieser zweite Regelkreis kompensiert den größten Teil der Reaktions-Wärmestromrate mit proportionaler Kontrolle durch Erhöhung oder Verringerung einer zusätzlichen Heizleistung des Probenofens. Die kompensierende Heizleistung  $\Delta P$  ist proportional zu der verbleibenden Temperaturdifferenz  $\Delta T$  [82].

Um die Temperatur der Probe bzw. der Referenz zu verringern, wird lediglich die Heizleistung verringert – die Wärme wird durch den umgebenden kalten Kühlblock abgeführt. Ohne das Heizen würde sich nach einer Weile die Temperatur des Kühlblockes in den Öfen einstellen.

Ein Vorteil der leistungskompensierten Scanning-Kalorimeter ist laut HÖHNE [82], dass die gesamte kompensierende Energie ( $\int \Delta P dt$ ) gleich der Reaktionsenergie ist. Dieser Fakt ist für die hier durchgeführten Untersuchungen besonders wichtig – kann doch so die Energie der exothermen Ausscheidungsreaktionen erfasst werden.

Bei den hier untersuchten Aluminiumlegierungen finden bei Abkühlung von der Lösungsglühtemperatur mit einer Geschwindigkeit, die langsamer als eine bestimmte kritische Geschwindigkeit ist, exotherme Ausscheidungsreaktionen statt. Auf der Probenseite wird also folglich für die Kühlung eine größere Wärmeabfuhr notwendig sein als auf der Referenzseite, um beide auf derselben Temperatur zu halten. D.h., der Probenofen muss während der kontinuierlichen Abkühlung bei Auftreten einer Ausscheidungsreaktion weniger gegen den Kühlblock heizen.

Das System ist nicht ideal abgeschlossen und verschiedene Einflüsse von außen verfälschen die Messung – es können Differenz-Signale von 1 mW allein durch den Wärmeaustausch mit der Umwelt vorliegen. Die Nulllinie (Messung mit zwei leeren Öfen) eines leistungskompensierten DSC ist daher laut HÖHNE nie Null und meist stark verkrümmt [82]. Zur Auswertung wird daher eine solche Null- oder Basislinie mit demselben Temperaturprogramm wie bei der Probenmessung verwendet, bei der

anstelle der Probe eine Referenzprobe oder ein leeres System gemessen wird. Subtrahiert man die Basislinie von der Probenmessung, wird also die Kurve der Differenzleistung um gerätebedingte Fehler bereinigt.

### **Messkurve eines leistungskompensierten Scanning-Kalorimeters**

Der Heizstrom wird in den beiden Heizelementen so geregelt, dass die Temperatur  $T_M$  (Abbildung 17) in jedem Augenblick der elektronisch vorgegebenen Soll-Temperatur (die sich mit der Zeit linear ändert) entspricht.

Die Kurve ist deformiert und zeitlich gestaucht, weil die schnelle Heizregelung durch Änderung der Wärmeleitung während der Phasenumwandlung dafür Sorge trägt, dass die Temperatur an der Messstelle (nahe bei der untersuchten Substanz) auch während der Phasenumwandlung weiter mit der Zeit linear steigt<sup>1</sup>. Aufgezeichnet wird die Differenz der Heizleistungen beider Systeme. Bau und Bestückung der beiden Systeme geschehen so, dass die zu untersuchende Substanz den alleinigen Unterschied zwischen beiden Systemen darstellt. [84]

In der Abbildung 17 sind nach HEMMINGER [84] die Messkurven für ein leeres System und für ein mit einer Substanz gefülltes System wiedergegeben. Die Differenz beider Kurven gibt direkt den Wärmestrom in die Substanz hinein wieder. Entlang der Abszisse wird gewöhnlich die Zeit aufgetragen. Da die Heizelektronik jedoch Sorge dafür trägt, dass die gemessene Temperatur  $T$  stets gleich der Soll-Temperatur ist, kann man auch die Temperatur als Abszisse wählen. Es besteht der lineare Zusammenhang:

$$T = \beta \cdot t + T_0 \quad (1)$$

$\beta$  : Heizrate,

$T_0$  : Anfangstemperatur.

Beim Heizen ist die gemessene Temperatur etwas höher als die Temperatur in der Substanz, da die Messstelle außerhalb der Substanz liegt und der Wärmetransport ein Temperaturgefälle erfordert. Die Differenz zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur

$$T_M - T_u = \Delta T(\beta) \quad (2)$$

(siehe Abbildung 17) ist abhängig von der Probendicke, dem Werkstoff der Probenbehälter und der Heizrate.

---

<sup>1</sup> Im Falle der vorliegenden Arbeit wird der Schritt der Abkühlung betrachtet, daher fällt die Temperatur stetig, das Prinzip ist jedoch gleich.

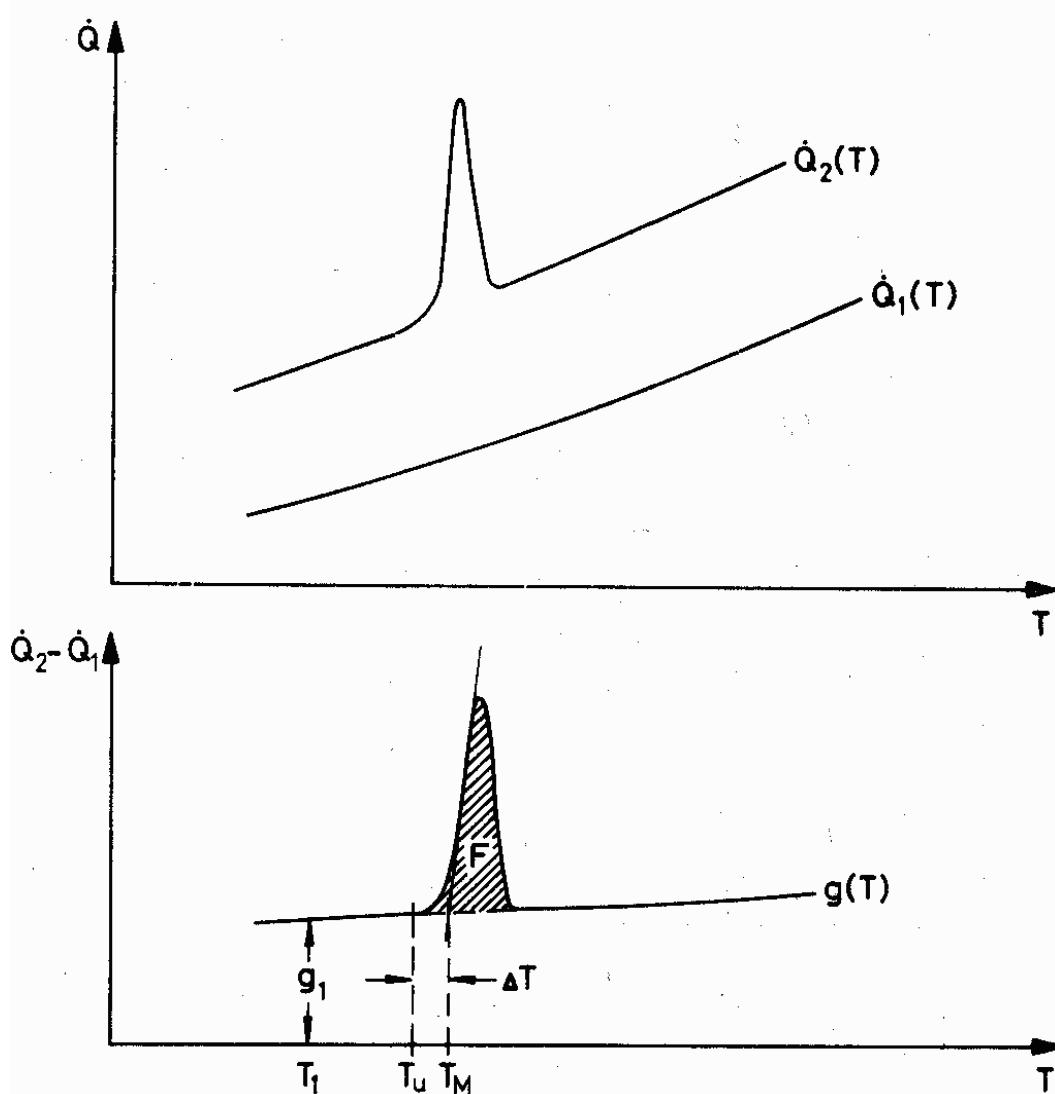


Abbildung 17: Messkurve eines leistungskompensierten Scanning-Kalorimeter ([84], S. 96).

$\dot{Q}$	Wärmestrom	$T_U$	Temperatur der Phasenumwandlung
$\dot{Q}_1$	Wärmestrom im leeren Messsystem	$T_M$	Konstruierte Umwandlungs temperatur
$\dot{Q}_2$	Wärmestrom im Messsystem mit Probensubstanz	$\Delta T = T_M - T_U$	
$T = \beta \cdot t$	Temperatur	$g_1 = c_p(T_1) \cdot m \cdot \beta$	
$\beta$	Scannrate	$c_p$	Spezifische Wärme der Probe
$t$	Zeit	$m$	Masse der Probe

Für Substanzmengen mit einer Masse von wenigen Milligramm in sehr dünnwandigen Metallbehältern werden nur wenige Sekunden für den Wärmetransport benötigt. Für Phasenumwandlungen erster Art ist heute bekannt, dass die Umwandlungstemperatur, wie in der Abbildung 17 geschehen, aus der linken Flanke der Messkurve konstruiert werden kann.

Aus der Fläche F lässt sich direkt die Umwandlungswärme bestimmen:

$$\begin{aligned} Q_u &= \int (\dot{Q}(T) - g(T)) dt \\ Q_u &= \frac{1}{\beta} \int (\dot{Q}(T) - g(T)) dT \\ Q_u &= \frac{1}{\beta} \cdot F \end{aligned} \quad (3)$$

Die Kurve  $g(T) = Q_2(T) - Q_1(T)$  wird von der spezifischen Wärme bestimmt:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \dot{Q}(T) \quad (4)$$

also:

$$c_p = \frac{1}{m\beta} \cdot g(T) \quad (5)$$

( $m$ : Masse der Substanz).

Da sich die spezifische Wärme beim Phasenübergang meist ändert, ändert sich auch die Kurve  $g(T)$  entsprechend. Das Kalorimeter zeichnet aber nur die Summe der Wärmeströme auf, die durch Phasenumwandlung und Änderung der spezifischen Wärme bedingt sind. In den meisten Fällen ist aber der Sprung in der spezifischen Wärme, verglichen mit der Umwandlungswärme, so klein, dass man mit guter Genauigkeit eine Gerade als Approximation zeichnen kann. [84]

## Wärmestrom DSC

Wärmestrom DSC gehören nach [82] zur Klasse der Wärme austauschenden DSC. In ihnen findet ein definierter Austausch von der zu messenden Wärme mit der Umgebung über einen exakt definierten Wärmestrompfad mit einem gegebenen thermischen Widerstand statt. Bei Wärmestrom DSC wird die, durch eine thermische Asymmetrie zwischen den beiden Öfen erzeugte Temperaturdifferenz als primäre Messgröße verwendet [82]. Diese wird nicht wie bei den leistungskompensierten Geräten

ausgeglichen. Es kann zudem zwischen mehreren Varianten des Messaufbaus unterschieden werden. So existieren bei kommerziellen Wärmestrom DSC drei grundlegende Typen, in denen der Wärmeaustauschpfad unterschiedlich gestaltet ist: flächige, turmartige und zylindrische Messsysteme. Letztere können auf CALVET zurückgeführt werden [73-74]. Die Wärmestrom-DSC vom CALVET- Typ zeichnen sich dabei durch eine sehr hohe Messempfindlichkeit aus, da sie über einen nahezu ideal dreidimensionalen Temperatursensor verfügen. Dieser besteht aus einer Vielzahl von Temperatursensoren, die in hoher Dichte um eine zylindrische Probenkammer angeordnet sind. Lediglich die Deckflächen bleiben bei der Temperaturmessung unberücksichtigt. Diese sind jedoch im Vergleich zur Mantelfläche der Messzelle klein.

Aufbaubedingt sind die Messzellen der DSC-Geräte vom CALVET-Typ relativ groß. Daher können hierbei keine hohen Temperaturänderungsgeschwindigkeiten erzielt werden. Vielmehr eignen sich diese Geräte wegen ihrer vergleichsweise sehr hohen Empfindlichkeit besonders gut für äußerst langsame Scannraten. Das in dieser Arbeit verwendete Setaram 121 DSC vom CALVET-Typ zeigte grundsätzlich die beste Übereinstimmung zwischen Basislinien- und Probenmessung.

### **Kalibrierung der DSC-Geräte**

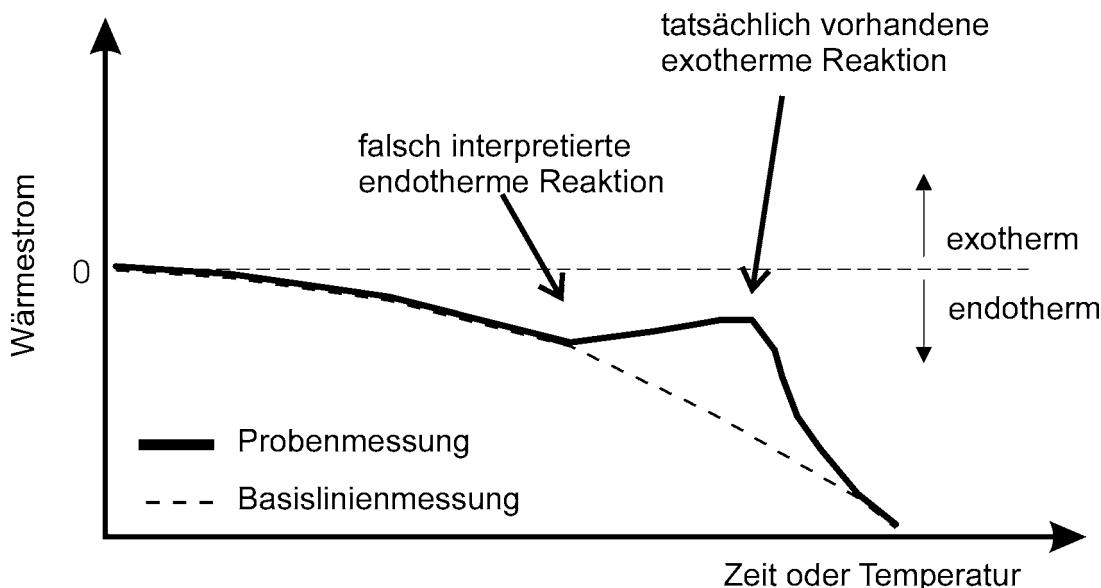
DSC-Geräte müssen zur Bestimmung präziser Ergebnisse kalibriert sein. Die Kalibrierung erfolgt mit zwei verschiedenen Zielstellungen. Zum einen wird Temperaturgenauigkeit, zum anderen Genauigkeit in der Wärmestromrate angestrebt. Für diese Zwecke werden häufig die Schmelzumwandlungen reiner Stoffe in dem gefragten Temperaturbereich genutzt [85-88].

### **Gefahren der Fehlinterpretation von DSC-Messungen**

In den meisten DSC-Untersuchungen in der Literatur an Aluminiumlegierungen wurden Heizversuche gefahren, bei denen relativ starke Reaktionen stattfinden. Dabei ist eine direkte Betrachtung der Heizleistungsunterschiede schon so aussagekräftig, dass sie von den meisten Autoren direkt zur Auswertung herangezogen wird [14, 31, 52, 89]. Solange innerhalb einer Veröffentlichung dabei immer dieselben Scanraten sowie identische Probenmassen verglichen werden, ist dieses Vorgehen relativ unkritisch, abgesehen von der fehlenden Beseitigung gerätebedingter Fehler durch eine Basislinienmessung. In der Regel werden jedoch mehrere Proben unterschiedlicher Massen gemessen. Eine Normierung ist dann für eine quantitative Vergleichbarkeit der Kurven zwingend. Leider ist sonst auch die Vergleichbarkeit der Kurven mit anderen Veröffentlichungen stark eingeschränkt, da die Signalstärke der DSC-Messungen

proportional zu Probenmasse und Scanrate ist. Werden innerhalb einer Veröffentlichung DSC-Kurven als Wärmestrom dargestellt und zudem Kurven verschiedener Scanraten verglichen [52, 61, 89-90], besteht die Gefahr, dass die Intensitäten der Reaktionen falsch beurteilt werden. Für eine umfassende Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist eine Normierung der Rohdaten auf die beiden Parameter Scanrate und Probenmasse also zwingend erforderlich.

Zum Teil erhebliche Gefahren der signifikanten Fehlinterpretation der Ergebnisse ergeben sich in den ungünstigsten Fällen aus dem fehlenden Bereinigen der gerätebedingten Fehler anhand einer Basislinienmessung (Abbildung 18). Leider wird dies nicht immer berücksichtigt. In den Veröffentlichungen [14, 31, 33, 52, 56, 59, 63, 89] wird zumindest nicht von der Subtraktion einer Basislinie berichtet. Besonders deutlich wird die Gefahr der Fehlinterpretation dann, wenn die Basislinie stark in die positive oder in die negative Richtung der Wärmestromwerte verkrümmt ist und aus den Kurven anhand der lokalen Maxima zwischen exothermen und endothermen Reaktionen unterschieden werden soll. Eine schematische Darstellung eines solchen Falles zeigt Abbildung 18. Diese Fehlerquelle ist bei der Untersuchung und Beurteilung einer Abfolge von exothermen und endothermen Reaktionen, z.B. bei der Ausscheidungssequenz, von erheblicher Bedeutung und sollte daher ausgeschlossen werden.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Gefahr der Fehlinterpretation von DSC-Messungen ohne Basislinienkorrektur.

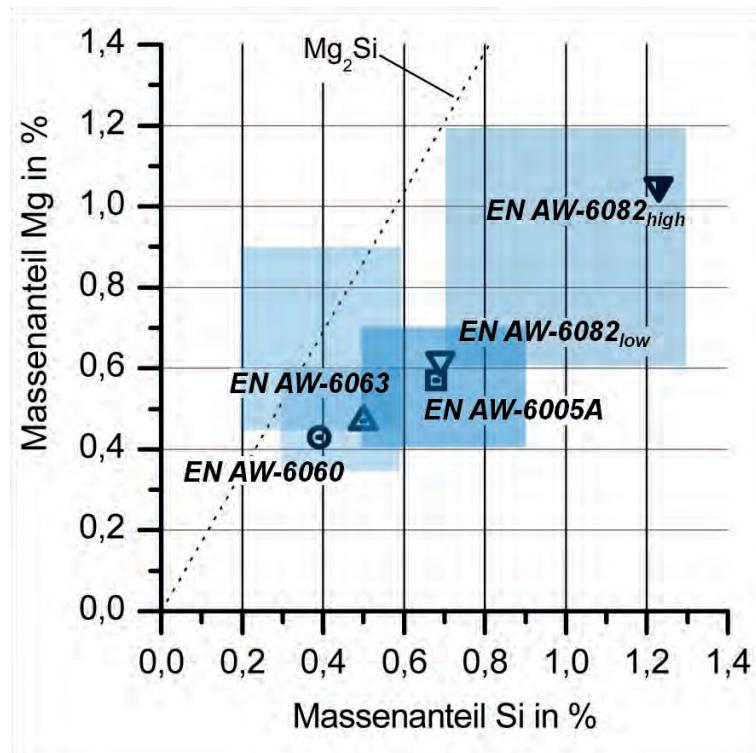
## 3 Werkstoffe und Methoden

### 3.1 Untersuchte Aluminiumlegierungen

Untersucht wurden fünf technische Aluminium-Knetlegierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus dem System Al-Mg-Si (EN AW-6060, -6063, -6005A und zwei verschieden hoch legierte Chargen von EN AW-6082: -6082<sub>low</sub> und -6082<sub>high</sub>). Alle Legierungen besitzen einen Silizium-Überschuss im Bezug auf das Atomverhältnis, das zur Bildung der Gleichgewichtsphase Mg<sub>2</sub>Si notwendig ist. Für die durchgeführten DSC-Untersuchungen wird reines Aluminium (mind. 99,5 %) als Referenz benötigt. Die genauen Massenanteile an Legierungselementen in den einzelnen Legierungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Dort sind auch die Normlegierungsbereiche nach EN AW-573-3 aufgelistet. Für die Hauptlegierungselemente Mg und Si zeigt Tabelle 3 zudem die Atomanteile.

Legierungen aus dem System Al-Mg-Si besitzen im warmausgelagerten Zustand typischer Weise Festigkeiten von etwa 200 bis 320 MPa, eine gute Korrosionsbeständigkeit (teilweise seewasserbeständig) sowie eine gute Schweißeignung. Die Lage der untersuchten Legierungsscharen und deren Normlegierungsbereiche sind in der Abbildung 19 anhand der enthaltenen Hauptlegierungselement-Massenanteile dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt die stöchiometrische Zusammensetzung der Gleichgewichtsphase Mg<sub>2</sub>Si dar.

Als Ausgangsmaterial dienten verschiedene Strangpressprofile aus industrieller Fertigung. Diese und deren Gefüge bei Anlieferung sind in Abbildung 20 bis Abbildung 28 dargestellt. Der exakte Wärmebehandlungszustand der Profile bei Anlieferung ist nicht bekannt. Eine grobe Abschätzung kann aus den Härtewerten im Anlieferungszustand erfolgen (Tabelle 4).



**Abbildung 19:** Einordnung der untersuchten Legierungschargen und Normlegierungsbereiche anhand der Massenanteile an Hauptlegierungselementen. Die gestrichelte Linie stellt die stöchiometrische Zusammensetzung  $Mg_2Si$  dar.

**Tabelle 2:** Massenanteile der in den untersuchten Aluminiumbasislegierungen enthaltenen Legierungselemente in Prozent

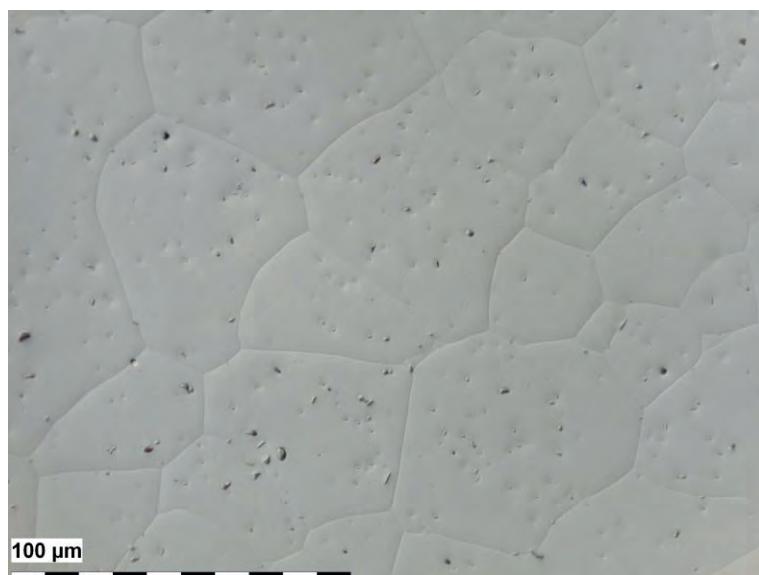
Massenanteile in %	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
EN AW-1050A	0,09	0,32	0,002	0,004	0,001	0,001	0,01	0,004
EN-573-3	<0,25	<0,4	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,07	<0,05
EN AW-6060	0,40	0,20	0,01	0,02	0,44	0,001	0,01	0,009
EN-573-3	0,3-0,6	0,1-0,3	<0,1	<0,1	0,35-0,6	<0,05	<0,15	<0,1
EN AW-6063	0,50	0,19	0,02	0,03	0,47	0,005	0,03	0,013
EN-573-3	0,35-1,0	0,6	<0,1	<0,8	0,8-1,5	<0,35	<0,2	<0,1
EN AW-6005A	0,68	0,20	0,01	0,11	0,57	0,04	0,01	0,018
EN 573-3	0,5-0,9	<0,35	<0,3	<0,5	0,4-0,7	<0,3	<0,2	<0,1
EN AW-6082 <sub>low</sub>	0,73	0,22	0,05	0,48	0,61	0,003	0,01	0,02
EN AW-6082 <sub>high</sub>	1,23	0,2	0,09	0,65	1,05	0,2	0,05	0,03
EN 573-3	0,7-1,3	<0,5	<0,1	0,4-1,0	0,6-1,2	<0,25	<0,2	<0,1

**Tabelle 3:** Atomanteile der in den untersuchten Aluminiumbasislegierungen enthaltenen Legierungselemente Silizium und Magnesium in Prozent

	Atomanteile in %	Si	Mg
EN AW-6060	0,38	0,49	
EN AW-6063	0,48	0,52	
EN AW-6005A	0,65	0,63	
EN AW-6082 <sub>low</sub>	0,71	0,68	
EN AW-6082 <sub>high</sub>	1,19	1,17	



**Abbildung 20:** Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6060 entnommen wurden.



**Abbildung 21:** Eingangsquerschliff EN AW-6060.

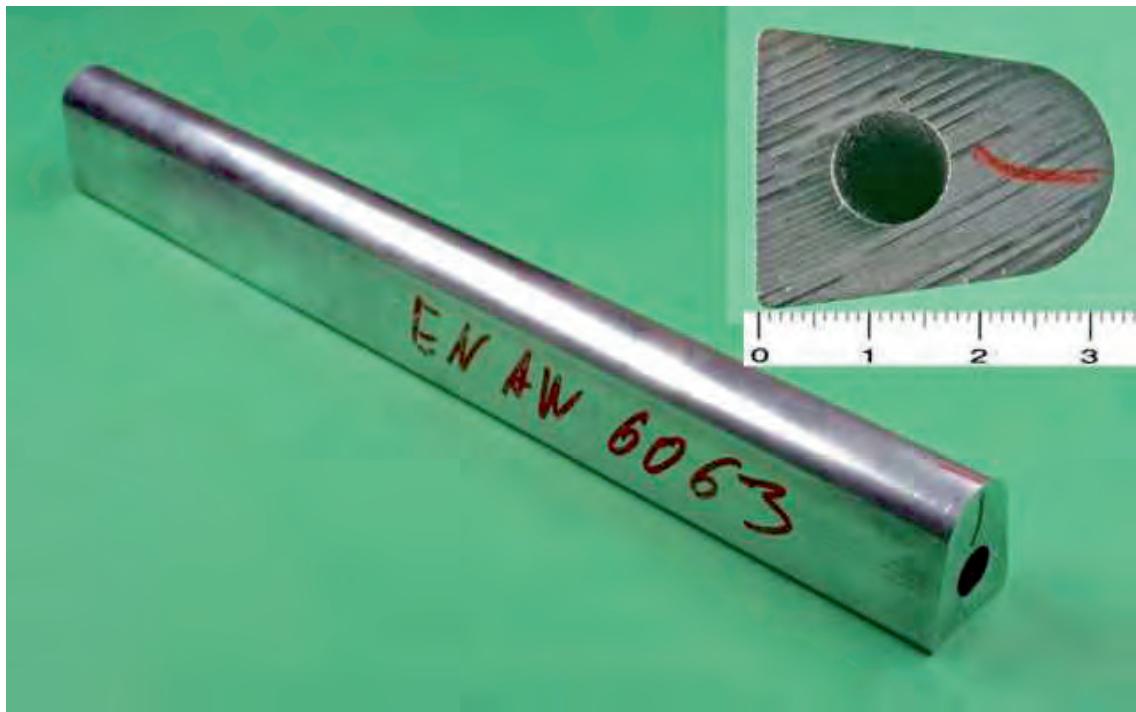


Abbildung 22: Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6063 entnommen wurden.

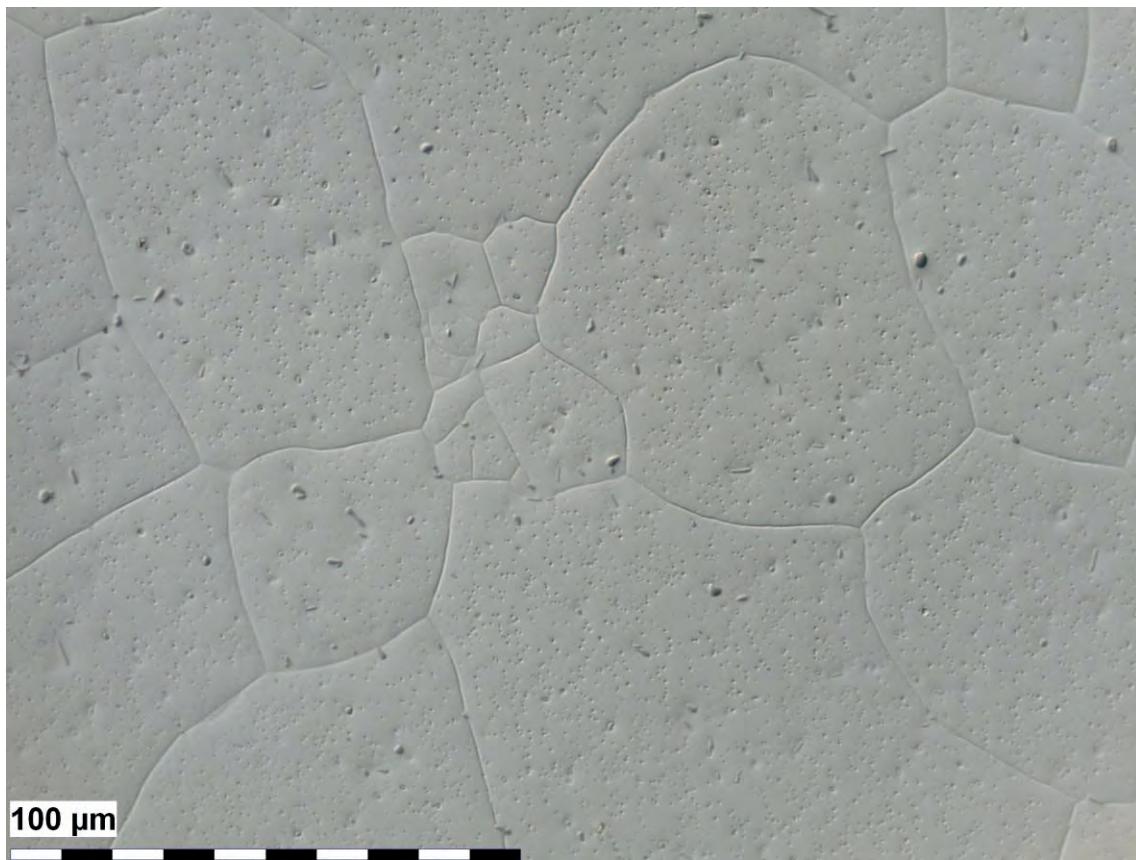


Abbildung 23: Eingangsquerschliff EN AW-6063.

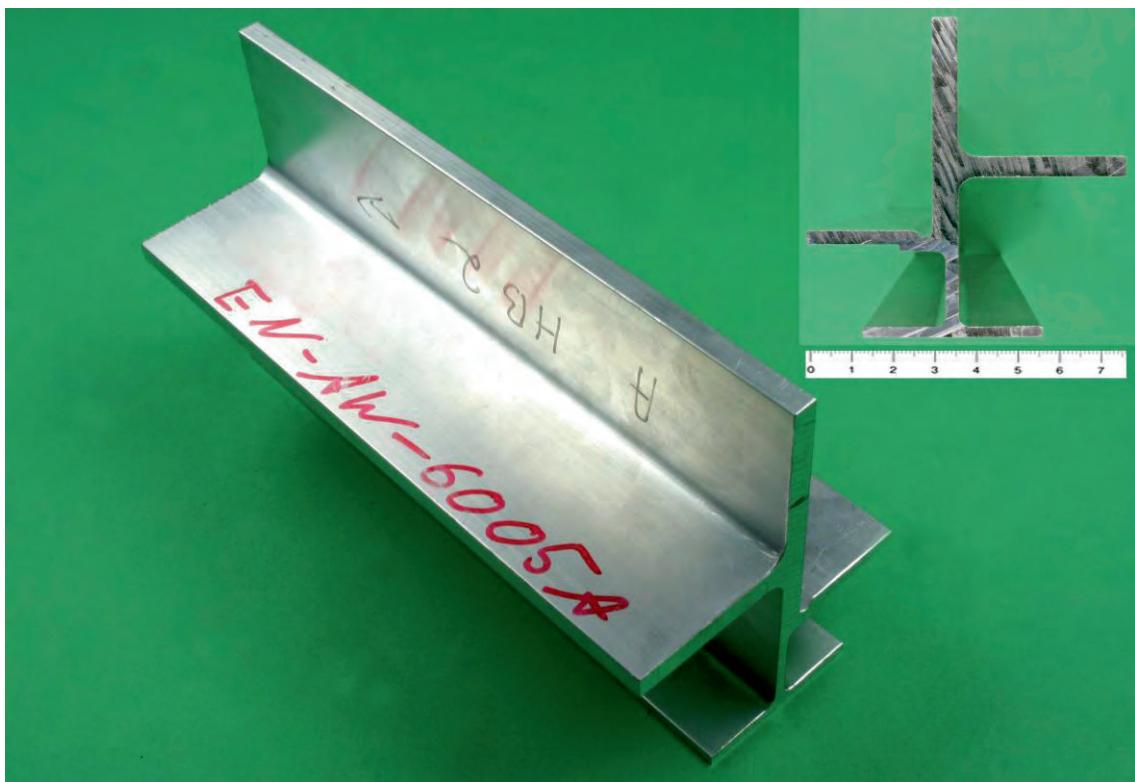


Abbildung 24: Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6005A entnommen wurden.

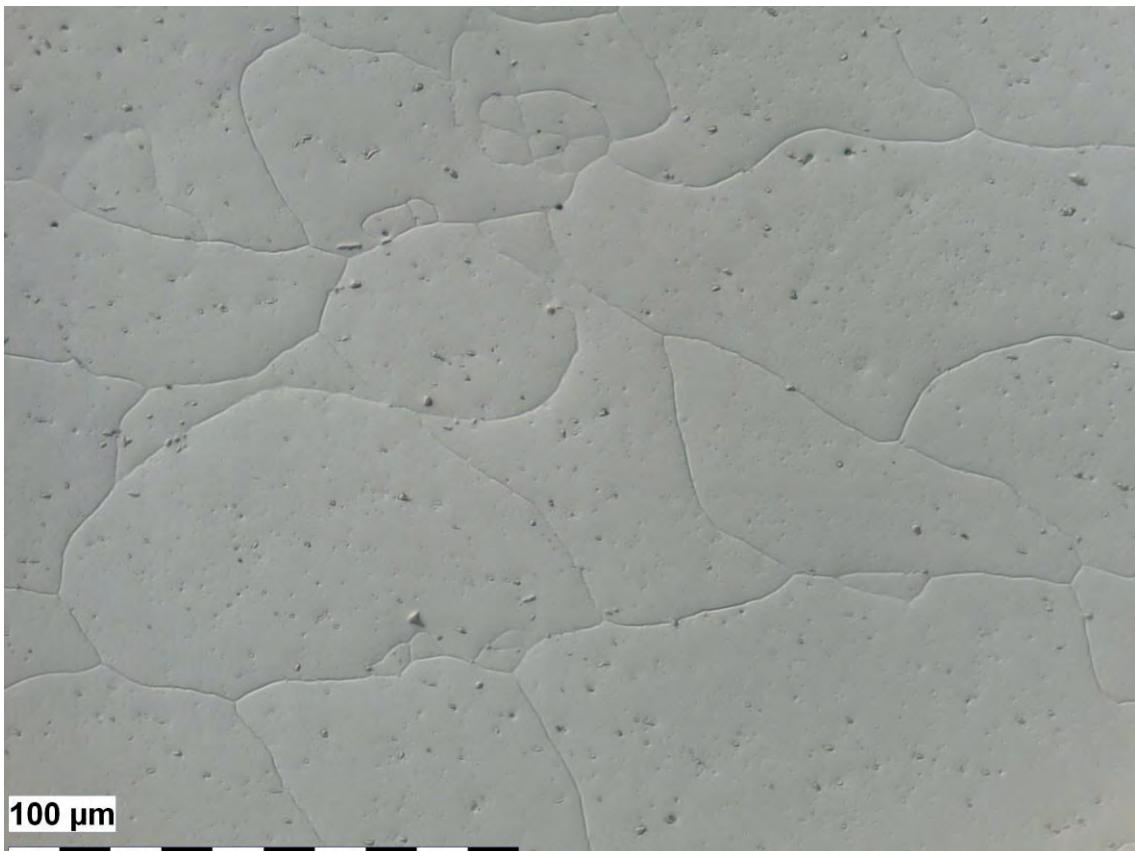


Abbildung 25: Eingangsquerschliff EN AW-6005A.



Abbildung 26: Rundprofile aus denen die Proben der untersuchten Charge EN AW-6082<sub>low</sub> entnommen wurden.

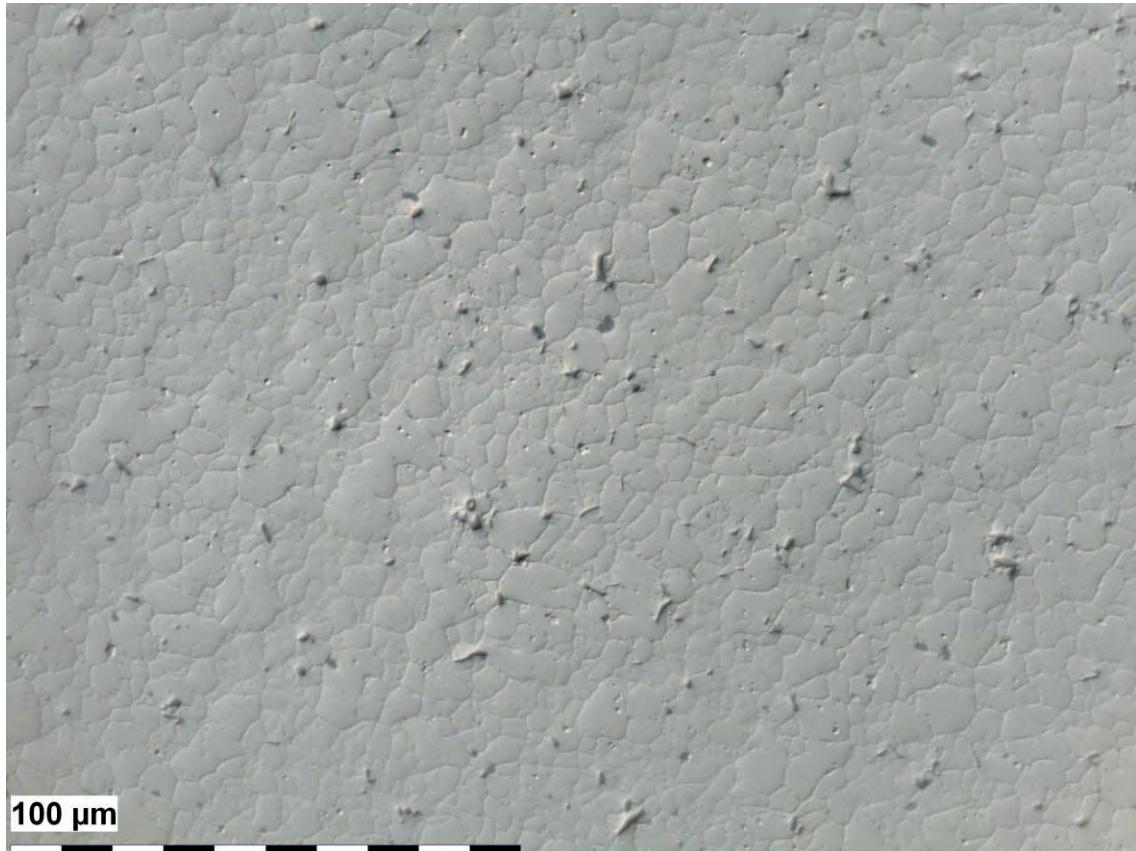
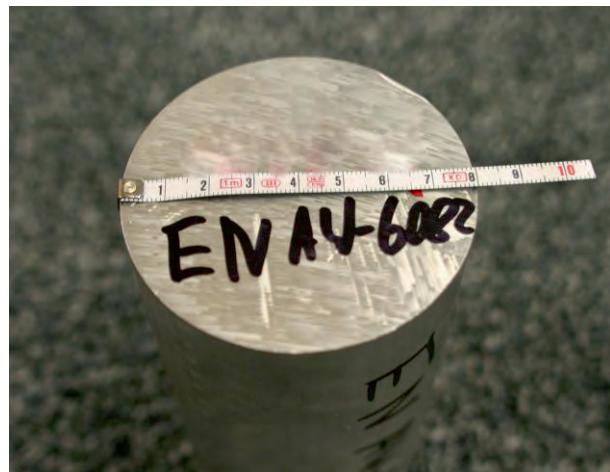
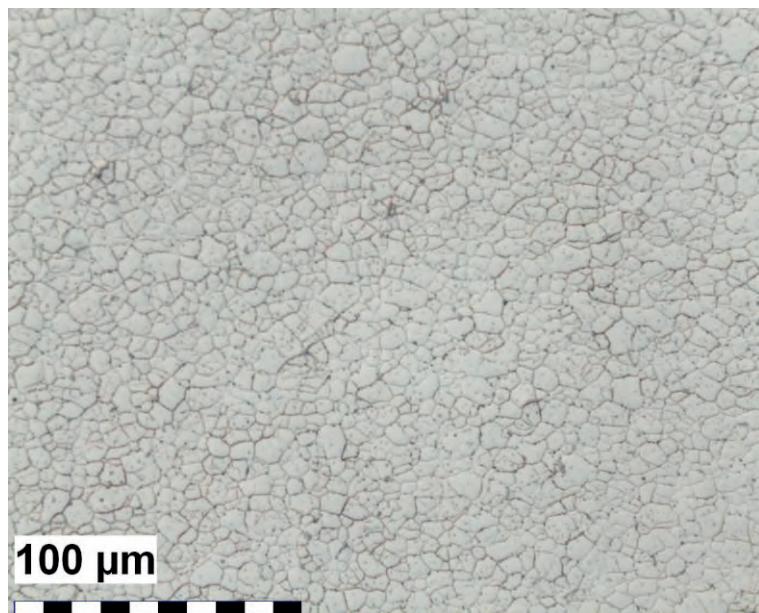


Abbildung 27: Eingangsquerschliff EN AW-6082<sub>low</sub>.

Die chemischen Zusammensetzungen der Legierungen entsprechen den jeweiligen Normbereichen. Die Ausgangsgefüge bestehen überwiegend aus Aluminium-mischkristallkörnern, die in den Querschliffen gleichachsig vorliegen, sowie aus Primärausscheidungen. Die Korngröße der Legierungen unterscheiden sich deutlich (Tabelle 4). Während in EN AW-6060, -6063, und -6005A relativ große Körner vorliegen, weisen EN AW-6082<sub>low</sub> und -6082<sub>high</sub> relativ im Ausgangszustand feine Körner auf.



**Abbildung 28:** Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6082<sub>high</sub> entnommen wurden.



**Abbildung 29:** Eingangsquerschliff EN AW-6082<sub>high</sub>.

**Tabelle 4:** Vickershärte (HV1) und Korngrößen der untersuchten Legierungschargen im Anlieferungszustand.

	HV1	abgeschätzter Wärmebehandlungszustand	Mittlere Korngröße im Querschliff
EN AW-6060	49	warmausgelagert	37 µm
EN AW-6063	93	warmausgelagert	39 µm
EN AW-6005A	99	warmausgelagert	43 µm
EN AW-6082low	41	wie gepresst	6 µm
EN AW-6082high	65	wie gepresst	4 µm

## 3.2 Übersicht über Untersuchungsumfang und Methodik

Die Abbildung 31 zeigt eine Übersicht über die Untersuchungsmethoden und die Kühlgeschwindigkeitsbereiche, in denen sie angewendet wurden. Die notwendige computergesteuerte Wärmebehandlung wurde mit Hilfe von drei verschiedenen DSC Gerätetypen (siehe Kapitel: 3.3.1) sowie einem Abschreck- und Umformdilatometer durchgeführt. Insgesamt konnte damit eine Kühlgeschwindigkeitsbandbreite von fast sechs Größenordnungen nachvollzogen werden (0,05 bis 20000 K/min).

Die wesentlichsten Informationen für die aufgenommenen kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme liefern DSC-Messungen. Diese machen daher auch den größten Teil der Experimente aus. Die DSC-Messungen sind für diese spezielle Probleme derzeit über etwa drei Größenordnungen möglich (rund 0,3 bis 375 K/min).

Die Gefügeuntersuchungen erfolgten mittels Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie mit Energie dispersiver Röntgenmikrobereichsanalyse (EDX – englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy) und Transmissionselektronenmikroskopie inklusive EDX und Elektronenbeugung (SAD – englisch: selected area diffraction). Daneben wurden die Verfahren Röntgenbeugung (XRD – englisch: X-ray diffraction) sowie Elektronenrückstreubeugung (EBSD – englisch: electron backscatter diffraction) für Kristallstrukturuntersuchungen verwendet. Zudem wurde anhand der Vickershärte nach Warmauslagerung die Entwicklung eines ausgewählten mechanischen Kennwertes in Abhängigkeit der Kühlgeschwindigkeit nachvollzogen.

Insbesondere bei der Mikroskopie wurden zwei verschiedenen Arten von Abkühlversuchen betrachtet: Zum einen wurden Proben mit über mehr als fünf Größenordnungen variierenden Kühlgeschwindigkeiten auf Raumtemperatur abgekühlt. Anhand von Mikroskop-Bilderserien ist so die Entwicklung der Ausscheidungen mit variierender Kühlgeschwindigkeit nachvollziehbar. Diese Variante wird im Folgenden *Variation der Kühlgeschwindigkeit* genannt. Zum anderen wurden sehr langsame Abkühlungen mit 0,1 K/min in diskreten Schritten von 25 K bei verschiedenen Temperaturen durch eine anschließende überkritische Abkühlung abgebrochen. Anhand von Mikroskop-Bilderserien ist damit das Wachstum der Ausscheidungen während einer Abkühlung mit konstanter Kühlgeschwindigkeit nachvollziehbar. Diese Variante wird im Folgenden *Variation der Temperatur* genannt. Beide Varianten der Wärmebehandlung sind schematisch in Abbildung 30 dargestellt.

In Abbildung 31 wird ein Eindruck über den Umfang der einzelnen Experimente vermittelt, indem die Einzelzustände der *Variation der Kühlgeschwindigkeit* für jedes Verfahren als Marker angedeutet sind. Bis auf die Elektronenrückstreubeugung und Transmissions-Elektronenmikroskopie wurden alle Experimente an allen untersuchten Werkstoffchargen durchgeführt. Insgesamt ergibt sich eine reine Experimentlaufzeit in Kalorimetern von mehr als 7500 Stunden.

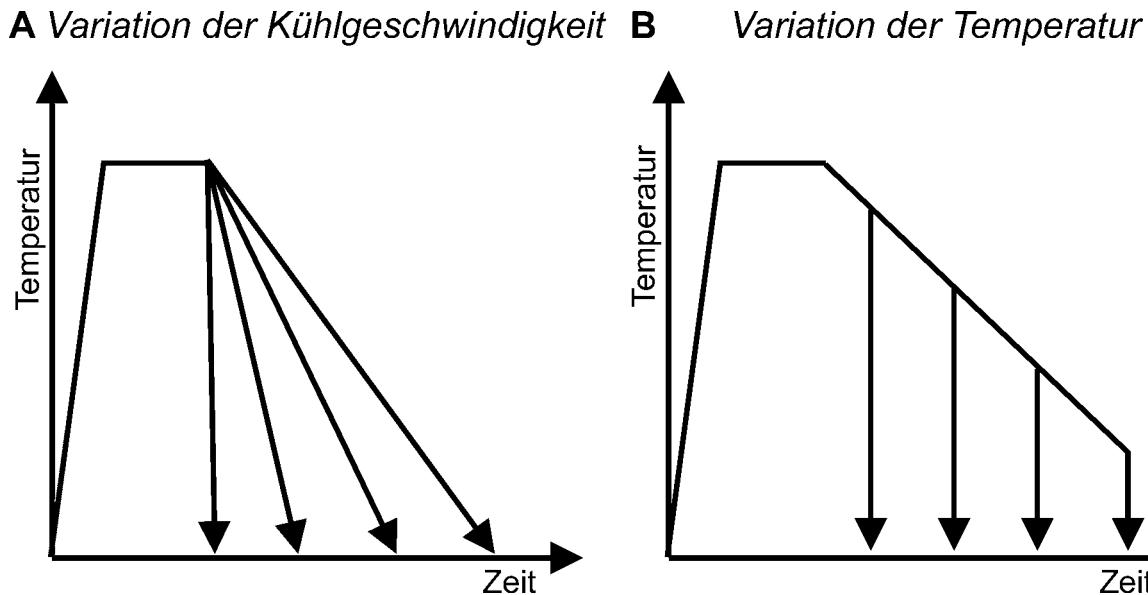


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Temperatur-Zeit-Verläufe der Wärmebehandlung der Serien: (A) Variation der Kühlgeschwindigkeit und (B) Variation der Temperatur.

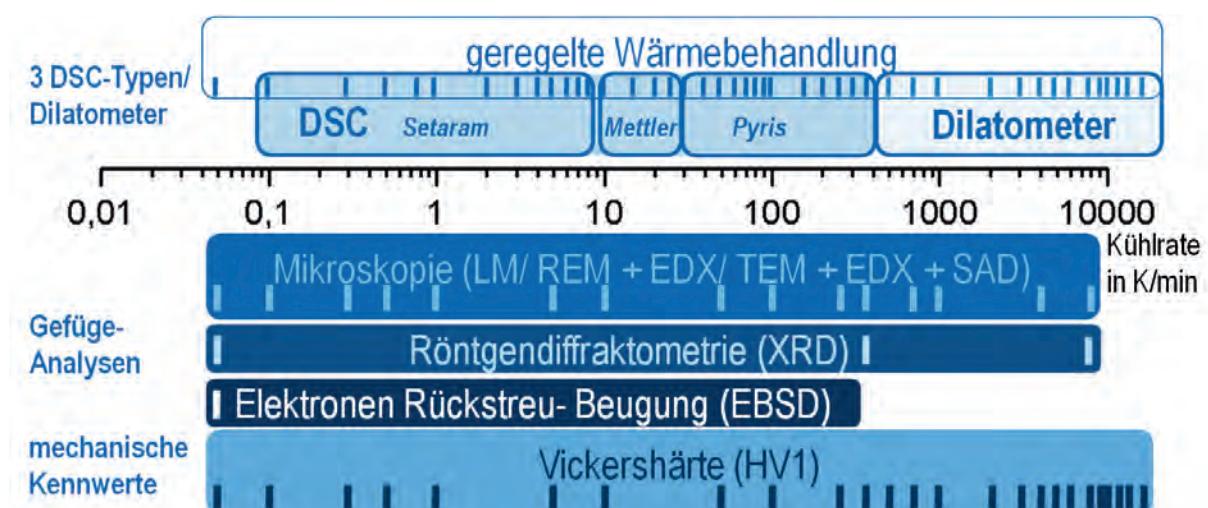


Abbildung 31: Vereinfachte Übersicht über Untersuchungsmethoden und –Umfang.

### 3.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

#### 3.3.1 Versuchsdurchführung

Die Reaktionen bei kontinuierlicher Abkühlung sind vor allem in der Nähe der legierungsspezifischen, kritischen Abschreckgeschwindigkeit sehr schwach. Deswegen war es bislang für Aluminiumlegierungen sehr schwierig, kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zu erstellen. Um diese schwachen Reaktionen möglichst exakt kalorimetrisch erfassen zu können, sind einige Rahmenbedingungen bei den Messungen zu beachten. Die dann gewonnenen Daten müssen zudem für eine detaillierte Auswertungen der DSC-Daten aufbereitet werden.

Zur Bestimmung der charakteristischen Daten der Ausscheidungsreaktionen wurden während dieser Arbeit grundsätzlich Kurven der Exzesswärmekapazität herangezogen. Diese ergibt sich aus dem Unterschied der Wärmekapazität von reinem und legiertem Aluminium. Die spezifische Exzesswärmekapazität wird dadurch bestimmt, dass eine inerte Reinaluminiumprobe auf der Referenzseite mit gleichen Maßen und damit annähernd gleichen Wärmekapazitäten positioniert wird. Zur weiteren Wahrung der Symmetrie wurden auch bei den Basislinienmessungen symmetrische Verhältnisse im Vergleich zu den Probenmessungen gewählt. Daher dient während der Basislinienmessung Reinaluminium als Probe und Referenz. Die Betrachtung der Exzesswärmekapazität bringt für Charakterisierung der relativ schwachen Ausscheidungsreaktionen deutliche Vorteile gegenüber der Nutzung von Wärmestrom und Wärmekapazität ( $C_p$ ).

Bei der Auswertung der (Exzess-) Wärmekapazität wird der Wärmestrom anhand von Probenmasse und Scannrate wie üblich normiert [84]. Damit sind auch Versuche unterschiedlicher Kühl- oder Heizgeschwindigkeiten sowie verschiedener Probenmassen untereinander vergleichbar.

$$C_{p_{exzess}} = \frac{\dot{Q}_P - \dot{Q}_{BL}}{m_P * \beta} \text{ in Jg}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (6)$$

$C_{P_{exzess}}$  : Exzesswärmekapazität

$\dot{Q}_P$  : Differentieller Wärmestrom der Probenmessung

$\dot{Q}_{BL}$  : Differentieller Wärmestrom der Basislinienmessung

$m_P$ : Masse der Probe,  $\beta$ : Scanrate

Für die hier zu untersuchenden Ausscheidungsreaktionen von Aluminiumlegierungen während des Abkühlens vom Lösungsglühen, stellt die Betrachtung der Exzesswärmekapazität einen logischen Schritt im Sinne der Erhaltung der Symmetrie des Aufbaus von DSC-Geräten dar. Weil die ablaufenden Reaktionen zum Teil sehr schwach sind, können diese nur durch extrem empfindliche Messaufbauten sicher erfasst werden. Die DSC verfolgt die Idee, dass Proben und Referenzofen idealerweise exakt gleich sind. Da die Heizleistungsdifferenz gemessen wird, besteht bei gleichen Temperaturen sowie einem ideal symmetrischen Messaufbau, z.B. bei leeren Öfen, theoretisch kein Unterschied zwischen den Öfen. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen liegen auf beiden Seiten des Systems Proben mit sehr ähnlichen Wärmekapazitäten. Damit wird die Symmetrie im Wesentlichen erhalten. Erst wenn sich bedingt durch eine exotherme Ausscheidungsreaktion eine thermische Asymmetrie ergibt, ist theoretisch eine Abweichung des Messsignals von Null zu erwarten. Die durch gerätebedingte Störquellen verursachten Kurvenverkrümmungen (siehe Kapitel 2.3), können durch eine Basislinienmessung weitgehend beseitigt werden. Als zusätzliches Argument für die Auswertung der Exzesswärmekapazität kann festgehalten werden, dass die Wärmekapazität eine Funktion der Temperatur ist (Abbildung 32). Insbesondere bei Raten, die nur wenig unterhalb der oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit liegen, sind Reaktionspeaks mit Größenordnungen im Reaktionsmaximum um  $0,01 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  nachweisbar. Diese wären in den Kurven der Wärmekapazität kaum zu erkennen. Zudem ist wegen der gekrümmten Steigung der Kurve die Fläche des Reaktionspeaks und damit die umgesetzte Reaktionswärme nicht oder zumindest nur sehr begrenzt auswertbar. Ein beispielhafter Vergleich von Kurven der spezifischen Wärmekapazität und der spezifischen Exzesswärmekapazität einer Charge von EN AW-6005A bei einer Kühlgeschwindigkeit von 50 K/min, gemessen in einem Perkin-Elmer Pyris 1 DSC wird in Abbildung 32 gezeigt. Es wird sehr leicht erfassbar, dass die gleiche, ablaufende Reaktion in der Kurve der spezifischen Exzesswärmekapazität wesentlich besser zu identifizieren ist.

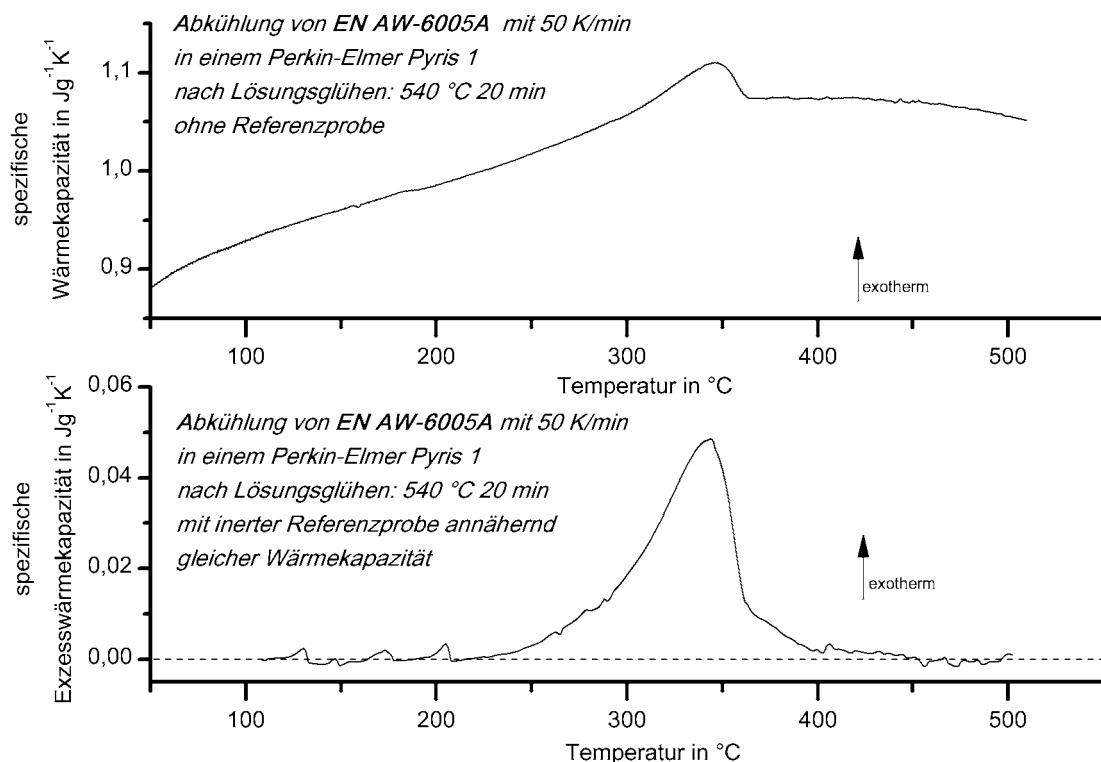


Abbildung 32: Vergleich von Kurven der spezifischen Wärmekapazität sowie der spezifischen Exzesswärmekapazität von EN AW-6005A während einer Abkühlung mit 50 K/min von Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min.

### Verwendete Gerätetypen und Probengeometrien

Die DSC-Versuche wurden an zylindrischen Proben durchgeführt. Diese wurden aus Strangpressprofilen gedreht. Die Probenmassen lagen zwischen 32 und 1850 mg. Im Durchmesser variieren die Dimensionen zwischen 4 und 6,5 mm und in der Länge zwischen 1 und 22 mm. Die Dimensionen sind an DSC-Gerät und Kühlgeschwindigkeit angepasst. Als inerter Referenzwerkstoff diente EN AW-1050A mit einem Al-Gehalt von mehr als 99,5 %. In Tabelle 2 sind die genauen Massenanteile von Legierungselementen wiedergegeben. Die Referenzproben wurden aus einem Gussblock zerspanend gefertigt.

Die Proben der Serie *Variation der Kühlgeschwindigkeit* wurden in drei verschiedenen Typen von DSC-Geräten lösungsgeglüht und mit variierenden Geschwindigkeiten linear abgekühlt. Um für optimale Messempfindlichkeit die Symmetrie des Systems bei den Versuchen zu wahren, wurden Referenzproben aus EN AW-1050A mit annähernd gleichen Wärmekapazitäten auf der Referenzseite in die Mikroöfen platziert. Die Kühlgeschwindigkeiten variierten von sehr langsamer, gleichgewichtsnaher Abkühlung (0,05 K/min) in diskreten Intervallen bis etwa 400 K/min. Dies erstreckt sich in einigen Fällen bis oberhalb der legierungsspezifischen, kritischen Abschreckgeschwindigkeit. Ausgewählte Proben wurden anschließend für Härteprüfungen warm ausgelagert.

Einige Bedingungen waren für alle DSC Experimente gleich:

- Lösungsglühen: 540 °C 20 min,
- die spezifische Exzess-Wärmekapazität in  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  wurde gemessen,
- Messungen wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt,
- vor und nach jeder Messung isothermes Halten, um Gleichgewicht im System einzustellen (Dauer an Gerät angepasst),
- ausgewählte Proben:  
Warmauslagerung: 25 °C 7 min (EN AW-6060 25 °C 48 h) + 180 °C 4 h.

Im Kühlgeschwindigkeitsbereich oberhalb 30 K/min wurden je drei bis sechs Messungen mit gleichen Bedingungen durchgeführt. Wegen der langen Experimentlaufzeiten mussten bei langsameren Kühlungen weniger Experimente zur Auswertung genügen.

Die drei genutzten DSC-Gerätetypen wurden entsprechend der darin messbaren Kühlgeschwindigkeitsbereiche ausgewählt. Für jeden DSC-Gerätetyp ergeben andere Bedingungen optimale Ergebnisse.

Für die langsamsten Experimente diente ein Wärmestrom-DSC vom CALVET-Typ (Setaram 121). Die optimalen Proben besitzen einen Durchmesser von etwa 6,2 mm und sind 21,65 mm lang. Die Probenmassen betragen dabei etwa 1830 mg. Bei einigen Legierungen mussten etwas geringere Probenmaße genügen, da die Profilwandstärke keine größeren Durchmesser zuließ. In jedem Fall wurden sowohl die angepasste Referenzprobe sowie die Probe in je zwei 300 µl Standard Aluminium Tiegel (etwa 360 mg) eingehüllt. Auf die große Bedeutung dieser Probenverpackung wird später im Detail eingegangen.

Das Heizen erfolgte mit 5 K/min. Bei diesem Gerät wurde auf eine Gas-Spülung verzichtet. Die Blocktemperatur war auf 15 °C eingestellt, erhöhte sich jedoch während des Experimentes z.T. bis auf 30 °C, wenn die Öfen ihre maximale Temperatur 540 °C erreichten. Die Kühlleistung im Zirkulationsbad war nicht groß genug, um den Kühlmantel auf 15 °C zu halten. Das ist für diese Art von Messgerät jedoch nicht von Bedeutung. Im Setaram 121 wurden Kühlgeschwindigkeiten von 0,05 K/min bis 8 K/min untersucht. Sinnvoll auszuwertende Messkurven sind etwa in dem Geschwindigkeitsbereich von etwa 0,3 bis 8 K/min zu erhalten. Dieses Intervall variiert insbesondere nach unten hin leicht mit den Legierungen. Bei langsameren Messungen wird das Verhältnis von freigesetzter Wärme zur Messintervalldauer sehr schlecht. Damit kommt ein ungünstiges Verhältnis von Signal zu Rauschen zustande. Die Dauer des

isothermen Haltens vor und nach jedem Versuch betrug 15 bis 20 min. Diese sehr langsamten Experimente machen ungefähr dreiviertel der gesamten Experimentlaufzeit aus.

Mittlere Kühlgeschwindigkeiten von 10 bis 30 K/min wurden mit einem Wärmestrom DSC Mettler-Tolledo 823 gemessen. Das Gerät verfügte über einen mechanischen Zweistufenkühler. Optimale Proben für diese Raten und dieses Gerät besitzen 5,4 mm Durchmesser und eine Höhe von 1,4 mm. Die Probenmassen betragen etwa 92 mg. Die Proben waren in Standard Aluminium Tiegeln mit Positionierungszapfen gelagert. Dieser Zapfen sorgt für eine exakte und gleichbleibende Positionierung der Proben auf dem Sensor. Werden die Tiegel dicht verschlossen, muss ein kleines Loch in den Deckel eingebracht werden. Sonst würde, wegen der großen Wärmeausdehnung der eingeschlossenen Luft, der Tiegel ausbeulen und nicht mehr plan auf dem Sensor stehen. Später wurde dazu übergegangen, den Deckel nur noch lose aufzulegen. Die Tiegel wurden fortan mehrfach verwendet, um den Einfluss der Oberflächen-Verfärbung gering zu halten (Abbildung 34). Das isotherme Halten vor und nach dem Versuch betrug 4 min.

Die schnellsten DSC-Experimente wurden in den leistungskompensierten DSC Perkin-Elmer Pyris 1 und Pyris Diamond DSC durchgeführt. Der Kühlblock wurde bei diesen Geräten durch mechanische Kühler vom Typ Intracooler II und III auf konstanter Temperatur gehalten. Im Detail wurden vier verschiedene Geräte mit Kühlblocktemperaturen von +5 °C, -80 °C, -96 °C und -136 °C verwendet. Für diese Geräte hatten die Proben Durchmesser von 4 bis 6,4 mm und Höhen von 1 mm. Damit ergeben sich Probenmassen von etwa 30 bis 90 mg. Die idealen Probenmaße betragen Durchmesser 6,4 mm und Höhe 1 mm. Die Proben lagen bei den Messungen in Standard-Tiegeln aus Rein-Aluminium mit einer Masse von etwa 17 mg, um die Mikroöfen vor Diffusion zu schützen. Die Tiegel wurden ohne Deckel verwendet. Als Spülgas kam Stickstoff zum Einsatz.

Für maximale Kühlgeschwindigkeiten wurden anstelle von sternförmigen, massive Einsätze zwischen Ofen und Kühlblock (Guard Ring Inserts) eingesetzt. Dadurch wird ein besserer Wärmeaustausch zwischen Ofen und Kühlblock erreicht. Die Ofenöffnungen der Pyris-Geräte liegen zum Teil unter Handschuhboxen mit Probenschleusen (Abbildung 33). Diese Boxen werden unter leichtem Überdruck mit Trockenluft gespült. Durch die Trockenheit unter der Box wird die Vereisung des Kühlblocks minimiert. Damit wird der fehlerhafte Einfluss einer Basislinien-Drift auf die

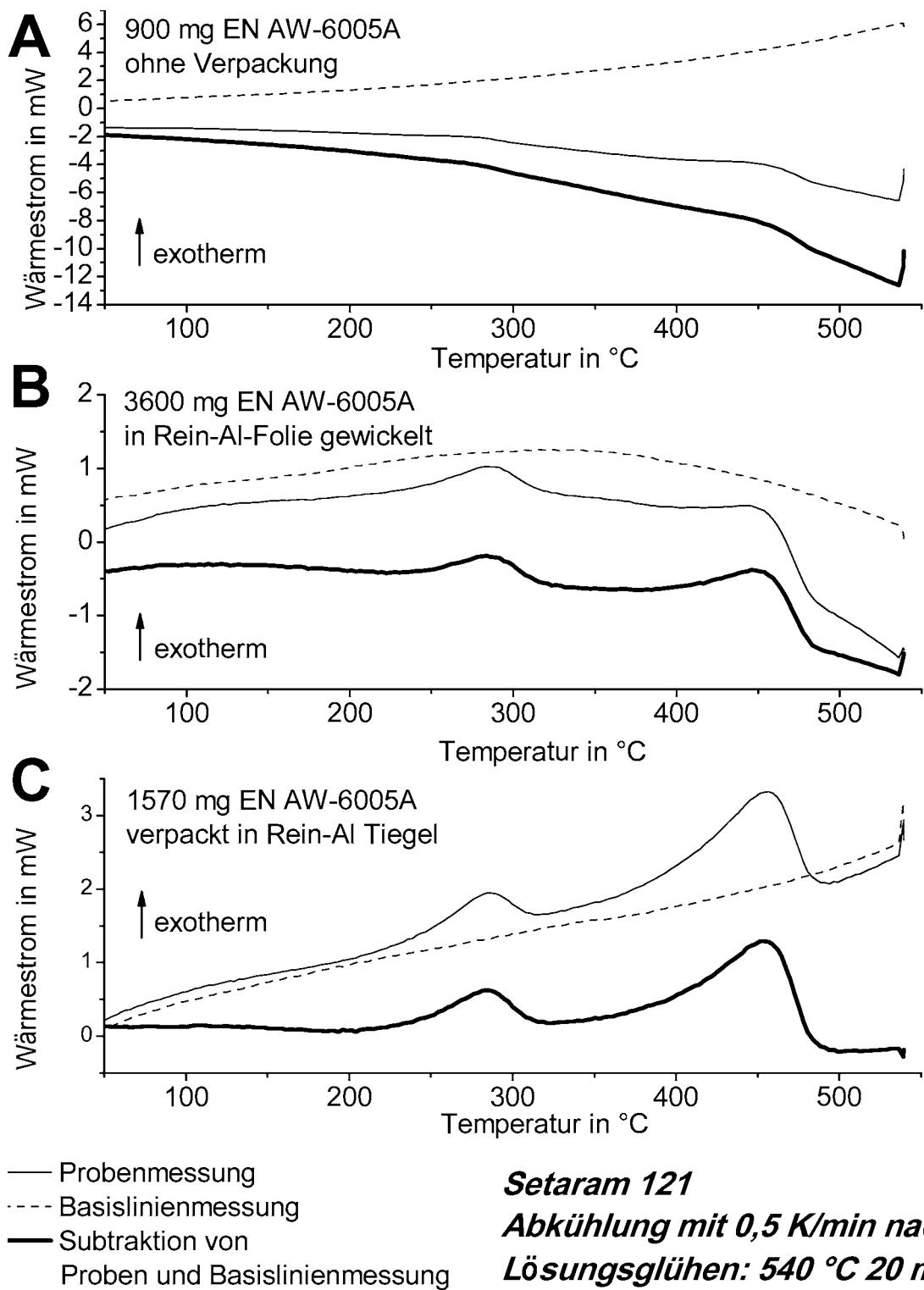


Abbildung 33: Handschuhbox auf einem Perkin-Elmer Pyris 1 DSC

Auswertbarkeit verringert. Mit derselben Zielstellung erfolgte die Durchführung des Messablaufes: Proben- und Basislinienmessung folgten immer direkt im Anschluss aneinander. Für optimale Geräteauslastungen wurde in den Pyris-DSC immer eine Abfolge Probe – Basislinie – Probe gemessen, so dass zwei Probenmessungen zeitnah zu einer Basislinie vorhanden sind.

Damit wird ein Maximum an Probenmessungen pro Zeit bei gleichzeitig hoher Auswertesicherheit erreicht. Proben und Basislinie haben dabei in der Regel gleiche Grundkrümmungen. Das isotherme Halten vor und nach dem Versuch dauerte zwei Minuten.

Wärmestrahlungsverluste spielen in allen DSCs eine Rolle für die Basislinienstabilität. Während der Messungen verändern frisch gefertigte Proben ihre Oberflächenfarbe von hell glänzend hin zu matt grau infolge von nicht näher untersuchten Oberflächenreaktionen. Diese Veränderung war auch zu beobachten, wenn eine Spülung der Messstelle mit Stickstoff erfolgte. Diese Oberflächen-Farbveränderung ist bei den legierten Proben wesentlich stärker als bei den unlegierten Referenzproben. Allgemein kann gesagt werden, dass sich wegen dieser Oberflächeneffekte das Strahlungsverhalten der Proben ändert. Dadurch verkrümmen die DSC-Kurven. Die Kurvenverkrümmung kann signifikant reduzieren werden, indem die Proben in Reinaluminium-Tiegel eingepackt werden. Diese Reinaluminium-Tiegel besitzen während der Wärmebehandlung eine vergleichsweise unveränderte Oberfläche. Bei späteren Messungen wurde dazu übergegangen, die Tiegel mehrfach zu verwenden, um letzte Effekte durch Veränderungen zwischen Neu- und Gebrautzustand zu vermindern. Mindestens in den Wärmestrom-DSC ist eine Verpackung der Proben in Reinaluminium-Tiegeln für eine gute Übereinstimmung zwischen Proben- und Basislinienmessung unabdingbar. Der Einfluss der Oberflächen-Farbveränderung bei



**Setaram 121**  
**Abkühlung mit 0,5 K/min nach**  
**Lösungsglühen: 540 °C 20 min**

Abbildung 34: Vergleich verschiedener Probenverpackungen in einem Wärmestrom-DSC des CALVET-Typs (Setaram 121); (A) ohne Verpackung, (B) 40 mg Reinaluminium-Folie, und (C) 3600 mg Reinaluminium-Tiegel).

verschiedenen Probenverpackungen auf die gemessenen Wärmestromraten wird in Abbildung 34 dargestellt. Der Einfluss der Wärmestrahlung ist, entgegen der Ergebnisse von anderen Forschungsberichten [91], sogar bei den nahezu perfekt dreidimensionalen Wärmestrom-Raten-Sensoren in den DSC vom CALVET-Typ signifikant (Abbildung 34).

Es ist festzuhalten, dass es insgesamt wichtig ist, zumindest über den Zeitraum eines Experimentes, das Umgebungsklima so konstant wie möglich zu halten. Die Messaufbauten der DSC-Geräte sind sehr empfindlich. Dies wird durch die Aufgabenstellung explizit gefordert. Dennoch führt diese Empfindlichkeit auch zu unerwünschten Phänomenen, die bei der Versuchsdurchführung zwingend Beachtung finden müssen. So sollten Erschütterungen der DSC dringend vermieden werden. Auch Änderungen der elektrischen Netz-Spannung durch Zu- und Abschalten von Geräten im Stromkreis sind zu vermeiden. In beiden Fällen können bei Nichtbeachtung Signalausschläge die Folge sein. Diese verfälschen die Kurven und führen im ungünstigsten Fall zu Fehlinterpretationen der Ergebnisse. Weiterhin ist darauf zu achten, dass die Verschlüsse der Öfen während aller Experimente immer in gleichen Positionen stehen. So wurde durch Untersuchungen zur Steigerung der Präzision von DSC-Messungen von HÖHNE [92] gezeigt, dass alleine eine Rotation der Mikroofendeckel im Perkin-Elmer Pyris 1 DSC zu Veränderungen der Kurven führt.

### **3.3.2 Auswertung der DSC-Messungen: Rohdatenaufbereitung**

#### **Subtraktion der Kurven von Proben und Basislinienmessung sowie Normierung der Daten**

Wie schon erwähnt, kann ein wesentlicher Teil der gerätebedingten Fehler durch die Subtraktion einer Basislinie aus der Kurve der Probenmessung heraus gerechnet werden. Allerdings gelingt es trotz der beschriebenen Maßnahmen zur Wahrung der Symmetrie aus vielfältigen Gründen nicht, eine ideale Symmetrie zwischen Proben- und Basislinienmessung zu erreichen. Daher müssen für eine sinnvolle Subtraktion der beiden Kurven zuvor die reaktionsfreien Anfangs- und Endbereiche der Messkurven übereinander gelegt werden. Für die Subtraktion der Daten von Basislinie und Probenmessung wurden nicht die Cp-Software der Gerätehersteller Perkin-Elmer oder Mettler-Tolledo verwendet, sondern die Auswertung erfolgte manuell mit Hilfe der Datenauswertungssoftware ORIGIN.

Bei vier der fünf untersuchten Legierungen wird beim Lösungsglühen die Löslichkeitsgrenze sicher um mehrere 10 K überschritten. Daher ergibt sich während der Abkühlung eine Temperatur- bzw. Zeitspanne, in der keine Reaktionen ablaufen. Des Weiteren sind bei allen Legierungen die Ausscheidungsreaktionen bei etwa 200 °C

abgeschlossen. Bei niedrigeren Temperaturen ist also wiederum ein Kurvenbereich vorhanden, der theoretisch null sein müsste. Diese Kurvenbereiche können für das subjektive Angleichen von Proben- und Basislinienmessung genutzt werden. Eine Ausnahme hiervon bildet die untersuchte Charge EN AW-6082<sub>high</sub>. Hier ist ein sofortiger Ausscheidungsbeginn mit einsetzender Abkühlung festzustellen. Daher muss für die Auswertung der Kurven der hochlegierten Variante von EN AW-6082 zur Ermittlung der spezifischen Exzesswärmekapazität der Wärmestrom in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet werden. Für alle anderen untersuchten Legierungen können prinzipiell beide Darstellungen des Wärmestroms, als Funktionen der Temperatur und der Zeit verwendet werden, um die Daten der Basislinienmessung von den Daten der Probenmessung zu subtrahieren. Die zeitliche Betrachtung eignet sich zur Auswertung der Messergebnisse von EN AW-6082<sub>high</sub> besser, da hier der Lösungsglühbereich abgebildet wird, was eine exaktere Erfassung des Übergangs zum Abkühlvorgang und somit des Ausscheidungsbeginns möglich macht.

Das grundsätzliche Vorgehen zur Subtraktion von Proben- und Basislinienmessung soll an EN AW-6082<sub>high</sub> erläutert werden. Für die anderen Legierungen gilt Entsprechendes unter Nutzung reaktionsfreier Bereiche während der Abkühlung.

Die Lösungsglühtemperatur zeigt sich als Isotherme im Wärmestrom-Zeit-Diagramm. Ihr Verlauf, und dabei insbesondere die Übereinstimmung von Proben- und Basislinienmessung, ist ein Qualitätsmerkmal für die Symmetrie des Messaufbaus. Bei der Aufbereitung der Messdaten wurden diese sogenannten Hochtemperaturisothermen von Proben- und Basislinienmessung angeglichen und auf null verschoben (Abbildung 37, A zu B). Alternativ werden bei den niedriger legierten Chargen die Kurvenbereiche vor und nach der Ausscheidungsreaktion angeglichen. Hierfür ist jedoch die Kenntnis einer Vielzahl von Einzelmessungen notwendig, um aus der Entwicklung der Reaktionen sicher wissen zu können, in welchem Temperaturbereich Ausscheidungsreaktionen ablaufen.

Zum vollständigen Ausgleich von Programmsolltemperatur und Probentemperatur wurde die Temperatur nach dem Abkühlvorgang je nach DSC-Gerät für zwei (Perkin-Elmer Pyris 1 DSC), vier (Mettler-Tolledo 823 DSC) beziehungsweise 15 Minuten (Setaram 121 DSC) bei 25 °C gehalten. Auch diese Temperatur zeigt sich als Isotherme im betrachteten Wärmestrom-Zeit-Diagramm und wurde zur Auswertung der Daten genutzt. Nach dem Angleichen der Hochtemperaturisothermen folgte in gleicher Weise das Angleichen der sogenannten Niedertemperaturisothermen (Abbildung 37, B zu C).

Setaram 121 DSC: Abkühlung von EN AW-6082<sub>high</sub> mit 1 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min

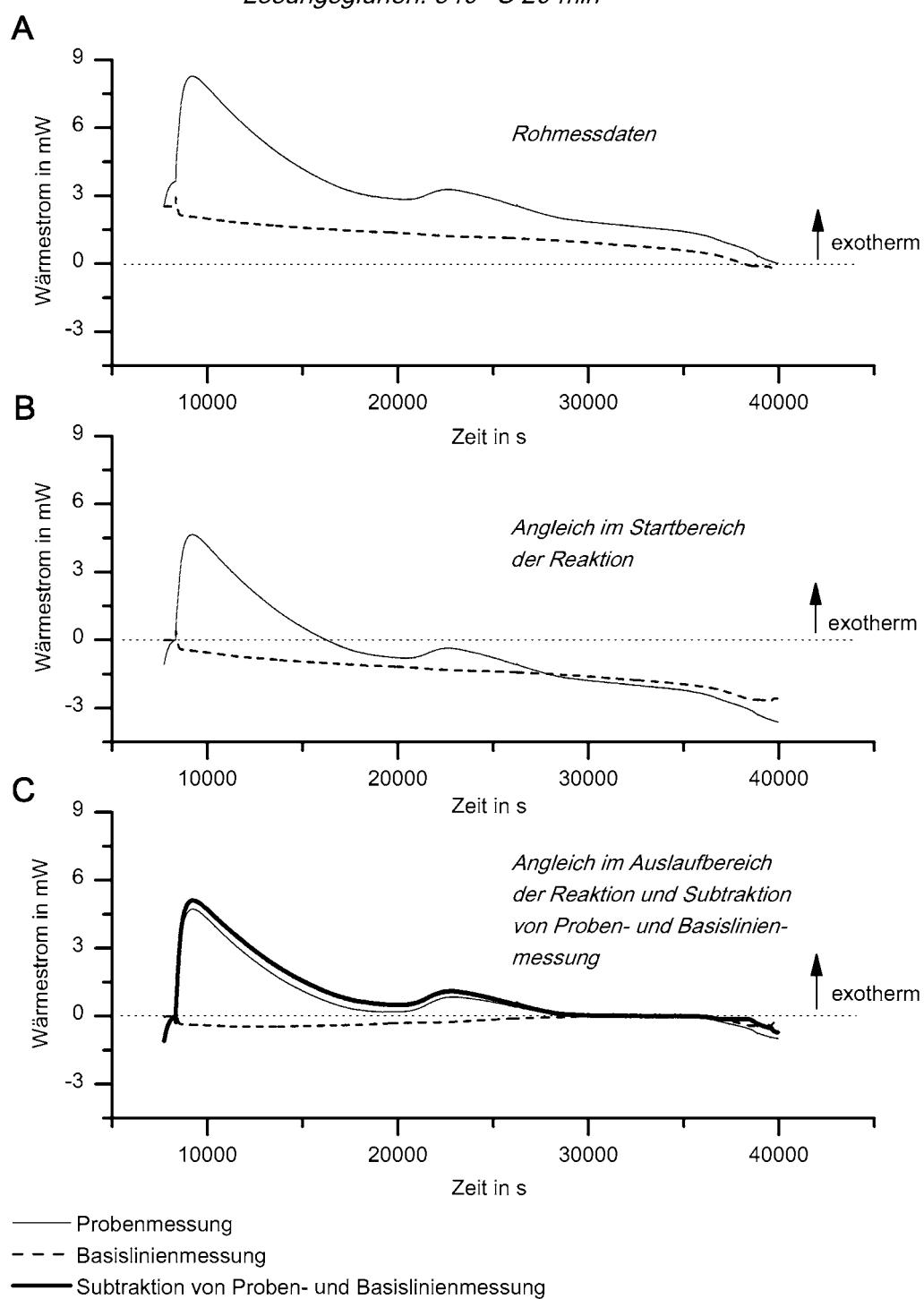


Abbildung 35: Rohdatenaufbereitung am Beispiel einer Messung von EN AW-6082<sub>high</sub> in einem Setaram DSC 121 mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min.

Mettler-Tolledo 823 DSC: Abkühlung von EN AW-6082<sub>high</sub> mit 30 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min

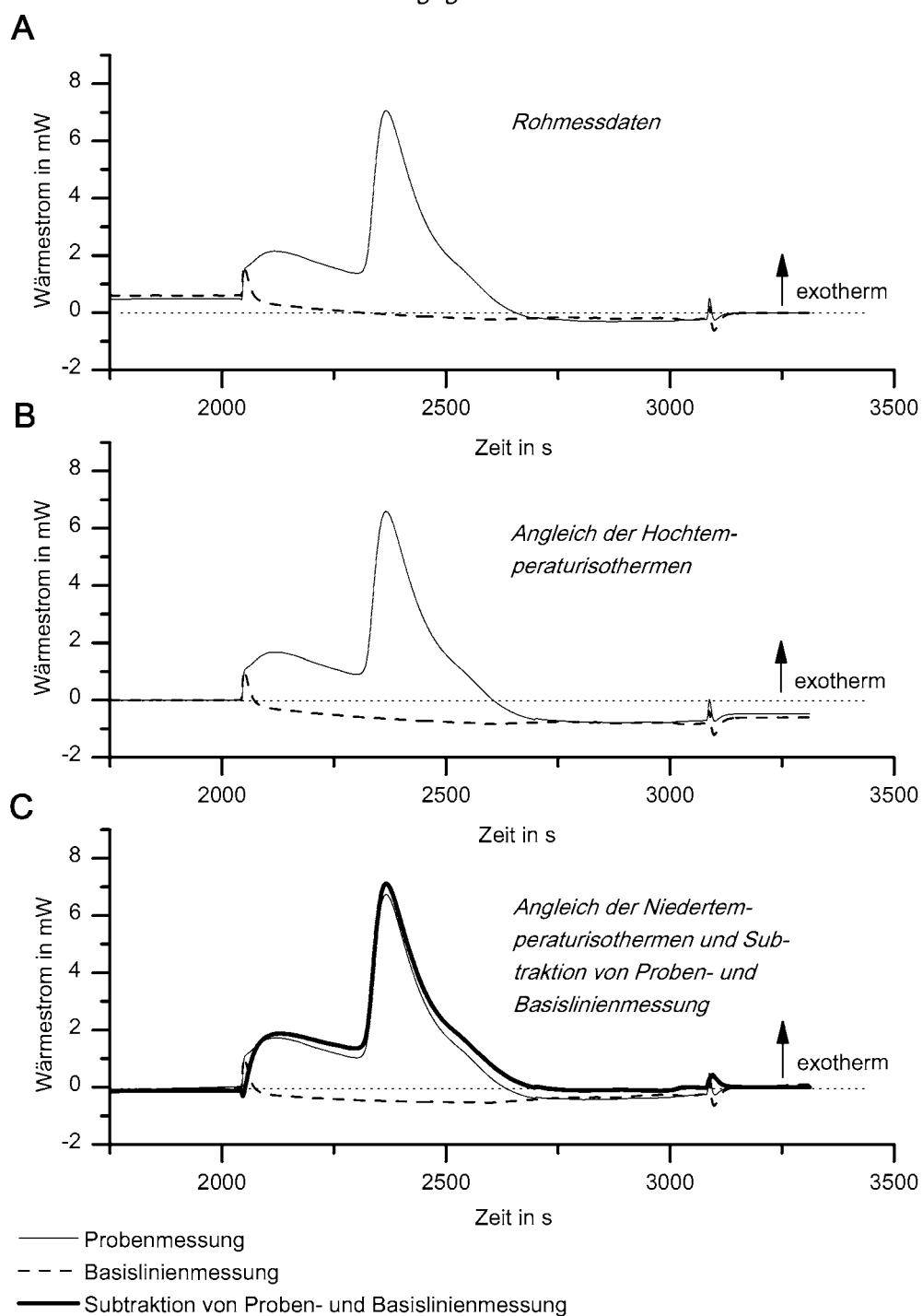


Abbildung 36: Rohdatenaufbereitung am Beispiel einer Messung von EN AW-6082<sub>high</sub> in einem Mettler-Tolledo DSC 823 mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min.

Zum Teil wurden die Bereiche der Kurven nach Abschluss der Ausscheidungsreaktionen, in denen Proben und Basislinienmessung augenscheinlich einen sehr ähnlichen Krümmungsverlauf zeigten, dafür verwendet.

Perkin-Elmer Pyris 1 DSC: Abkühlung von EN AW-6082<sub>high</sub> mit 100 K/min  
nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min

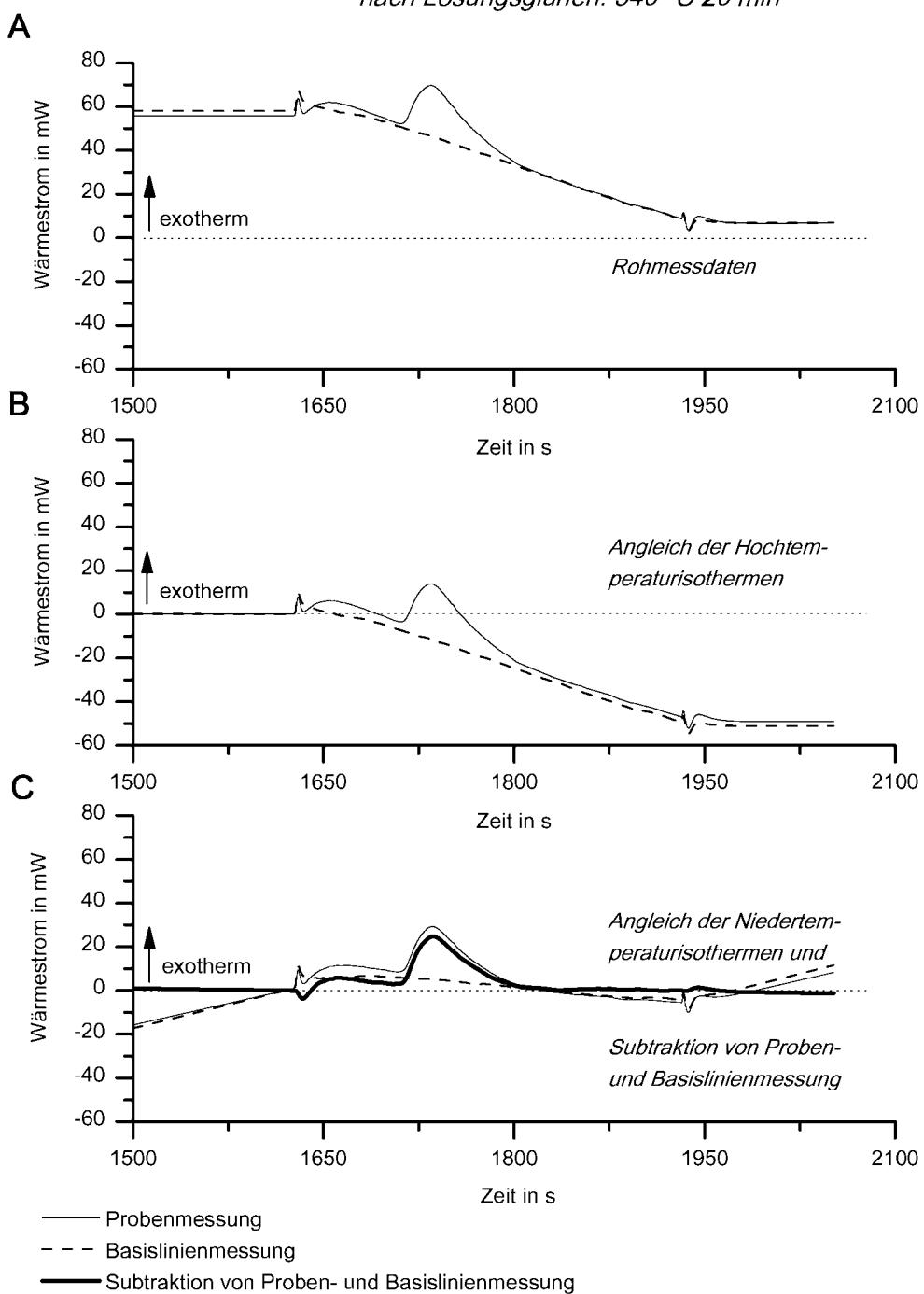


Abbildung 37: Rohdatenaufbereitung am Beispiel einer Messung von EN AW-6082<sub>high</sub> in einem Perkin-Elmer Pyris 1 DSC mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 100 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min.

Anschließend wurde die Basislinien- von der Probenmessung subtrahiert. Abbildung 37, Abbildung 35 und Abbildung 36 veranschaulichen die geschilderte Vorgehensweise anhand ausgewählter Messungen jedes der drei verwendeten DSC-Geräte am Beispiel der Charge EN AW-6082<sub>high</sub>.

## Abtrennung der Peakgrundlinie

Trotz umfangreicher Maßnahmen zur Erhaltung der Symmetrie zwischen Proben- und Basislinienmessung ist eine ideale Symmetrie nicht zu erreichen. Durch gewisse, nicht zu vermeidende Asymmetrien, wie z.B. Abweichungen der Lage der Proben in den Öfen, geringe Veränderungen der Oberflächenfarbe der Tiegel, Positionierung der Deckel oder kleine Abweichungen der Massen von Probe und Referenzprobe usw., ist auch der reaktionsfreie Bereich der aufbereiteten Kurven oft nicht null sondern gekrümmt. Diese sogenannte Restkrümmung bedeutet also nicht zwangsläufig einen Messfehler sondern kann z.B. den tatsächlichen Unterschied der Wärmekapazitäten von Probe und Referenz wiederspiegeln. Für eine korrekte Auswertung, insbesondere der spezifischen Ausscheidungswärme, muss der auszuwertende Gesamtreaktionspeak von dem Mess-Signal abgetrennt werden.

Immer wenn die Kühlgeschwindigkeiten an die Grenzen des Zusammenspiels aus verwendeten Geräten, Probenmassen und Kühlraten kommen, sowohl zu hohen als auch zu niedrigen Raten, wird gerätebedingt der Einfluss der Restkrümmung größer. Diese würde insbesondere bei Raten, die nur wenig kleiner als die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit sind, zu einem relativ großen Fehler bei der Auswertung der Flächen unter der DSC-Kurve führen. Die Reaktionswärme als Maß der Reaktionsintensität (= Maß für Massenanteil an Ausscheidungen und unter Annahme konstanter Dichte auch Maß für Volumenanteil) wäre fehlerbehaftet. Es ist daher nicht unerheblich, die Messungen und deren Auswertung durch erfahrenes, idealerweise gleichbleibendes Personal durchzuführen, um die Restkrümmung experimentbedingt so klein wie möglich zu halten. Dennoch ist eine gewisse Restkrümmung unvermeidbar. Die Restkrümmung variiert von Messung zu Messung, da sie z.T. durch unterschiedliche Messbedingungen hervorgerufen wird. Dennoch bleibt der (Temperatur-) Bereich der Reaktion relativ konstant. Daher kann bei einem Vergleich mehrerer Messungen, die mit gleichen Parametern durchgeführt wurden, erkannt werden, welche Kurvenanteile sich verändern. Die Abtrennung des auszuwertenden Reaktionspeaks kann durch das Subtrahieren von angepassten Polynomen zweiter Ordnung erfolgen. Hierfür ist es notwendig, dass in den Kurven vor und nach der zu charakterisierenden Reaktion ein reaktionsfreier Kurvenabschnitt liegt. Deshalb ist eine Peakabtrennung und damit die Beseitigung der Restkrümmung bei EN AW-6082<sub>high</sub> nicht sinnvoll durchzuführen. Dies führt dazu, dass bei EN AW-6082<sub>high</sub> der relative Fehler in der Flächenauswertung am größten ist.

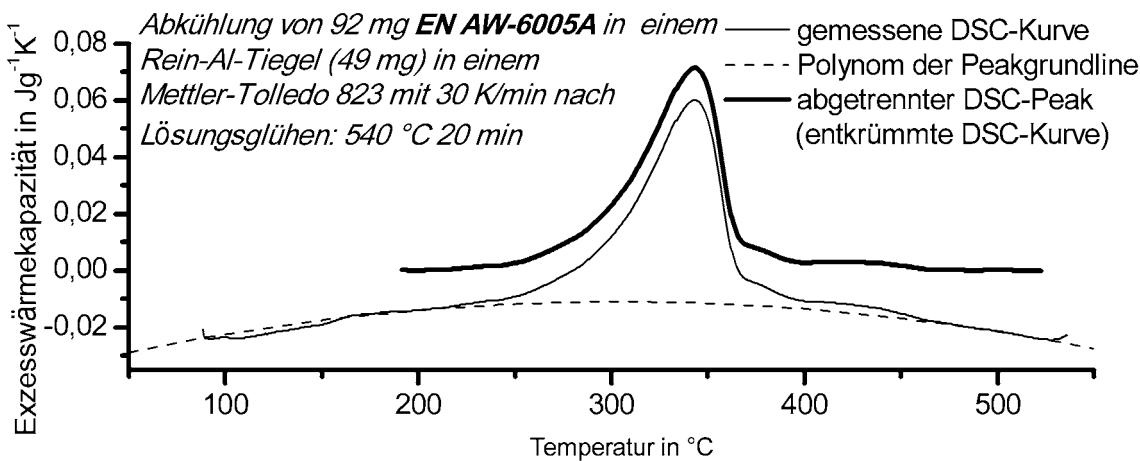


Abbildung 38: Abtrennung des Reaktionspeaks mit Polynomfunktion.

Ein Beispiel für die Anpassung eines Polynoms zweiten Grades und dessen Subtraktion von der DSC-Kurve wird in Abbildung 38 dargestellt. Der Effekt ist eine Entkrümmung. Der Fehler bei der Integration der Peakfläche bzw. der spezifischen Ausscheidungswärme kann so gering gehalten werden. Die Integration der spezifischen Exzesswärmekapazität in  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  als Funktion der Temperatur über ein bestimmtes Temperaturintervall liefert die massenspezifisch umgesetzte Wärme. Wie später gezeigt werden wird, ist der Verlauf des Integrals der Entwicklung des Volumenanteils an Sekundärausscheidungen direkt proportional. Die Entkrümmung der DSC-Kurven ist ein subjektives Verfahren. Dennoch wird insbesondere in der Bestimmung der Peakfläche ein geringerer Fehler gemacht als ohne Entkrümmung. Typische DSC-Kurvenkrümmungen durch nachlassende Signalstärke bei langsamen Kühlgeschwindigkeiten wurden vermieden, indem große Probenmassen und angemessenen DSC-Gerätetypen verwendet wurden.

### Einschränkung des dargestellten Temperaturbereiches

Jedes der genutzten DSC-Geräte weist eine gewisse Starthemmung auf. D.h., der Übergang vom isothermen Lösungsglühen zum Abkühlen mit konstanter Kühlrate findet mit einer zeitlichen Verzögerung statt. Dieser Effekt ist daher in seinem absoluten Ausmaß stark von dem verwendeten DSC-Gerät und der dazu optimalen Probenmasse abhängig. Es ergibt sich für jede Kombination eine Zeitkonstante bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts. Diese ist je nach Kühlgeschwindigkeit mehr oder weniger kritisch. Ein gravierender Unterschied ergibt sich dabei zudem zwischen dem leistungskompensierten Perkin-Elmer Pyris 1 und den beiden anderen verwendeten Wärmestrom-DSC-Geräten. Bei der Leistungskompensierung ist der Effekt insgesamt unkritischer. Allerdings spielt dieser bei den vorliegenden Untersuchungen auch bei diesem Gerätetyp eine entscheidende Rolle, da bis an die Geschwindigkeitsgrenzen

des Perkin-Elmer-Gerätes gemessen wurde. Mit zunehmender Abkühlrate steigt das regeltechnische Problem am Übergang vom isothermen Lösungsglühen zum Abkühlen mit konstanter Kühlrate an. Folge dieser sogenannten Starthemmung ist ein Einschwingen der Messkurve. Dieses Phänomen ist meist unproblematisch, hat in dieser Arbeit jedoch zumindest auf die Messergebnisse der hochlegierten Version von EN AW-6082 enormen Einfluss. Da es bei EN AW-6082<sub>high</sub> mit einsetzender Abkühlung zum Teil zu einem sofortigen beziehungsweise sehr schnellen Ausscheidungsbeginn kommt, überlagert sich die tatsächlich stattfindende Reaktion mit dem gerätebedingten Einschwingen. Für die Auswertung der erhaltenen Messergebnisse ergibt sich daraus die Problematik, dass die direkt startende Ausscheidungsreaktion nicht vollständig abgebildet wird. Bei allen anderen untersuchten Legierungen ist dieses Problem unkritisch, da die Löslichkeitsgrenze einige 10 K unterhalb der Lösungsglühtemperatur liegt und damit die Ausscheidungen auch erst nach einem gewissen Abkühlintervall beginnen. Nichtsdestotrotz ist das Einschwingen in den DSC-Kurven zu erkennen. Eine Darstellung der Kurven inklusive dieser Bereiche würde im ungünstigsten Fall zu Fehlinterpretationen führen. Daher werden diese Kurvenabschnitte nicht dargestellt.

Das Gleiche gilt für ein ähnlich geartetes Geräteproblem im Endbereich der Messungen. Die maximal in den Geräten erreichbare Kühlgeschwindigkeit ist unter anderem von der Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Kühlblock abhängig. Diese nimmt bei den Abkühlungen stetig ab. Daher kann es dazu kommen, dass die vom Programm vorgegebene Kühlgeschwindigkeit ab einer gewissen Temperatur nicht mehr realisiert werden kann. Dieser Effekt führt auch zu einer gerätebedingten Verkrümmung der DSC-Kurven im betreffenden Temperaturbereich. Die Auswahl der in den Geräten realisierbaren Kühlgeschwindigkeiten und dabei sinnvollen Probenmassen erfolgte so, dass der ausscheidungskritische Temperaturbereich bis 200 °C von diesem Problem nicht berührt wird.

### **3.3.3 Auswertung der DSC-Messungen: Bestimmung charakteristischer Größen und Trennung von überlappenden Reaktionsanteilen**

Das oberste Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung von Ausscheidungsreaktionen für die Erstellung von kontinuierlichen Zeit-Temperatur- Ausscheidungs-Diagrammen von Aluminiumlegierungen. Dafür werden Information benötigt, wann Ausscheidungsreaktionen beginnen und wann sie enden. Diese Informationen sollten idealerweise auch in Bereichen, wo Reaktionen überlappen, herausgefiltert werden

können. Es ist also nötig, die charakteristischen Start- und Endtemperaturen der Reaktionen zu bestimmen. Das zweite Ziel der Reaktionscharakterisierung ist die Bestimmung der Reaktionsintensität über die Auswertung der umgesetzten Reaktionswärme. Als dritter und letzter Schritt hin zu vollständigen kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen ist die Zuordnung einzelner, mittels DSC erkannter thermischer Reaktionen zu ausgeschiedenen oder umwandelnden Phasen. Diese Informationen sind nicht aus den DSC-Daten zu gewinnen und werden später detailliert behandelt.

Für die Bestimmung der charakteristischen Größen für kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme ist zum Teil die Trennung von einzelnen, überlappenden exothermen Reaktionen notwendig. Hierfür ist wiederum wenigstens die Kenntnis der Anzahl der ablaufenden Ausscheidungsreaktionen notwendig.

Nach dem quasibinären Zustandsdiagramm Al-Mg<sub>2</sub>Si (Abbildung 2) ist bei sehr langsamem, gleichgewichtsnahen Abkühlungen die Ausscheidung genau einer Phase zu erwarten: Mg<sub>2</sub>Si. In erster Näherung lassen sich die untersuchten Legierungen in das quasibinäre Zustandsdiagramm einordnen. Die DSC-Experimente zeigen, dass alle Legierungen in ihrem jeweils relativ langsamen Kühlgeschwindigkeitsbereich mindestens zwei, deutlich voneinander zu unterscheidende Reaktionen aufweisen. Teilweise existieren in den DSC-Kurven starke Hinweise auf mehr als zwei Reaktionen (siehe Beispiele: Abbildung 39, Abbildung 40, Abbildung 41 und Abbildung 42).

Abbildung 39 zeigt eine DSC-Abkühlkurve der untersuchten Charge von EN AW-6063 mit einer Kühlgeschwindigkeit von 10 K/min. Es sind deutliche Anzeichen für vier Einzelreaktionspeaks zu erkennen. Die Übersicht von mehreren DSC-Abkühlkurven dieser Charge, mit über einen weiten Bereich variierenden Kühlgeschwindigkeiten, stützt diese Indizien nicht (vergleiche dazu Abbildung 82 Kapitel 4.4). Durch diese Übersicht kann lediglich von zwei Hauptreaktionen ausgegangen werden. Ein etwas anders Bild ergibt sich bei der Charge EN AW-6082<sub>low</sub>: Hier sind aus der DSC-Kurven Übersicht mehrerer Kühlgeschwindigkeiten bei den langsamsten Raten mindestens drei exotherme Reaktionen erkennbar (Übersicht Abbildung 91 und Details Abbildung 40).

Unabhängig von der exakten Anzahl an zugrundeliegenden Einzelreaktionen wird deutlich, dass sich das DSC-Signal aus der Summe von mehreren exothermen Reaktionen ergibt, diese überlappen sich teilweise.

Aus dem quasibinären Zustandsdiagramm Al-Mg<sub>2</sub>Si (Abbildung 2) ist alleine die Gleichgewichtsphase Mg<sub>2</sub>Si zu erwarten. ZAJAC berichtet zudem davon, dass Mg<sub>2</sub>Si

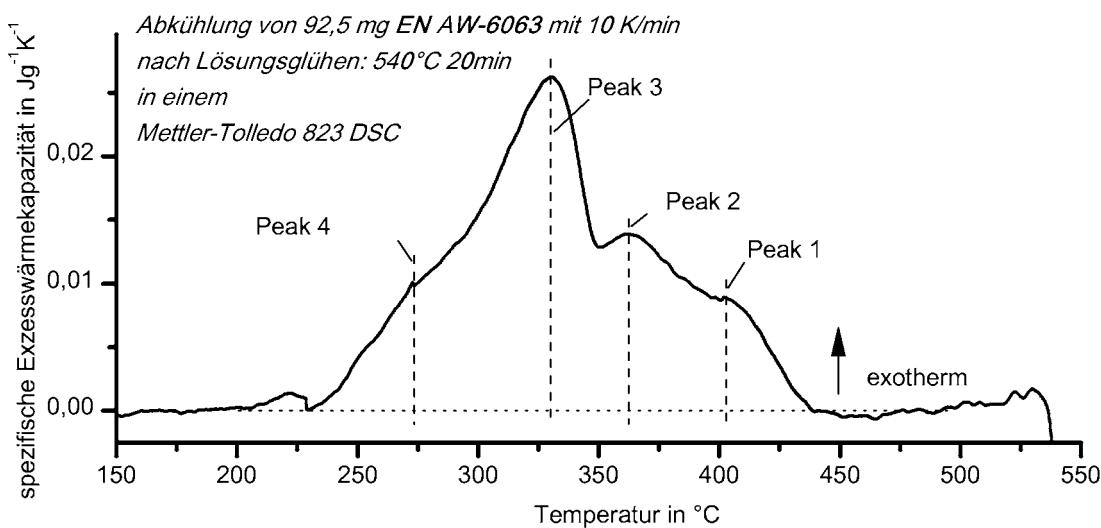


Abbildung 39: Beispiel für eine DSC Abkühlkurve einer Al-Mg-Si Legierung mit Anzeichen für vier exotherme Ausscheidungsreaktionen.

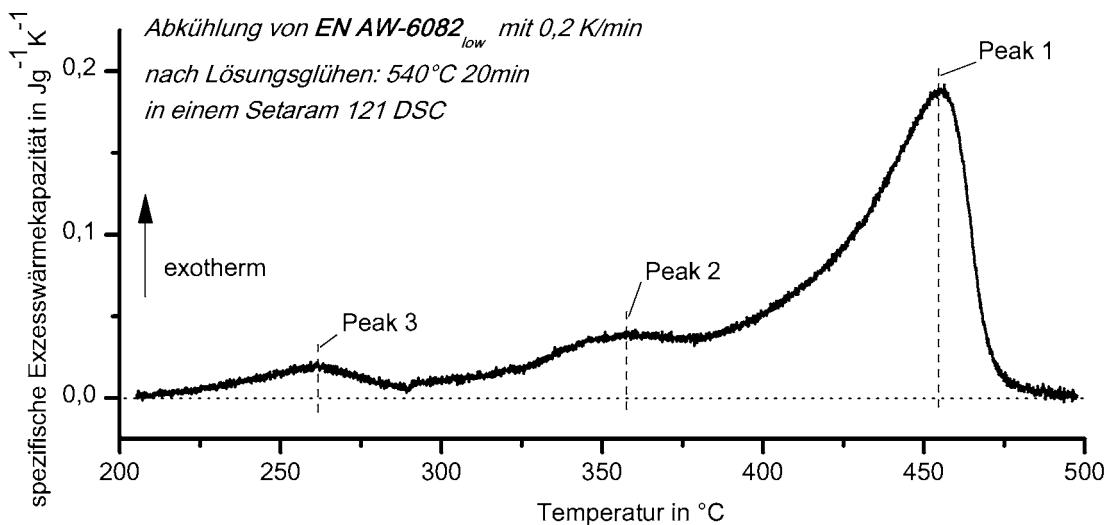


Abbildung 40: Beispiel für eine DSC Abkühlkurve einer Al-Mg-Si Legierung mit deutlichen Anzeichen für mindestens drei exotherme Ausscheidungsreaktionen.

bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Kristallgittern gebildet wird [30, 37, 72]. Die Details der Ausscheidungsbildung werden später betrachtet. An dieser Stelle soll zunächst die Charakterisierung der kalorimetrischen Gegebenheiten erfolgen. Die Fragen sind: Bei welchen Temperaturen laufen bei welchen Kühlgeschwindigkeiten zu welchen Zeiten Reaktionen ab und wie intensiv sind diese?

Nach unserem Verständnis sind die Einzelreaktionen nicht scharf voneinander zu trennen, vielmehr scheint die Ausscheidung von übersättigt gelösten Legierungselementatomen ein kontinuierlicher Diffusionsprozess zu sein. Dieser ist, vereinfacht dargestellt, aus mehreren Einzelreaktionen zusammengesetzt, die z.T. gleichzeitig und z.T. nacheinander ablaufen. Diese Einzelreaktionen konkurrieren kontinuierlich mit verschiedenen Keimbildungsprozessen und Diffusionswegen um die noch übersättigt in

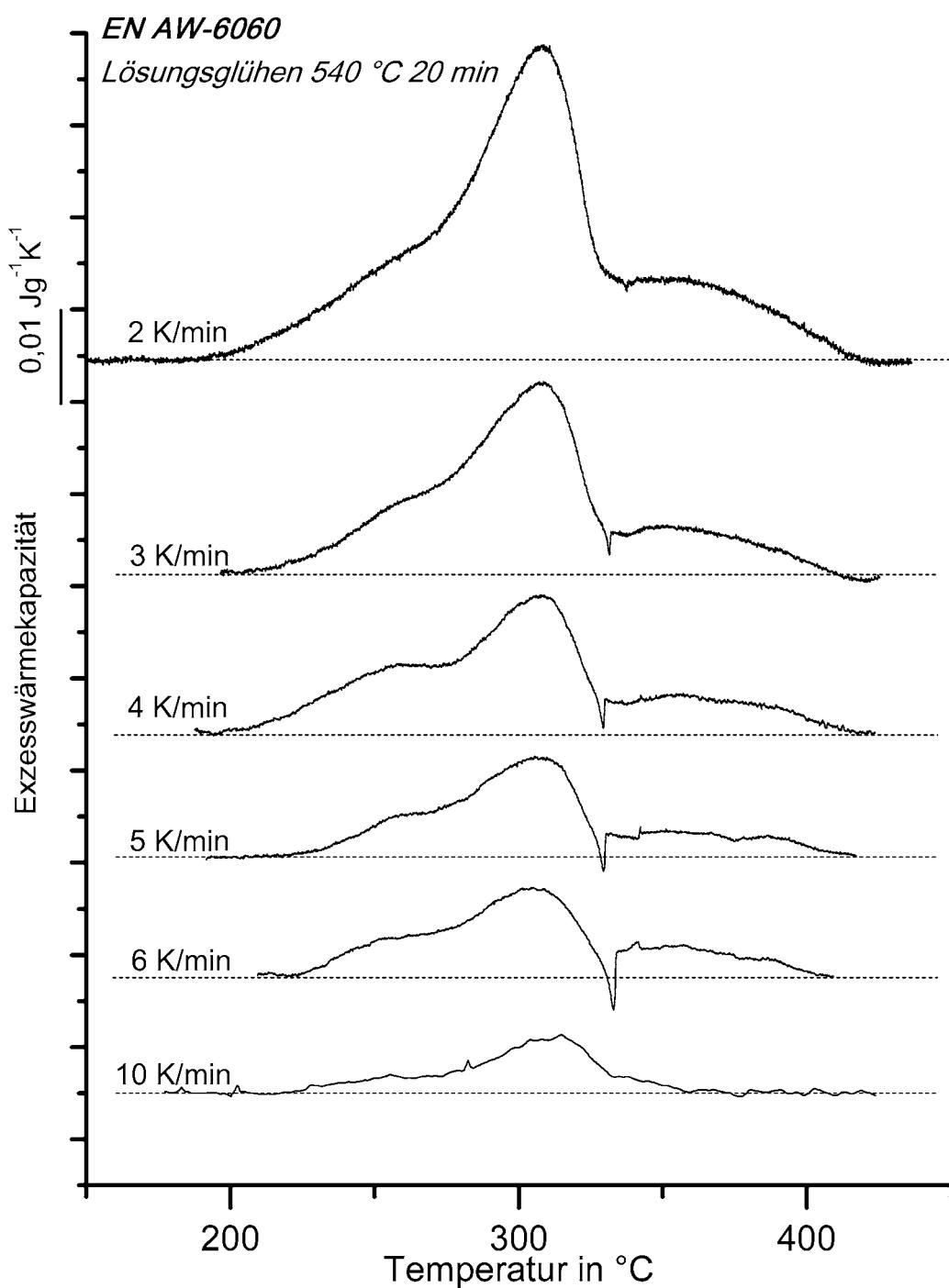
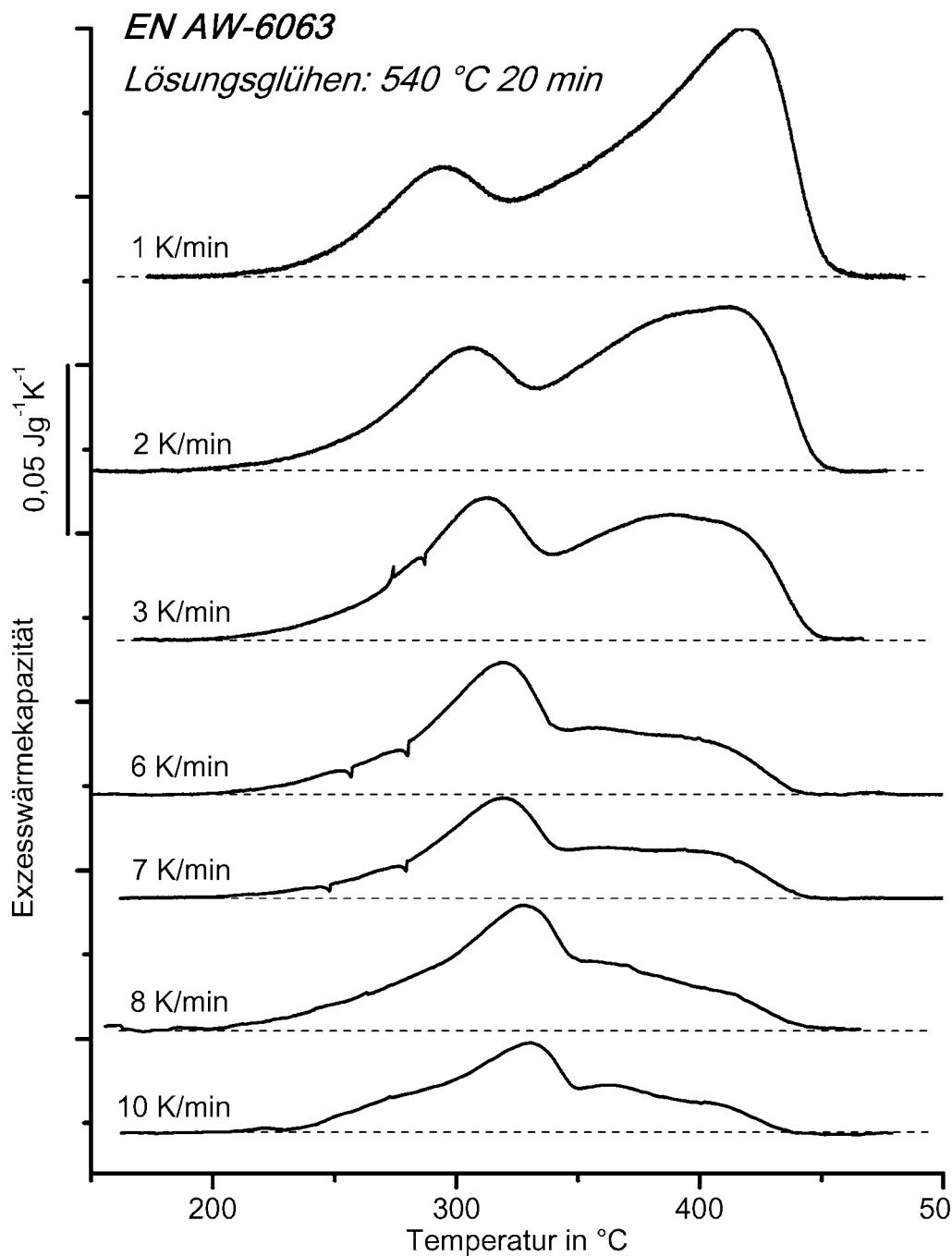


Abbildung 41: Übersicht ausgewählter DSC-Abkühlkurven von EN AW-6060 mit eindeutigen Indizien für mehr als zwei Reaktionen.

Lösung befindlichen Legierungselementatome. Für die Charakterisierung der Ausscheidungsprozesse ist dennoch eine gewisse Aufteilung des gesamten Ausscheidungsprozesses sinnvoll. Dann können die Temperaturbereiche der Reaktionen sowie ihre Intensitäten ausgewertet werden.



**Abbildung 42:** Übersicht ausgewählter DSC-Abkühlkurven von EN AW-6063 mit eindeutigen Indizien für mehr als zwei Reaktionen.

Wie sich später zeigen wird, ist es aus der vergleichenden Betrachtung aller DSC-Ergebnisse heraus am sinnvollsten, eine Trennung in *zwei* Hauptreaktionsbereiche einzuführen. Diese Hauptreaktionsbereiche werden als Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen bezeichnet. Die Bezeichnung in der Mehrzahl erfolgt bewusst, da es als relativ sicher anzusehen ist, dass bei allen Legierungen unter den jeweiligen Hauptreaktionsbereichen im Detail mehrere Ausscheidungsreaktionen ablaufen. Für die Trennung der Reaktionsbereiche zur Gewinnung der charakteristischen Daten dieser Reaktionen sind zwei verschiedene Verfahren denkbar.

## Schnittpunkte mit der Peakgrundlinie und abschnittsweise Integration

Bei der ersten Variante definieren, unter der Voraussetzung der zuvor beschriebenen Rohdatenaufbereitung, die Schnittpunkte der aufbereiteten DSC-Kurven mit der Nulllinie die Start- und Endtemperaturen der gesamten Reaktion. Die Trennung von überlappenden Bereichen erfolgt an dem Tiefpunkt zwischen Hochtemperatur- und Niedertemperaturreaktionen. Die Auswertung der Fläche zur Bestimmung der spezifischen Reaktionswärme der einzelnen Hauptreaktionsbereiche erfolgt über eine abschnittsweise Integration. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 43 dargestellt. Diese Auswertungsmethode wird im Folgenden *abschnittsweise Integration* genannt.

Da besonders im Auslaufbereich der Reaktionen keine geraden Peakflanken vorhanden sind, scheint der von [84] vorgeschlagene Schnittpunkt von Peakflankentangente mit der Nulllinie (Abbildung 17) hier nicht als Start-/ Endpunkt sinnvoll. Auch das in [2-4, 25] in ähnlicher Weise beschriebene und genutzte Tangentenverfahren eignet sich in diesem Fall nicht.

Das Vorgehen für die Auswertung der gemeinsamen Start- und Endtemperatur von Niedertemperaturreaktionen und Hochtemperaturreaktionen anhand des lokalen Minimums scheint relativ simpel. Dennoch kann es im Detail bei einigen Kurven sehr problematisch werden. Dies wird an einem Beispiel wie in Abbildung 39 und insbesondere bei einem Beispiel wie in Abbildung 44 deutlich. Die Auswertung ist in

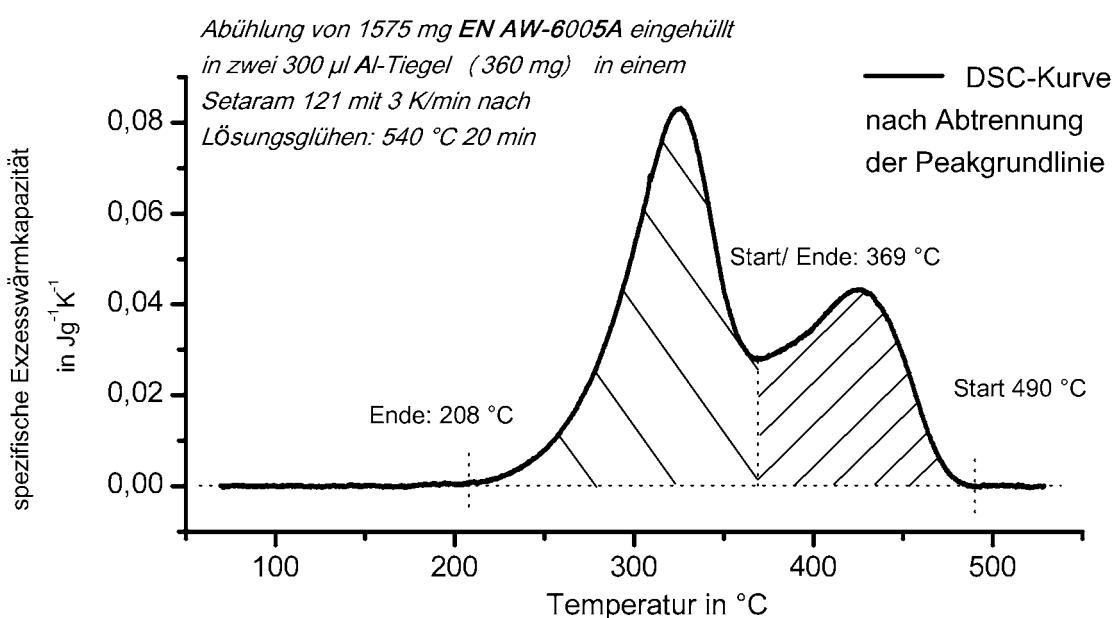
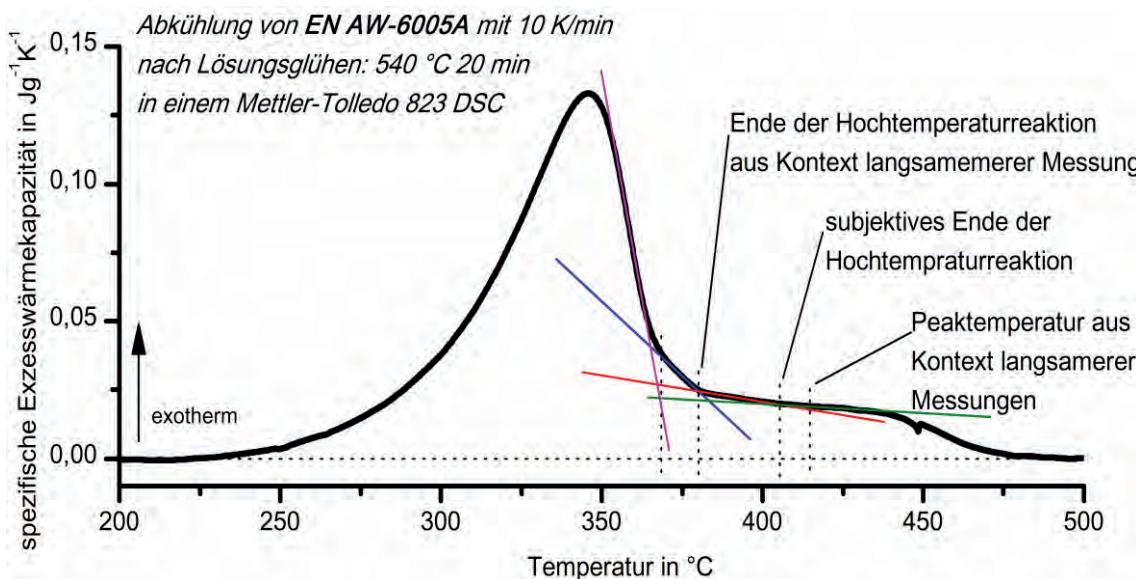


Abbildung 43: Abschnittsweise Trennung von Hoch- und Niedertemperaturpeak.

solchen Fällen stark subjektiv und nur im Kontext mit den Kurven langsamerer Kühlgeschwindigkeiten bzw. mit Überblick über den gesamten Geschwindigkeitsbereich überhaupt durchführbar. Zum Teil ist zwischen den Hauptreaktionsbereichen kein lokales Minimum vorhanden. In dem Beispiel in Abbildung 44 steigt zudem die Kurve zu niedrigeren Temperaturen, ausgehend vom Reaktionsbeginn, stetig an. Dabei ändern sich abschnittsweise die Anstiege. Nach dem Erreichen eines plateauähnlichen Bereiches bei etwa 430 °C folgt eine Änderung des Anstiegs etwa bei 410 °C. Eine nächste Änderung des Anstiegs ist bei etwa 380 °C zu erkennen, eine dritte bei etwa 370 °C (Abbildung 44). Aus dem Kontext der Übersicht über den gesamten Geschwindigkeitsbereich liegt die Temperatur zur Trennung zwischen Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen bei 380 °C. Da die Reaktionsintensität bis zu dieser Temperatur kontinuierlich ansteigt, wäre aus der Einzelbetrachtung dieser Kurve das Ende der Hochtemperaturreaktionen eher bei etwa 410 °C zu interpretieren. In dem vorgestellten Fall könnten alle Temperaturen zwischen den Schnittpunkten zwischen grüner und roter bzw. grüner und rosa Tangente als Startpunkt der Niedertemperaturreaktionen definiert werden. Tatsächlich entspricht der Punkt bei 380 °C sicher nicht einem Reaktionsende. Durch die ansteigende Intensität der Reaktion ist hier eher ein Reaktionsbeginn zu vermuten. Dies ist ein deutliches Anzeichen für das Überlappen von Reaktionen in diesem Bereich. Solche Überlappungen können durch die *abschnittsweise Integration* nicht korrekt abgebildet werden.



**Abbildung 44:** Beispiel für eine DSC Abkühlkurve bei der zwischen den zwei Hauptreaktionen kein lokales Minimum vorhanden ist; zusätzlich Verdeutlichung von unterschiedlichen Möglichkeiten der Interpretation bei der Auswertung mit *abschnittsweiser Integration*.

In jedem Fall hat diese Art der Peak trennung Vor- und Nachteile:

Vorteile Peak trennung mit der *abschnittsweisen Integration*:

- Die durch die Auswertung bestimmten Start- und Endtemperaturen der gesamten Ausscheidung liegen sehr nahe der tatsächlichen Werte.
- Die Start- und Endtemperaturen der gesamten Ausscheidungsreaktion lassen sich etwa mit einer Genauigkeit von 10 K bestimmen.
- Es ist ein einfaches und schnelles Verfahren.
- Die Summe der Einzelflächen bzw. spezifischen Einzelreaktionswärmen entspricht exakt der integrierten Gesamtfläche bzw. Gesamtreaktionswärme.

Nachteile Peak trennung mit der *abschnittsweisen Integration*:

- Die spezifischen Reaktionswärmen der Einzelreaktionen entsprechen nicht den tatsächlichen Werten. Der Fehler ist je nach Größenverhältnis der Einzelpeaks zueinander unterschiedlich groß.
- Die Trennung der Hauptreaktionsbereiche gibt bei den Start- und Endtemperaturen die Überlappung der Reaktionen nicht wieder; die zusammenliegende Start- und Endtemperatur entspricht nicht den physikalischen Tatsachen.
- Kleinste Abweichungen in der Datenaufbereitung führen zu größeren Sprüngen bei den charakteristischen Temperaturen (exakter Schnitt mit Nulllinie); insbesondere bei flachem Auslauf der Reaktion ist dies problematisch, da hier ein sehr kleiner Schnittwinkel zwischen dem Polynom der Peakgrundlinie und den Rohdaten vorliegt. Daher bewirken kleine Änderung in der Steigung des Polynoms große Abweichungen im Schnittpunkt. Hier ist für eine korrekte Interpretation zwingend der Vergleich mit den benachbarten Kühlgeschwindigkeiten zu machen. Es sind keine extremen Sprünge der charakteristischen Temperaturen zu erwarten. Zudem ist die Auswertung bei gleichbleibenden Skalierungen der Kurven durchzuführen.

## Kurvenfit mit Gauss'schen Verteilungsfunktionen

Eine weitere Möglichkeit der Trennung der überlappenden Hauptreaktionsbereiche bietet die Anpassung (Fit) zweier Gauss'scher Verteilungsfunktionen (Abbildung 45), wie in [26] vorgestellt. Dieses Auswertungsverfahren wird im Folgenden *Gauss-Fit* genannt. Exotherm verlaufende Kristallisationen aus einer Schmelze heraus besitzen typischerweise einen Intensitätsverlauf in der Form von Gauss'schen Verteilungskurven.

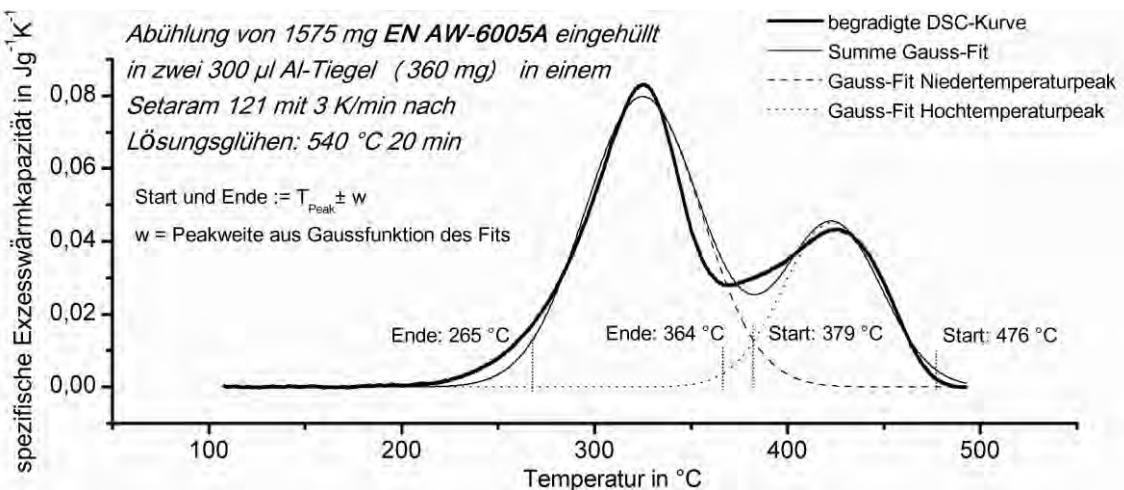


Abbildung 45: Fit der aufbereiteten spezifischen Exzesswärmekapazität mit zwei Gausskurven.

Es handelt sich bei den Ausscheidungsreaktionen auch um Kristallisationen, auch wenn diese aus einer festen Lösung und nicht aus einer flüssigen entstehen. Daraus folgt die Annahme, dass sich die Einzelreaktion durch eine und die gesamte Ausscheidung durch die Summe mehrerer Gauss'scher Verteilungsfunktionen anpassen lässt. Da zunächst nur zwei Hauptreaktionsbereiche sicher nachgewiesen werden können, erfolgt eine Anpassung mit zwei Gauss'schen Verteilungsfunktionen.

Für die Auswertung der Start- /Endtemperaturen dienen definierte Punkte der Gausskurven:

$$c_p(T) = \left( \frac{\Delta h_1}{w_1 \sqrt{\pi/2}} \right) e^{-2\left(\frac{T-T_{\text{peak } 1}}{w_1}\right)^2} + \left( \frac{\Delta h_2}{w_2 \sqrt{\pi/2}} \right) e^{-2\left(\frac{T-T_{\text{peak } 2}}{w_2}\right)^2} \quad (7)$$

$T_{\text{peak}}$ : Peak- Temperatur,  $w$ : Breite der Gausskurve,

$\Delta h$ : spezifische Ausscheidungswärme (Peak-Fläche).

Damit sind zwei Sätze von Fit-Parametern vorhanden. Start- und Endtemperatur der Reaktionen sind definiert als  $T_{\text{Peak}} \pm w$ . Dies entspricht Punkten, wo die Gausskurve etwa 15 % der Peakhöhe von der Nulllinie verschieden ist. Diese Punkte sind nicht der tatsächliche Beginn, dafür bieten sie jedoch die Möglichkeit, Start- und Endtemperaturen objektiv zu bestimmen, auch in Bereichen, wo sich Reaktionen überlappen. Die Abweichung zu den vermutlich wahren charakteristischen Temperaturen beträgt insbesondere bei den z.T. sehr flachen Ausläufen der Kurven am Ende der Reaktion bis zu einigen 10 Kelvin. Dabei wird dennoch nur ein vergleichsweise kleiner Reaktions-Intensitätsanteil vernachlässigt. Insgesamt sind die

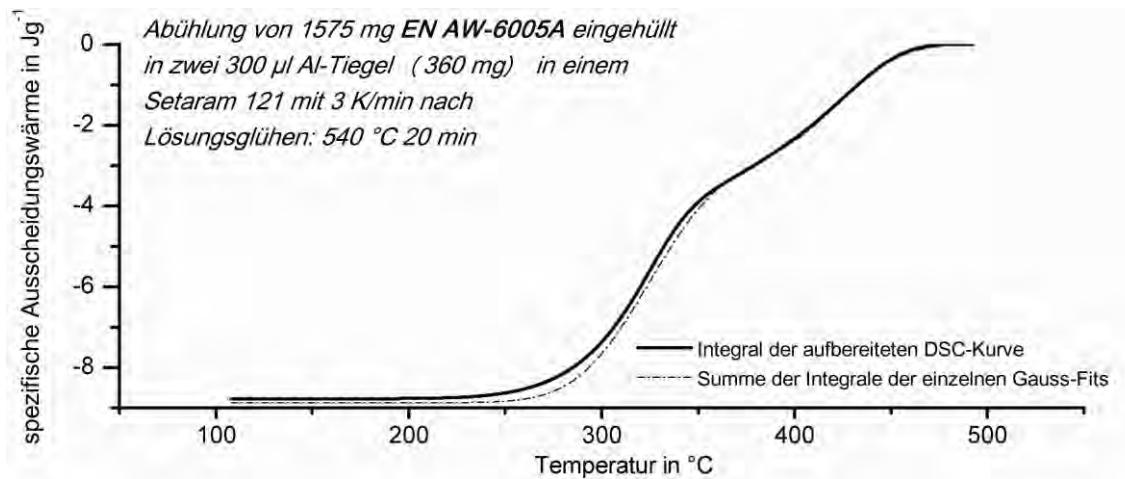


Abbildung 46: Vergleich der Summe der Integrale der Gauss-Fitkurven mit dem Integral der begradiigten spezifischen Exzesswärmekapazität (vergleiche Abbildung 45).

Reaktionen tatsächlich immer etwas breiter als es durch die definierte Peakweite wiedergegeben wird. In [26] wurde die Auswertungs-Methode *Gauss-Fit* für EN AW-6005A vorgestellt, auch wenn die Übereinstimmung nicht perfekt ist. Ein Fit mit einer höheren Anzahl liefert zweifelsohne eine bessere Beschreibung. Allerdings wäre diese aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht derzeit unbegründet. Zudem liefert der Fit mit zwei Gauss „schen Verteilungskurven im mittleren Geschwindigkeitsbereich für EN AW-6005A eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven. Bei Raten kleiner als 1 K/min ist die Hochtemperaturreaktion sehr breit gezogen. Es wird deutlich, dass diese sich entweder aus der Summe mehrerer Einzelreaktionen zusammensetzt oder zumindest aus einer sehr unsymmetrischen Reaktion heraus einen stark unsymmetrischen Reaktionspeak liefert. Daher ergibt sich vor allem bei langsamem Raten nur eine sehr bedingte Übereinstimmung mit der Gauss „schen Verteilungsfunktion. Der Fit wurde hier so durchgeführt, dass die Summe der Flächen aus der Integration der DSC-Kurve und die Summe der Verteilungskurvenflächen möglichst gut übereinstimmen (Abbildung 46). Bei Raten schneller als 30 K/min ist für EN AW-6005A nur noch ein Peak nachzuweisen, da die Hochtemperaturreaktionen unterdrückt werden. Der *Gauss-Fit* wird daher in dem schnelleren Geschwindigkeitsbereich auch nur mit einer Gauss „schen Verteilungskurve durchgeführt. Insgesamt ist es mit dem Fitverfahren relativ gut möglich, eine Anpassung der umgesetzten Wärme zu erreichen.

Es gibt auch Beispiele wie in Abbildung 39 und Abbildung 40, bei denen ein derartiger *Gauss-Fit* mit 2 Gauss „schen Verteilungskurven augenscheinlich sinnlos ist. Es wird deutlich, dass auch diese Auswertungsmethode Vor- und Nachteile hat. Diese sollen hier noch einmal zusammengefasst werden:

**Vorteile Gauss-Fit:**

- Objektivere Bestimmung der Start- und Endtemperaturen auch in Kurvenbereichen, wo Einzelreaktionen überlappen.
- Objektive Bestimmung der spezifischen Ausscheidungswärme der Einzelreaktionen unter Berücksichtigung der Überlappung.

**Nachteile Gauss-Fit:**

- schlechte Übereinstimmung der Gausskurven mit den Messkurven bei langsamen Geschwindigkeiten.
- Bei einigen DSC-Kurven keine Übereinstimmung (Abbildung 39 und Abbildung 40).
- Die charakteristischen Start- und End-Temperaturen aus der Auswertung weichen von wahren Start- und insbesondere Endtemperaturen der gesamten Ausscheidungsreaktion um teilweise einige 10 K ab.
- Die Abweichung der charakteristischen Start- und End-Temperaturen ist bei sehr langsamen Raten speziell im Überlappungsbereich der Reaktionen sehr groß, jedoch nicht exakt quantifizierbar.
- Ein sinnvoller Fit ist nur bei begründeter Kenntnis der Anzahl von Einzelreaktionen und deren Temperaturbereichen über den gesamten Geschwindigkeitsbereich möglich. Diese Informationen sind zukünftig nur aus umfangreichen metallographischen Untersuchungen zu gewinnen.

## Auswertung der Peakhöhe

Eine weitere Möglichkeit durch die Auswertung der DSC-Kurven Hinweise auf Reaktionsintensität der beiden Hauptreaktionsbereiche zu bekommen, ist durch die Betrachtung der Peakhöhen gegeben. Die Peakhöhen sind die Maximalwerte der beiden Hauptreaktionsbereiche in den aufbereiteten Kurven der spezifischen Exzesswärmekapazität. Sie können z.T. sehr einfach bestimmt werden. Bei einigen Abkühlkurven ergeben sich jedoch auch hier deutliche Schwierigkeiten, wie etwa in dem Beispiel aus Abbildung 44. Hier ist für den Bereich der Hochtemperaturreaktionen eine sehr subjektive Bestimmung des Peakwertes unumgänglich. Sie ist ausschließlich im Kontext mit den Kurven langsamerer Geschwindigkeiten durchführbar. Dennoch unterliegt die Methode, die Peakwerte auszuwerten, insgesamt im Vergleich mit *Gauss-Fit* und *abschnittsweiser Integration* am wenigsten subjektiven Einflüssen. Sie gibt grundsätzlich den Trend der Intensitätsentwicklung der Reaktionen wieder.

Allerdings ergibt sich ein weiteres Problem: Die Peakbreite bleibt unberücksichtigt. In Abbildung 49 werden die Verläufe von spezifischer Ausscheidungswärme aus der *abschnittsweisen Integration* und sowie die Peakwerte von EN AW-6005A als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit miteinander verglichen. Qualitativ geben sie die gleiche Entwicklung der Reaktionen wieder. Da jedoch die Peakbreite unberücksichtigt bleibt, erfolgt bei dem Verlauf der Peakwerte eine überhöhte Bewertung der Niedertemperaturreaktionen. Die maximale, spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen ist bei EN AW-6005A etwa doppelt so groß wie die der Niedertemperaturreaktionen. Die maximalen Peakwerte sind jedoch etwa gleich. Bei den anderen untersuchten Legierungen werden die Verhältnisse im Vergleich sehr gut abgebildet (Abbildung 47 bis Abbildung 51). Warum ausschließlich bei EN AW-6005A das Intensitätsverhältnis von Niedertemperaturreaktionen zu Hochtemperaturreaktionen durch die Peakwerte nicht wiedergegen wird, kann hier nicht erklärt werden. Ein weiteres Problem bei dieser Methode ergibt sich aus der Detailbetrachtung von ausgewählten Kühlgeschwindigkeitsbereichen einiger Legierungen. So wird z.B. bei EN AW-6063 im Geschwindigkeitsbereich von 1 bis 10 K/min (Abbildung 42) deutlich, dass sich die Hochtemperaturreaktionen aus mindesten zwei Einzelreaktionen zusammensetzen. Dies kann zum einen daran erkannt werden, dass der Reaktionspeak, bei annähernd plateauartig gleichbleibender Intensität, sehr breit gezogen ist. Dabei liegt das Maximum der Hochtemperaturreaktionen bei 1 K/min etwa bei einer Temperatur von 420 °C. Bei 2 K/min liegt diese bei nur unwesentlich

geringeren Temperaturen. Jedoch schon bei 3 K/min existiert einen Sprung in der Peaktemperatur zu etwa 390 °C. Dieser Sprung des Ortes des lokalen Maximums ist ein sicheres Zeichen dafür, dass an den Hochtemperaturreaktionen mehrere Reaktionen beteiligt sind.

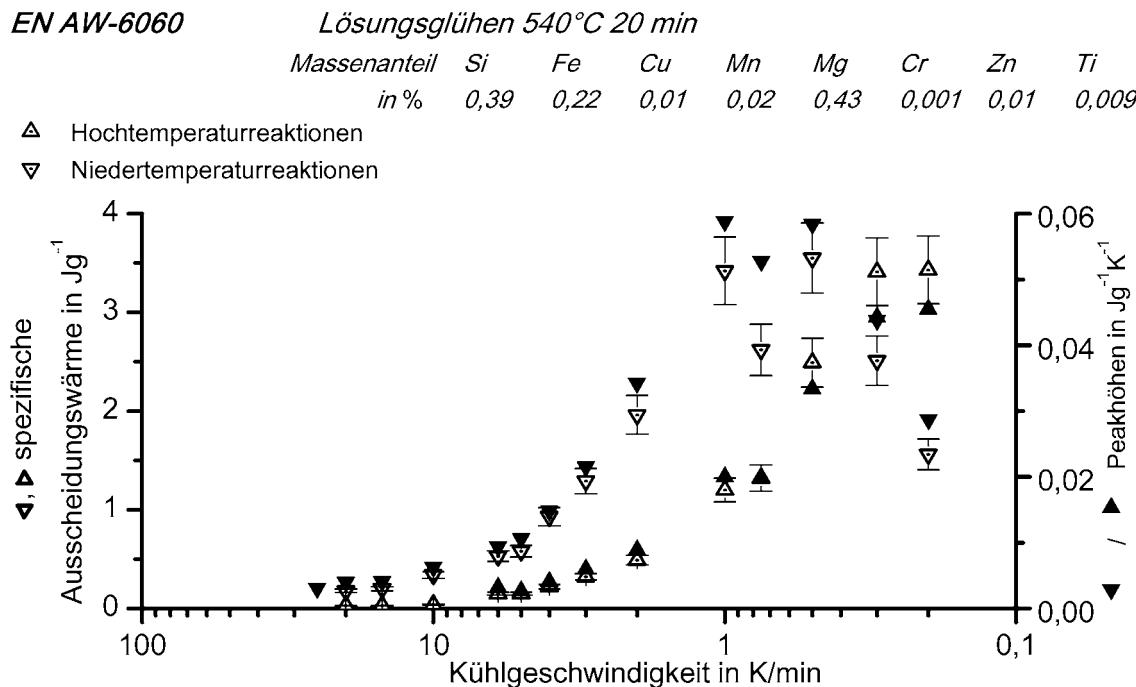


Abbildung 47: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen (Abschnittweise Integration) und Peakwerte der spezifischen Excesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6060.

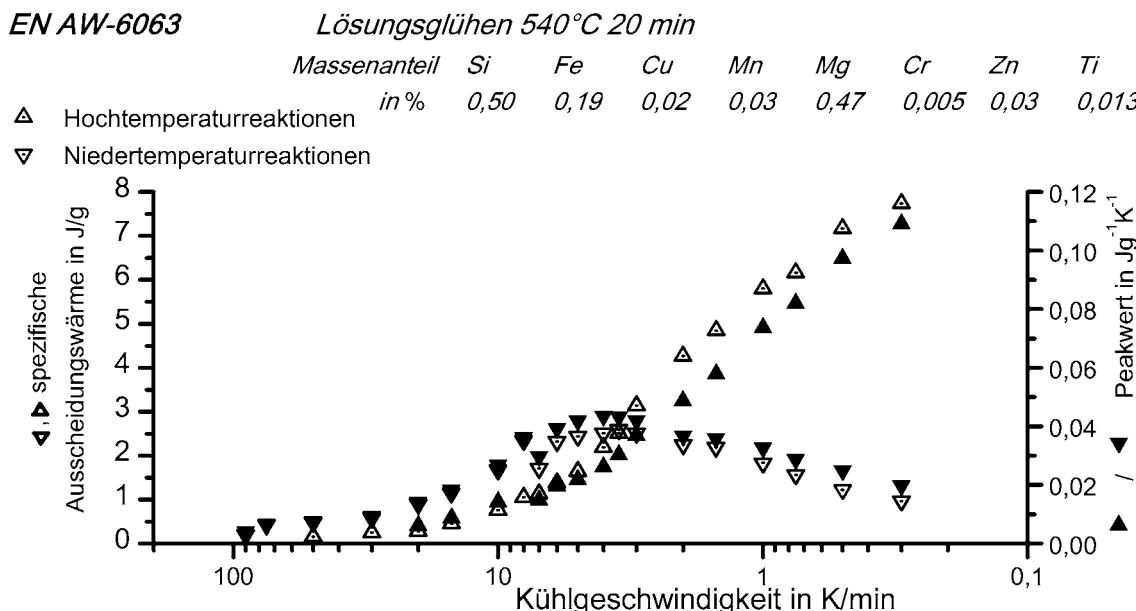


Abbildung 48: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen (Abschnittweise Integration) und Peakwerte der spezifischen Excesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6063.

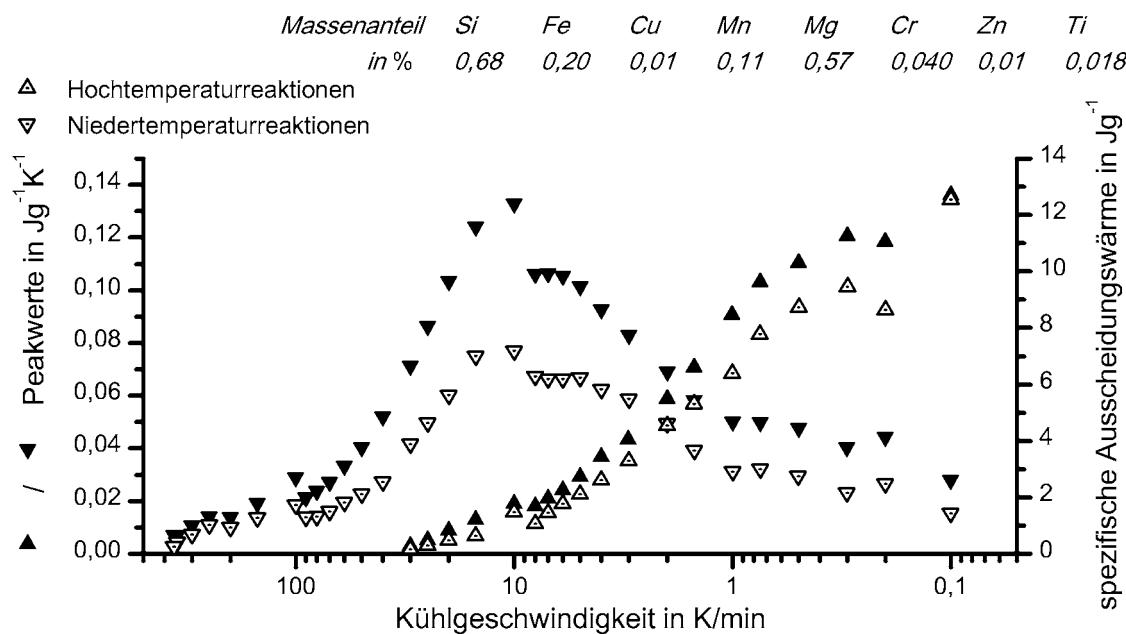
**EN AW-6005A Lösungsglühen: 540°C 20 min**

Abbildung 49: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmern der zwei Hauptreaktionen (Abschnittsweise Integration) und Peakwerte der spezifischen Excesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6005A.

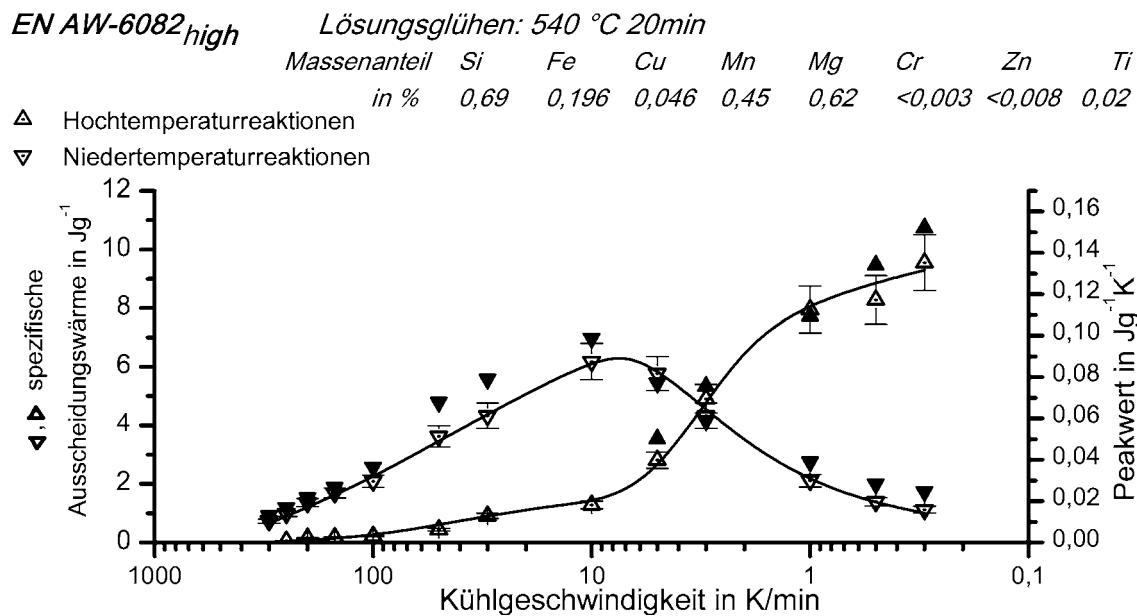


Abbildung 50: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmern der zwei Hauptreaktionen (Abschnittsweise Integration) und Peakwerte der spezifischen Excesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6082<sub>low</sub>.

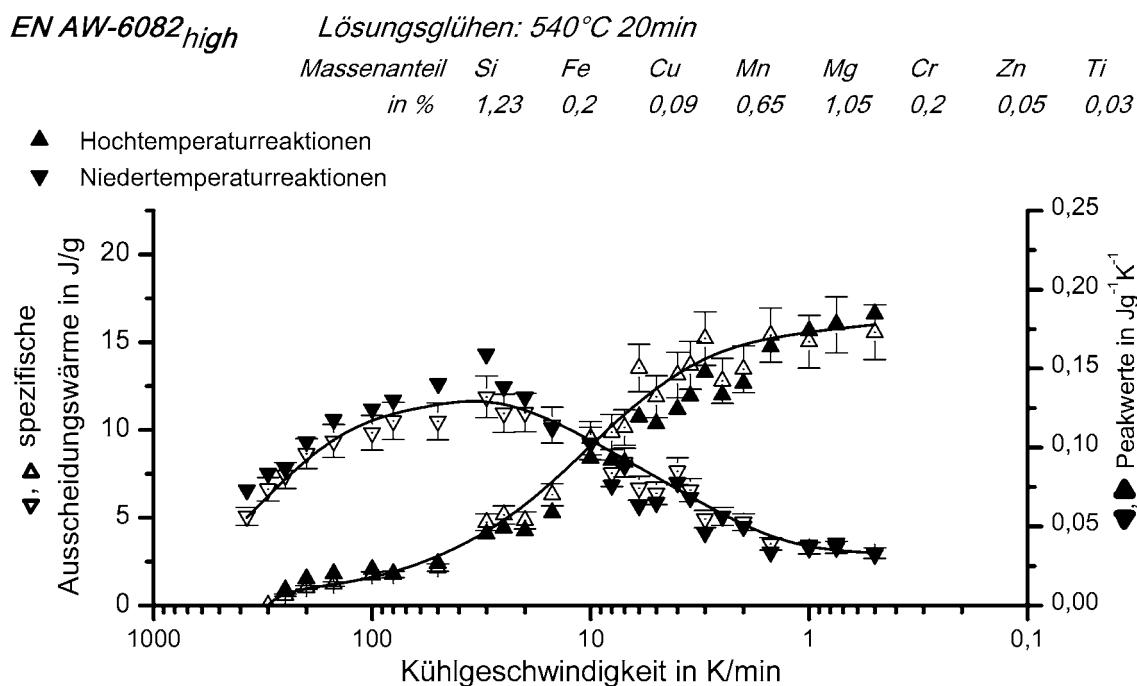


Abbildung 51: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen (Abschnittsweise Integration) und Peakwerte der spezifischen Excesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6082<sub>high</sub>.

### Vergleich der Peaktrennungsmethoden

Die Unterschiede der beiden Auswertemethoden werden besonders bei den charakteristischen Start- und Endtemperaturen deutlich. Bei der *abschnittsweisen Integration* sind Start und Ende der Gesamtreaktion exakter erfassbar. Dafür erfolgt dies bei der Fit Methode mathematisch definiert. Zudem wird bei der *abschnittsweisen Integration* die Überlappung von Reaktionsanteilen nicht erfasst. Einen Überblick über Unterschiede der beiden Auswertemethoden *abschnittsweise Integration* und *Gauss-Fit* im Bezug auf die charakteristischen Start- und Endtemperaturen der Reaktionen gibt Tabelle 5. Wie aus Tabelle 5 zu erkennen ist, sind die Starttemperaturen der Hochtemperaturreaktionen aus beiden Verfahren sehr ähnlich. Es gibt nur in einem kleinen Geschwindigkeitsbereich Abweichungen von maximal etwa 15 Kelvin. Die kombinierte Start- und Endtemperatur von Nieder- und Hochtemperaturreaktionen, die sich aus der *abschnittsweisen Integration* ergibt, stimmt gut mit der Starttemperatur der Niedertemperaturreaktionen aus dem Fitverfahren überein. Auch hier ergeben sich nur wenige Kelvin Abweichung. Signifikant ist jedoch, dass das Fitverfahren bei sehr langsamem Kühlgeschwindigkeiten suggeriert, die Hochtemperaturreaktionen wären bei gewissen Temperaturen abgeschlossen, denen ein reaktionsfreier Bereich folgt und erst anschließend der Start der Niedertemperaturreaktionen. In der Realität sind die Hochtemperaturreaktionen entweder sehr stark unsymmetrisch und breit gezogen oder bestehen aus der Summe mehrerer kleinerer Einzelreaktionen.

**Tabelle 5:** Tabellarischer Vergleich der Auswertungsverfahren *abschnittsweise Integration* (A) und *Gauss-Fit* (B) anhand charakteristischer Reaktionstemperaturen von EN AW-6005A bei ausgewählten Kühlgeschwindigkeiten.

Parameter EN AW- 6005A	Starttemperatur	Endtemperatur	Starttemperatur	Endtemperatur				
	Hochtemperatur- reaktionen	Hochtemperatur- reaktionen	Niedertemperatur- reaktionen	Niedertemperatur- reaktionen				
Auswerte- verfahren	A	B	A	B	A	B	A	B
Kühlrate								
0,5 K/min	495 °C	497 °C	322 °C	381 °C	322 °C	335 °C	194 °C	235 °C
5 K/min	483 °C	468 °C	374 °C	366 °C	374 °C	378 °C	196 °C	274 °C
50 K/min				396 °C		384 °C	243 °C	288 °C

Dies kann durch den *Gauss-Fit* nicht wiedergegeben werden. Durch das Auswertungsverfahren *abschnittsweise Integration* wird die reale Peakbreite in diesem Geschwindigkeitsbereich besser abgebildet.

Bei Kühlgeschwindigkeiten von etwa 5 K/min existiert sicher eine Überlappung der Hauptreaktionsbereiche. Diese wird durch Fit, wenn auch zu schwach, abgebildet. Die wiedergegeben Unterschiede zwischen der durch den *Gauss-Fit* ermittelten Start- und Endtemperaturen der überlappenden Reaktionen betragen nur wenige Kelvin. Tatsächlich sind die Unterschiede sicher etwas größer, vermutlich etwa in der Größenordnung von einigen wenigen 10 Kelvin.

Der signifikanteste Unterschied zwischen den Ergebnissen der einzelnen Auswertungsverfahren für die charakteristischen Reaktionstemperaturen ist am Ende der gesamten Ausscheidungsreaktion bzw. dem Ende der Niedertemperaturreaktionen zu finden. Im mittleren Kühlgeschwindigkeitsbereich liegt die Differenz bei mehreren 10 Kelvin.

Einen weiteren wichtigen Vergleich der beiden Auswertungsverfahren zeigt die Abbildung 52: Dort werden beispielhaft für eine Abkühlung mit 3 K/min die Kurvenflächen aus der Integration der Kurven des *Gauss-Fits* denen aus der *abschnittsweisen Integration* gegenübergestellt. Auch die Betrachtung der spezifischen Ausscheidungswärme, die sich über den gesamten untersuchten Kühlgeschwindigkeitsbereich aus den beiden Verfahren ergibt, zeigt sehr ähnliche Kurvenverläufe (Abbildung 53).

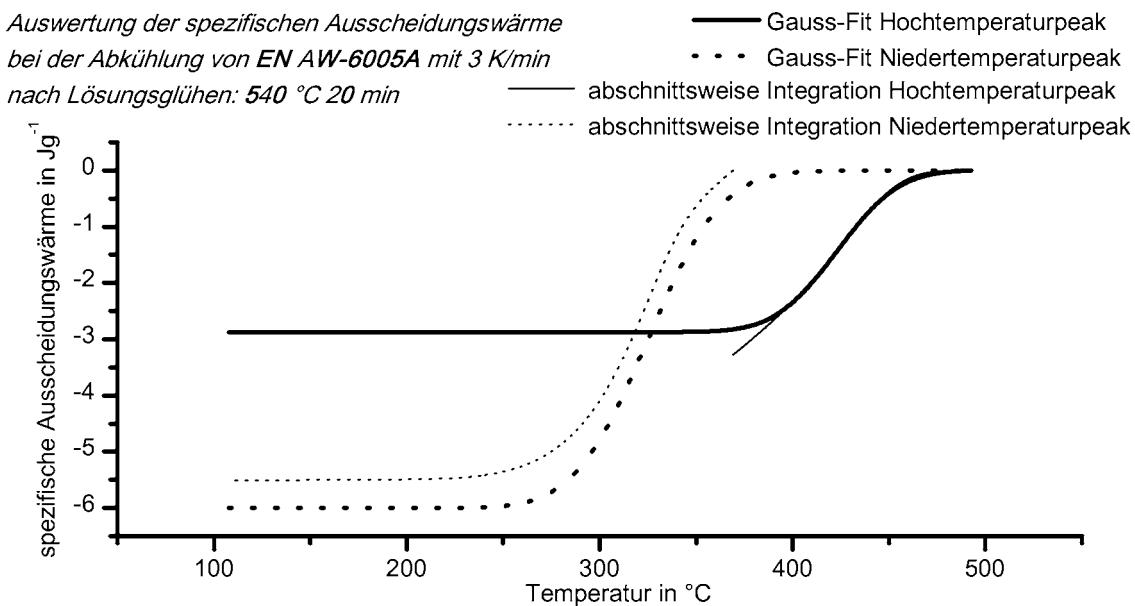


Abbildung 52: Beispielhafter Vergleich der Auswertungsergebnisse bei der Bestimmung der spezifischen Reaktionswärme durch Flächenintegration nach Fit der Kurven mit zwei Gauss'schen Verteilungsfunktionen sowie Abschnittsweise Integration.

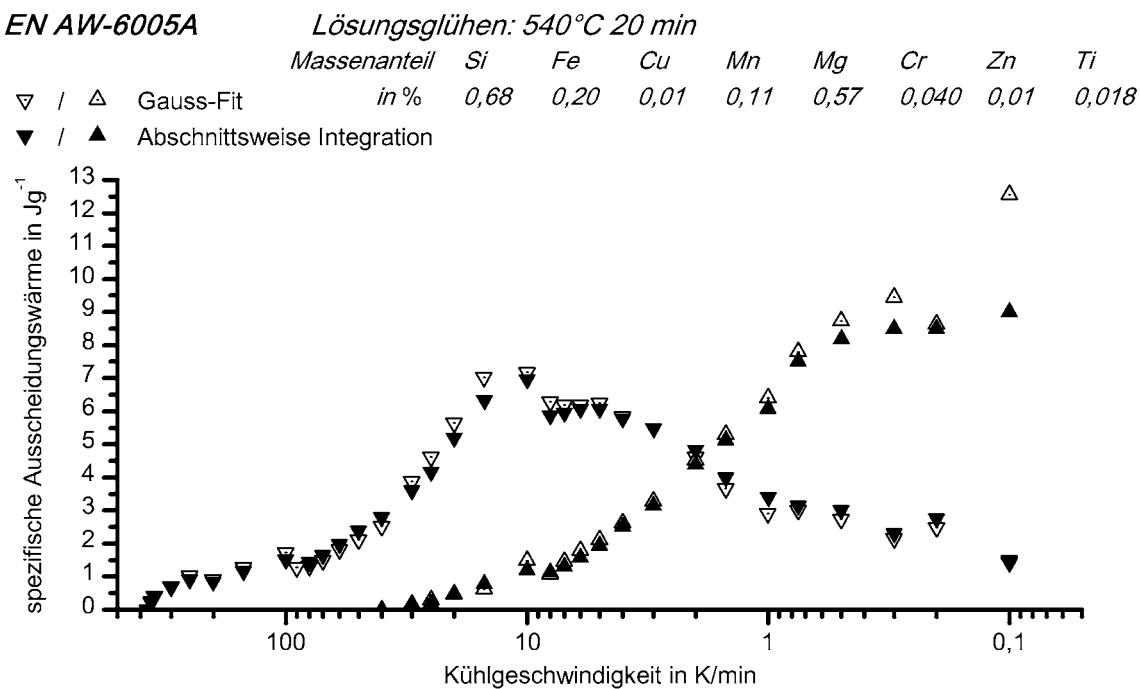


Abbildung 53: Vergleich der spezifischen Ausscheidungswärme nach Auswertung mit abschnittsweiser Integration und Gauss-Fit.

Die Methode der Bestimmung der Peakhöhen bringt gegenüber den anderen beiden Methoden keinen wesentlichen Vorteil, da auch sie z.T. subjektiven Einflüssen unterliegt. Da bei dieser Methode die Peakbreite unberücksichtigt bleibt, wird sie nicht zur Auswertung genutzt.

## Kriterien für die Unterscheidung zwischen Reaktion und thermischem Rauschen

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der kritischen Abschreckgeschwindigkeiten von verschiedenen Legierungen und damit auch die Bestimmung der Abhängigkeit der kritischen Abschreckgeschwindigkeiten vom Legierungsgehalt.

Die „oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten“ ( $v_{krit,o}$ ) sind die langsamsten Kühlgeschwindigkeiten, bei denen die gesamte Ausscheidungsreaktion gerade vollständig unterdrückt wird (Abbildung 54). Dementsprechend bleiben alle Legierungselementatome übersättigt in Lösung. Das Maß für die Intensität der Ausscheidungen ist die spezifische Ausscheidungswärme. Diese muss logischerweise Null sein, solange keine Ausscheidungsreaktionen ablaufen. Daher liegt im Kühlgeschwindigkeitsbereich um die legierungsspezifische, obere kritische Abschreckgeschwindigkeit die spezielle Schwierigkeit in der Entscheidung, wann ein Reaktionspeak oberhalb des Rauschlevels der DSC-Kurven liegt und wann nicht. Es sind objektive Kriterien notwendig, um zu entscheiden, wann gerade keine Ausscheidungswärme mehr in den DSC-Kurven nachgewiesen werden kann.

Diese Entscheidungskriterien wurden wie folgt definiert:

- Die Reaktion ist in mindestens drei Experimenten reproduzierbar nachzuweisen.
- Die Reaktion ist auch bei den nächst langsameren Kühlgeschwindigkeiten nachweisbar.
- Die charakteristischen Temperaturen liegen in ähnlichen Bereichen zu den nächst langsameren Kühlgeschwindigkeiten.
- Die spezifische Ausscheidungswärme beträgt mindestens 0,1 J/g.

In den Sonderfällen, in denen die Hochtemperaturreaktionen bei deutlich niedrigeren Geschwindigkeiten als die Niedertemperaturreaktionen vollständig unterdrückt werden, können die Reaktionen anhand der stetigen Entwicklung der charakteristischen Reaktionstemperaturen sogar noch bei deutlich geringeren spezifischen Ausscheidungswärmern als 0,1 J/g gezeigt werden. Dieser Umstand wird durch die Überlappung der Reaktionen begünstigt. Dennoch wurden für Hoch- und Niedertemperaturreaktionen die oben genannten Kriterien gleichermaßen angewendet. Zum Vergleich muss hier gesagt werden, dass gegenüber vergleichbaren DSC-Messungen an Polymeren, bei denen die Nachweisgrenze etwa 1 J/g ist, diese deutlich verfeinert werden konnte.

Für die Festlegung der legierungsspezifischen, oberen kritische Abschreckgeschwindigkeiten wird folgendes Kriterium definiert:

- Genannt wird die Kühlgeschwindigkeit bei der gerade keine spezifische Ausscheidungswärme mehr nachgewiesen werden kann. Bei den per DSC bestimmten oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der Legierungen liegen maximal 15 K/min zur nächst langsameren Rate, bei der zum letzten Mal eine schwache Reaktion oberhalb der Nachweigrenze nachgewiesen werden kann.

Für die Bezeichnung der charakteristischen Geschwindigkeit, bei der gerade eine Übersättigung des Mischkristalls einsetzt, wird, in Anlehnung an die Terminologie bei Stahl, die Einführung des Begriffes „untere kritische Abschreckgeschwindigkeit“ ( $v_{krit,u}$ ) vorgeschlagen. Dieser Begriff findet für das Erreichen eines Sättigungswertplateaus der Intensität für die jeweiligen Hauptreaktionsbereiche Anwendung. Eine schematische Darstellung wie diese kritischen Abschreckgeschwindigkeiten für die einzelnen Reaktionen definiert sind, liefert Abbildung 54.

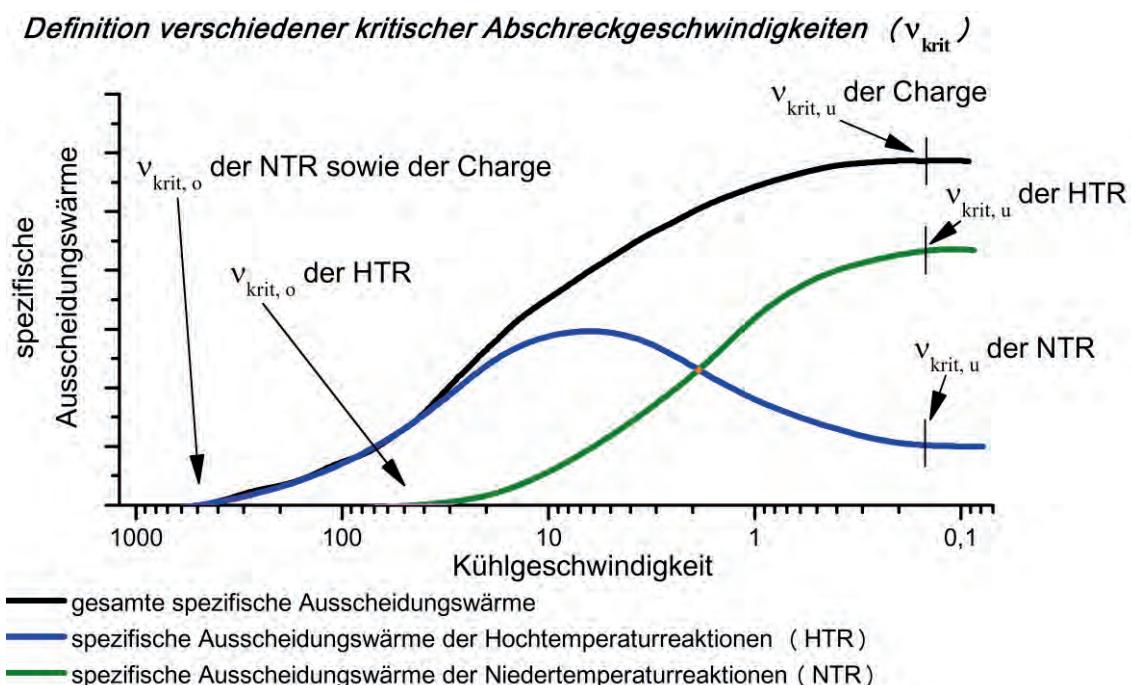


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Definition von oberen und unteren kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der einzelnen Hauptreaktionsbereiche sowie der Charge insgesamt.

## **Wahl der Auswertemethode und Hinweise zur Datenauswertung**

Für die Bestimmung charakteristischer Reaktionstemperaturen wird die *abschnittsweise Integration* gewählt, da die Ergebnisse des Fitverfahrens insbesondere bei der Endtemperatur des Ausscheidungsbereiches zu stark fehlerbehaftet sind.

Dazu wird in jedem Fall die gesamte spezifische Ausscheidungswärme aus der Integration der Kurven der spezifischen Excesswärmekapazität über den gesamten Reaktionsbereich als Maß für die Intensität der gesamten Ausscheidungsvorgänge ausgewertet.

Für Aussagen zu Verhalten der Intensitäten der beiden Hauptreaktionsbereiche wird die *abschnittsweise Integration* herangezogen. Diese erfasst im Gegensatz zum *Gauss-Fit* die gesamten, in ihrer genauen Menge und Art unbekannten Einzelreaktionen der jeweiligen Hauptreaktionsbereiche und scheint daher am sinnvollsten.

Unabhängig von der Art des Auswertungsverfahrens ist es unerlässlich von gleichgewichtsnahen Bedingungen ausgehend hin zu schnelleren Kühlgeschwindigkeiten auszuwerten, da bei allen Auswertungsvarianten die Detailwerte zum Teil aus dem Kontext der langsameren Reaktionen bestimmt werden müssen. Zudem sollten die Daten aller Kühlgeschwindigkeiten für die Auswertung in der gleichen Achsenkalierung dargestellt sein, damit die Reaktionspeaks visuell im Vergleich zu anderen Kühlgeschwindigkeiten richtig eingeschätzt werden können.

Für den Fall, dass nur die legierungsspezifisch höheren Raten gemessen werden, besteht die Gefahr, dass nicht alle Reaktionen sicher erkannt werden können. So wurden z.B. in [25] für die drei der hier untersuchten Chargen im Wesentlichen nur die Niedertemperurreaktionen erkannt. Ähnliche Probleme sind auch in [1-4] zu erkennen. Erst durch die Erweiterung des Kühlgeschwindigkeitsbereiches zu niedrigeren Raten hin ist, wie in [26] erstmalig gezeigt, ein umfassenderes Verständnis der ablaufenden Ausscheidungsprozesse während der Abkühlung zu erlangen.

## Konstruktion von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen

Die Konstruktion eines kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms ist schematisch in Abbildung 55 beschrieben. Zunächst werden die Temperaturverläufe aller durchgeführten DSC-Experimente der Abkühlung von Lösungsglühtemperatur in einem Temperatur-Zeit-Diagramm dargestellt (Abbildung 55 A). Wegen der Darstellbarkeit der großen Bandbreite an Kühlgeschwindigkeiten wird die Zeitachse logarithmisch skaliert (Abbildung 55 B). In dieses Temperatur-Zeit-Diagramm werden die Wertepunkte (Zeit | Temperatur) des Reaktionsbeginns (Abbildung 55 B) und -endes für die jeweiligen Kühlgeschwindigkeiten eingetragen (Abbildung 55 C).

Die charakteristischen Reaktionstemperaturen entstammen dabei den DSC-Daten. Die zugehörigen Zeiten werden bei jeder Kühlgeschwindigkeit über den Zusammenhang

$$t = \frac{T_{\text{Lösungsglüh}} - T_{\text{charakteristisch}}}{\text{Scannrate}} \quad (8)$$

ermittelt. Im Ergebnisteil dieser Arbeit werden die kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme in dieser Form mit allen gemittelten charakteristischen Reaktionstemperaturen der einzelnen Abkühlgeschwindigkeiten und deren zugehörigen

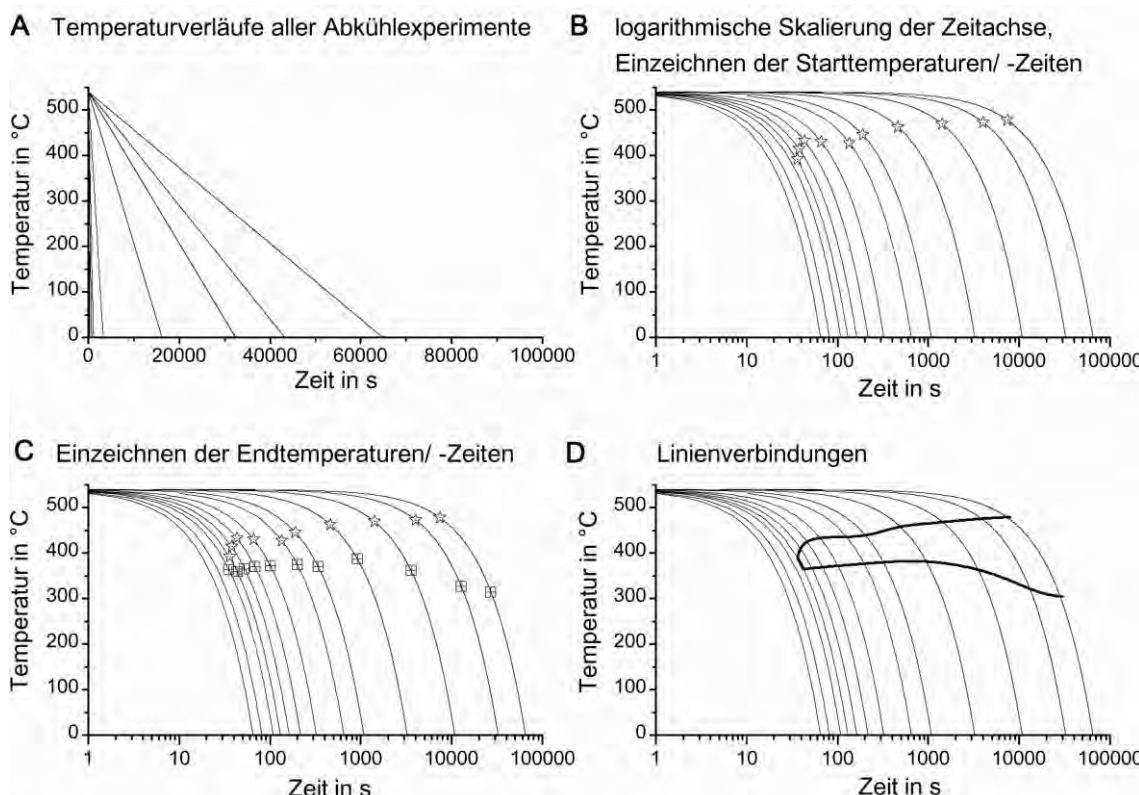


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Konstruktion eines kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms.

Zeiten dargestellt. Alle Diagramme enthalten außerdem wichtige Zusatzinformationen wie Legierungsbezeichnung, Chargenzusammensetzung, Lösungsglühbedingungen und obere kritische Abkühlraten. Auf dem Faltblatt am Ende des Dokumentes werden die kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zudem in einer für ZTU-Diagramme von Stählen typischen Form dargestellt. Bei diesen sind die Messpunkte der einzelnen Kühlgeschwindigkeiten mit Linien verbunden (Abbildung 55 D). In diesen Diagrammen wird für ausgewählte Kühlgeschwindigkeiten außerdem die Vickershärte nach Warmauslagerung angegeben.

### **3.3.4 Abschätzung des Volumenanteils von Ausscheidungen anhand der spezifischen Ausscheidungswärme**

Theoretisch ist die umgesetzte Wärme ein Maß für den umgesetzten Massenanteil an Legierungselementatomen. Jedes einzelne Legierungselementatom, das sich bei einer Ausscheidungsreaktion an ein Ausscheidungsteilchen anlagert, trägt einen Teil zu der freigesetzten Wärme bei. Das bedeutet: Wenn alle Legierungselemente ausgeschieden und angelagert sind, sollte kein weiterer Beitrag zur Wärmemenge hinzukommen und diese müsste auf einem Sättigungsniveau verharren. Unter gewissen Voraussetzungen sollte es damit möglich sein, aus den DSC-Ergebnissen, speziell aus der spezifischen Ausscheidungswärme, Vorhersagen über den ausgeschiedenen Massenanteil an Ausscheidungen zu erhalten. Unter der Annahme, dass die Dichte der Ausscheidungsphasen konstant ist, wären dann auch Aussagen über den metallographisch interessanteren Volumenanteil an Sekundärausscheidungen möglich.

Voraussetzungen hierfür sind:

- Die maximal umgesetzte Wärme bei Kühlgeschwindigkeiten langsamer als die untere kritische Abschreckgeschwindigkeit ist als Referenzwert bekannt.
- Es ist möglich, die spezifische Ausscheidungswärme einer Reaktion direkt einer Ausscheidungsphase zuzuordnen.
- Der maximal mögliche Volumengehalt dieser Ausscheidungsphase ist bekannt.

Diese Voraussetzungen sind in dem vorliegenden Fall bei einigen Legierungen annähernd erfüllt. Die spezifische Ausscheidungswärme geht bei den drei am höchsten legierten Varianten und langsam Raten in eine Sättigung über.

Soll die Entwicklung des Volumengehaltes in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit erfolgen, wird über den Zusammenhang:

$$\frac{\text{theoretischer Maximalwert Volumenanteil}}{\text{Maximalwert spez. Ausscheidungswärme}} = \frac{\text{Volumenanteil} = f(\text{Kühlrate})}{\text{spez. Ausscheidungswärme} = f(\text{Kühlrate})} \quad (9)$$

anhand der spezifischen Ausscheidungswärme als Funktion der Kühlgeschwindigkeit über eine Verhältnisrechnung der aktuelle Volumenanteil berechnet.

Soll der Volumengehalt als Funktion der Temperatur bestimmt werden, wird für die interessierende Kühlgeschwindigkeit alternativ das Integral der spezifischen Exzesswärmekapazität als Funktion der Temperatur in die Verhältnisrechnung eingesetzt. Das Integral entspricht der spezifischen Ausscheidungswärme als Funktion der Temperatur. Die gewonnenen Abschätzungen der Volumengehalte aus den DSC-Daten sollen mit den metallographisch bestimmten (Kapitel 3.4.2) verglichen werden.

In der konkreten Durchführung funktioniert die Abschätzung des Ausscheidungs-Volumengehaltes zurzeit nur für die Hochtemperaturreaktionen.

Für die vorgestellte Methode mit der aus der über DSC bestimmten spezifischen Ausscheidungswärme die Volumengehalte an Sekundärausscheidungen abgeschätzt werden können, ist es notwendig, den theoretisch maximal möglichen Volumenanteil von Mg<sub>2</sub>Si bei Raumtemperatur-Gleichgewicht zu kennen. Dieser kann wiederum anhand von einer Abschätzung gewonnen werden. Über diese Abschätzung wurde auch die Plausibilität der Volumenanteile von Mg<sub>2</sub>Si geprüft, die über das in Kapitel 3.4.2 beschriebene Verfahren metallographisch bestimmt wurden.

Da die Gehalte der einzelnen Legierungselemente aus einer OES-Analyse in Massenprozent vorliegen, ist eine Abschätzung des maximalen Volumenanteils von Mg<sub>2</sub>Si möglich. Dafür wurde wiederum angenommen, dass Mg<sub>2</sub>Si bei Raumtemperatur in Aluminium vollständig unlöslich ist. Möglich wird die Abschätzung des Volumenanteils über die Formel:

$$\text{Volumenanteil}_{Mg_2Si} \text{ in \%} = \frac{100 \%}{1 + \frac{c_{Al} \rho_{Mg_2Si}}{c_{Mg_2Si} \rho_{Al}}} \quad (10)$$

Dabei sind  $\rho$  die jeweiligen Dichten, sowie  $c$  die jeweiligen Massenanteile von Al und Mg<sub>2</sub>Si. Für Mg<sub>2</sub>Si wurde angenommen, dass die in den jeweiligen Chargen vorhandenen Massenanteile Magnesium entsprechend des stöchiometrischen Verhältnisses von Mg<sub>2</sub>Si Silizium binden. Die sich daraus ergebenden Mg<sub>2</sub>Si

Massenanteile bei Gleichgewicht und Raumtemperatur sind in Tabelle 6 aufgelistet. Weiterhin wurde angenommen, dass neben den bei der OES-Analyse aufgeführten Legierungselementen als Rest ausschließlich Aluminium vorhanden ist. Damit ergeben sich auch die jeweiligen Aluminiumkonzentrationen (Tabelle 6). Die Dichte von Aluminium wurde mit 2,7 g/cm<sup>3</sup>, die von Mg<sub>2</sub>Si mit 1,88 g/cm<sup>3</sup> angenommen [93].

Die nach der Abschätzung für die untersuchten Chargen bei Raumtemperatur im Gleichgewichtszustand maximal möglichen Volumenanteile von Mg<sub>2</sub>Si sind in Tabelle 6 aufgelistet. Zur Ergänzung der quantitativen Auswertung wurden anhand von je einem Bildausschnitt die Größen der verschiedenen Sekundärausscheidungsteilchen bestimmt. Dazu wurden die maximalen Ausdehnungen (beispielsweise bei Stäbchen die Länge) aller jeweils in einem Bildausschnitt vorhandenen Teilchen bestimmt und gemittelt.

**Tabelle 6: Abgeschätzte maximale Volumengehalte von Mg<sub>2</sub>Si bei Raumtemperatur im Gleichgewicht.**

	abgeschätzter Massenanteil Mg <sub>2</sub> Si	abgeschätzter Massenanteil Al	abgeschätzter maximaler Volumenanteil Mg <sub>2</sub> Si
	in %	in %	in %
EN AW 6060	0,69	98,91	0,99
EN AW 6063	0,74	98,74	1,06
EN AW 6005A	0,90	98,36	1,29
EN AW-6082 <sub>low</sub>	0,96	97,90	1,39
EN AW-6082 <sub>high</sub>	1,65	96,50	2,40

### 3.3.5 Fehlerbetrachtung und Grenzen des DSC-Verfahrens

Trotz der Verwendung von relativ großen Proben trat, wegen der guten thermischen Leitfähigkeit von Aluminium, keine Signalverschmierung auf. Als ein Indikator für die hohe Genauigkeit der DSC-Messungen kann erwähnt werden, dass bei den Übergängen zwischen den verschiedenen DSC-Gerätetypen kaum Sprünge existieren. Die besten Übereinstimmungen von Basislinie und Probenmessungen wurden im Setaram 121 DSC erzielt.

Für ein umfassendes Verständnis der Ausscheidungsprozesse während der Abkühlung von Lösungsglühbedingungen ist es unerlässlich, von gleichgewichtsnahen Kühlgeschwindigkeiten ausgehend hin bis zur oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit zu messen. Diese Notwendigkeit ist unabhängig von der Art des Auswertungsverfahrens, da bei allen Auswertungsvarianten die Detailwerte zum Teil aus dem Kontext der langsameren Reaktionen bestimmt werden müssen.

Für den Fall, dass nur die legierungsspezifisch höheren Raten gemessen werden, besteht die Gefahr, dass nicht alle Reaktionen sicher erkannt werden können. So wurde z.B. in [25] für die drei der hier untersuchten Chargen im Wesentlichen nur die Niedertemperaturreaktionen erkannt. Ähnliche Probleme sind aus heutiger Sicht auch in [1-4] zu erkennen. Erst durch die Erweiterung des Kühlgeschwindigkeitsbereiches zu niedrigeren Raten hin ist, wie in [26] erstmalig gezeigt, ein umfassenderes Verständnis der ablaufenden Ausscheidungsprozesse während der Abkühlung zu erlangen. Derzeit liegen die Grenzen der konventionellen DSC, die aktuell für diese Aluminiumanwendung genutzt werden kann, bei 0,5 bis 0,1 K/min für langsame und bei etwa 400 K/min bei hohen Kühlgeschwindigkeiten.

Der Start und das Ende der gesamten Ausscheidungsreaktion sind von besonderem Interesse, wenn z.B. optimale Parameter für eine praktische Wärmebehandlung gefunden werden sollen. Diese wichtigen charakteristischen Temperaturen werden durch das Auswertungsverfahren *abschnittsweise Integration* am besten wiedergegeben. Daher wurde die *abschnittsweise Integration* als bevorzugtes Auswertungsverfahren gewählt. Die Ungenauigkeit der Bestimmung der charakteristischen Temperaturen beträgt mit diesem Verfahren für den gesamten Start sowie für das gesamte Ende der Ausscheidungsreaktionen etwa 10 K. Im dem Temperaturbereich der Überlappung von Hoch- und Niedertemperaturreaktionen ist die Unsicherheit hier im Detail nicht zu bestimmen.

Die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten können mit Hilfe der DSC mit einer Unsicherheit von etwa  $0,1 v_{krit,o}$  bestimmt werden.

Einflüsse der zum Teil subjektiven Auswertung wirken sich besonders auf die spezifische Ausscheidungswärme aus. Wegen des subjektiven Einflusses ist es nicht möglich, die Unsicherheit der spezifischen Ausscheidungswärme genau anzugeben. Wegen der guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der guten Übereinstimmung der unterschiedlichen DSC-Gerätetypen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese Unsicherheit 10 % nicht übersteigt. Für EN AW-6082<sub>high</sub> ist aufgrund des sofortigen bzw. sehr schnellen Ausscheidungsbeginns eine Entkrümmung der DSC-Kurven nicht möglich. Daher gelten die bestimmten spezifischen Ausscheidungswärmen nur in erster Näherung. Für diese Charge werden deshalb in dem Diagramm der spezifischen Ausscheidungswärme als Funktion der Kühlgeschwindigkeit die Streuungen aus sechs Einzelmessungen anhand der Standardabweichung gezeigt. In den Fällen, in denen nur je eine Messung erfolgte, wird eine Unsicherheit von 15 % angenommen.

Die Drift der Niedertemperaturreaktionen zu höheren Temperaturen bei steigenden Kühlgeschwindigkeiten zeigt, dass die Peakdrift nicht durch das Phänomen „thermal-lag“ von DSC-Messungen dominiert wird.

Bei sehr langsamen Raten wird wegen der grundsätzlich sehr kleinen Effekte, durch die Ausscheidungsreaktionen sehr wenig Wärme pro Zeitschritt freigesetzt, so dass sie schwer zu identifizieren ist. Zudem nimmt die Kurvenkrümmung wegen nachlassender Signalstärke zu. Dieses Problem kann nur durch die Erhöhung der Probenmasse beseitigt werden.

## 3.4 Gefüge- und Kristallstrukturuntersuchungen

### 3.4.1 Probenpräparation für Metallographie

Die Präparation der Proben erfolgte mit Standard-Präparationsgeräten für manuelles Schleifen und Polieren. Die Proben der beiden Kühlzustände *Variation der Kühlgeschwindigkeit* und *Variation der Temperatur* wurden in zwei Serien jeweils gemeinsam in kaltaushärtendem Epoxidharz eingebettet. Das Schleifen erfolgte auf SiC-Nassschleifpapier in den Körnungsstufen P500, P1200 und P2400. Als Schmier- und Kühlmittel wurde Leitungswasser verwendet. Die anschließende Politur wurde mit wasserfreien Diamantsuspensionen auf Alkoholbasis in den Körnungen 6, 3, 1 µm durchgeführt. Die Endpolitur erfolgte mit 0,05 µm OPS.

Durch Voruntersuchungen zeigte sich, dass die unter dem Lichtmikroskop sichtbaren Sekundärausscheidungen wasserempfindlich sind. Es wurde festgestellt, dass die Teilchen bei der Verwendung von wasserbasierten Poliermitteln häufig aus der Aluminium-Matrix herausbrechen. Dies ist vermutlich auf den hohen Magnesiumanteil in den Teilchen zurückzuführen. Präparate auf Öl- bzw. Alkoholbasis liefern hingegen gute Erfolge. Da bei alkoholischen Poliermitteln der Aufwand zur Probenreinigung zwischen den Schritten geringer ist, wurden diese gewählt.

Um Aussagen über die Ausscheidungen im Gefüge treffen zu können, ist eine Kontrastierung der Korngrenzen oder Kornflächen erforderlich. Dafür wurden verschiedene Ätzmittel nach WECK [94] getestet. Die besten Ergebnisse lieferte dabei ein Kaliumpermanganat-Ätzmittel: 4 g Kaliumpermanganat + 100 ml destilliertes Wasser, darin 1 g Natriumhydroxid gelöst. Damit ist es möglich, die Kornstruktur hervorzuheben. Bei der Ätzung entsteht eine Ätzhaut. Diese würde eine Elementanalyse der Oberfläche verfälschen. Sie wird daher vorsichtig durch Polieren entfernt. Dieses Verfahren weist eine gute Reproduzierbarkeit der Präparationsergebnisse sowie eine gute Eignung für fast alle geforderten Untersuchungen auf.

### 3.4.2 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Vor allem für die präparationsbegleitende Begutachtung des Probenzustandes sowie für Übersichtsaufnahmen wurde ein Lichtmikroskop verwendet. Die Aufnahmen wurden mit differentiellem Interferenz-Kontrast (DIC) erzeugt. Der Großteil der experimentellen Arbeit wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop mit einem integrierten EDX-System durchgeführt. Der Arbeitsabstand betrug für die EDX-Analysen 25 mm. Die Messdauer betrug 200 s. Die Beschleunigungsspannung wurde abhängig von den untersuchten

Teilchenarten zwischen 10 kV und 25 kV variiert. Dabei wurden zunächst alle vorhandenen Gefügebestandteile mit 25 kV untersucht. Teilchen, die nur Mg und Si enthalten, erfordern zur Anregung von Röntgenstrahlung eine geringere Beschleunigungsspannung. Sie wurden daher anschließend, um bessere Aussagen über die Mengenverhältnisse der vorhandenen Elemente zu erhalten, mit einer geringeren Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht.

Um eine quantitative Aussage treffen zu können, wie die Variation der Parameter Kühlrate und Temperatur die Ausscheidungsbildung beeinflusst, sollte bestimmt werden, welcher Volumenanteil von Ausscheidungen nach den verschiedenen Abkühlungen vorhanden ist. Unter der Annahme, dass das Gefüge isometrisch ist, können über stereologische Methoden an Abbildungen ebener Gefüge-Anschlüsse allgemeine geometrische Parameter von Gefügebestandteilen bestimmt werden [95]. Der wichtigste Parameter eines Gefügebestandteils ist für die vorliegenden Untersuchungen der Volumenanteil der Sekundärausscheidungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Sekundärausscheidungen in den untersuchten Gefügen isometrisch ausgeschieden werden.

Über die stereologische Methode der Flächenanalyse kann der Flächenanteil eines Gefügebestandteils bestimmt werden. Der Flächenanteil entspricht der Fläche des zu untersuchenden Gefügebestandteils, bezogen auf die Gesamtfläche des Bildes. Der Flächenanteil ist dabei gleich dem Volumenanteil des entsprechenden Gefügebestandteils [95]. Für die Bestimmung des Volumenanteils der Sekundärausscheidungen waren Lichtmikroskop-Aufnahmen von polierten, ungeätzten Proben am besten geeignet, da hier der beste Kontrast zwischen Sekundärausscheidung und Aluminiummischkristall vorliegt, meist ohne dass weitere Gefügedetails mit ähnlichem Kontrast erkennbar vorhanden sind. Die Sekundärausscheidungen erscheinen dunkel, der Aluminiummischkristall hell. In einigen Fällen besitzen Primärausscheidungen ähnliche Kontraste. Mit einer Bildanalysesoftware dhs-Bilddatenbank wurden die Ausscheidungen digital markiert. Dafür wurde anhand einer Aufnahme von einer Probe mit der geringsten Kühlgeschwindigkeit ein Kontrastwert manuell so eingestellt, dass augenscheinlich alle Sekundärausscheidungen erfasst wurden. Dieser Kontrastwert wurde bei der Auswertung der gesamten ausgewählten Bildausschnitte unverändert angewendet. Bei einigen Legierungen ist der Primärausscheidungsanteil im Bezug auf den Anteil an Sekundärausscheidungen hoch. Zudem besitzen die Primärausscheidungen zum Teil ähnliche Größen. Die beiden Ausscheidungsarten sind auch im polierten Zustand nur im REM sicher zu unterscheiden. Daher kommt es in einigen

Fällen bei der Bestimmung des Kontrastwertes dazu, dass eine gewisse Menge an Primärausscheidungen mit markiert wird. Der ausgewertete Flächenanteil ist dementsprechend überhöht. Allerdings werden in diesen Fällen in den verschiedenen Serien ab bestimmten Kühlgeschwindigkeiten oder Temperaturen etwa konstant bleibenden Flächenanteile an Ausscheidungen bestimmt. Dabei kann sicher davon ausgegangen werden, dass der verbleibende markierte Flächenanteil den Primärausscheidungen zuzuordnen ist. Es wurde daher der Mittelwert der Primärausscheidungsflächenanteile von den bestimmten Gesamtflächenanteilen abgezogen, um den Volumenanteil der Sekundärausscheidungen zu bestimmen.

Bei der Messung des Flächen- bzw. Volumenanteils sind insbesondere statistische Fehler zu berücksichtigen. Diese sind besonders groß, wenn das Gefüge sehr inhomogen ist [95]. Für die Analyse des Volumenanteils der Sekundärausscheidungen wurden daher geringe Vergrößerungen (200 fach) und zudem für jeden zu untersuchenden Wärmebehandlungszustand je sechs repräsentative Bildausschnitte gewählt. Daraus ergibt sich insgesamt eine relativ große ausgewertete Fläche von etwa  $240.000 \mu\text{m}^2$  je Probe. Die Flächenanteile der entsprechenden Bildausschnitte wurden gemittelt und die Standardabweichungen wurden bestimmt.

### **3.4.3 Röntgendiffraktometrie**

Mindestens bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen wird die Ausscheidung der Gleichgewichtsphase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  erwartet. Daher wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie gezielt versucht, die für das kubisch flächenzentrierte Gitter von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (Gitterkonstante  $a = 0,635 \text{ nm}$ ) typischen Abstände der Kristallgitterebenen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nachzuweisen. Verwendet wurde Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $0,15406 \text{ nm}$ . Die Primärstrahl-Blenden-Spaltweite betrug  $2 \text{ mm}$ , die Messdauer  $3,2$  bis  $3,7 \text{ s}$  pro Winkelschritt und die Winkelschrittweite  $0,02^\circ$ . Über die Bragg,sche Gleichung lassen sich für bekannte Gitterstrukturen die Werte der Winkel  $2\theta$  errechnen, unter denen bei Vorhandensein der entsprechenden Struktur Interferenzpeaks in dem aufgenommenen Intensitätsspektrum zu erwarten sind. Die Referenzwerte für  $\text{Mg}_2\text{Si}$  wurden der JCPDS-Datei 35-377 [96] entnommen. Die Röntgendiffraktometrie liefert einen integralen Nachweis, dass eine bestimmte Phase im oberflächennahen Bereich der Probe vorhanden ist. Es wurden von allen untersuchten Chargen Proben im gleichgewichtsnahen Zustand nach einer Abkühlung mit  $0,05 \text{ K/min}$  untersucht.

**Tabelle 7: Charakteristische Gitterebenen, deren Gitterebenenabstände und Winkel  $2\Theta$  unter denen bei der Röntgenbeugung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung für feinkörnige Polykristalle von Aluminium, Mg<sub>2</sub>Si und Al<sub>6</sub>Mn in den Beugungsspektren Reflexe zu erwarten sind [96].**

	Gitterebene	Gitterabstand in Å	Intensität %	Winkel $2\Theta$ für Cu-K $\alpha$ in °
	{ h k l }			
Aluminium	{ 1 1 1 }	2,338	100	38,5
	{ 2 0 0 }	2,024	47	44,7
	{ 2 2 0 }	1,431	22	65,1
	{ 3 1 1 }	1,221	24	78,2
	{ 2 2 2 }	1,169	7	82,4
Mg <sub>2</sub> Si	{ 2 2 0 }	2,246	100	40,1
	{ 1 1 1 }	3,668	41	24,2
	{ 4 2 2 }	1,297	21	72,9
	{ 3 1 1 }	1,915	15	47,4
	{ 4 0 0 }	1,588	13	58,0
	{ 2 0 0 }	3,176	12	28,1
	{ 3 3 1 }	1,457	6	63,8
	{ 5 1 1 }	1,222	4	78,1
	{ 4 2 0 }	1,420	3	65,7
Al <sub>6</sub> Mn	{ 10 8 2 }	2,060	100	43,9
	{ 12 2 2 }	2,168	67	41,6
	{ 20 6 2 }	1,277	14	74,2
	{ 4 4 4 }	3,850	5	23,1
	{ 16 8 0 }	1,495	5	62,0
	{ 16 8 4 }	1,460	1	63,7
	{ 15 11 9 }	1,293	1	73,1

### 3.4.4 Elektronenrückstreuung

Um einen direkten Beweis erbringen zu können, dass einzelne Teilchen einer bestimmten Phase angehören, wurde die Methode der Elektronen-Rückstreuung verwendet (electron backscatter diffraction EBSD). Die EBSD ist eine Methode, die es erlaubt, kristallographische Informationen von Proben in einem REM zu erhalten. Dabei wird der stationäre Elektronenstrahl des REM in einem abgegrenzten Volumen an Ebenen des Kristallgitters gebeugt, die der Bragg'schen Gleichung genügen. Einige der Elektronen werden dabei zurückgestreut und auf einem großflächigen Detektor auf-

gezeichnet. Es ergibt sich ein, für den Kristall charakteristisches Beugungsmuster aus Kikuchilinien [97-98]. Die Breite der einzelnen Linien ist abhängig von der Wellenlänge und den Kristallgitterabständen. Der Zusammenhang ergibt sich über die Bragg,sche Gleichung. Die Kikuchi-Liniemuster werden über eine Software vollautomatisch ausgewertet. Mit der EBSD ist es also unter anderem möglich, lokal begrenzte Kristallstrukturen nachzuweisen. Daneben beinhalten die Kikuchi-Liniemuster sehr präzise Informationen über die Kristallorientierung. Diese sind wesentlich genauer als beispielsweise die Orientierungsinformationen aus der Elektronenbeugung im Transmissions-elektronenmikroskop. Anhand der Kristallorientierungen ist es unter anderem möglich, in polykristallinen Proben das Korngefüge sichtbar zu machen. Dabei wird mit dem Elektronenstrahl die Probe abgescannt und an vielen verschiedenen Punkten die Kristallorientierung bestimmt. Die resultierende Karte verdeutlicht die vorhandene Kornmorphologie, -orientierungen und -grenzen. Diese Daten können auch genutzt werden, um Kristallvorzugsrichtungen und Texturen nachzuweisen.

### **3.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie**

Mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Röntgenbeugung und EBSD ist es gut möglich gewesen, detaillierte Aussagen über Art, Form, Größe und Orte der Ausscheidungen der Hochtemperaturreaktionen zu treffen. Auch die Entwicklungen dieser Parameter in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit konnte nachvollzogen werden. Über die Niedertemperaturreaktionen hingegen konnten mit diesen Gefüge- und Kristallstruktur-Untersuchungsmethoden keinerlei Aussagen gemacht werden.

Da bei den Niedertemperaturreaktionen die Diffusion gegenüber den Hochtemperaturreaktionen deutlich verringert ist, ist davon auszugehen, dass die bei den Niedertemperaturreaktionen entstehenden Sekundärausscheidungsteilchen deutlich kleiner sind als die der Hochtemperaturreaktionen. Das REM sollte zwar prinzipiell Bilder in Vergrößerungen liefern können, die hochauflösend genug sind, um die gesuchten Teilchen der Niedertemperaturreaktionen zu zeigen, allerdings ergibt sich bei den Al-Mg-Si Legierungen ein spezielles Kontrastproblem. Da die Elemente Al, Mg und Si allesamt direkte Nachbarn im Periodensystem der Elemente sind, erzeugen sie sehr ähnliche Kontrastwerte. Daher besitzen in den REM-Aufnahmen die groben Sekundär-ausscheidungsteilchen der Hochtemperaturreaktionen im Vergleich zum umgebenden Aluminiummischkristall ähnliche Färbungen oder Kontraste.

Für Ausscheidungen, die in Größenordnungen vorliegen, in denen sie wirksam die Festigkeit der Legierungen steigern können, ist die Transmissionselektronenmikroskopie ein bewährtes Analyseverfahren. Es gibt eine sehr große Vielzahl von TEM-Untersuchungen z.B. der Ausscheidungssequenz [39-40, 42-45, 48, 59-60, 99-108]. Die TEM soll im Rahmen dieser Arbeit mit dem Ziel eingesetzt werden, Aussagen über die Gefügeveränderungen bei Niedertemperaturreaktionen zu treffen. Wegen des vergleichsweise hohen experimentellen Aufwands wurden die TEM-Analysen exemplarisch an EN AW-6005A durchgeführt.

Auch hier wurde eine Serie *Variation der Kühlgeschwindigkeit*, mit den Probenzuständen EN AW-6005A: 10, 30, 50 und 100 K/min, sowie eine Serie *Variation der Temperatur* bei einer Kühlgeschwindigkeit von 10 K/min untersucht. Aus TEM-Übersichtsaufnahmen sollten Aussagen über die Form der gesuchten Teilchen, deren Ausrichtung zueinander und zur Matrix sowie ihre Veränderung in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung getroffen werden. Dabei sollte bei geeigneter Auswahl der Kühlzustände der Proben gerade die Veränderlichkeit der Ausscheidungen den Nachweis erbringen, dass diese bei den Niedertemperaturreaktionen gebildet wurden. Hinweise auf die Kristallstruktur sollen über Beugungsaufnahmen (SAD – englisch: selected area diffraction) und Hinweise zur chemischen Zusammensetzung über EDX-Analysen gewonnen werden. Die Interpretation der TEM-Ergebnisse erfolgte im Vergleich mit Literaturangaben.

Die Probenzustände wurden so gewählt, dass der Nachweis der Zugehörigkeit eventuell zu findender Teilchen vergleichsweise leicht fallen sollte. Bei 10 K/min liegt bei EN AW-6005A etwa das Intensitäts-Maximum der Niedertemperaturreaktionen. Theoretisch sollte hier also auch der größte Volumenanteil der zugehörigen Ausscheidungsphase vorhanden sein. Neben den Ausscheidungen der Niedertemperaturreaktionen sind bei 10 K/min noch etwa 10 % Restanteil der Ausscheidungen der Hochtemperaturreaktionen vorhanden. Bei 30 K/min werden die Hochtemperaturreaktionen gerade vollständig unterdrückt und die Niedertemperaturreaktionen setzen noch etwa die Hälfte ihrer maximalen spezifischen Ausscheidungswärme frei. Bei 50 und 100 K/min nimmt die Reaktionsintensität weiter ab. Je Kühlzustand wurden mindestens sechs TEM-Proben mit dem Standartverfahren des elektrolytischen Dünns präpariert. Dafür wurden die DSC-Proben durch Schleifen auf etwa 0,2 mm gedünnt. Aus den dünnen Plättchen wurden Kreisscheiben mit 3 mm Durchmesser (entsprechend des Probenhalters im TEM) gestanzt. Diese Scheiben wurden anschließend weiter auf 0,1 mm abgeschliffen. Letztlich erfolgte das elektrolytische Dünnen. Die

Elektrolytlösung wurde einen Tag zuvor angemischt (1,5 l Elektrolyt: 1125 ml Methanol + 375 ml HNO<sub>3</sub>). Mit einer Temperatur von etwa -32 °C wurde die Elektrolytlösung von beiden Seiten in feinen Strahlen auf die Probe gespritzt. Zudem lag eine Spannung von 25 V mit einem Strom von etwa 300 – 400 mA an. Dabei entsteht mit der Zeit ein Loch in der Probe. An den Rändern dieses Loches hat die Probe typischerweise Wandstärken, die zur Durchstrahlung geeignet sind.

Die TEM-Untersuchungen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 300 KV.

Alle gezeigten TEM-Hellfeld sowie -Beugungsaufnahmen wurden mit einer Einstrahlrichtung <100> des Aluminiummischkristalls erzeugt.

### 3.5 Härteprüfung

Um die Aussagen der DSC-Ergebnisse zu überprüfen, soll auch die Entwicklung eines mechanischen Kennwertes in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit nachvollzogen werden. Die infolge steigender Kühlgeschwindigkeiten steigenden Übersättigungen des Mischkristalls sollten theoretisch bis zur oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit zu einer Steigerung der Festigkeit im warmausgelagerten Zustand führen. Im warmausgelagerten Zustand sind bei zuvor vollständiger Übersättigung des Mischkristalls maximale Festigkeits- und Härtewerte zu erwarten, da für die Aushärtung ein maximales Potential an Legierungselementatomen zur Bildung von Teilchen, die die Festigkeit steigern, zur Verfügung steht.

Zur Betrachtung der Entwicklung des Festigkeitssteigerungspotenzials kann ersatzweise das relativ einfache und schnelle Verfahren der Härteprüfung verwendet werden.

Ein sehr großer Vorteil der Härteprüfung ist, dass die DSC-Proben genutzt werden können, ohne spezielle Probenformen daraus fertigen zu müssen. Zudem kann für die Einstellung des warmausgelagerten Zustands die Warmauslagerung als Bestandteil des programmierten Temperaturprogramms den DSC-Messungen direkt in denselben Geräten angeschlossen werden. In gleicher Weise ist dies bei der Nutzung des Umform- und Abschreckdilatometers für sehr schnelle Abkühlgeschwindigkeiten (oberhalb von 400 K/min) geschehen.

Die Warmauslagerungsbedingungen wurden unter Beachtung eines moderaten Zeitaufwandes der jeweiligen Maximalhärte (T6) angenähert. Für das untersuchte Legierungssystem ist bekannt, dass die Raumtemperaturlagerung zwischen Abschrecken und Auslagern einen signifikanten Einfluss auf die erreichbaren mechanischen Kennwerte hat [6, 42, 64-65]. Diese Zwischenlagerungszeit wurde für die

einzelnen Chargen konstant gehalten. Bei der am niedrigsten legierten Verbindung EN AW-6060 ist ein positiver Einfluss einer längeren Zwischenlagerung zu erwarten. Die optimale Dauer für maximale Härte wurde in Vorversuchen experimentell bestimmt. Bei einer konstanten Kühlgeschwindigkeit von 50 K/min sind maximale Härtewerte bei einer Raumtemperaturzwischenlagerung von 48 h zu finden.

Bei allen anderen Legierungen ist aufgrund der höheren Massenanteile an Legierungselementen ein negativer Einfluss der Raumtemperatur-Zwischenlagerungsdauer zu erwarten. Daher wurde diese hier mit 7 Minuten relativ kurz gehalten.

Temperaturprogramm zur Einstellung des warmausgelagerten Zustands:

- Lösungsglühen: 540 °C 20 min,
- Abkühlung mit variierenden Kühlgeschwindigkeiten (Geschwindigkeitsbereich 0,05 K/min bis 20000 K/min),
- Raumtemperaturzwischenlagerung:
  - EN AW-6060: 25 °C 48 h,
  - EN AW-6063, 6005A, 6082<sub>low</sub>, 6082<sub>high</sub>: 25 °C 7 min,
- Warmauslagerung: 180 °C 4 h.

Die Härteprüfung erfolgte an hochpolierten Proben-Oberflächen. Dafür wurden mehrere Einzelproben gemeinsam in kaltaushärtendem Epoxidharz eingebettet und entsprechend des Vorgehens für die metallographischen Untersuchungen wasserfrei poliert (vergleiche Kapitel 3.4.1). Verwendet wurde ein Kleinlasthärteprüfer mit digitaler Auswertung. Es wurde die Vickers-Härte mit einer Prüfkraft von 9,81 N (HV1) geprüft.



## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisdarstellung

Die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden für alle fünf untersuchten Legierungen in je drei Diagrammen dargestellt. All diese Diagramme sind in einer vergleichenden Übersicht als Faltblatt am Ende des Dokumentes zu finden.

Das erste Diagramm ergibt sich aus Übersichten verschiedener ausgewählter DSC-Abkühlkurven in Form der spezifischen Exzesswärmekapazität in  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Die aufbereiteten DSC-Abkühlkurven werden untereinander mit nach unten steigender Kühlgeschwindigkeit angeordnet als Funktionen der Temperatur dargestellt. Für jede DSC-Kurve wird zudem die zugehörige Nulllinie gezeigt. Abweichungen der einzelnen DSC-Kurven von ihren Nulllinien nach oben hin verdeutlichen exotherme Reaktionen. Die Skalierung der Ordinate ist abhängig von der Charge.

Das zweite Diagramm ist das kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der einzelnen Chargen (streng genommen jeweils einen Teilbereich dessen). Die kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zeigen jeweils die Temperaturverläufe linearer Abkühlungen von Lösungsglühbedingungen als Funktionen der Zeit in Sekunden. Die Abszisse ist logarithmisch geteilt, wodurch die Abkühlkurven konstanter Geschwindigkeiten gekrümmt dargestellt werden. Auf den entsprechenden Kühlkurven sind die charakteristischen Reaktionstemperaturen als Punkte eingetragen, die sich aus der Auswertung aller DSC-Kühlkurven mittels *abschnittsweiser Integration* ergeben. Bei Mehrfachmessungen derselben Geschwindigkeiten werden die Mittelwerte gezeigt. Für jede Charge sind die chargenspezifischen, oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten angegeben und als fette, gestrichelte Kurve verdeutlicht. Zudem wird jeweils die obere kritische Abkühlgeschwindigkeit der Hochtemperaturreaktionen

angegeben und als dünne, gestrichelte Linie grafisch dargestellt. In der vergleichenden Übersicht auf dem Faltblatt am Ende des Dokumentes sind diese Diagramme zudem in einer für ZTU-Diagramme typischen Darstellungsweise abgebildet. Die Einzelpunkte der charakteristischen Reaktionstemperaturen wurden durch Kurven ausgleichend angenähert. Zudem sind für ausgewählte Kühlkurven die entsprechenden Vickershärten nach Warmauslagerung eingetragen. In diesen Darstellungen wurden die den Ausscheidungsbereich charakterisierenden Linien, zum Teil anhand von Abschätzungen, bis hin zu den jeweiligen kritischen Raten durch gestrichelte Linien erweitert. Diese Erweiterung erfolgte zum Teil auch zu niedrigeren Raten hin. Die kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zeigen, bei welchen Temperaturen und zu welchen Zeiten Ausscheidungsreaktionen ablaufen. Es sind keine Informationen darüber enthalten, wie intensiv diese Reaktionen sind. Diese Informationen sind aus den jeweils dritten Diagrammen zu entnehmen.

Das dritte Diagramm zeigt die spezifische Ausscheidungswärme, die während der Abkühlungen vom Lösungsglühen bei verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten freigesetzt wurde. Dieser ist die Vickershärte nach Warmauslagerung als Funktion der Kühlgeschwindigkeit gegenübergestellt. Die spezifische Ausscheidungswärme ist zudem unterteilt in spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen (grüne Dreiecke, Spitzen nach oben) und der Niedertemperaturreaktionen (blaue Dreiecke, Spitzen nach unten). Die Fehlerbalken an den Messpunkten der spezifischen Ausscheidungswärme zeigen einen geschätzten Fehler von 10 %, der sich durch die z.T. subjektive Auswertung ergibt. Für EN AW-6082<sub>high</sub> werden bei Mehrfachmessungen die Streuungen aus sechs Einzelmessungen anhand der Standardabweichungen gezeigt. Für langsame Raten, bei denen nur jeweils eine Messung durchgeführt wurde wird eine Unsicherheit von 15 % angenommen. Für die Härtewerte werden die Standardabweichungen aus sechs Prüfeindrücken dargestellt. Die Abszisse ist absteigend logarithmisch geteilt. Dies wird so auch in allen anderen Diagrammen gehandhabt, die als Abszisse die Kühlgeschwindigkeit zeigen. Das Ziel ist, eine einfache Vergleichbarkeit mit der Zeitachse der kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme zu ermöglichen.

Für jede Legierung werden Serien ausgewählter metallographischer Schliffbilder in verschiedenen Kühlzuständen aus Licht- und Rasterelektronenmikroskopen gezeigt. Für alle Legierungen wird eine Serie *Variation der Kühlgeschwindigkeit* abgebildet, für EN AW-6063, 6005A und 6082<sub>low</sub> zudem auch Serien *Variation der Temperatur* bei einer Abkühlung mit 0,1 K/min. Zusammen mit den Bilderserien wird jeweils auch die

Entwicklung des Volumengehaltes an Ausscheidungen der Hochtemperaturreaktionen dargestellt. Bei Legierungen, bei denen die notwendigen Voraussetzungen zur Abschätzung des Volumengehaltes von Mg<sub>2</sub>Si aus den DSC-Daten erfüllt waren, sind zusätzlich die berechneten Kurven dargestellt. Neben den Bildern der Serien *Variation der Temperatur* wird jeweils die Kurve der langsamsten erfolgreichen DSC-Messung der jeweiligen Charge zur Verdeutlichung der Lage der einzelnen dargestellten Kühlzustände im Bezug auf die Entwicklung der Ausscheidungsreaktionen gezeigt.

Für alle Legierungen werden Röntgenbeugungsdiagramme von Proben einer Abkühlung mit 0,05 K/min dargestellt. Für die Auswertung von XRD-Spektren ist ein Vergleich mit den Werten bekannter Kristallstrukturen erforderlich. Die Tabelle 7 zeigt für Referenzproben von Aluminium und Mg<sub>2</sub>Si, unter welchen Winkeln 2θ bei der Verwendung von Cu-Kα-Strahlung Beugungerscheinungen mit welchen Intensitäten zu erwarten sind [96]. Daneben sind die dazugehörigen Kristallgitterebenen mit ihren Gitterabständen angegeben.

Zuerst werden die Ergebnisse der Charge von EN AW-6005A vorgestellt, da an dieser Charge die umfangreichsten Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der weiteren untersuchten Chargen sind in der Reihenfolge ihrer Konzentration an Legierungselementen angeordnet. Abschließend folgt ein Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Chargen.



## 4.2 Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6005A

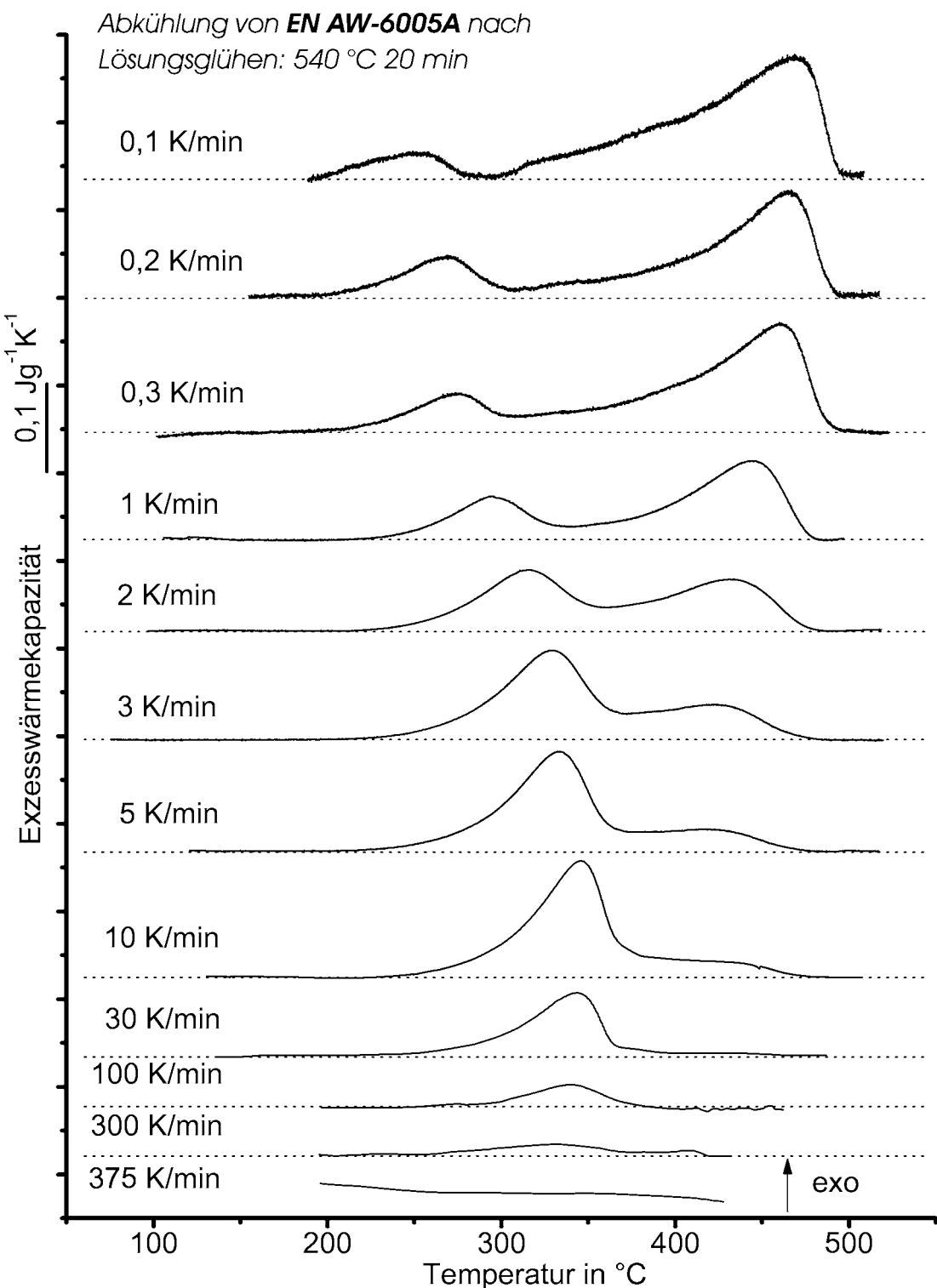
Die Abbildung 56 stellt ausgewählte DSC-Abkühlkurven der untersuchten Charge von EN AW-6005A im Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,1 bis 375 K/min dar. Im Kühlgeschwindigkeitsbereich unterhalb von 30 K/min sind deutlich zwei Hauptreaktionsbereiche, Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen, zu erkennen. Insgesamt werden die Ausscheidungsreaktionen mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen werden bei niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten als die Niedertemperaturreaktionen vollständig unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen sind oberhalb von 40 K/min, die Niedertemperaturreaktionen oberhalb 375 K/min nicht mehr nachweisbar.

Der Start der Hochtemperaturreaktionen liegt während gleichgewichtsnaher Abkühlungen bei etwa 500 °C. Das Ende der Hochtemperaturreaktionen liegt bei etwa 300 °C (dies entspricht auch dem Beginn der Niedertemperaturreaktionen). Das Ende der Niedertemperaturreaktionen ist bei etwa 200 °C zu identifizieren. Der Start der Hochtemperaturreaktionen und damit auch der gesamten Ausscheidung findet mit steigender Kühlgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen statt.

Das Maximum der Hochtemperaturreaktionen driftet von 0,1 K/min bis zu 30 K/min von etwa 470 °C zu 410 °C und wird damit um rund 60 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Drift des Maximums der Niedertemperaturreaktionen erfolgt zunächst von 0,1 bis 10 K/min von 250 °C zu 350 °C zu höheren Temperaturen. Bis 90 K/min bleibt das Maximum etwa konstant bei 350 °C, um dann bis 360 K/min bis auf 330 °C zu niedrigeren Temperaturen zurück zu driften.

Abbildung 57 zeigt das kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der untersuchten Charge von EN AW-6005A. Die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Hochtemperaturreaktionen beträgt 40 K/min. Die nächst langsamere Kühlgeschwindigkeit, bei der die Hochtemperaturreaktionen gerade noch mit 0,15 J/g nachgewiesen wurden, betrug 30 K/min. Die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Niedertemperaturreaktionen und damit die der Charge der Legierung EN AW-6005A liegt bei 375 K/min. Bei der nächst langsameren untersuchten Kühlgeschwindigkeit von 362,5 K/min wurden noch 0,24 J/g Ausscheidungswärme nachgewiesen.

Abbildung 58 stellt den Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme und Vickershärte dar. Die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen nimmt stetig ab. Die der Niedertemperaturreaktionen nimmt, von langsamen Raten aus



**Abbildung 56:** Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6005A von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,1 K/min bis 375 K/min (0,1 bis 5 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 100 bis 375 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).

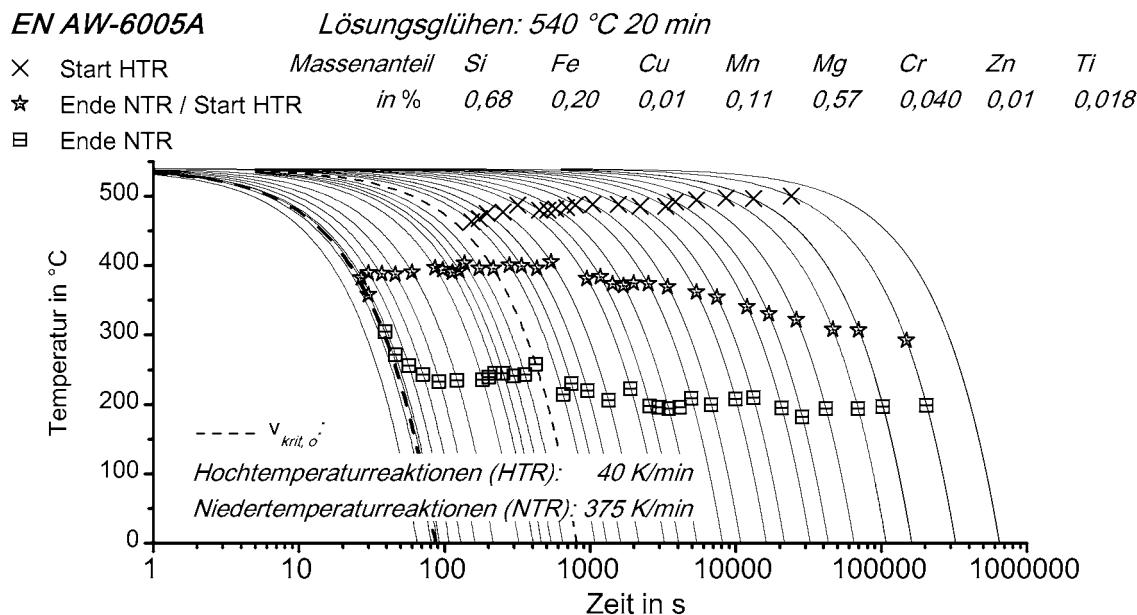


Abbildung 57: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6005A.

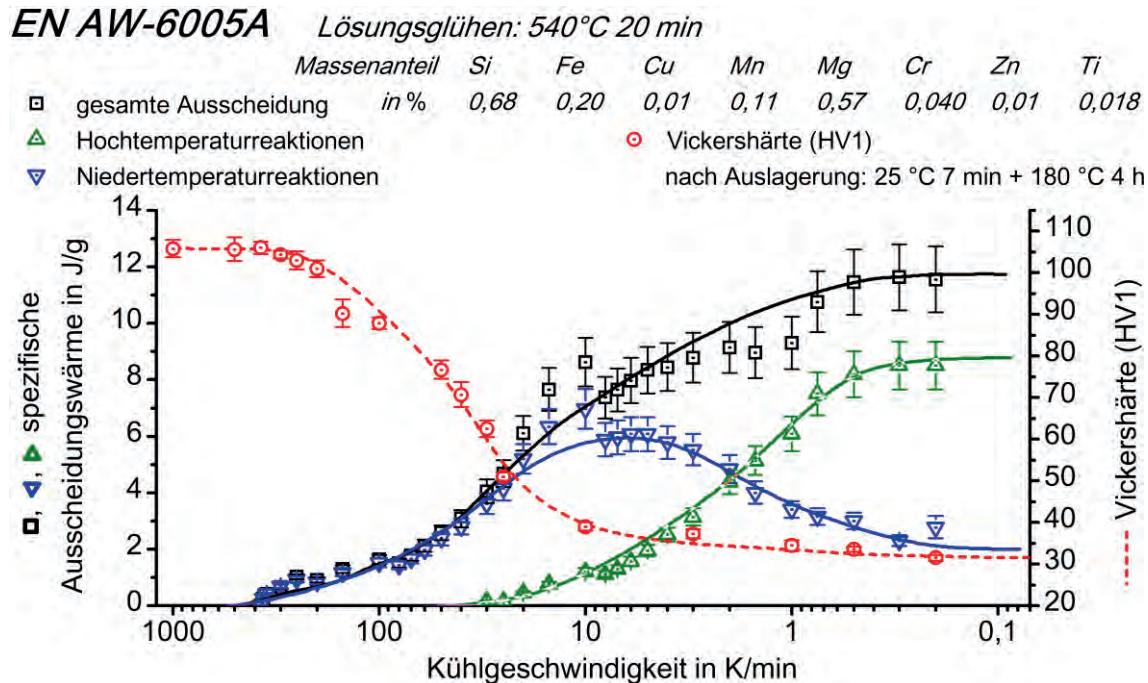


Abbildung 58: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6005A.

betrachtet, zunächst zu und fällt erst nach einem Maximum kontinuierlich ab. Insgesamt werden maximal etwa 11 J/g Wärme freigesetzt. Bei 0,2 K/min setzen die Hochtemperaturreaktionen etwa die dreifache Wärmemenge gegenüber den Niedertemperaturreaktionen frei. Bei etwa 2 K/min erzeugen beide Hauptreaktionsbereiche etwa die gleiche Wärmemenge. Das Intensitätsmaximum der Niedertemperaturreaktionen ist bei etwa 5 bis 7 K/min mit etwa 6 J/g zu finden. Mit weiter steigender Rate nimmt die Intensität der Niedertemperaturreaktionen stetig ab.

Die Härte nach Warmauslagerung ist im Bereich niedriger Kühlraten minimal. Sie steigt mit zunehmender Geschwindigkeit stetig an. In Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsbereich sind die Anstiege dabei unterschiedlich. Die Härte zeigt im Geschwindigkeitsbereich von 0,1 bis 10 K/min nur einen sehr leichten Anstieg. Ab etwa dem Überschreiten des Maximums der Intensität der Niedertemperaturreaktionen, ab 10K/min bis 375 K/min ist dieser deutlich steiler. Die maximalen Härtewerte sind genau dann zu finden, wenn keine spezifische Ausscheidungswärme mehr nachgewiesen werden kann. Das Maximum der Härte von 105 HV1 wird bei 375 K/min erreicht und verbleibt bei höheren Raten etwa auf gleichem Niveau.

Abbildung 59 zeigt Gefügeaufnahmen aus Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Sie stammen von Proben, die mit der langsamen Geschwindigkeit von 0,05 K/min abgekühlt wurden. Die einzelnen Gefügebestandteile, die sich ungeätzt und geätzt identifizieren lassen, sind deutlich zu erkennen. Die oberen Bilder zeigen Aufnahmen von Proben im polierten Zustand. Die unteren zeigen Proben nach einer Kaliumpermanganat-Ätzung für 20 s. Die linken Bilder stammen von einem Licht-, die rechten von einem Rasterelektronenmikroskop. Ausschließlich in den REM-Aufnahmen kann man fein verteilte helle Ausscheidungen sicher erkennen. Beide Mikroskope liefern Aufnahmen, in denen dunkle Ausscheidungen erkennbar sind. Liegen die dunklen Ausscheidungen auf Korngrenzen, besitzen sie undefinierbare Formen. Wenn sie hingegen in einem Aluminiummischkristallkorn liegen, besitzen sie geometrisch klar begrenzte Formen. Bei diesen geometrisch klar begrenzten Teilchen kann zunächst zwischen stab- und plattenförmigen Ausscheidungen unterschieden werden. Dabei ist es durchaus denkbar, dass es sich bei den stabförmigen Teilchen um näherungsweise senkrecht zu der Ebene ihrer größten Ausdehnung geschnittene Platten handelt.

Diese Annahme wurde experimentell überprüft, indem eine Probe (0,05 K/min) schrittweise abpoliert wurde (Schrittweite ca. 2 µm). Zuvor wurde ein Vickers-Härteeindruck eingebracht. Nach jedem Polierschritt wurden lichtmikroskopische Gefügebilder aufgenommen und die darin sichtbaren stabförmigen Teilchen in Länge und Breite ausgemessen. Über die Verringerung der Diagonalen des Vickers-Härteeindrucks konnte auf die durch den jeweiligen Polierschritt abgetragene Probenhöhe geschlossen werden. Es wurden mehrere Teilchen von ihrem ersten Erscheinen bis zu ihrem Verschwinden vermessen. Dabei wurde festgestellt, dass es sich bei allen untersuchten, vermeintlich stabförmigen Teilchen tatsächlich um näherungsweise quadratische Platten handelt. Die Dicke der Platten beträgt ungefähr ein Drittel ihrer Kantenlängen.

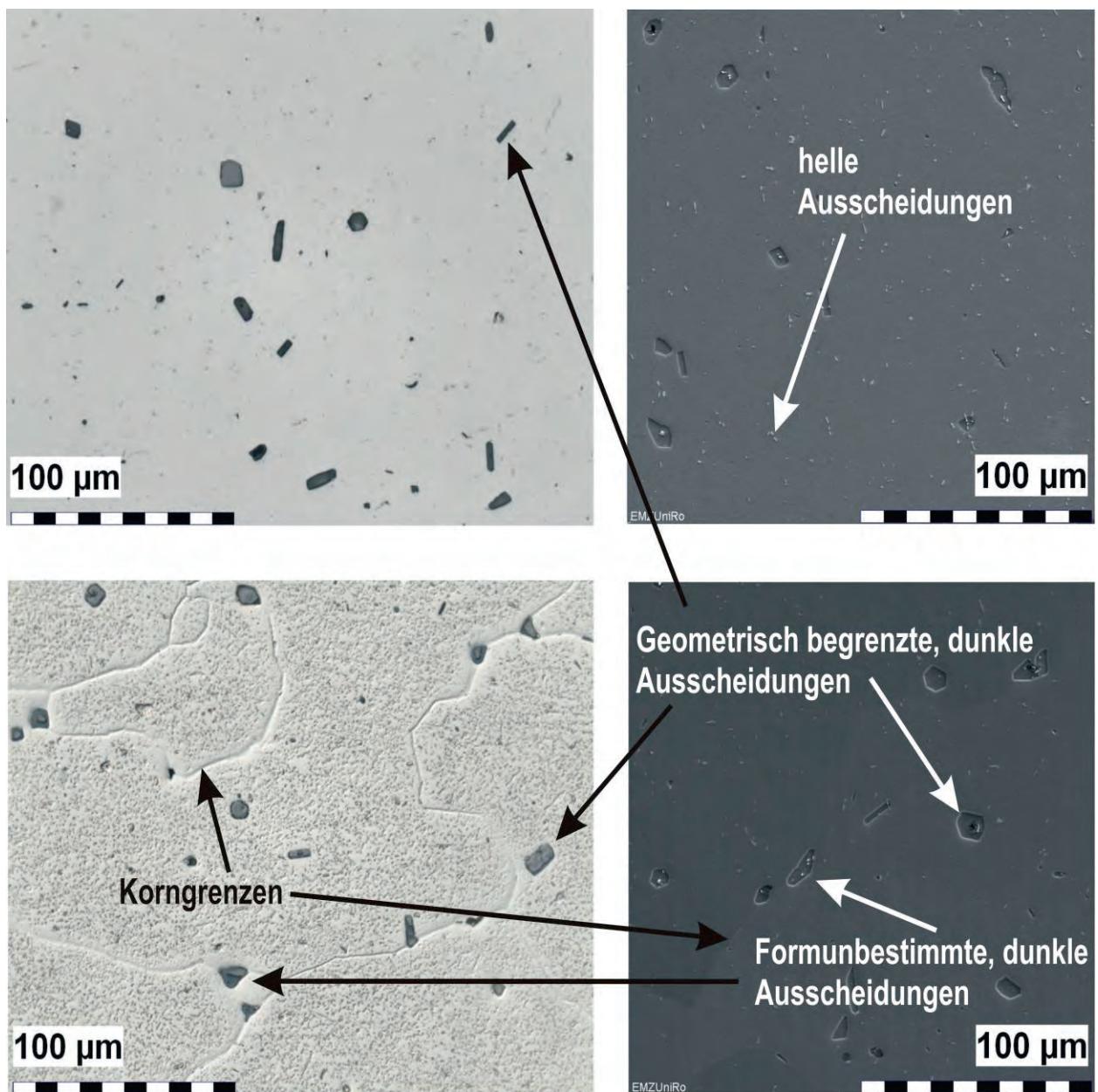


Abbildung 59: Ausscheidungen in Gefügeaufnahmen aus Lichtmikroskop (links) und Rasterelektronenmikroskop (rechts) am Beispiel von EN AW-6005A nach Abkühlung mit 0,05 K/min von Lösungsglühen: 540 °C 20 min; oben poliert; untern Ätzung nach WECK [94].



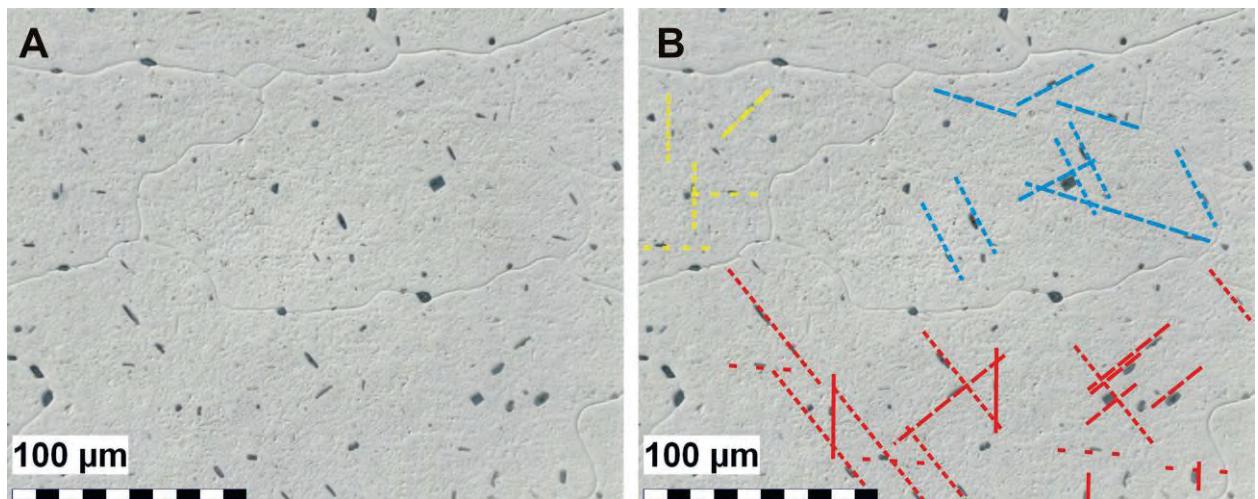
Abbildung 60: REM-Detailaufnahmen dunkler Ausscheidungen. A & B geometrisch klar begrenzte Ausscheidungen, A scheinbar stabförmig, B plattenförmig; C in Form unbestimmte, dunkle Ausscheidung an Korngrenze.

In Abbildung 60 sind ausgewählte REM-Detailaufnahmen von Proben aus EN AW-6005A nach einer Kühlung mit 0,1 K/min dargestellt. Abbildung 60 A zeigt eine scheinbar stabförmige Ausscheidung, Abbildung 60 B eine plattenförmige. Beide weisen geometrisch klar begrenzte Formen auf. Das dunkle Ausscheidungsteilchen in Abbildung 60 C ist in seiner Form undefiniert und liegt auf einer Korngrenze. Alle untersuchten dunklen Ausscheidungen beinhalten helle Ausscheidungen. Diese fungieren scheinbar als Keimstellen.

Um die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Ausscheidungsteilchen näherungsweise zu klären, wurden Proben mittels EDX untersucht. Es wurden helle Ausscheidungen untersucht, die direkt in der Al-Matrix lagen und auch solche, die innerhalb dunkler Ausscheidungen lagen. Sie wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV analysiert. Die hellen Ausscheidungen bestehen im Wesentlichen aus den Elementen Fe, Mn, Si, Cr sowie vereinzelt aus Cu und Ti. Zusammen mit der Erkenntnis, dass die hellen Teilchen nicht durch die angewandte Wärmebehandlung beeinflusst werden, kann geschlussfolgert werden, dass es sich hierbei um Primärausscheidungen handelt.

Die dunklen Ausscheidungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht. Dabei variierte die detektierte Menge an Al relativ stark. Die Mengenverhältnisse von Mg zu Si blieben jedoch relativ konstant. Bei der Untersuchung der Ratenabhängigkeit ergibt sich ein relativ konstantes Atommengenverhältnis von etwa 1,65:1 Mg:Si. Bei der Stufenabschreckung lag dieses Verhältnis bei sehr ähnlichen Werten.

Abbildung 61 zeigt Lichtmikroskop-Aufnahmen einer Probe nach einer Kühlung mit 0,5 K/min. In der linken Aufnahme wird das ursprüngliche Bild der Probe gezeigt. Rechts ist eine bearbeitete Version desselben Bildes dargestellt. Hier sind zusätzlich Linien eingezeichnet, die die Orientierung der einzelnen Ausscheidungen innerhalb von drei verschiedenen Körnern verdeutlichen. Es ist festzustellen, dass etliche plattenförmige Ausscheidungen innerhalb eines Kornes parallel zueinander angeordnet sind oder in allen drei Raumrichtungen im rechten Winkel zueinander stehen. Teilweise liegen sie auch unter 45° zueinander. Die Richtungen variieren erwartungsgemäß zwischen den Körnern.



**Abbildung 61: Lichtmikroskop-Aufnahmen (EN AW-6005A mit 0,5 K/min gekühlt; Ätzung nach Weck [94]); A unbearbeitet, B Kantenausrichtungen der Ausscheidungen mit Linien verdeutlicht.**

In der Abbildung 63 sind metallographische Schliffbilder aus einem Lichtmikroskop (links) sowie aus einem REM (rechts) ausgewählter Kühlgeschwindigkeiten von EN AW-6005A dargestellt. Die Kühlgeschwindigkeiten variieren von der gleichgewichtsnahen Abkühlung mit 0,05 K/min bis zur oberen kritische Abschreckgeschwindigkeit von 375 K/min. Wie bereits in Abbildung 59 gezeigt wurde, sind die hellen Ausscheidungen nur in den Aufnahmen aus dem REM eindeutig zu erkennen, bzw. eindeutig von dunklen Ausscheidungen zu unterscheiden. Die signifikant verschiedenen Kontraste geben einen Hinweis auf eine deutlich unterschiedliche chemische Zusammensetzung mit Elementen verschiedener Atommassen. Bei allen Kühlgeschwindigkeiten und Temperaturen kommen die hellen Ausscheidungen in ähnlichen Größen und Mengen vor. Daher ist davon auszugehen, dass sie in ihrer Größe und Position unabhängig von der Kühlgeschwindigkeit vorliegen und nicht durch die angewandten Wärmebehandlungen beeinflusst werden. Dies sind demnach Primärausscheidungen.

In den Aufnahmen von beiden Mikroskopen sind dunkle Ausscheidungen zu erkennen. Die Größe der dunklen Teilchen wird stark von der Kühlrate beeinflusst. Bei 0,05 K/min besitzen die größten Teilchen maximale Ausdehnungen von wenigen 10 μm. Mit steigender Rate nimmt die Größe der Teilchen signifikant ab. Es handelt sich demnach um Sekundärausscheidungen. Diese Teilchen können in den Aufnahmen beider Mikroskope ab Raten größer 10 K/min nicht mehr eindeutig erkannt werden. Diese Rate ist etwas langsamer als die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Hochtemperaturreaktionen. Die dunklen Teilchen kommen bei allen Kühlgeschwindigkeiten, bei denen sie nachgewiesen werden können, sowohl auf Korngrenzen als auch im Inneren von Aluminiummischkristallkörnern vor.

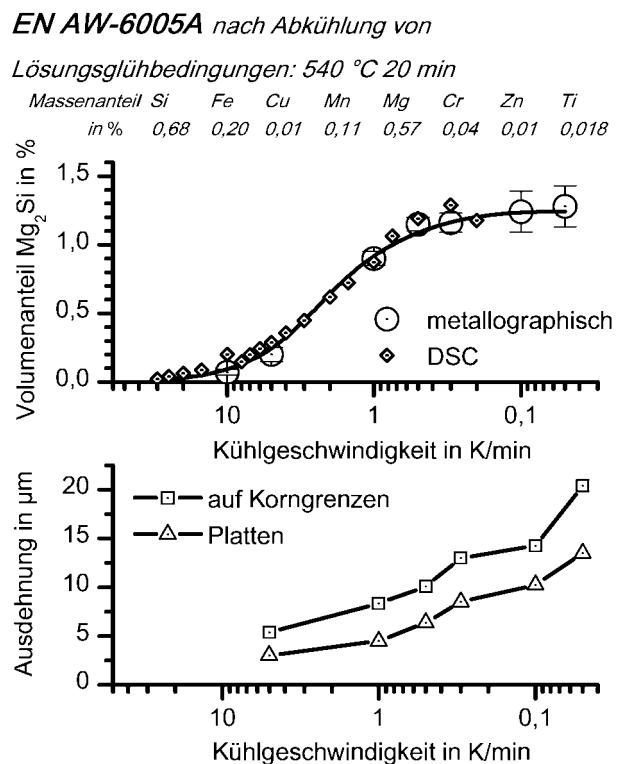
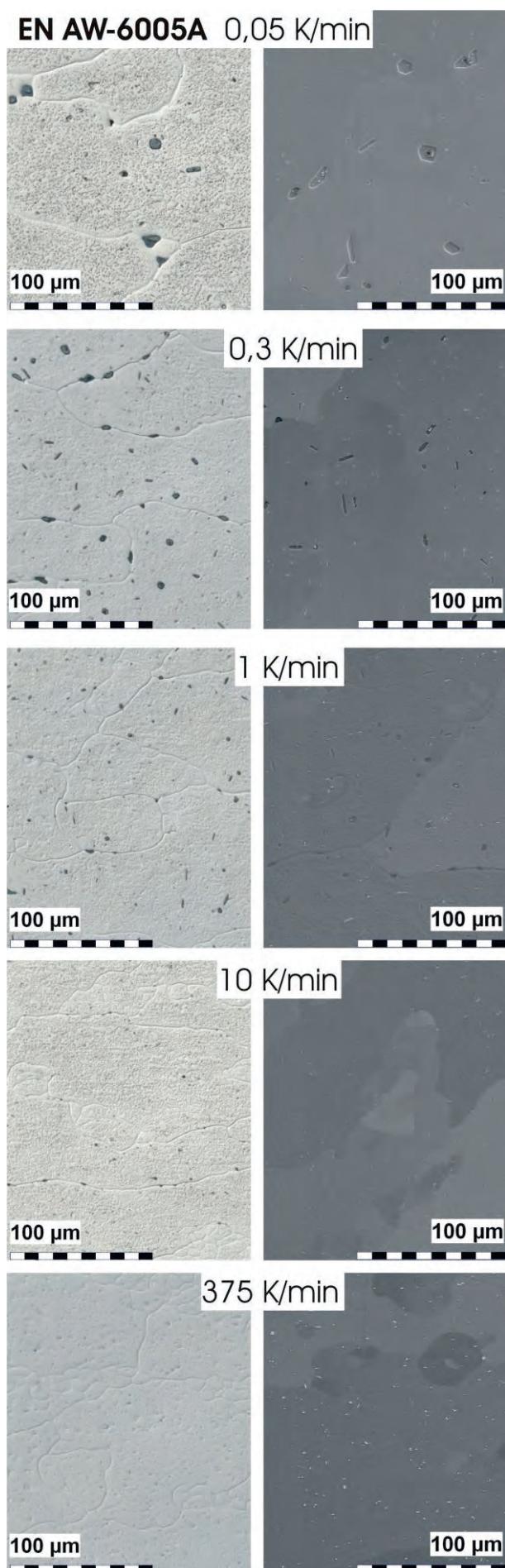


Abbildung 62: Volumenanteil (oben) und mittlere Maximalausdehnung (unten) der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6005A als Funktion der Kühlgeschwindigkeit.

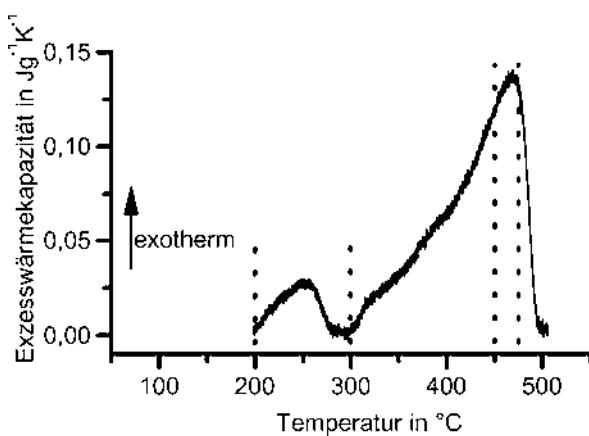
Abbildung 63: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6005A mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck [94] (links LM, rechts REM).

Augenscheinlich sind bei 0,3 K/min zahlenmäßig mehr kleinere Teilchen als bei 0,05 K/min vorhanden. Dies wird durch Abbildung 62 unterstützt. Diese zeigt den Volumenanteil von Mg<sub>2</sub>Si (oben) sowie die mittlere Maximalausdehnung der Mg<sub>2</sub>Si-Teilchen als Funktion der Kühlgeschwindigkeit. Der Volumenanteil ist bei Raten kleiner 0,1 K/min mit rund 1,2 % etwa konstant. Die Teilchengröße nimmt hingegen mit abnehmender Kühlgeschwindigkeit, auch bei Raten kleiner 0,1 K/min, stetig zu. In dem Diagramm des Volumenanteils werden sowohl die metallographisch bestimmten Werte als auch die aus den DSC-Daten berechneten Werte gezeigt. Die Kurven stimmen sehr gut überein.

In Abbildung 64 sind die Ausscheidungsreaktionen bei gleichgewichtsnaher Abkühlung mit 0,1 K/min von EN AW-6005A dargestellt. Abweichungen der Kurve von der zugehörigen Nulllinie nach oben hin kennzeichnen exotherme Reaktionen. Die senkrechten Linien verdeutlichen, bei welchen Temperaturen die Zustände in der Abbildung 66 durch überkritische Abschreckung eingefroren wurden. Abbildung 65 zeigt die Entwicklung des Volumenanteils an Mg<sub>2</sub>Si als Funktion der Temperatur. Dabei werden sowohl die metallographischen als auch die aus dem Integral der spezifischen Exzesswärmekapazität errechneten Ergebnisse dargestellt. Letzteres funktioniert nur bis zum Ende der Hochtemperaturreaktionen bei 300 °C. Die Kurven zeigen qualitativ und quantitativ einen sehr ähnlichen Verlauf.

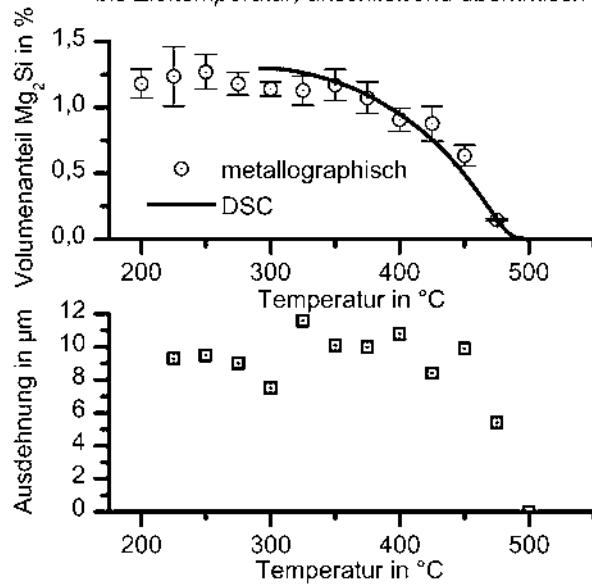
Der Beginn der Ausscheidungen liegt bei etwa 490 °C, das Ende der Hochtemperaturreaktionen bei 300 °C und das Ende der Niedertemperaturreaktionen bei etwa 200 °C. Abbildung 65 zeigt dazugehörig die Entwicklung des Volumenanteils mit sinkender Temperatur. In Abbildung 66 sind metallographische Schliffbilder ausgewählter Zustände der Serie *Variation der Temperatur* aus Lichtmikroskop (oben) und REM (unten) dargestellt. Die Proben wurden mit einer Kaliumpermanganatlösung nach WECK [94] geätzt. Die Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung von EN AW-6005A ist augenscheinlich gut zu erkennen. Die Hochtemperaturreaktionen starten bei etwa 490 °C (Abbildung 64). In Abbildung 66 sind in den Aufnahmen bei 475 °C erste dunkle Ausscheidungen erkennbar. Kurz nach dem Unterschreiten des Reaktionsmaximums sind bei 450 °C beide Formen der dunklen Ausscheidungen relativ zahlreich vorhanden. Bis etwa 300 °C nimmt der Volumenanteil der dunklen Ausscheidungen noch etwas zu (Abbildung 65). Von 300 °C bis nach dem Ende der Niedertemperaturreaktionen ist kein Unterschied nachweisbar. Die Ausscheidung der dunklen Phase kann somit eindeutig den Hochtemperaturreaktionen zugeordnet werden.

**EN AW-6005A: Abkühlung mit 0,1 K/min**  
nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min

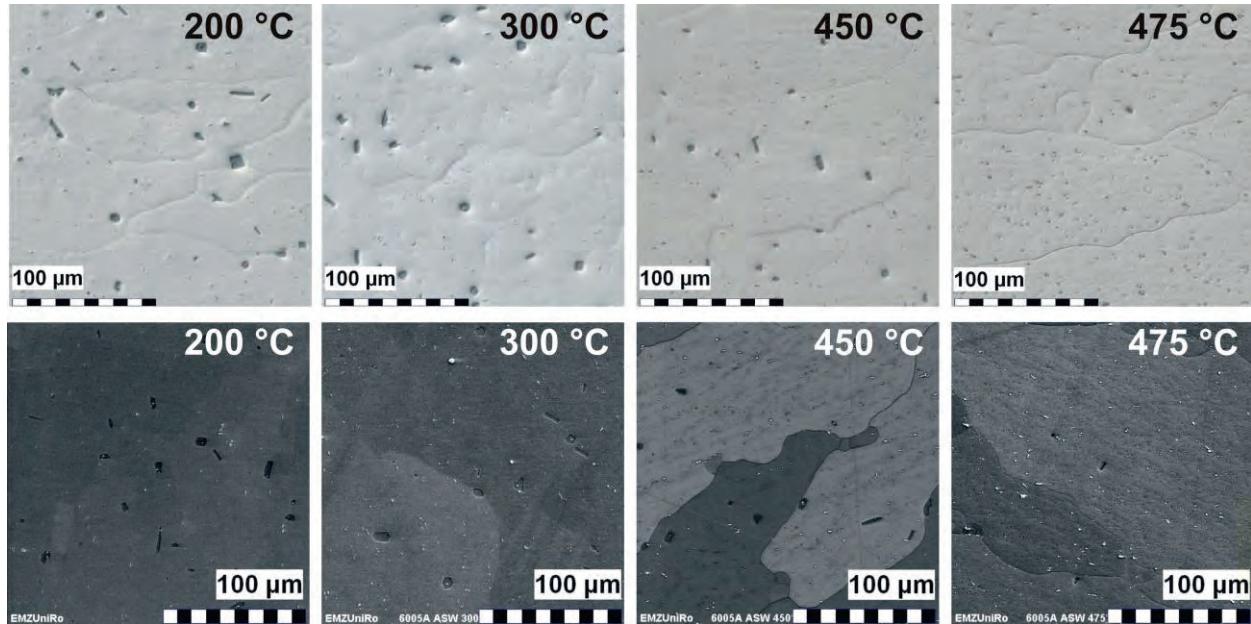


**Abbildung 64:** spezifische Exzesswärmekapazität während der Abkühlung einer Charge von EN AW-6005A mit 0,1 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. Die vertikalen Linien kennzeichnen die in Abbildung 66 dargestellten Temperaturen, ab denen überkritisch abgeschreckt wurde.

**EN AW-6005A: Abkühlung mit 0,1 K/min**  
von Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min  
bis Zieltemperatur, anschließend überkritisch



**Abbildung 65:** Entwicklung des Volumenanteils von  $Mg_2Si$  in einer Charge der Legierung EN AW-6005A bei Abkühlung mit 0,1 K/min.



**Abbildung 66:** Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6005A vom Lösungsglühen (0,1 K/min von 540 °C 20 min bis Temperatur, anschließend überkritisch; Ätzung nach WECK [94]).

Abbildung 67 zeigt ein XRD-Spektrum der Aluminiumlegierung EN AW-6005A nach gleichgewichtsnaher Abkühlung. Unter den  $2\Theta$  Winkeln 24,2°, 28,1°, 40,1°, 58,0° und 72,9° sind fünf der für  $Mg_2Si$  charakteristischen Interferenzpeaks eindeutig zu identifizieren. Von der Anwesenheit der Kristallstruktur von  $Mg_2Si$  kann daher sicher ausgegangen werden.

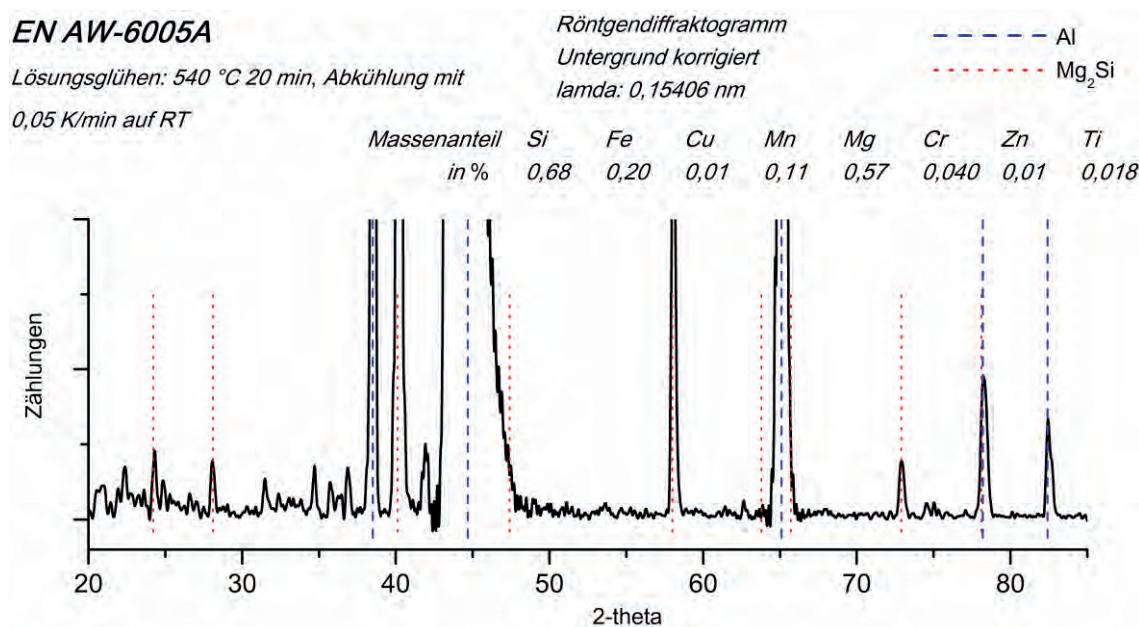
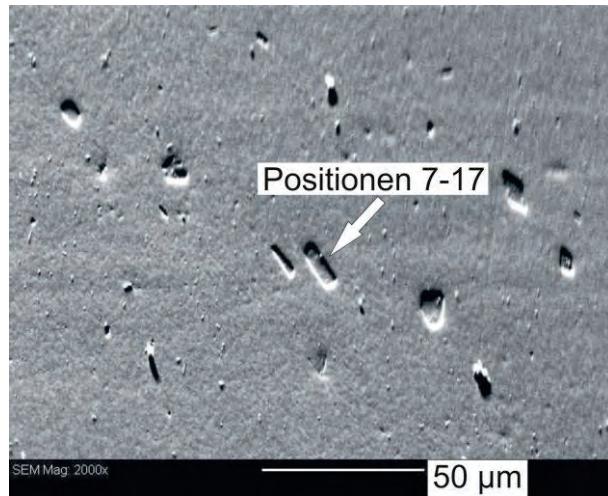
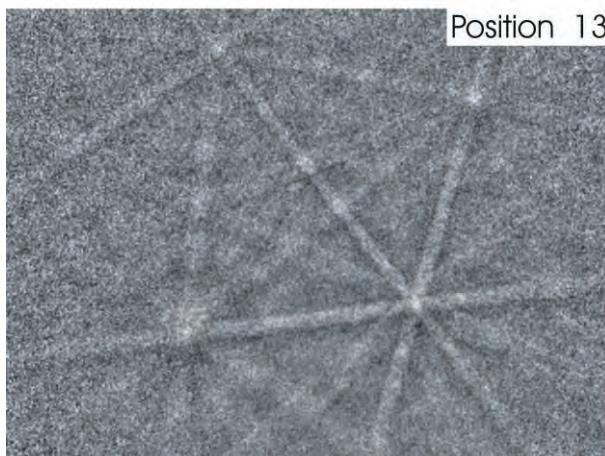
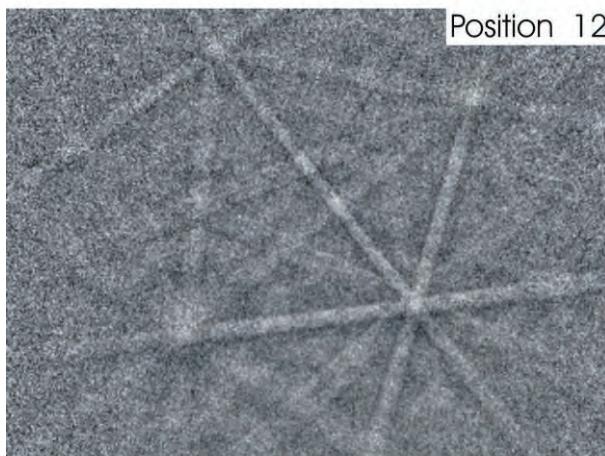
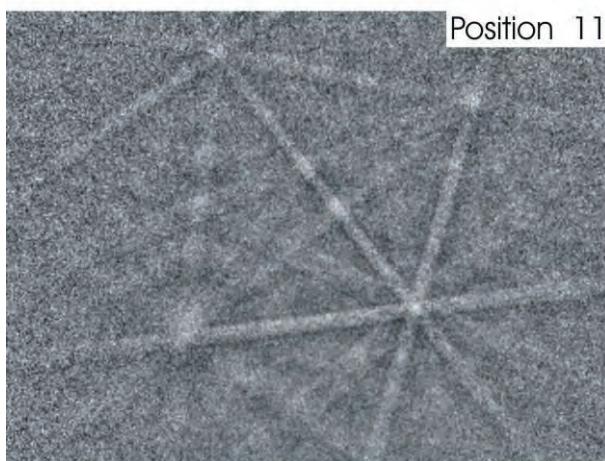
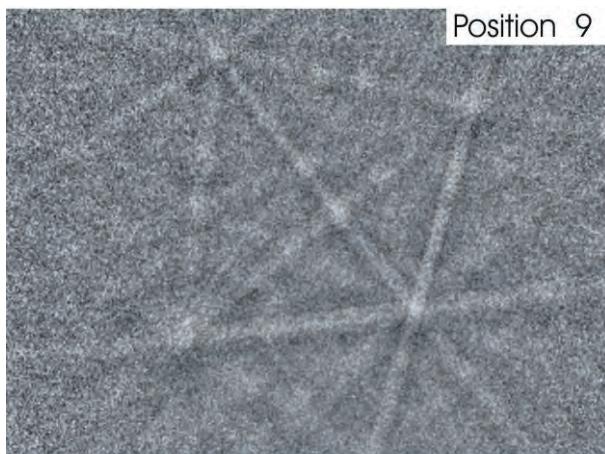


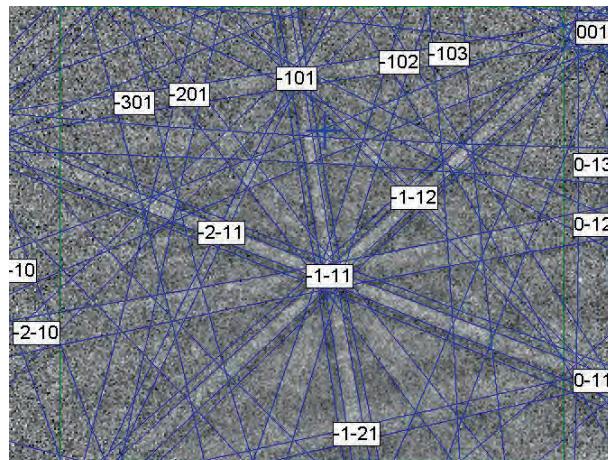
Abbildung 67: Röntgenbeugungsdiagramm von einer Charge der Legierung EN AW-6005A nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen.

Die XRD liefert einen integralen Nachweis, dass Mg<sub>2</sub>Si vorhanden ist. Es ist jedoch nicht eindeutig klar, welche Gefügebestandteile die Kristallstruktur von Mg<sub>2</sub>Si besitzen. Daher wurden beispielhaft an einer Probe aus EN AW-6005A, die gleichgewichtsnah mit 0,05 K/min abgekühlt wurde, EBSD-Untersuchungen durchgeführt.

Es wurden dunkle Korngrenz- sowie einige dunkle plattenförmige Ausscheidungen betrachtet. Für alle mit EBSD untersuchten dunklen Ausscheidungsteilchen konnte die Kristallstruktur von Mg<sub>2</sub>Si nachgewiesen werden. Eine beispielhafte Auswertung von einem Mg<sub>2</sub>Si-Partikel in EN AW-6005A mit der Software HKL Channel 5 ist in Abbildung 69 dargestellt. Für einzelne plattenförmige Mg<sub>2</sub>Si-Partikel wurden Messungen an verschiedenen Stellen der Teilchen durchgeführt. Abbildung 68 zeigt eine REM-Aufnahme eines analysierten Probenausschnittes, darin ist ein dunkles Ausscheidungsteilchen markiert, an dem an elf verschiedenen Positionen Beugungsmuster aufgenommen wurden. Vier dieser Kikuchiliniemuster werden in Abbildung 70 gezeigt. Schon augenscheinlich ist zu erkennen, dass an verschiedenen Stellen des Teilchens gleiche Beugungsmuster gefunden wurden. Damit ergibt sich die Schlussfolgerung, dass an den verschiedenen untersuchten Stellen des Teilchens gleiche Kristallstrukturen vorliegen, die zudem auch gleich orientiert sind. Es ist daher davon auszugehen, dass die Phase Mg<sub>2</sub>Si bei der langsamen Abkühlung von EN AW-6005A monokristallin ausgeschieden wird.



**Abbildung 68:** REM-Aufnahme von EN AW-6005A nach Abkühlung mit 0,05 K/min von Lösungsglühen: 540 °C 20 min. An dem markierten Teilchen wurden die Beugungsmuster aus Abbildung 70 aufgenommen.

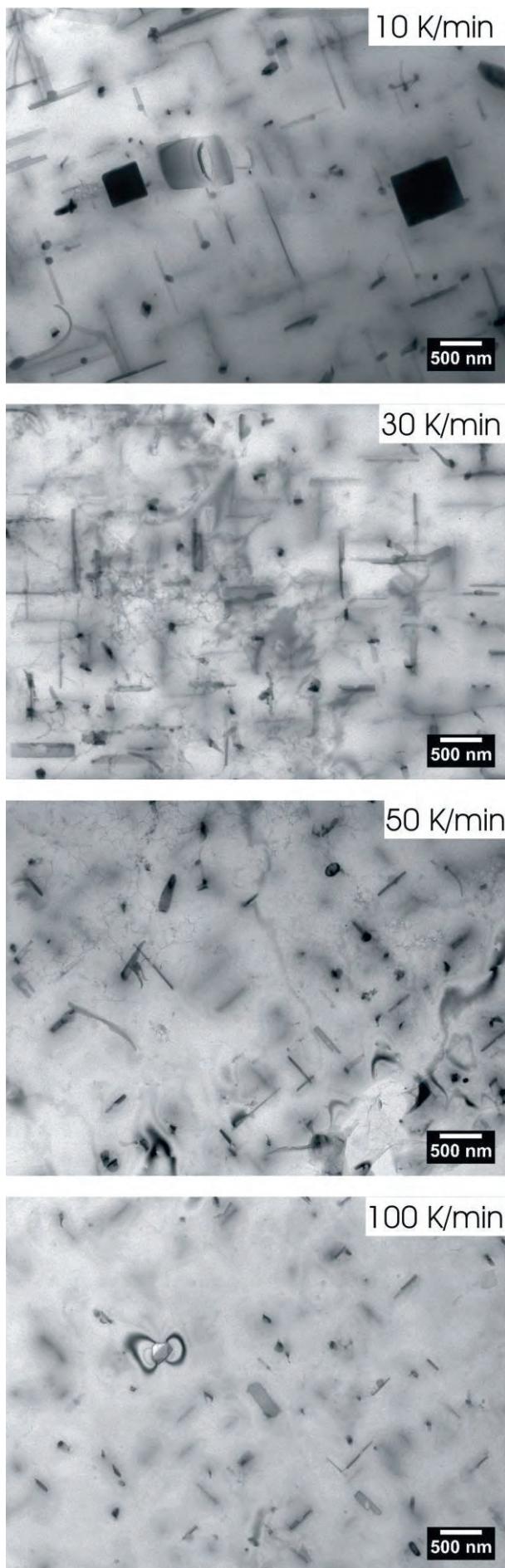


**Abbildung 69:** Beispielhafte Auswertung eines Kikuchi-Linienmusters von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  in EN AW-6005A.

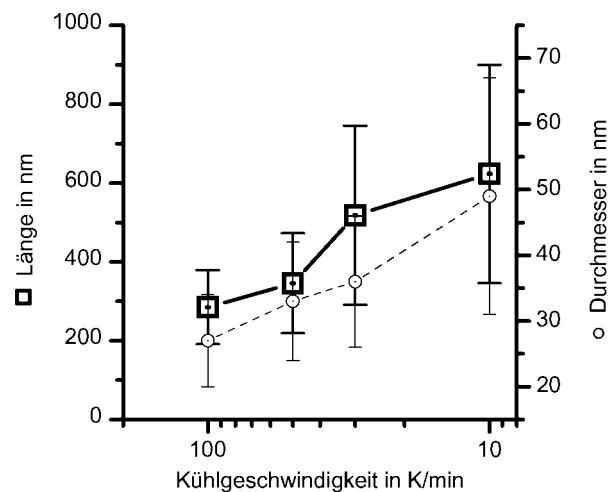
**Abbildung 70:** Ausgewählte Kikuchi-Linienmuster von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  an verschiedenen Positionen des in Abbildung 68 markierten Teilchens.

Die Diffusion läuft bei den Niedertemperaturreaktionen im Vergleich zu den Hochtemperaturreaktionen bei niedrigen Temperaturen ab. Daher ist zu erwarten, dass die Größe der bei den Niedertemperaturreaktionen gebildeten Ausscheidung deutlich kleiner ist als die der Hochtemperaturreaktionen. Abbildung 73 zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen einer Serie *Variation der Kühlgeschwindigkeit* mit einer Einstrahlrichtung von <100>Al. Es werden Zustände nach Abkühlung mit vier verschiedenen Geschwindigkeiten (10 K/min, 30 K/min, 50 K/min und 100 K/min) dargestellt. In den Aufnahmen sind stabförmige Ausscheidungen (Zylinder, kreisförmiger Querschnitt, hoher Schlankheitsgrad) und zudem einige wenige lattenförmige Ausscheidungen (annähernd rechteckiger Querschnitt, Schlankheitsgrad geringer als bei stabförmigen) zu erkennen. Beide Teilchenarten sind entsprechend der <100> Richtungen des Aluminiummischkristalls ausgerichtet. Diese Sekundärausscheidungen sind im Vergleich zu den Ausscheidungen, die die Festigkeit steigern, mit Längen von einigen 100 nm und Durchmessern von einigen 10 nm vergleichsweise groß. Es ist zu erkennen, dass die stab- und lattenförmigen Teilchen mit steigender Kühlgeschwindigkeit signifikant kleiner werden. Ihre Länge nimmt von im Schnitt 600 nm bei 10 K/min mit steigender Kühlgeschwindigkeit auf rund 280 nm bei 100 K/min ab (Abbildung 71). Der Durchmesser der stabförmigen Ausscheidungen verringert sich entsprechend von etwa 50 nm auf knapp 30 nm. Damit ist eine sichere Zuordnung der beobachteten stab- und nadelförmigen Ausscheidungen zu den Niedertemperaturreaktionen möglich. Daneben sind bei 10 K/min auch zwei quadratische Mg<sub>2</sub>Si-Platten als verbleibende Reste der Hochtemperaturreaktionen sichtbar. Laut POLMEAR wachsen alle Ausscheidungen von Al-Mg-Si-Legierungen mit Ausnahme der GP-Zonen und Cluster in den <100> Richtungen des Al-Mischkristalls. Die Ausscheidungen, die zu den Niedertemperaturreaktionen gehören, müssen von der Kühlgeschwindigkeit beeinflusst werden und sollten in <100> Richtungen wachsen. Daher wurden schräg zu den <100> Richtungen liegende Teilchen nicht bei der Auswertung berücksichtigt. Bei solchen handelt es sich vermutlich um Primärausscheidungen.

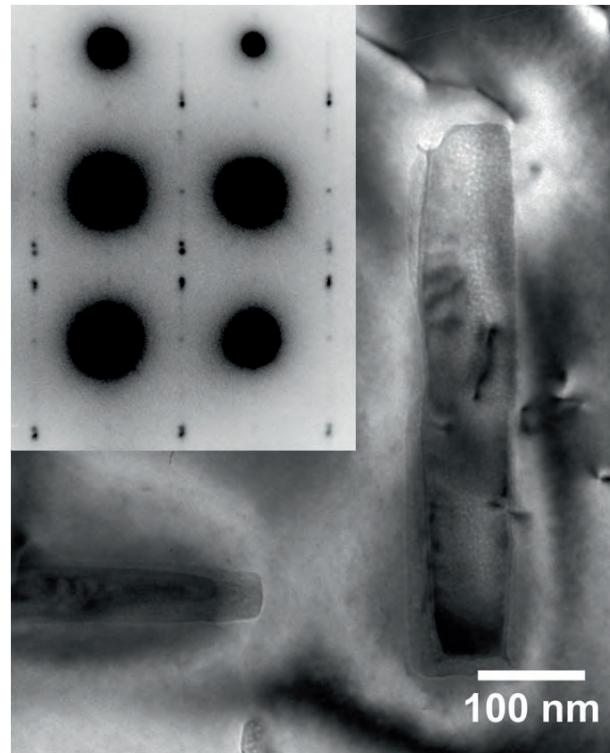
Um eindeutig zu klären, in welchem Temperaturbereich die nadel- und lattenförmigen Ausscheidungen entstehen wurde auch im TEM eine Probenserie *Variation der Temperatur* untersucht. Um hierbei eine maximale Menge und Größe dieser Teilchen untersuchen zu können wurden Abkühlungen einer Geschwindigkeit von 10 K/min bei verschiedenen Temperaturen in diskreten Schritten durch überkritische Abschreckung abgebrochen. Bei 10 K/min besitzen bei EN AW-6005A die Niedertemperaturreaktionen ihr Maximum an freigesetzter spezifischer Ausscheidungswärme.



*EN AW-6005A nach Abkühlung von  
Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min*

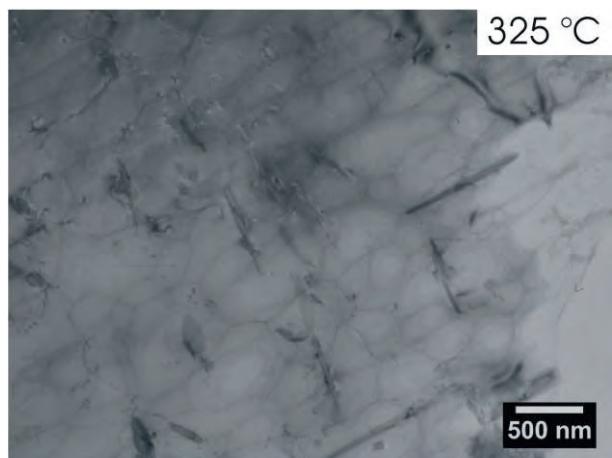


**Abbildung 71:** Dimensionen von  
stabförmigen Sekundärausscheidungen in  
EN AW-6005A bei varierender  
Kühlgeschwindigkeit.



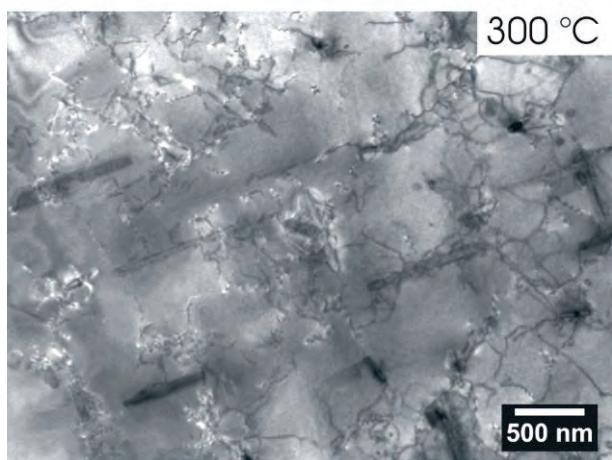
**Abbildung 72:** TEM- Helffield- und  
Beugungsaufnahme von EN AW-6005A nach  
Abkühlung von Lösungsglühen: 540 °C 20 min  
mit 10 K/min.

**Abbildung 73:** TEM-Helffieldaufnahmen von  
EN AW-6005A nach Abkühlung von  
Lösungsglühen.



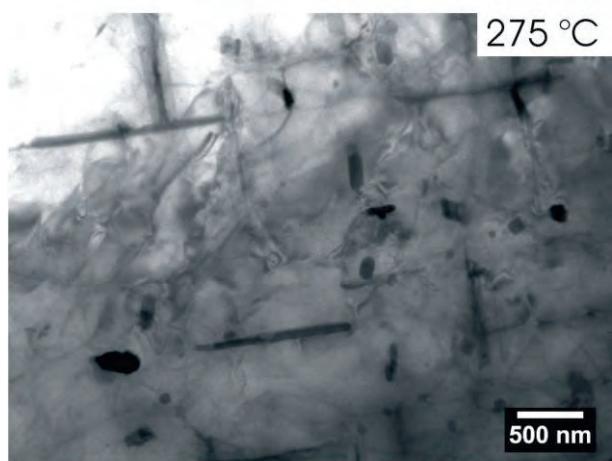
325 °C

500 nm



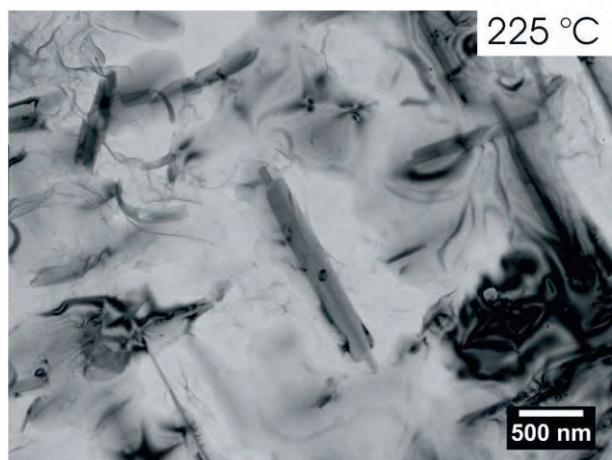
300 °C

500 nm



275 °C

500 nm



225 °C

500 nm

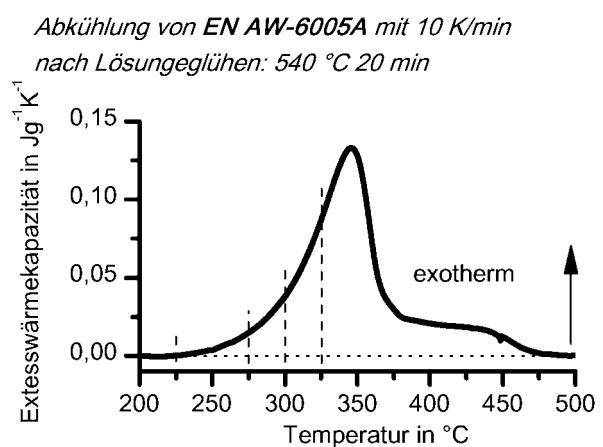


Abbildung 74: Spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung einer Charge von EN AW-6005A mit 10 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in

Abbildung 75 dargestellten Temperaturen ab denen überkritisch abgeschreckt wurde.

Abbildung 75: TEM-Hellfeldaufnahmen von EN AW-6005A einer Serie Variation der Temperatur mit 10 K/min.

Die Entwicklung der Wärmefreisetzung von EN AW-6005A bei einer Abkühlung mit 10 K/min ist in Abbildung 74 anhand der spezifischen Exzesswärmekapazität als Funktion der Temperatur dargestellt. Abbildung 74 zeigt dazugehörige TEM-Hellfeldaufnahmen mit einer Einstrahlrichtung von  $<100>\text{Al}$ . Untersucht wurden im TEM-Proben ab einer Temperatur von 500 °C. Dabei konnten zuerst bei 325 °C und bei geringeren Temperaturen nadelförmige Sekundärausscheidungen nachgewiesen werden. Damit wurde sicher gezeigt, dass die nadelförmigen Teilchen bei den Niedertemperaturreaktionen wachsen.

Über per SAD aufgenommene Beugungsmuster sollten Rückschlüsse auf die Kristallstruktur gezogen werden. Abbildung 72 zeigt eine exemplarische Hellfeld-Detailaufnahme einer lattenartigen Ausscheidung sowie ein zugehöriges Beugungsmuster. In diesem sind neben den Hauptreflexen des Aluminiummischkristalls feine, linienartig angeordnete Beugungspunkte, sogenannte Streaks, zu erkennen. Einige der Beugungsreflexpunkte liegen in der Längsrichtung der Sekundärausscheidung genau zwischen den Reflexpunkten der {200} Ebenen des Aluminiummischkristalls. Dies zeigt, dass die Ausscheidung in Längsrichtung die gleiche Gitterkonstante wie der Aluminiummischkristall hat und damit in Längsrichtung mit diesem kohärent ist. Sehr ähnliche Beugungsmuster wurden auch an anderen stabförmigen Teilchen aufgenommen. Bei EDX-Analysen derartiger Teilchen wurde eine Zusammensetzung aus Al, Mg und Si, mit vereinzelt auch kleinen Anteilen Cu, detektiert. Dabei ist grundsätzlich (z.T. deutlich) mehr Si als Mg enthalten. Die Atomverhältnisse verschiedener Teilchen schwanken relativ stark.

Die Beugungsmuster deuten auf hexagonale  $\beta_{\text{h}}$ - bzw.  $\text{B}_{\text{h}}$ -Ausscheidungen hin. Eine detaillierte Auswertung der Beugungsbilder erfolgt in Kapitel 5.1.2 im Vergleich zu Referenzliteratur.

### 4.3 Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6060

Abbildung 76 zeigt ausgewählte DSC-Abkühlkurven von EN AW-6060 im Geschwindigkeitsbereich von 0,2 bis 25 K/min. Es sind deutlich zwei Hauptreaktionsbereiche, Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen zu erkennen. Insgesamt werden die Ausscheidungsreaktionen mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen werden bei niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten als die Niedertemperaturreaktionen vollständig unterdrückt. Oberhalb 6 K/min sind die Hochtemperaturreaktionen nicht mehr nachweisbar. Die Niedertemperaturreaktionen können oberhalb 25 K/min nicht mehr nachgewiesen werden. Der Start der Hochtemperaturreaktionen liegt bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen etwa bei 435 °C. Das Ende der Hochtemperaturreaktionen liegt bei etwa 310 °C. Dies entspricht nach der *abschnittsweisen Integration* auch dem Beginn der Niedertemperaturreaktionen. Deren Ende liegt bei gleichgewichtsnahen Kühlgeschwindigkeiten bei etwa 190 °C. Die Temperaturbereiche der Reaktionen verschieben sich mit variierender Geschwindigkeit.

Der Start der Hochtemperaturreaktionen und damit auch der gesamten Ausscheidung findet mit steigender Kühlgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen statt. Das Maximum der Hochtemperaturreaktionen driftet im Geschwindigkeitsbereich von 0,2 bis etwa 1 K/min von 390 °C zu 355 °C. Bei höheren Raten bleibt es etwa gleich. Die Drift des Maximums der Niedertemperaturreaktionen erfolgt im Bereich von 0,2 bis 1 K/min von 290 °C zu 310 °C. Bei Geschwindigkeiten von 1 bis 5 K/min sind die Temperaturen der Maxima etwa konstant. Diese driften scheinbar bei höheren Raten noch einmal leicht (bis auf 315 °C).

Abbildung 77 zeigt das kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der untersuchten Charge von EN AW-6060. Die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Hochtemperaturreaktionen beträgt 10 K/min. Die nächst langsamere Kühlgeschwindigkeit, bei der die Hochtemperaturreaktionen gerade noch nachgewiesen werden konnten, betrug 6 K/min. Dabei setzten die Hochtemperaturreaktionen noch etwa 0,12 J/g Wärme frei. Die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Niedertemperaturreaktionen und damit der Charge der Legierung EN AW-6060 liegt bei 30 K/min. Bei der nächst langsameren untersuchten Kühlgeschwindigkeit von 25 K/min konnte noch eine Ausscheidungswärme von 0,18 J/g nachgewiesen werden. In Abbildung 78 ist der Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme und Vickershärte dargestellt. Die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen nimmt

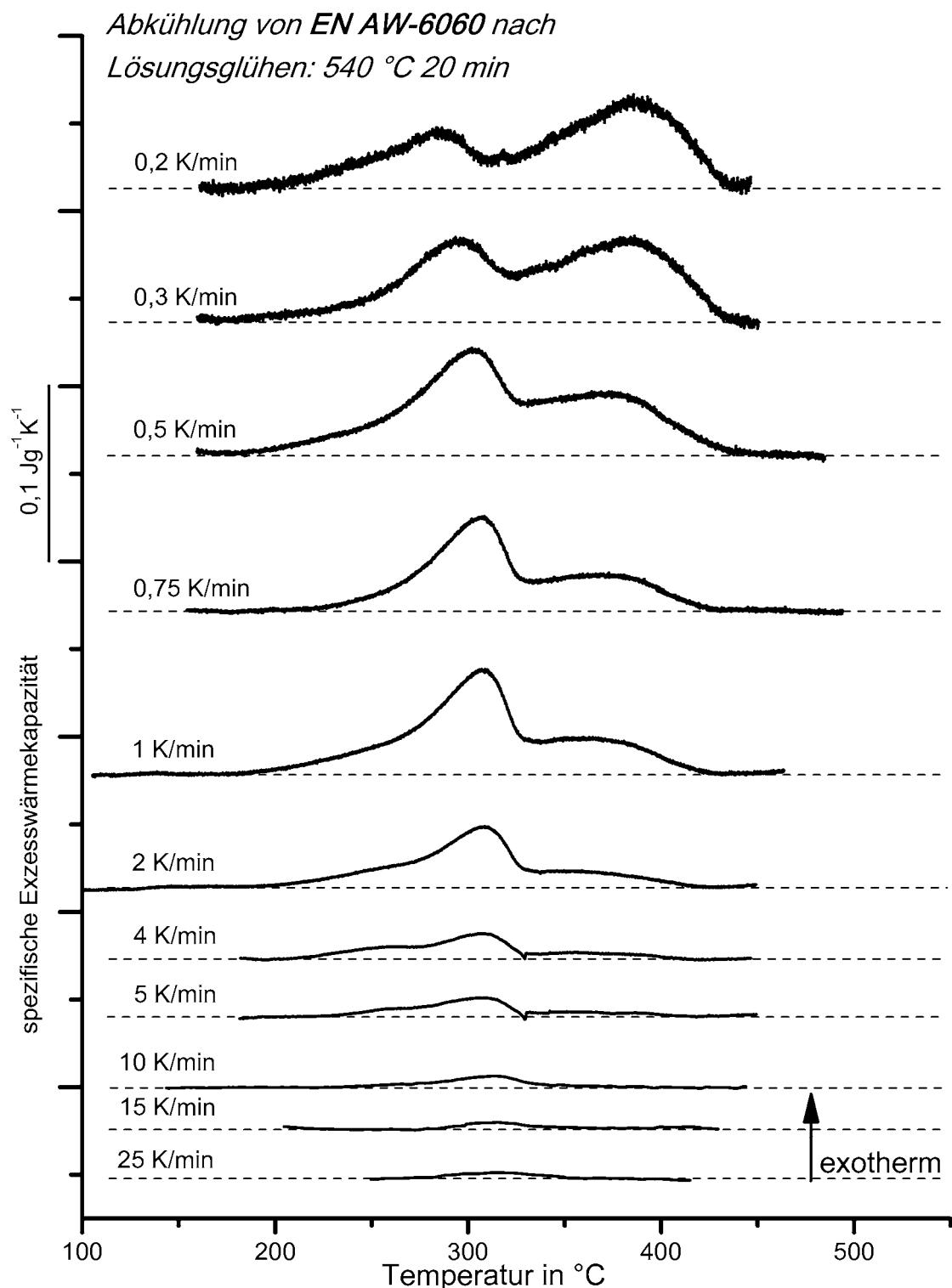


Abbildung 76: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6060 von zwei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,2 K/min bis 25 K/min (0,2 bis 5 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823).

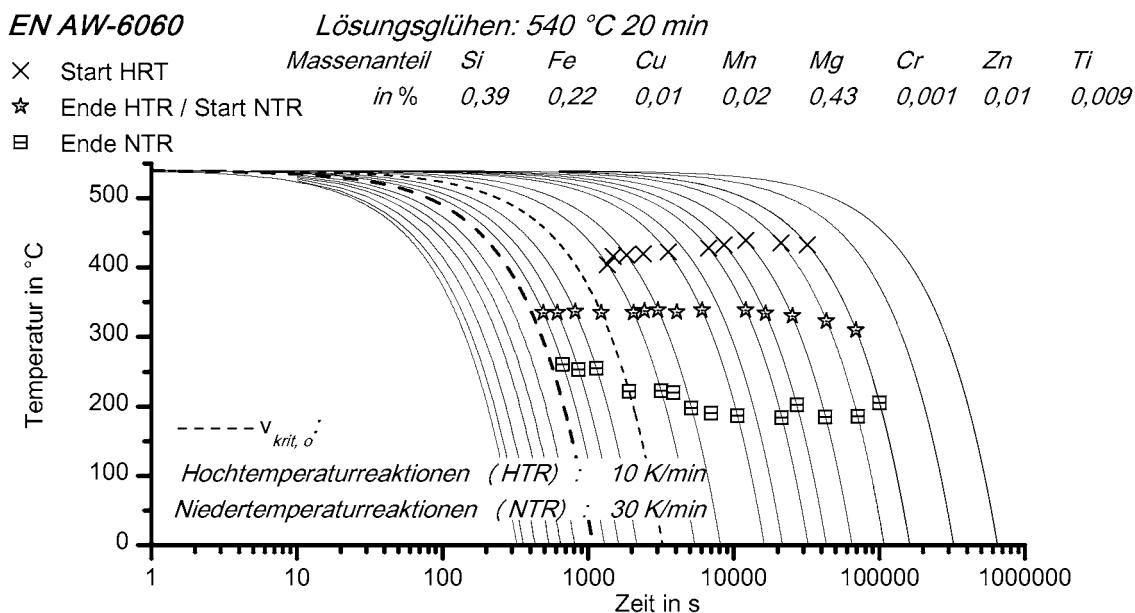


Abbildung 77: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6060.

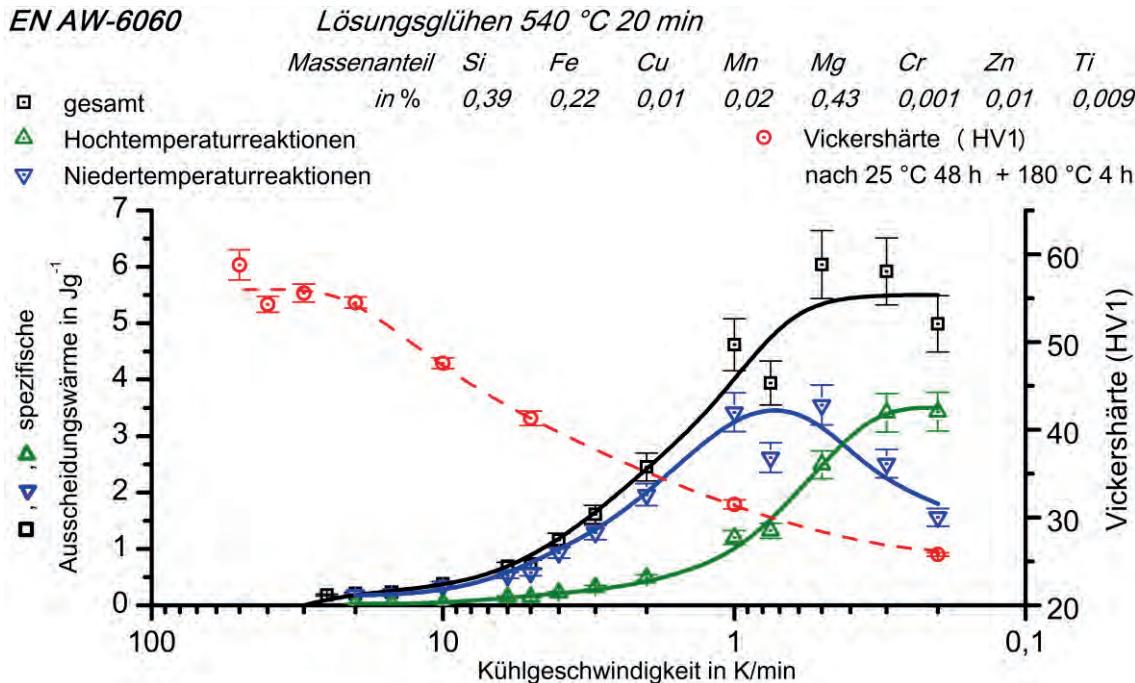


Abbildung 78: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6060.

stetig ab. Die der Niedertemperaturreaktionen nimmt von langsamen Raten aus betrachtet zunächst zu und fällt erst nach einem Maximum kontinuierlich ab. Insgesamt werden bei den Ausscheidungsreaktionen in der untersuchten Charge von EN AW-6060 je Gramm Probenmasse maximal etwa 6 J Wärme freigesetzt. Bei langsamster auswertbarer DSC-Messung mit einer Kühlgeschwindigkeit von 0,2 K/min setzen die Hochtemperaturreaktionen gegenüber den Niedertemperaturreaktionen etwa die doppelte spezifische Wärmemenge frei. Bei etwa 0,4 K/min sind die spezifischen

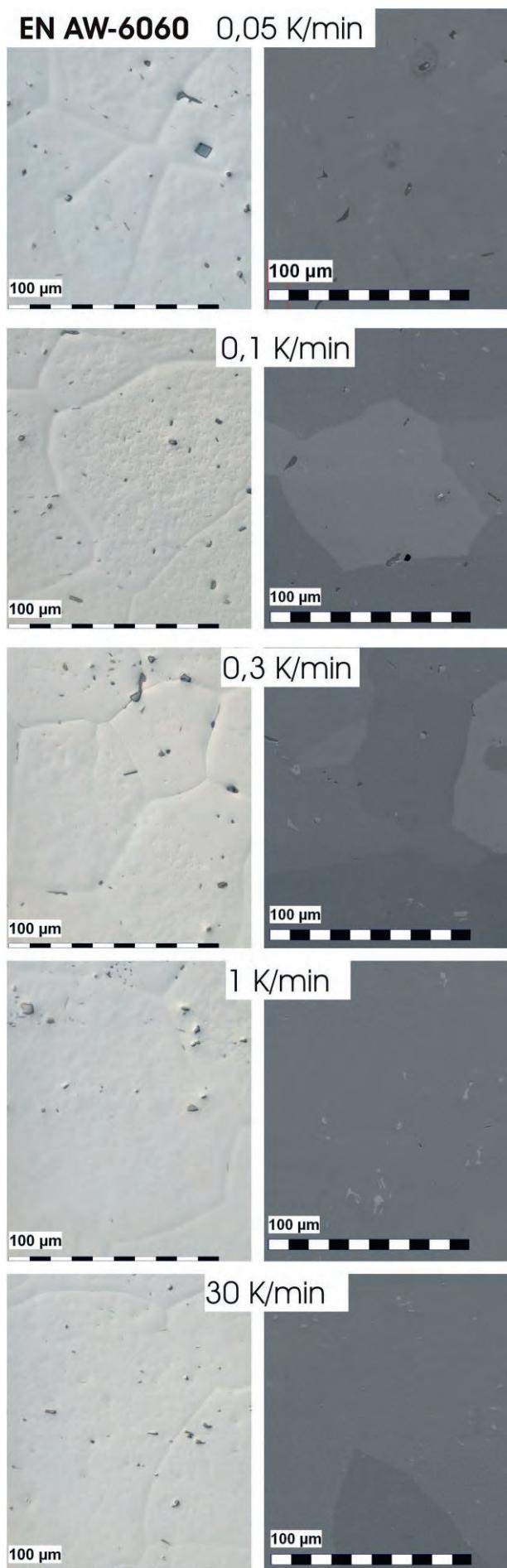
Ausscheidungswärmen beider Hauptreaktionsbereiche ungefähr gleich. Das Intensitätsmaximum der Niedertemperaturreaktionen liegt mit einer spezifischen Ausscheidungswärme von rund 3,5 J/g bei etwa 5 bis 10 K/min, mit weiter steigender Kühlgeschwindigkeit nimmt die Intensität der Niedertemperaturreaktionen stetig ab.

Die Härte nach Warmauslagerung ist im Bereich niedriger Kühlraten minimal. Sie steigt mit zunehmender Geschwindigkeit stetig an. Die Vickershärte erreicht einen Maximalwert von 59 HV1 bei 50 K/min, erreicht jedoch schon bei etwa 20 K/min ein Plateau von etwa 55 HV1. Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist zu beachten, dass der Einfluss der Raumtemperatur-Zwischenlagerung nur für eine Kühlgeschwindigkeit 50 K/min experimentell überprüft wurde.

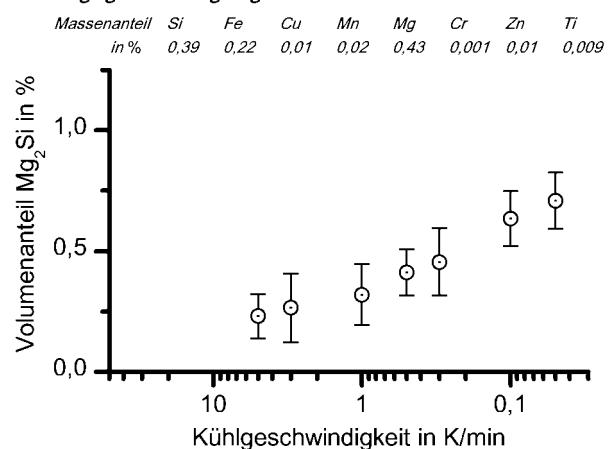
Abbildung 80 zeigt metallographische Schliffbilder aus Licht- und Raster-Elektronenmikroskop von ausgewählten Zuständen der Serie *Variation der Kühlgeschwindigkeit* einer Charge von EN AW-6060. Die Kühlgeschwindigkeit variiert von gleichgewichtsnahen Abkühlungen (0,05 K/min) bis zur oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit (30 K/min) der Legierung.

Die hellen Ausscheidungen sind nur in den Aufnahmen aus dem REM eindeutig zu erkennen bzw. eindeutig von dunklen Ausscheidungen zu unterscheiden. Die hellen Ausscheidungen kommen bei allen Kühlgeschwindigkeiten und Temperaturen in ähnlichen Größen und Mengen vor. Daher ist auch für EN AW-6060 davon auszugehen, dass sie nicht durch die angewandten Wärmebehandlungen beeinflusst werden und es sich um Primärausscheidungen handelt.

In den Aufnahmen von beiden Mikroskopen sind dunkle Ausscheidungen zu erkennen. Wie in Kapitel 4.2 für EN AW-6005A gezeigt, handelt es sich dabei um Ausscheidungen von monokristallinem Mg<sub>2</sub>Si. In den REM-Aufnahmen wird die Entwicklung der Mg<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen besonders deutlich. Bei 0,05 K/min sind Teilchen in Größen bis etwa 10 µm zu finden. Schon bei 0,3 K/min sind deutlich weniger Teilchen vorhanden. Bei 1 K/min sind nur noch sehr vereinzelt Mg<sub>2</sub>Si Teilchen erkennbar. In den Lichtmikroskop-Aufnahmen ist die Unterscheidung der Teilchenarten nur begrenzt möglich, da sie ähnliche Kontraste aufweisen. Die Sekundärausscheidungen besitzen ähnliche Größen wie die Primärausscheidungen. Unterscheidungsprobleme treten hier vor allem bei angeätzten Probenoberflächen auf. Die Größe der dunklen Teilchen wird stark von der Kühlrate beeinflusst. Sie nimmt mit steigender Rate signifikant ab. Es kann damit sicher gezeigt werden, dass es sich um Sekundärausscheidungen handelt. Diese Teilchen können in den Aufnahmen beider Mikroskope oberhalb 1 K/min nicht mehr erkannt



*EN AW-6060 nach Abkühlung von  
Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min*



**Abbildung 79:** Metallographisch bestimmter Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6060 als Funktion der Kühlgeschwindigkeit.

**Abbildung 80:** Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6060 mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck (links Lichtmikroskop, rechts REM).

werden. Dies ist etwas langsamer als die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Hochtemperaturreaktionen von EN AW-6060. Die  $Mg_2Si$ -Teilchen kommen bei allen Kühlgeschwindigkeiten, bei denen sie nachgewiesen werden können, sowohl auf Korngrenzen als auch im Inneren von Aluminiummischkristallkörnern vor. Abbildung 79 stellt die Entwicklung des Volumenanteils von dunklen Ausscheidungen dar. Bei dieser Charge liegen die Primärausscheidungen im Vergleich zu den  $Mg_2Si$ -Teilchen in ähnlichen Größen vor. Daher ist die Bestimmung des Volumenanteils hier nur in grober Näherung möglich. Dennoch wird deutlich, dass der Volumengehalt an Ausscheidungen erwartungsgemäß mit steigender Kühlgeschwindigkeit deutlich abnimmt. Eine Berechnung des Volumengehaltes aus den DSC-Daten ist hier nicht sinnvoll, da die untere kritische Abschreckgeschwindigkeit für EN AW-6060 nicht bestimmt werden konnte.

Abbildung 81 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe aus der Charge EN AW-6060 nach gleichgewichtsnaher Abkühlung mit 0,05 K/min. Unter den für  $Mg_2Si$  bei Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung typischen Winkeln  $2\Theta$  von 40,1°, 58° und 72,9° sind deutlich Beugungsmaxima zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, dass  $Mg_2Si$  nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vorhanden ist.

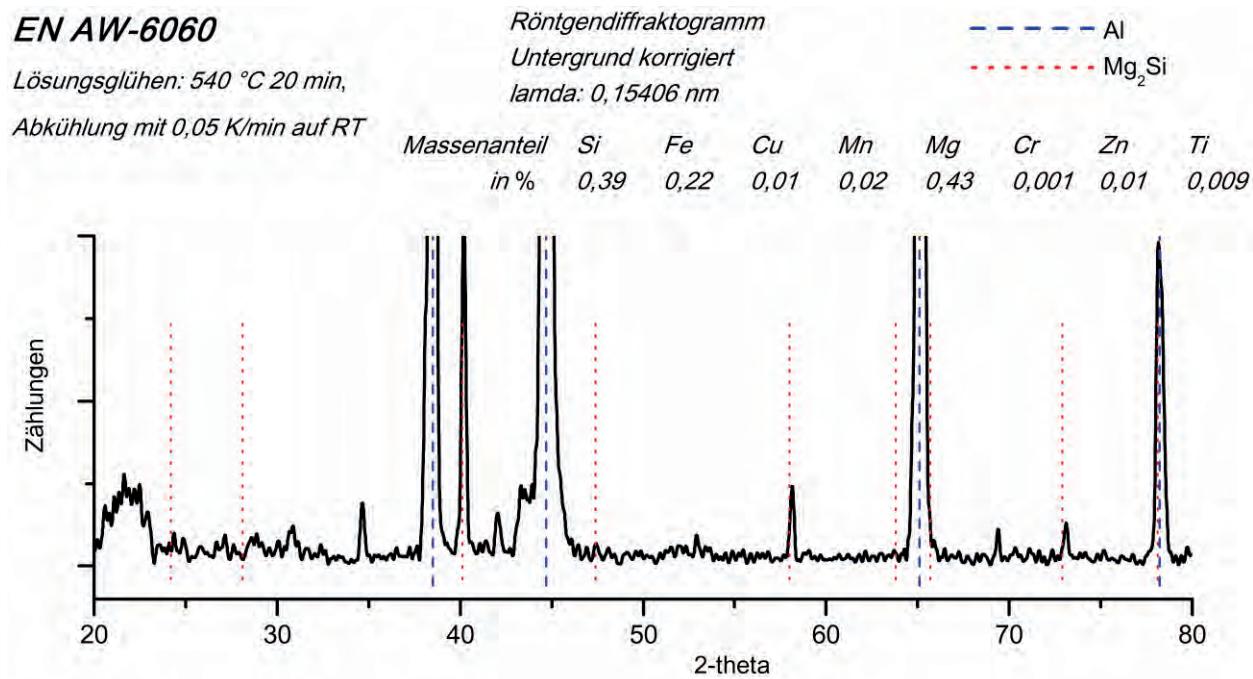


Abbildung 81: Röntgenbeugungsdiagramm von einer Charge EN AW-6060 nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen.

## 4.4 Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6063

Abbildung 82 stellt ausgewählte DSC-Abkühlkurven der untersuchten Charge EN AW-6063 im Geschwindigkeitsbereich von 0,3 bis 90 K/min dar. Es sind deutlich zwei Hauptreaktionsbereiche, Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen, zu erkennen. Insgesamt werden die Ausscheidungsreaktionen mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen werden bei niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten als die Niedertemperaturreaktionen vollständig unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen sind bei 75 K/min, die Niedertemperaturreaktionen bei 100 K/min nicht mehr nachweisbar.

Der Start der Hochtemperaturreaktionen und damit auch der gesamten Ausscheidung findet mit steigender Kühlgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen statt. Der Start der Hochtemperaturreaktionen erfolgt bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen etwa bei 470 °C, das Ende liegt bei etwa 300 °C. Dies entspricht zugleich dem Beginn der Niedertemperaturreaktionen, deren Ende bei etwa 190 °C liegt. Das Maximum der Hochtemperaturreaktionen driftet von 0,3 bis etwa 2 K/min von 430 °C zu 410 °C. Dann existiert einen Hinweis darauf, dass tatsächlich mehrere Reaktionen an den Hochtemperaturreaktionen beteiligt sind. Es erfolgt ein Sprung der Temperatur des Intensitätsmaximums der Hochtemperaturreaktionen von 410 °C auf 370 °C (2 K/min zu 4 K/min). Mit weiter steigender Rate bleibt diese Temperatur etwa gleich.

Die Drift der Intensitätsmaxima der Niedertemperaturreaktionen erfolgt nahezu über gesamten Geschwindigkeitsbereich (von langsam zu schnellen Raten) zu höheren Temperaturen (270 zu 340 °C).

Abbildung 83 zeigt das kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der untersuchten Charge EN AW-6063. Die Hochtemperaturreaktionen werden bei 75 K/min vollständig unterdrückt. Die nächst langsamere Kühlgeschwindigkeit, bei der die Hochtemperaturreaktionen gerade noch mit 0,15 J/g nachgewiesen werden konnten, betrug 50 K/min. Die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Niedertemperaturreaktionen und damit der Charge der Legierung EN AW-6063 liegt bei 100 K/min. Bei der nächst langameren untersuchten Kühlgeschwindigkeit von 90 K/min wurden noch 0,19 J/g Ausscheidungswärme nachgewiesen. In Abbildung 84 wird ein Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme und Vickershärte als Funktionen der Kühlgeschwindigkeiten dargestellt. Die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen nimmt stetig ab, die der Niedertemperaturreaktionen nimmt von langsam Raten aus betrachtet zunächst zu und fällt erst nach

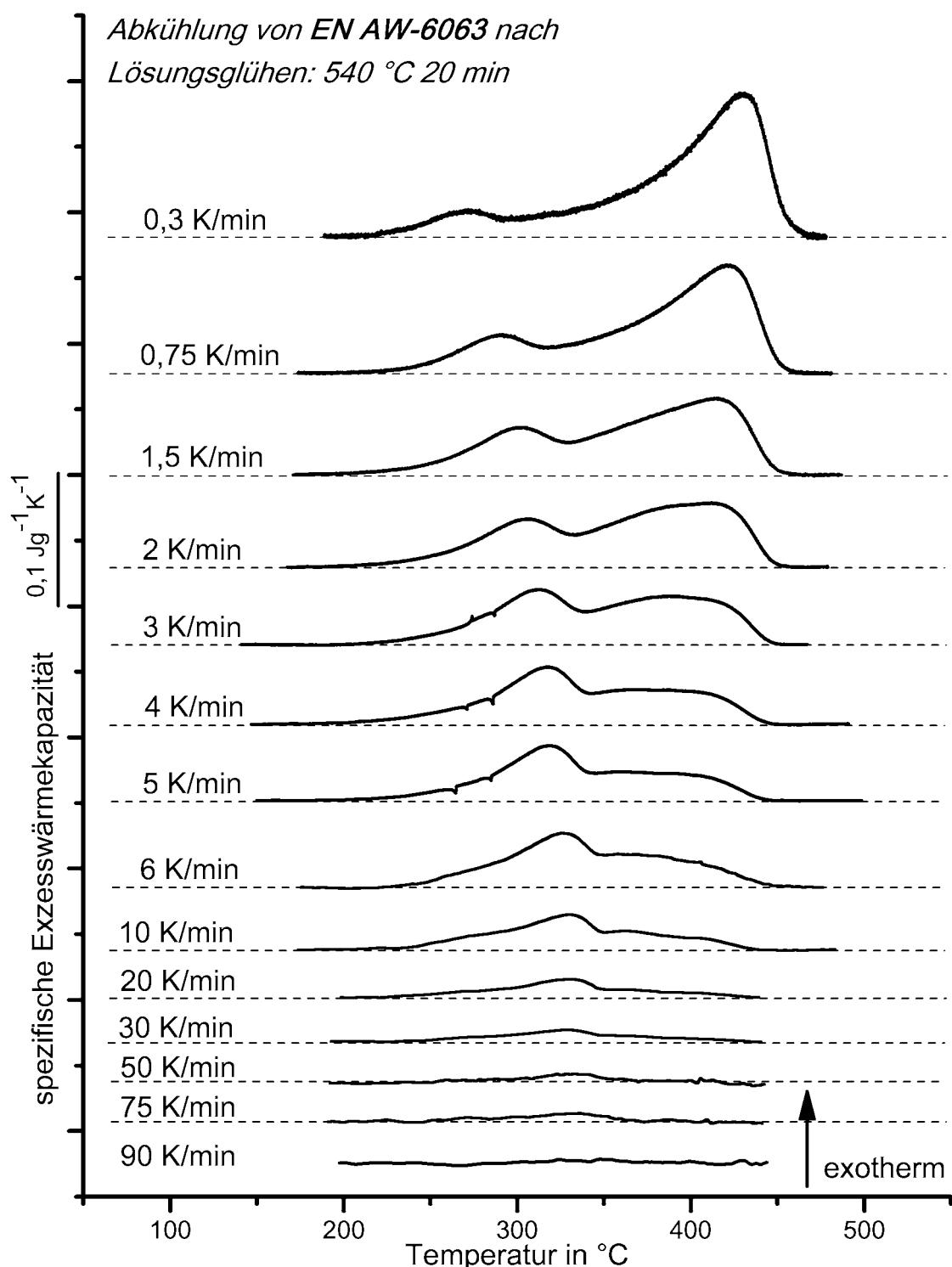


Abbildung 82: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6063 von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,3 K/min bis 90 K/min (0,3 bis 6 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 50 bis 90 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).

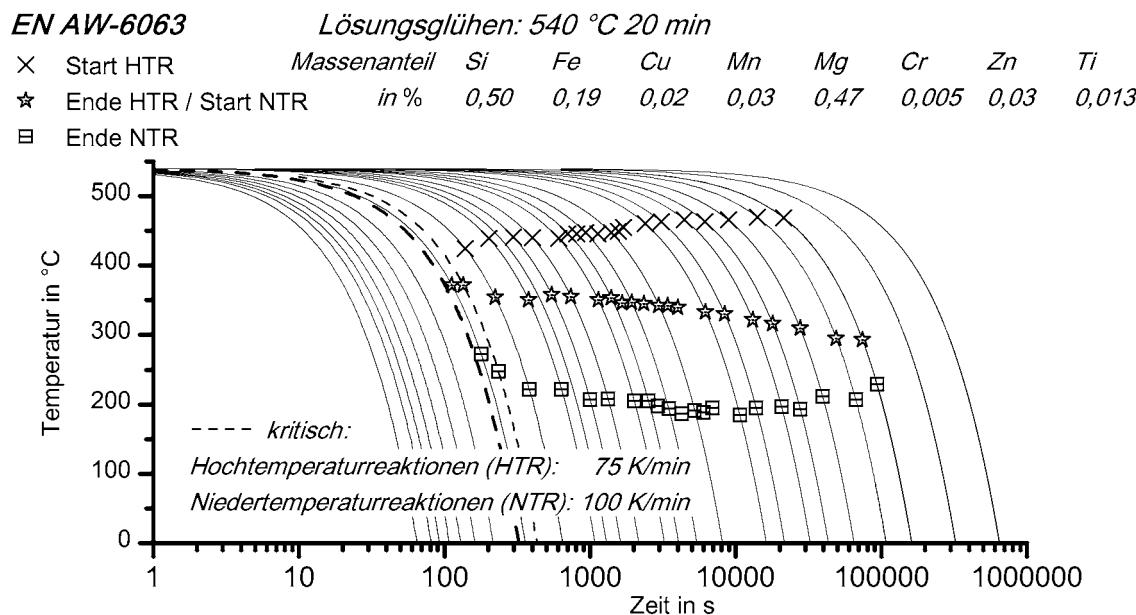


Abbildung 83: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6063.

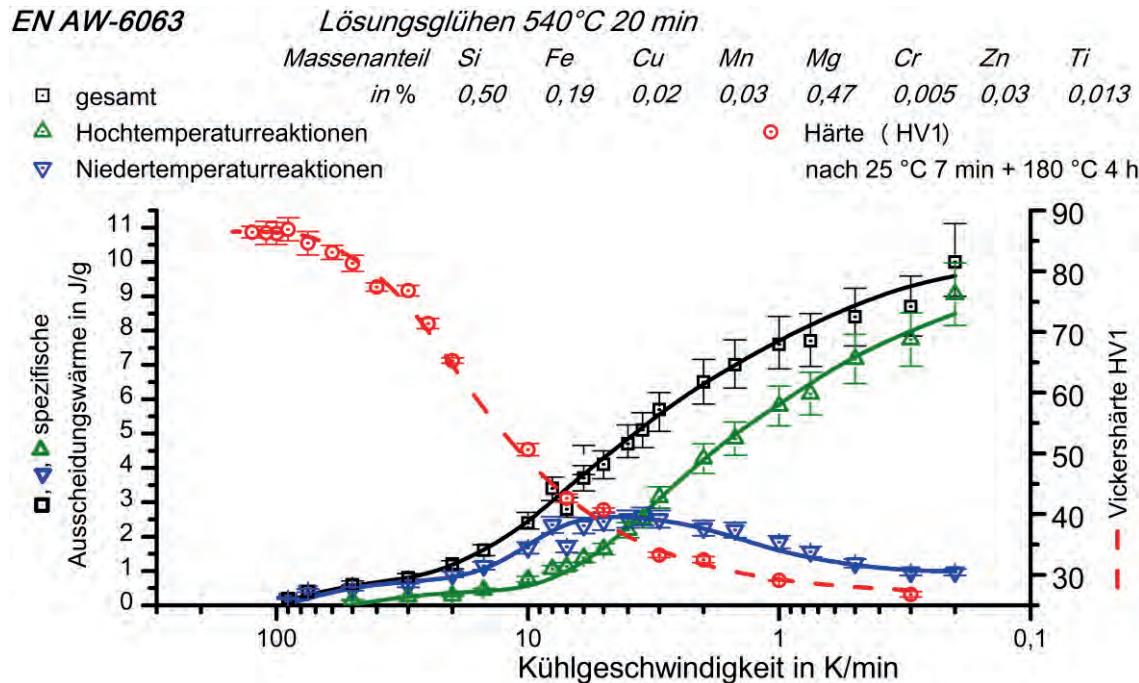


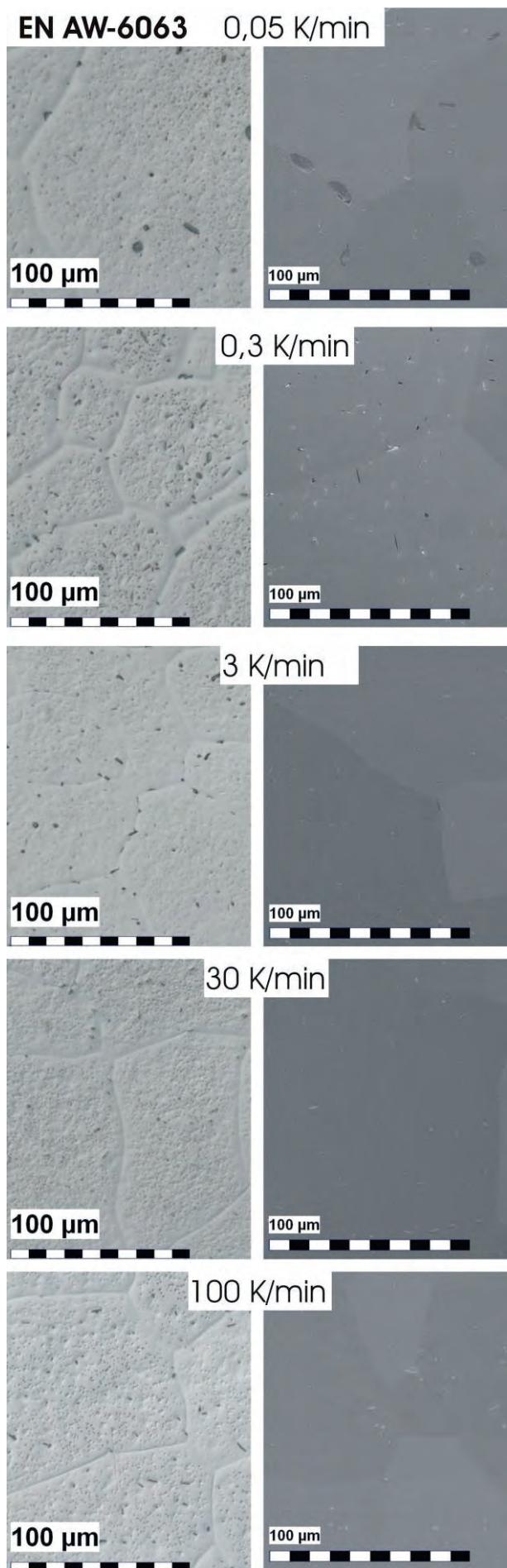
Abbildung 84: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6063.

einem Maximum kontinuierlich ab. Insgesamt werden bei den langsamsten sinnvoll auswertbaren DSC-Messungen etwa 10 J/g Wärme freigesetzt. Bei einer Abkühlung mit 0,2 K/min setzen die Hochtemperaturreaktionen etwa die neunfache Wärmemenge gegenüber den Niedertemperaturreaktionen frei. Bei etwa 3 bis 4 K/min besitzen beide Hauptreaktionsbereiche ungefähr gleiche Intensitäten. Das Intensitätsmaximum der Niedertemperaturreaktionen liegt bei etwa 3 K/min, mit weiter steigender Rate nimmt die Intensität der Niedertemperaturreaktionen stetig ab.

Die Härte nach Warmauslagerung ist im Bereich niedriger Kühlraten minimal. Sie steigt mit zunehmender Geschwindigkeit stetig an. Die Anstiege sind dabei, in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsbereich, unterschiedlich. Zuerst steigt die Härte nur sehr leicht an. Später, ab etwa dem Überschreiten des Intensitätsmaximums der Nieder-temperaturreaktionen, wird der Anstieg deutlich steiler. Die maximalen Härtewerte sind genau dann zu finden, wenn keine spezifische Ausscheidungswärme mehr nachgewiesen werden kann. Die Vickershärte erreicht ein Maximum von 87 HV1 bei 90 K/min. Bei höheren Raten bleibt die Härte etwa konstant.

In der Abbildung 85 ist die Entwicklung des Volumengehaltes von Mg<sub>2</sub>Si als Funktion der Kühlgeschwindigkeit dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung aus sechs ausgewerteten Schliffbildern. Bei 0,05 K/min wurde experimentell ein Volumengehalt von etwa 0,9 % festgestellt. Der Volumenanteil nimmt mit steigender Kühlrate stetig ab. Bei 10 K/min kann metallographisch kein Flächenanteil von Mg<sub>2</sub>Si mehr gezeigt werden. Dies wird durch die Bilder der Abbildung 86 unterstützt. Gezeigt werden hier Schliffbilder ausgewählter Kühlgeschwindigkeiten aus Lichtmikroskop und REM. Wie bereits für EN AW-6005A und -6060 (Kapitel 4.2 und 0) gezeigt wurde, sind die hellen Ausscheidungen nur in den Aufnahmen aus dem REM eindeutig zu erkennen bzw. eindeutig von dunklen Ausscheidungen zu unterscheiden. Die hellen Ausscheidungen kommen bei allen Kühlgeschwindigkeiten und Temperaturen in ähnlichen Größen und Mengen vor und werden nicht durch die angewandten Wärmebehandlungen beeinflusst.

In den Aufnahmen von beiden Mikroskopen sind dunkle Ausscheidungen zu erkennen. Die Größe der dunklen Teilchen wird stark von der Kühlrate beeinflusst. Sie nimmt mit steigender Rate, ausgehend von einigen wenigen 10 µm Länge bei langsamsten Raten, signifikant ab. Es handelt sich demnach um Sekundärausscheidungen. Bei 0,05 K/min sind besonders in der REM-Aufnahme grobe, dunkle Ausscheidungsteilchen zu erkennen. Bei 0,3 K/min sind diese signifikant feiner. Bei 3 K/min sind dunkle Teilchen in der REM-Aufnahme nur noch sehr schwach zu erkennen. In der Lichtmikroskop-Aufnahme scheinen noch mehr Mg<sub>2</sub>Si-Partikel vorhanden zu sein. Bei den Kühlgeschwindigkeiten 30 und 100 K/min sind in den Lichtmikroskop-Bildern jeweils einige dunkle Teilchen, in den REM-Aufnahmen jedoch keine dunklen Teilchen mehr zu sehen. Es ist daher davon auszugehen, dass im Lichtmikroskop auch Primär-ausscheidungen in ähnlichem Kontrast wie die sekundär ausgeschiedenen Mg<sub>2</sub>Si-Partikel erscheinen. Die Mg<sub>2</sub>Si-Teilchen kommen bei allen Kühlgeschwindigkeit bei denen sie nachgewiesen werden können sowohl auf Korngrenzen als auch im Inneren



*EN AW-6063 nach Abkühlung von  
Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min*

Massenanteil in %	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
0,50	0,19	0,02	0,03	0,47	0,005	0,03	0,013	

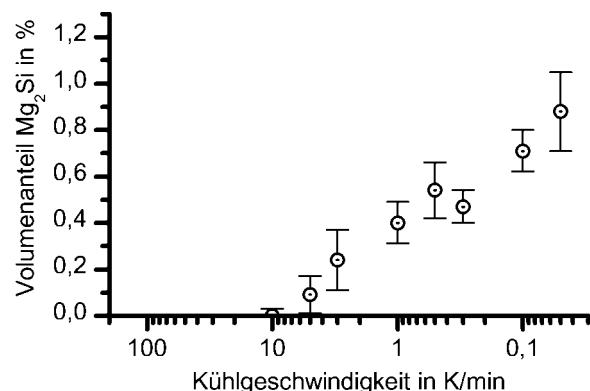


Abbildung 85: Metallographisch bestimmter Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6063 als Funktion der Kühlgeschwindigkeit.

Abbildung 86: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6063 mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck; links LM; rechts REM.

von Aluminiummischkristallkörnern vor. Wie für EN AW-6005A wurde die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Ausscheidungsteilchen mittels EDX untersucht. Die hellen Ausscheidungen bestehen im Wesentlichen aus den Elementen Fe, Mn, Si, Cr sowie vereinzelt aus Cu und Ti. Zusammen mit der Erkenntnis, dass die hellen Teilchen nicht durch die angewandte Wärmebehandlung beeinflusst werden, kann geschlussfolgert werden, dass es sich hierbei um Primärausscheidungen handelt.

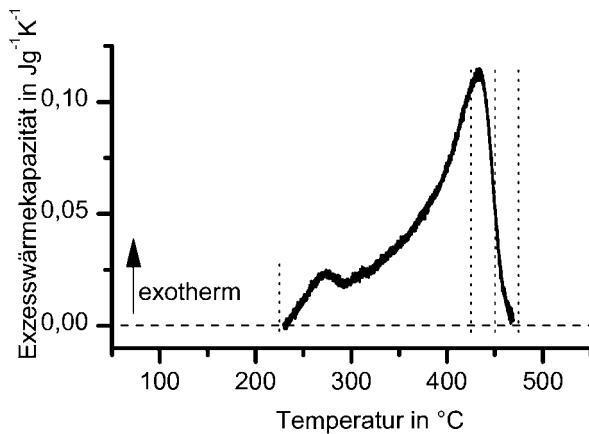
Die dunklen Ausscheidungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht. Die detektierte Menge an Al variierte dabei relativ stark. Die Mengenverhältnisse von Mg zu Si blieben jedoch relativ konstant. Bei der Untersuchung der Ratenabhängigkeit ergibt sich ein relativ konstantes Atommengenverhältnis von etwa 1,55:1 Mg:Si.

Abbildung 87 zeigt für EN AW-6063 Ausscheidungsreaktionen bei gleichgewichtsnaher Abkühlung von Lösungsglühen mit 0,2 K/min anhand der spezifischen Exzesswärmekapazität als Funktion der Temperatur. Abweichungen der Kurve von der zugehörigen Nulllinie nach oben hin kennzeichnen exotherme Reaktionen. Die senkrechten Linien verdeutlichen, bei welchen Temperaturen die Zustände in Abbildung 29 durch überkritische Abschreckung eingefroren wurden. Der Beginn der Ausscheidung liegt bei 470 °C. Die Hochtemperaturreaktionen enden bei rund 300 °C, die Niedertemperaturreaktionen bei etwa 230 °C. In der Abbildung 89 sind metallographische Schliffbilder aus Lichtmikroskop (oben) und Rasterelektronenmikroskop (unten) der Serie *Variation der Temperatur* dargestellt. Die Proben wurden mit einer Kaliumpermanganat-Ätlösung behandelt. In den REM-Aufnahmen ist es deutlich besser möglich, zwischen hellen Primärausscheidungen und dunklen Sekundärausscheidungen zu unterscheiden. Bei 475 °C hat laut Abbildung 87 noch keine Ausscheidungsreaktion begonnen und auch in dem Schliffbild sind keine dunklen Sekundärausscheidungsteilchen zu erkennen. Bei 450 °C sind die Hochtemperaturreaktionen gerade gestartet und in der REM-Aufnahme sind erste dunkle Teilchen zu erkennen. Bei 425 °C ist das Reaktionsmaximum der Hochtemperaturreaktionen gerade überschritten. In dem REM-Bild ist eine relativ große Menge dunkler Teilchen sichtbar. Bei 225 °C ist gegenüber 425 °C kein Unterschied in der Menge und der Anzahl der Teilchen erkennbar.

Abbildung 88 zeigt den Volumenanteil von  $Mg_2Si$  als Funktion der Temperatur. Es wird deutlich, dass dieser mit sinkender Temperatur (0,2 K/min) ab 450 °C deutlich zunimmt. Bei 325 °C und 250 °C weichen die Werte stark von den umgebenden Werten ab. Dies

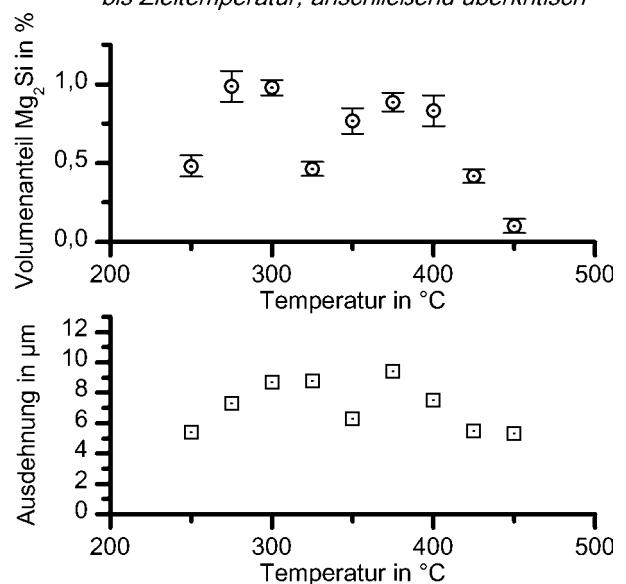
kann damit erklärt werden, dass Primär- und Sekundärausscheidungen in den verwendeten Lichtmikroskop-Aufnahmen polierter Oberflächen ähnliche Kontraste besitzen und damit schwer zu differenzieren sind. Es wird dennoch deutlich, dass die dunklen Teilchen bei den Hochtemperaturreaktionen gebildet werden.

*EN AW-6063 : Abkühlung mit 0,2 K/min  
nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min*

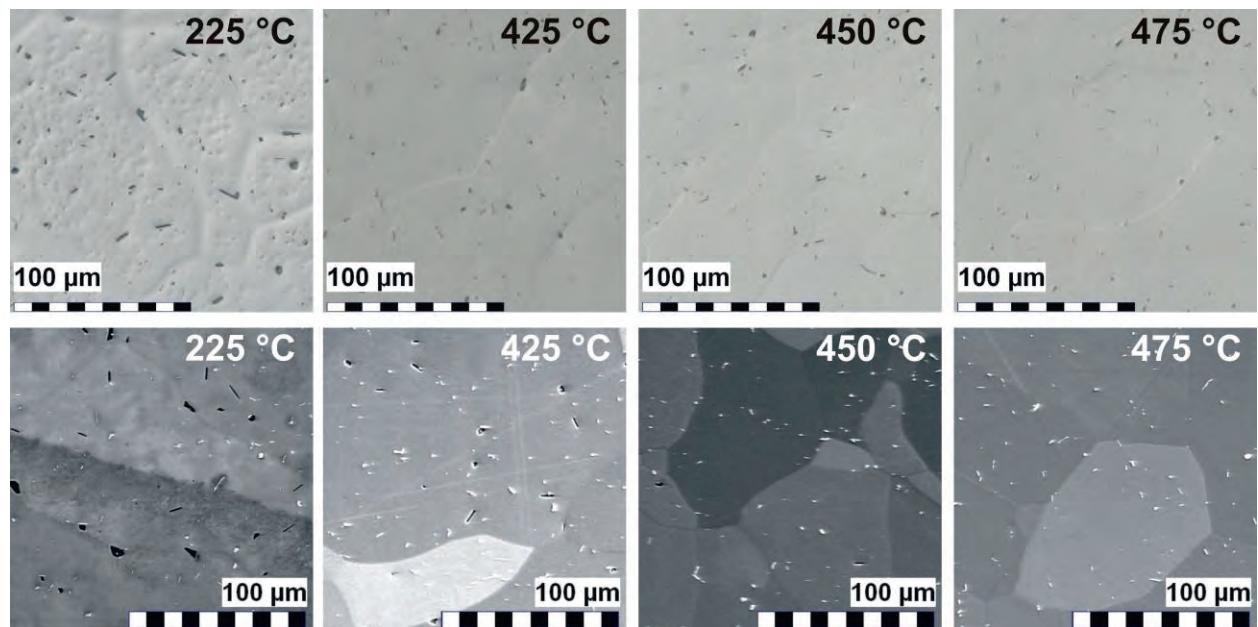


**Abbildung 87:** Spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung von EN AW-6063 mit 0,2 K/min nach Lösungsglühen: 520 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in Abbildung 89 dargestellten Temperaturen, ab denen überkritisch abgeschreckt wurde.

*EN AW-6063: Abkühlung mit 0,1 K/min  
von Lösungsglühbedingungen: 540°C 20 min  
bis Zieltemperatur, anschließend überkritisch*



**Abbildung 88:** Entwicklung des metallographisch bestimmten Volumenanteils von  $Mg_2Si$  in EN AW-6063 während einer Abkühlung mit 0,1 K/min.



**Abbildung 89:** Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6063, Ätzung nach [94] (von 540 °C 20 min 0,1 K/min bis Temperatur, anschließend überkritisch).

Abbildung 90 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm der untersuchten Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6063 nach gleichgewichtsnaher Abkühlung mit 0,05 K/min. Bei drei Winkeln sind Peaks bei  $2\theta$  Winkeln zu identifizieren, an denen bei der Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung für  $Mg_2Si$  Reflexe zu erwarten sind ( $24,2^\circ$ ;  $40,1^\circ$  und  $72,9^\circ$ ). Damit kann davon ausgegangen werden, dass  $Mg_2Si$  nach gleichgewichtsnahen Abkühlungen vorhanden ist.

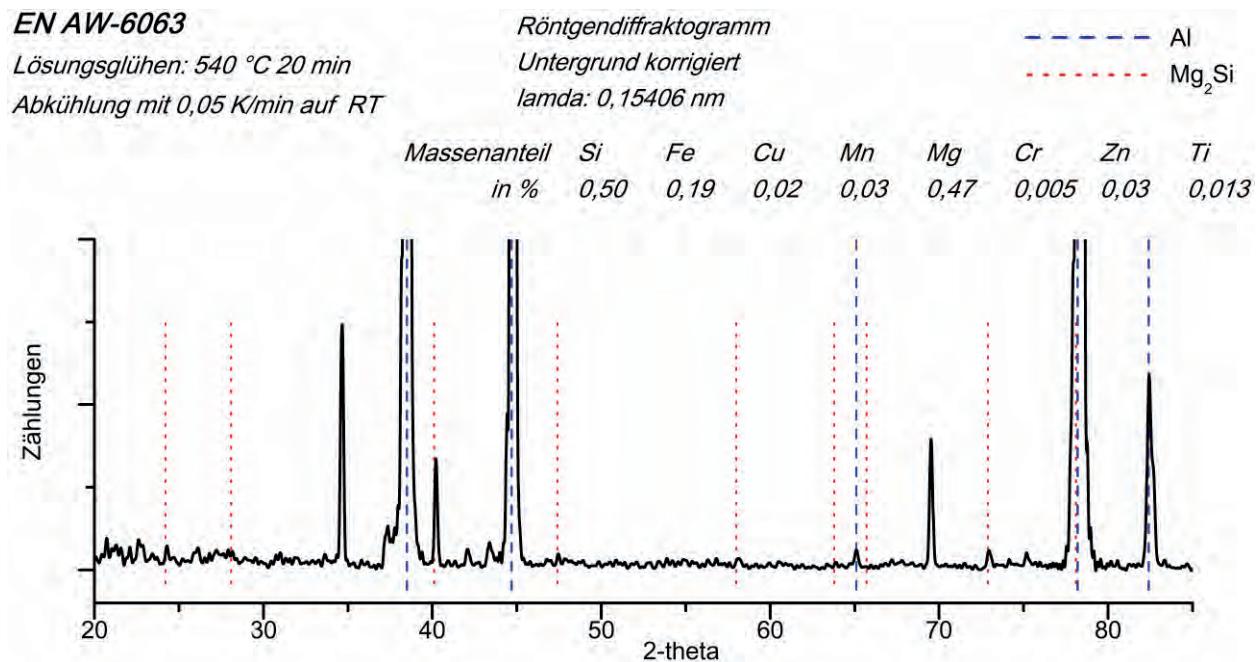


Abbildung 90: Röntgenbeugungsdiagramm von einer Charge der Legeirung EN AW-6063 nach gleichgewichtsnaher Abkühlung.

## 4.5 Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6082<sub>low</sub>

In der Abbildung 91 sind ausgewählte DSC-Abkühlkurven der untersuchten Charge EN AW-6082<sub>low</sub> im Geschwindigkeitsbereich von 0,2 bis 300 K/min dargestellt. Bei 0,2 K/min sind deutlich drei Reaktionsbereiche zu erkennen. Dennoch werden diese wie bei allen anderen untersuchten Legierungen als Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen zusammengefasst. Dass dieses Vorgehen sinnvoll ist, kann aus der Übersicht über alle untersuchten Al-Mg-Si-Legierungen auf dem Faltblatt am Ende des Dokumentes geschlussfolgert werden. Die Hauptreaktionsbereiche besitzen, im Vergleich zu den anderen Legierungen, sehr ähnliche Temperaturbereiche. Auch hier werden die Ausscheidungsreaktionen insgesamt mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen sind bei 250 K/min nicht mehr nachweisbar. Die Niedertemperaturreaktionen konnten mit den im schnellsten verwendeten DSC erreichbaren Kühlgeschwindigkeiten nicht vollständig unterdrücken werden.

Mit steigender Kühlgeschwindigkeit findet der Start der Hochtemperaturreaktionen und damit auch der gesamten Ausscheidung bei niedrigeren Temperaturen statt. Der Start der Hochtemperaturreaktionen liegt bei gleichgewichtsnaher Abkühlung bei etwa 480 °C. Im Bereich der Hochtemperaturreaktionen sind zwei Reaktionsmaxima zu erkennen. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Legierungen liegt das Ende der mittleren Reaktion genau in dem Temperaturbereich, wo sonst die Hochtemperaturreaktionen enden, bei etwa 300 °C. Das Ende der Niedertemperaturreaktionen liegt bei etwa 215 °C. Das Maximum der Hochtemperaturreaktionen driftet von 0,2 K/min bis zur nahezu vollständigen Unterdrückung von 450 °C auf 400 °C zu niedrigeren Temperaturen. Die Drift des Maximums der Niedertemperaturreaktionen erfolgt von 0,2 K/min bis etwa 50 K/min von 270 °C zu 350 °C zu höheren Temperaturen. Oberhalb von 50 K/min kehrt sich die Driftrichtung um. Bei 300 K/min ist das Maximum der Niedertemperaturreaktionen bei etwa 320 °C zu finden.

Abbildung 92 zeigt das kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der untersuchten Charge EN AW-6082<sub>low</sub>. Die Hochtemperaturreaktionen werden bei 250 K/min vollständig unterdrückt. Die nächst langsamere Kühlgeschwindigkeit, bei der die Hochtemperaturreaktionen gerade noch mit 0,15 J/g nachgewiesen werden konnten, betrug 200 K/min. Bei der höchsten untersuchten Kühlgeschwindigkeit von 300 K/min konnte für die Niedertemperaturreaktionen noch eine spezifische Ausscheidungswärme von 0,75 J/g nachgewiesen werden.

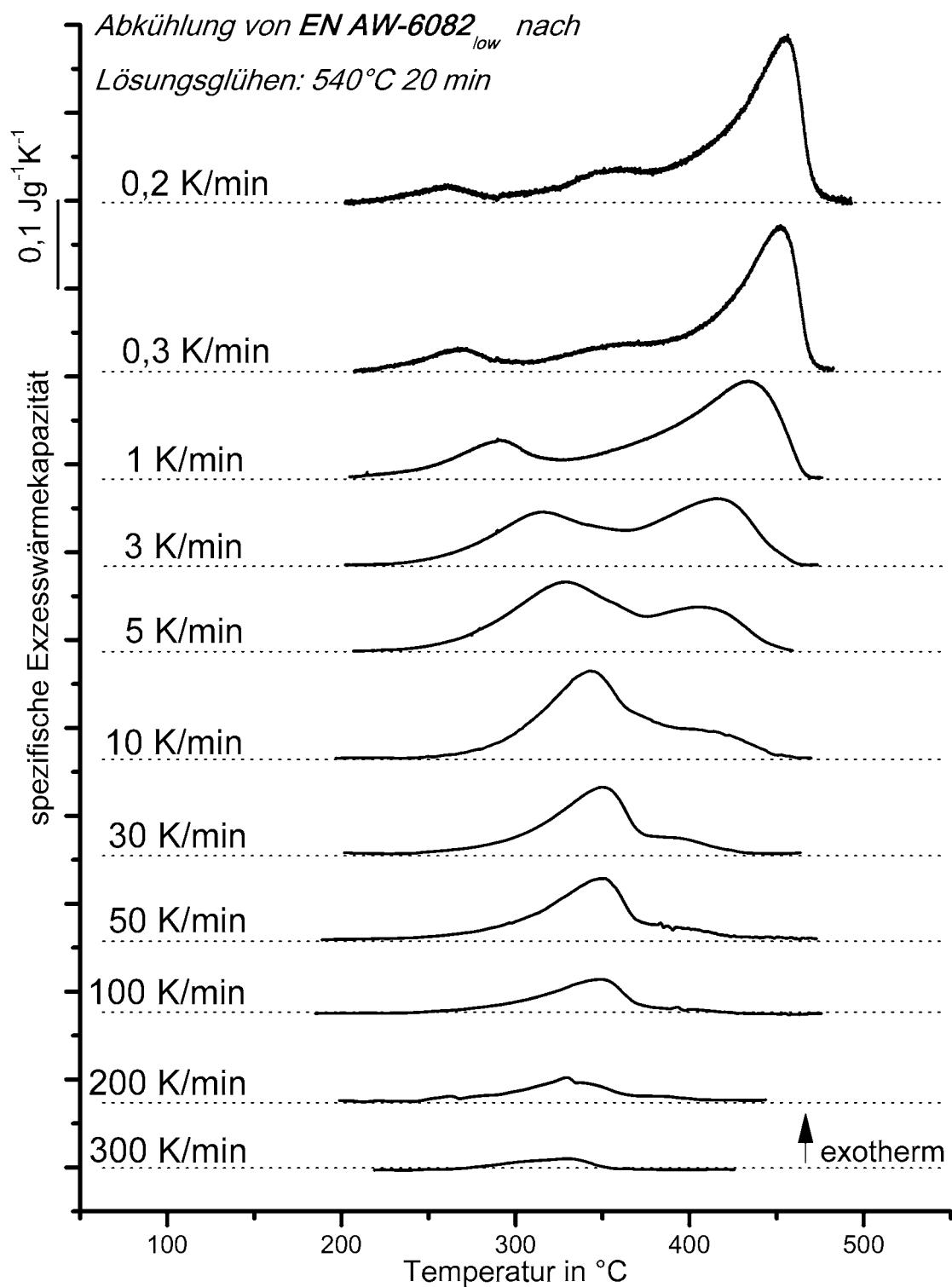


Abbildung 91: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>low</sub> von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,2 K/min bis 300 K/min (0,2 bis 5 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 50 bis 300 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).

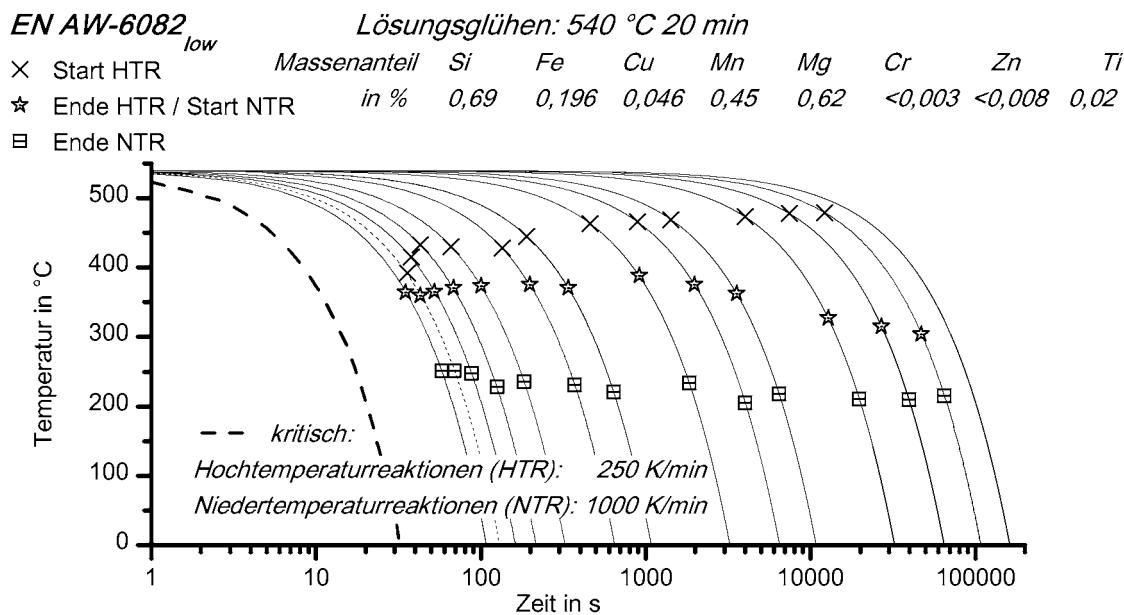


Abbildung 92: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>low</sub>.

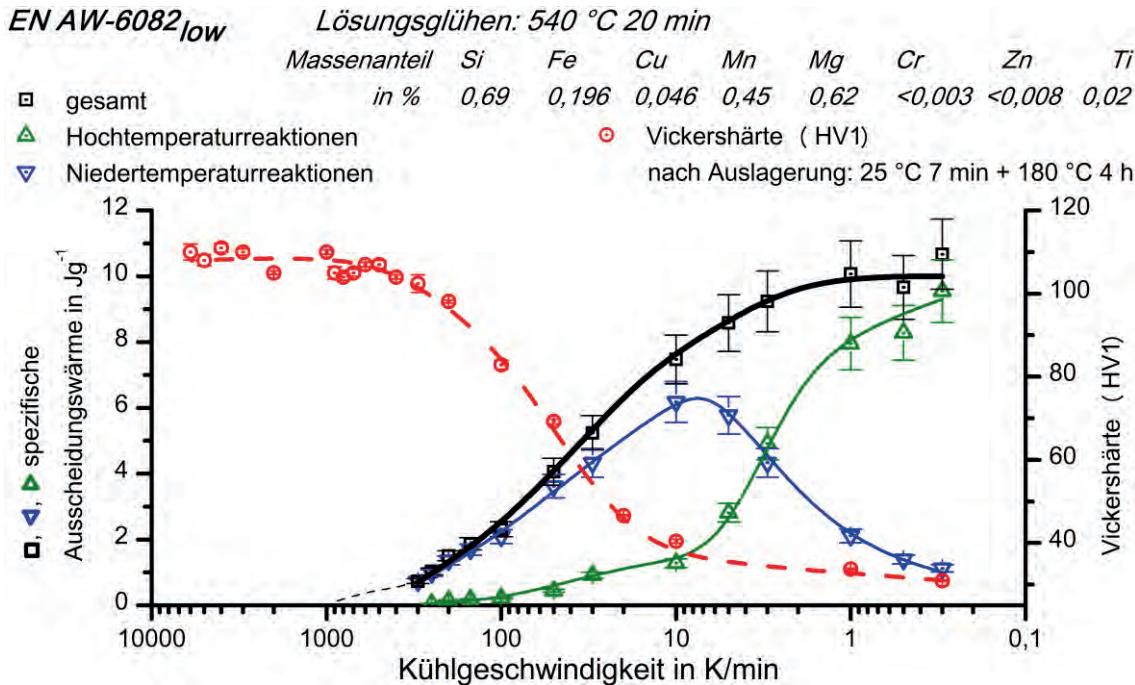


Abbildung 93: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6082<sub>low</sub>.

Aus der Erfahrung der niedriger legierten Chargen von EN-AW-6063 und 6005A kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Charge da liegt, wo mit sinkender Kühlgeschwindigkeit die Härte abzunehmen beginnt. Abbildung 93 zeigt den Härteverlauf nach Warmauslagerung als Funktion der Kühlgeschwindigkeit. 1000 K/min ist die niedrigste Geschwindigkeit, bei der die Härte ihr Maximum von 110 HV1 erreicht. Die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der Charge EN AW-6082<sub>low</sub> beträgt demnach rund 1000 K/min. Die Härte bei nächst

langsamerer untersuchter Kühlgeschwindigkeit betrug 105 HV bei 900 K/min. Abbildung 93 zeigt den Vergleich von nach Abkühlung von EN AW-6082<sub>low</sub> auf RT freigesetzter spezifischer Ausscheidungswärme und Vickershärte nach anschließender Warmauslagerung. Die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen nimmt stetig ab. Die der Niedertemperaturreaktionen nimmt, von langsam Raten aus betrachtet, zunächst zu und fällt erst nach einem Maximum kontinuierlich ab. Insgesamt werden von EN AW-6082<sub>low</sub> maximal etwa 10 J/g Wärme freigesetzt. Die Intensität der Hochtemperaturreaktionen nimmt stetig ab. Dabei ist in dem Anstieg der Kurve bei etwa 5 bis 10 K/min eine deutliche Veränderung zu verzeichnen. Oberhalb dieses Kühlgeschwindigkeitsbereiches sinkt die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen deutlich langsamer. Die Intensität der Niedertemperaturreaktionen nimmt mit steigender Kühlgeschwindigkeit erst zu und dann ab. Bei 0,2 K/min wird durch die Hochtemperaturreaktionen gegenüber den Niedertemperaturreaktionen etwa die neunfache Wärmemenge freigesetzt. Bei etwa 3 K/min setzen beide Hauptreaktionsbereiche gleiche Wärmemengen frei. Das Intensitätsmaximum der Niedertemperaturreaktionen von etwa 6 J/g liegt, wie die zuvor erwähnte Veränderung des Anstiegs der Intensität der Hochtemperaturreaktionen, bei etwa 5 bis 10 K/min. Mit weiter steigender Rate nimmt die Intensität der Niedertemperaturreaktionen stetig ab. Die DSC-Untersuchungen wurden hier bis 300 K/min durchgeführt. Dabei sind bei 300 K/min noch etwa 0,75 J/g Wärme nachweisbar.

Bei den bisher vorgestellten Legierungen wurde ein umgekehrt proportionales Verhalten von Härte und spezifischer Ausscheidungswärme gezeigt. Anhand dieser Erkenntnis konnte der Verlauf der spezifischen Ausscheidungswärme in den Kühlgeschwindigkeitsbereich erweitert werden (gestrichelte Linie), in dem keine DSC-Messungen möglich waren.

Die Härte ist im Bereich niedriger Kühlraten minimal. Sie steigt mit zunehmender Geschwindigkeit stetig an. Die Anstiege sind dabei, in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsbereich, unterschiedlich. Im Geschwindigkeitsbereich von 0,1 K/min bis 10 K/min ist nur ein sehr leichter Anstieg zu verzeichnen. Zwischen 10 K/min und einigen 100 K/min ist der Anstieg deutlich steiler. Das Maximum von 110 HV1 wird bei 1000 K/min erreicht, bei höheren Raten (bis 6000 K/min geprüft) bleibt die Härte etwa gleich.

Abbildung 95 zeigt metallographische Schliffbilder, aufgenommen mittels Lichtmikroskop (links) sowie mittel REM (rechts). Dabei werden ausgewählte Zustände

von EN AW-6082<sub>low</sub> nach variierenden Kühlgeschwindigkeiten (0,05 K/min; 0,3 K/min; 1 K/min; 5 K/min) dargestellt. Die Kühlgeschwindigkeit variiert von einer gleichgewichtsnahen Abkühlung (0,05 K/min) bis zur oberen kritische Abschreckgeschwindigkeit der Charge (1000 K/min). Es wird deutlich, dass während des Lösungsglühens offensichtlich gegenüber dem Ausgangszustand (Abbildung 27) ein Kornwachstum stattgefunden hat.

In der Bilderserie aus dem REM ist besonders gut zu erkennen, dass die hellen Teilchen in allen Kühlzuständen vorhanden sind. Sie liegen in allen Aufnahmen in ähnlichen Größen und Mengen gleichmäßig verteilt vor und werden scheinbar nicht durch die Wärmebehandlung beeinflusst.

Zudem wird in den Bildern beider Mikroskope sehr deutlich, dass die dunklen Ausscheidungen stark von der Kühlrate beeinflusst werden. Ihre Größe nimmt mit steigender Kühlgeschwindigkeit signifikant ab. Diese Teilchen können in den Aufnahmen des REM ab 5 K/min nicht mehr eindeutig erkannt werden. Sie kommen bei allen Kühlgeschwindigkeiten, bei denen sie nachgewiesen werden können, sowohl auf Korngrenzen als auch im Inneren von Aluminiummischkristallkörnern vor.

Wie für die zuvor vorgestellten Legierungen wurde die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Ausscheidungsteilchen mittels EDX untersucht. Die hellen Ausscheidungen bestehen im Wesentlichen aus den Elementen Fe, Mn, Si sowie vereinzelt Cu. Zusammen mit der Erkenntnis, dass die hellen Teilchen nicht durch die angewandte Wärmebehandlung beeinflusst werden, kann geschlussfolgert werden, dass es sich hierbei um Primärausscheidungen handelt. Die dunklen Ausscheidungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht. Die detektierte Menge an Al variierte dabei relativ stark. Die Mengenverhältnisse von Mg zu Si blieben jedoch relativ konstant. Bei der Untersuchung der Ratenabhängigkeit ergibt sich ein relativ konstantes Atommengenverhältnis von etwa 1,55:1 Mg:Si. Bei der Stufenabschreckung lag dieses Verhältnis bei sehr ähnlichen Werten.

Abbildung 94 zeigt sowohl den Volumengehalt an Mg<sub>2</sub>Si als auch die Entwicklung der Teilchenausdehnung als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit. Für den Volumengehalt werden neben den metallographisch ermittelten auch die aus den DSC-Ergebnissen errechneten Daten gezeigt. Da eine computergesteuerte Wärmebehandlung auch bei Kühlgeschwindigkeiten möglich ist, bei denen keine DSC-Daten mehr erfasst werden können, reicht die Kurve der metallographischen Daten bis zu niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten als die der DSC-Berechnung.

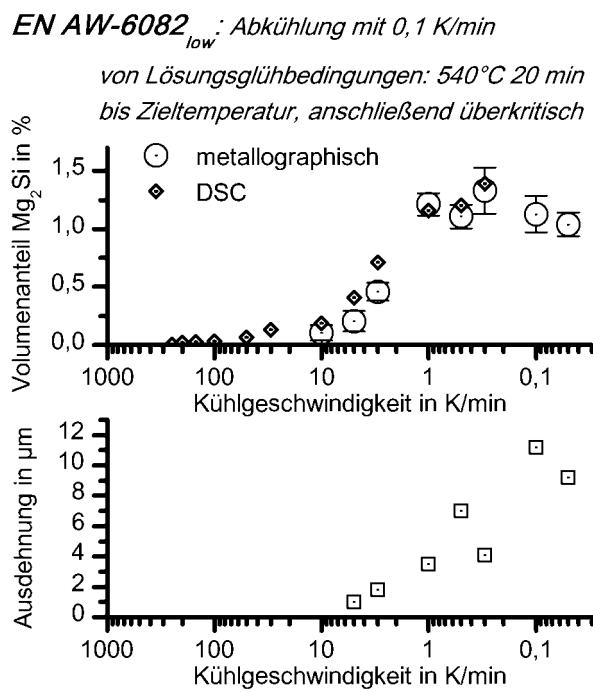
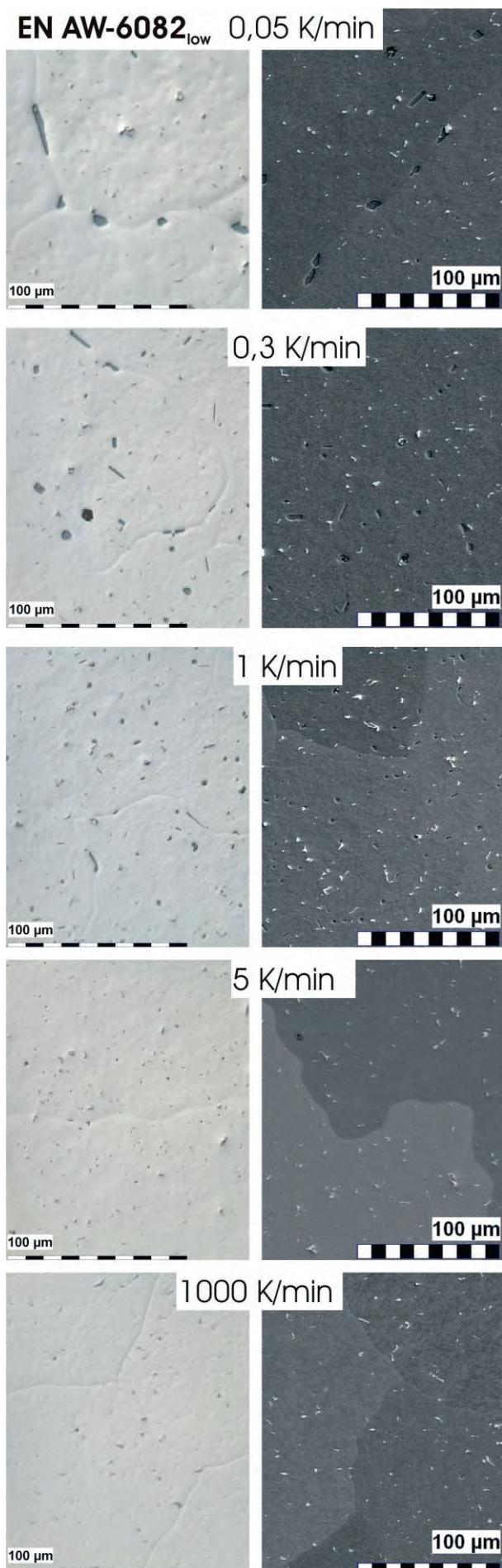


Abbildung 94: Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6082<sub>low</sub> als Funktion der Kühlgeschwindigkeit.

Abbildung 95: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6082<sub>low</sub> mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck; (links LM, rechts REM).

Es ist klar zu erkennen, dass der Volumenanteil von 0,05 K/min bis hin zu 1 K/min in etwa konstant bleibt. Erst bei höheren Raten wird der ausgeschieden Volumenanteil verringert. Die Größe der Teilchen hingegen verringert sich von 0,05 K/min zu schnelleren Raten hin stetig. Schon bei rund 10 K/min ist kaum noch ausgeschiedenes Volumen von Mg<sub>2</sub>Si nachweisbar. Metallographisch konnte bei höheren Raten kein Mg<sub>2</sub>Si-Volumen erfasst werden. Die Kurven von berechnetem und metallographisch bestimmtem Volumengehalt stimmen qualitativ und quantitativ sehr gut überein.

Abbildung 96 zeigt zur Veranschaulichung der Serie *Variation der Temperatur*, die spezifische Exzesswärmekapazität der Charge EN AW-6082<sub>low</sub> bei gleichgewichtsnaher Abkühlung von Lösungsglügen mit 0,2 K/min. Abweichungen der Kurve von der zugehörigen Nulllinie nach oben hin kennzeichnen exotherme Reaktionen. Die senkrechten Linien verdeutlichen, bei welchen Temperaturen die Zustände in Abbildung 98 durch überkritische Abschreckung eingefroren wurden. Der Beginn der Ausscheidung liegt laut Abbildung 96 bei etwa 480 °C. Das Ende der Hochtemperaturreaktionen liegt bei 280 °C und das Ende der Niedertemperaturreaktionen bei etwa 210 °C. Die für EN AW-6082<sub>low</sub> zu einer Abkühlung mit 0,1 K/min zugehörige Entwicklung der Volumenanteils von Mg<sub>2</sub>Si wird in Abbildung 97 dargestellt. Auch hier werden sowohl metallographisch ermittelte als auch aus den DSC-Daten berechnete Werte gezeigt. Die Berechnung wurde hier anhand des Integrals der in Abbildung 96 gezeigten spezifischen Exzesswärmekapazität von 0,2 K/min durchgeführt, da die DSC-Messungen mit 0,1 K/min bei dieser Charge keine sinnvoll auswertbaren Daten geliefert haben. Dennoch stimmen die Kurven qualitativ und quantitativ sehr gut überein. Nach den metallographischen Ergebnissen ist bei 450 °C zuerst ein Mg<sub>2</sub>Si Volumen nachzuweisen (Schrittweite 25 K). Dies wird durch die REM-Bilderserie in Abbildung 98 unterlegt. Diese zeigt anhand von ausgewählten geätzten Proben die Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung von EN AW-6082<sub>low</sub>. Die Hochtemperaturreaktion startet bei etwa 480 °C (Abbildung 96). In Abbildung 98 sind in den Aufnahmen bei 475 °C noch keine dunklen Ausscheidungen zu erkennen. Bei 450 °C sind erste dunkle Ausscheidungen vorhanden. Nach dem Unterschreiten des Reaktionsmaximums sind bei 450 °C und bei 425 °C beide Formen der dunklen Ausscheidungen relativ zahlreich vorhanden. Bis etwa 300 °C nimmt der Volumenanteil der dunklen Ausscheidungen noch etwas zu (Abbildung 97). Von 300 °C bis nach dem Ende der Niedertemperaturreaktionen ist kein Unterschied nachweisbar. Die Ausscheidung der dunklen Phase kann somit eindeutig den Hochtemperaturreaktionen zugeordnet werden.

*EN AW-6082<sub>low</sub>*: Abkühlung mit 0,2 K/min  
nach Lösungsglühen: 540°C 20min

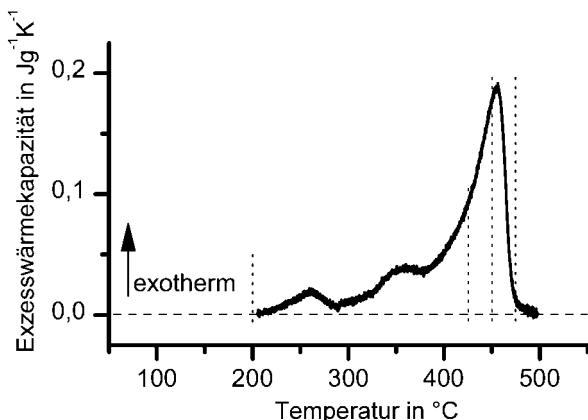


Abbildung 96: Spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung einer Charge von EN AW-6082<sub>low</sub> mit 0,2 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in Abbildung 98 dargestellten Temperaturen, ab denen überkritisch abgeschreckt wurde.

*EN AW-6082<sub>low</sub>*: Abkühlung mit 0,1 K/min  
von Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min  
bis Zieltemperatur, anschließend überkritisch

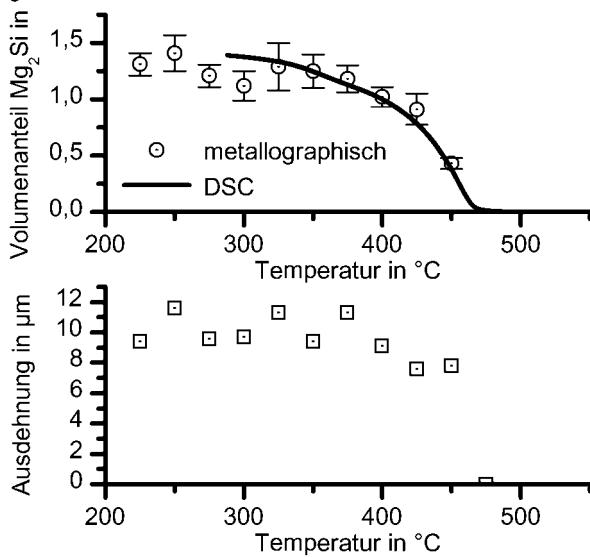


Abbildung 97: Entwicklung des Volumenanteils von Mg<sub>2</sub>Si in EN AW-6082<sub>low</sub> während des Ausscheidungswachstums bei Abkühlung mit 0,1 K/min.

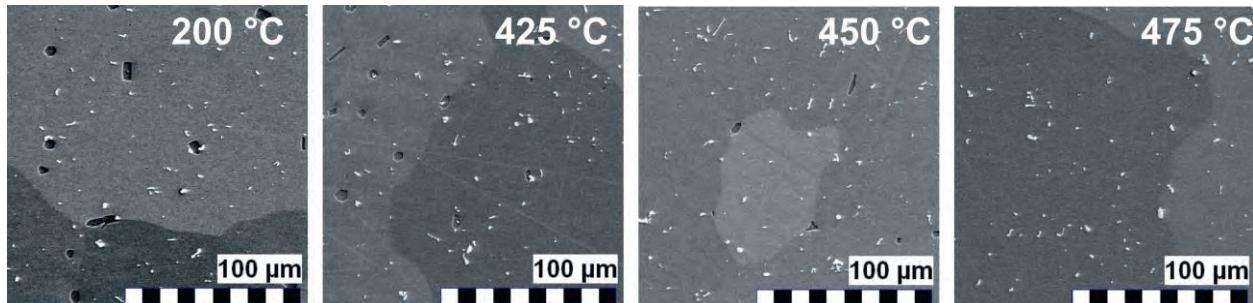


Abbildung 98: Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>low</sub> vom Lösungsglühen (0,1 K/min von 540 °C 20 min bis Temperatur, anschließend überkritisch).

Abbildung 99 zeigt ein XRD-Spektrum der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>low</sub> nach gleichgewichtsnaher Abkühlung mit 0,05 K/min. Unter den  $2\theta$  Winkeln  $40,1^\circ$  und  $58,0^\circ$  sind deutlich und bei den Winkeln  $24,2^\circ$ ;  $28,1^\circ$ ,  $47,4^\circ$  und  $72,9^\circ$  schwache Interferenzpeaks zu erkennen, bei denen für  $Mg_2Si$  Peaks erwartet werden. Von der Anwesenheit von  $Mg_2Si$  kann daher nach gleichgewichtsnaher Abkühlung sicher ausgegangen werden.

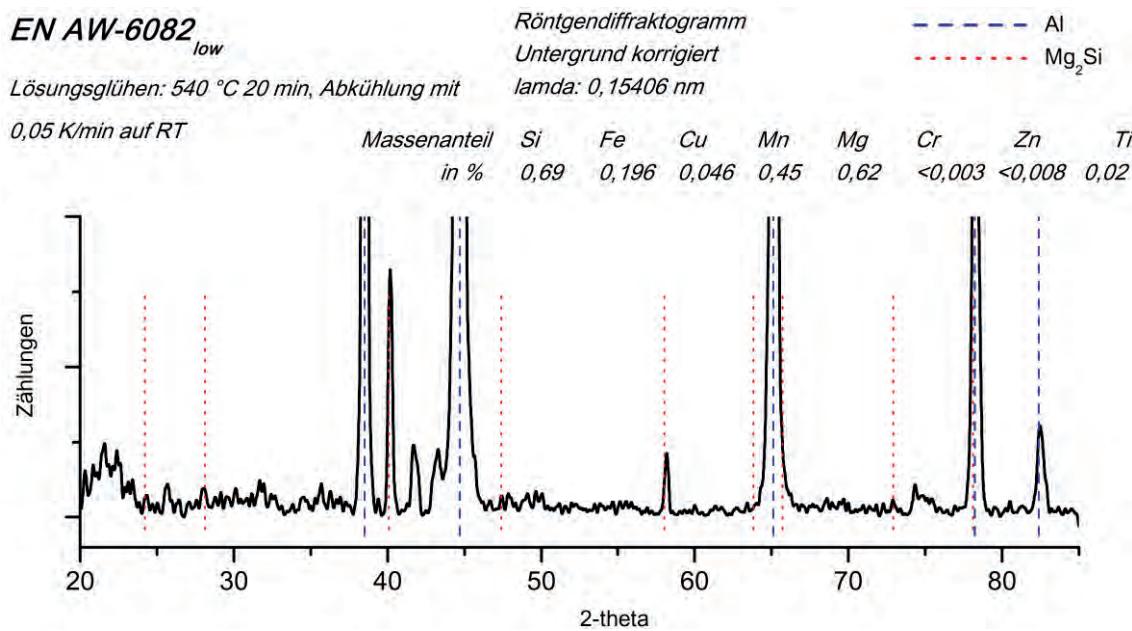


Abbildung 99: Röntgenbeugungsdiagramme einer Charge der Legierung EN AW-6082<sub>low</sub> nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen.



## 4.6 Ergebnisse einer Charge der Legierung EN AW-6082<sub>high</sub>

Abbildung 100 stellt ausgewählte DSC-Abkühlkurven von EN AW-6082<sub>high</sub> in einem Geschwindigkeitsbereich von 0,5 bis 375 K/min dar. Bei 0,5 K/min sind deutlich zwei Hauptreaktionsbereiche zu erkennen. Dabei ist der Peak der Hochtemperaturreaktionen sehr breit gezogen. Insgesamt werden die Ausscheidungsreaktionen mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Die Hochtemperaturreaktionen werden bei niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten als die Niedertemperaturreaktionen vollständig unterdrückt. Die Ausscheidungen der Hochtemperaturreaktionen beginnen sofort mit einsetzender Abkühlung. Das Maximum der Hochtemperaturreaktionen wird schon bei 530 °C erreicht. Das Ende der Hochtemperaturreaktionen liegt bei etwa 340 °C, das der Niedertemperaturreaktionen bei etwa 190 °C.

Insgesamt werden die Ausscheidungsreaktionen mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Die Unterdrückung ist dabei für die Hochtemperaturreaktionen schon bei niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten vollständig. Ab 300 K/min können diese nicht mehr nachgewiesen werden. Bei der nächst langsameren Kühlgeschwindigkeit (250 K/min) sind für die Hochtemperaturreaktionen noch 0,59 J/g spezifische Ausscheidungswärme identifizierbar. Es ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund des sofortigen bzw. sehr schnellen Ausscheidungsbeginns eine Entkrümmung der DSC-Kurven für diese Charge nicht möglich war. Daher gelten die bestimmten spezifischen Ausscheidungswärmenden nur in erster Näherung. Für diese Charge werden deshalb in dem Diagramm der spezifischen Ausscheidungswärme als Funktion der Kühlgeschwindigkeit die Streuungen aus sechs Einzelmessungen anhand der Standardabweichung gezeigt. In den Fällen, in denen nur je eine Messung erfolgte wird eine Unsicherheit von 15 % angenommen. Die Niedertemperaturreaktionen sind bei EN AW-6082<sub>high</sub> mit den Kühlgeschwindigkeiten, die im schnellsten verwendeten DSC erreicht werden können, nicht vollständig zu unterdrücken. Bei der schnellsten untersuchten Kühlgeschwindigkeit 375 K/min werden durch die Niedertemperaturreaktionen noch etwa 5 J/g freigesetzt (Abbildung 102).

Die Temperaturbereiche der Reaktionen, insbesondere die der Niedertemperaturreaktionen, verschieben sich mit variierender Geschwindigkeit. Der Start der Hochtemperaturreaktionen und damit auch der gesamten Ausscheidung wird erst ab 30 K/min mit steigender Kühlgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Dabei ist nicht sicher, ob diese Verschiebung durch die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Einschwingproblematik erzeugt wird.

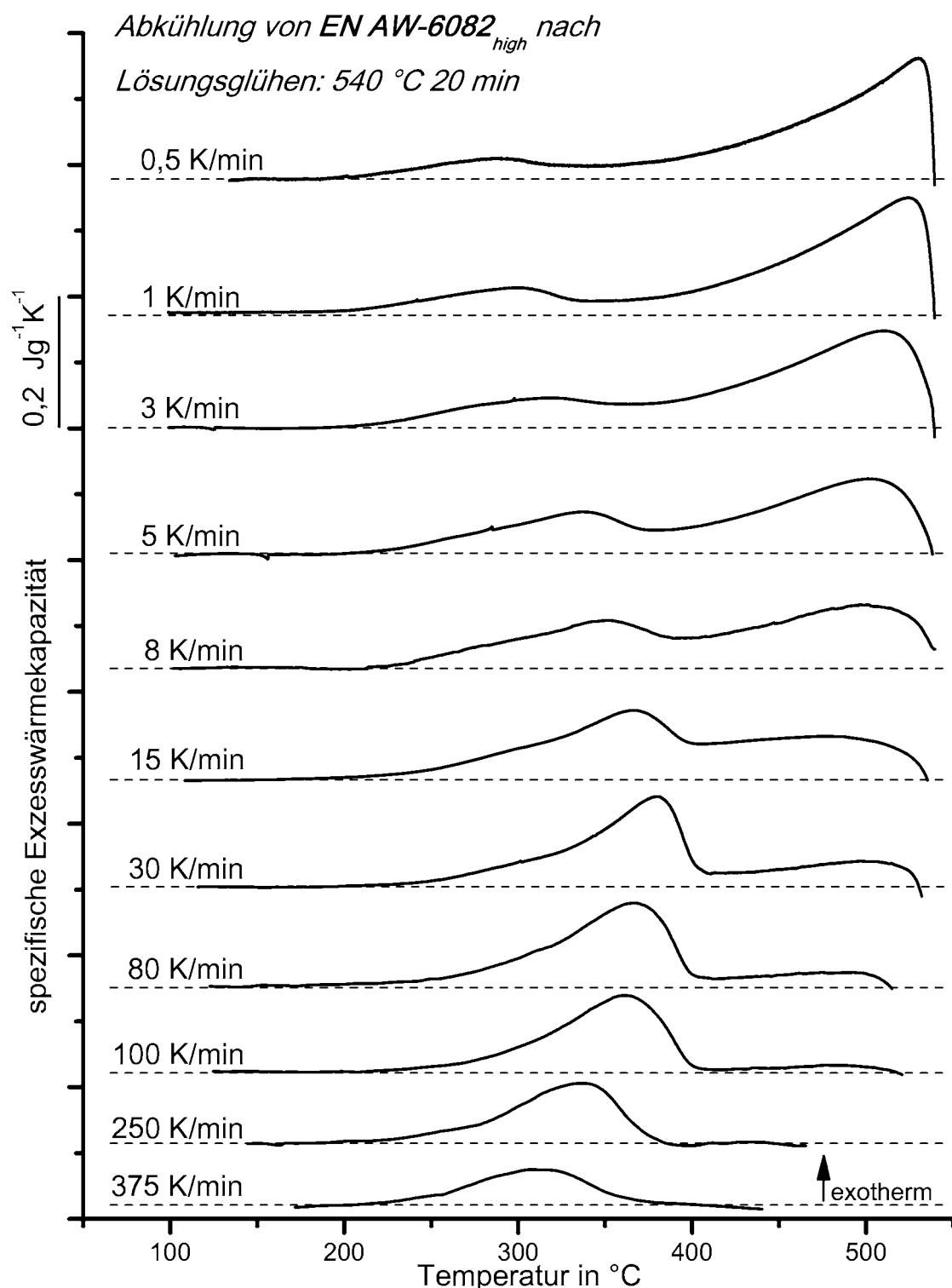


Abbildung 100: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>high</sub> von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,5 K/min bis 375 K/min (0,5 bis 8 K/min: Setaram DSC 121; 15 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 80 bis 375 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).

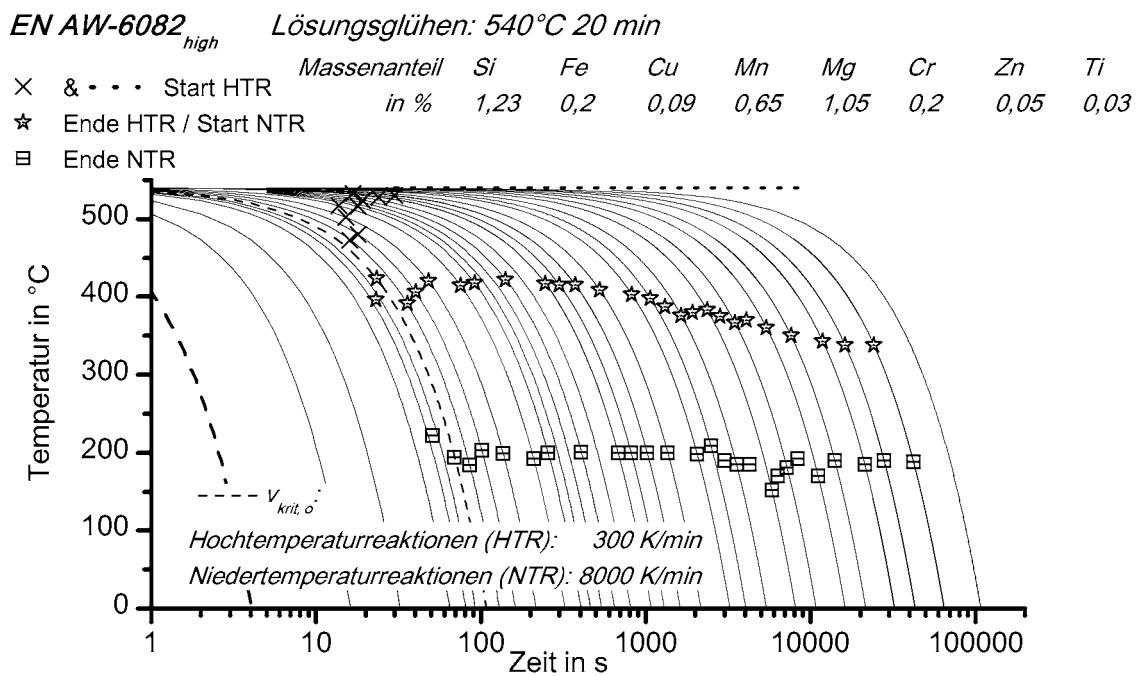


Abbildung 101: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>high</sub>.

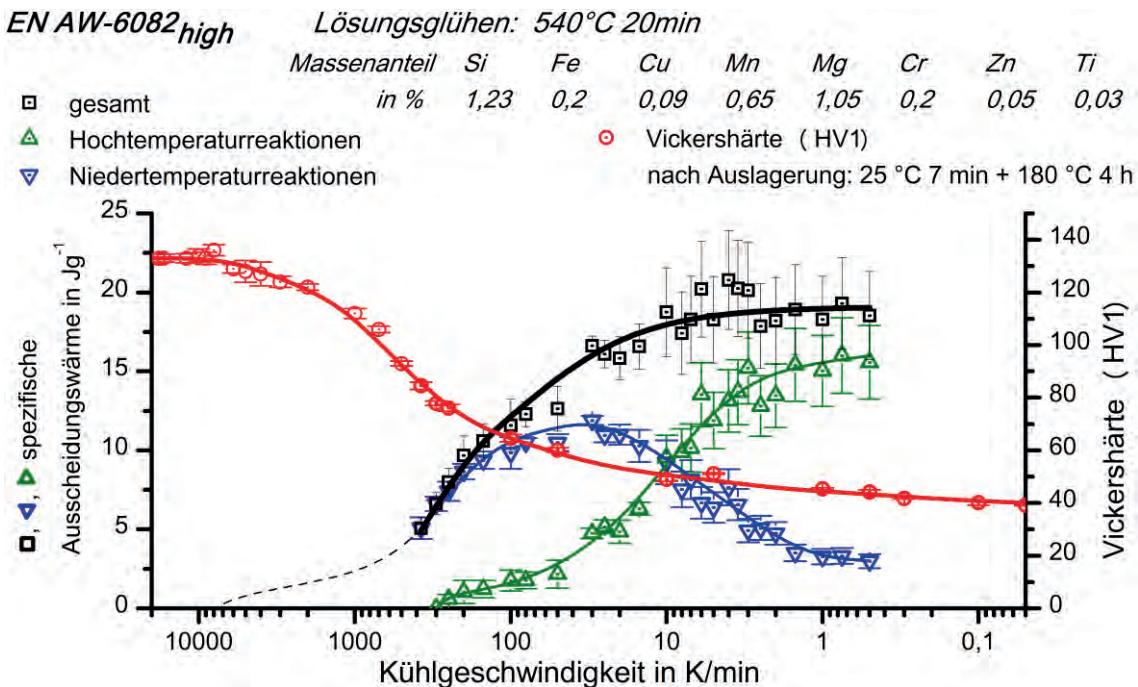


Abbildung 102: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6082<sub>high</sub>.

Erst bei Unterdrückung der Hochtemperaturreaktionen kann sicher davon ausgegangen werden, dass die Ausscheidungsreaktionen nicht sofort mit einsetzender Kühlung beginnen. Das Maximum der Hochtemperaturreaktionen driftet von 0,5 K/min bis zur nahezu vollständigen Unterdrückung von 530 °C auf 430 °C. Die Drift des Maximums der Niedertemperaturreaktionen erfolgt in dem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,5 K/min bis 30 K/min zu höheren Temperaturen, von 290 °C zu 330 °C. Ab 30 K/min

erfährt die Drift des Maximums der Niedertemperurreaktionen eine Umkehr zu niedrigeren Temperaturen.

Abbildung 101 zeigt einen Teilbereich des kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms der untersuchten Charge EN AW-6082<sub>high</sub>. Der sofortige Beginn der Ausscheidungsreaktionen mit Einsetzen der Abkühlung (bei Kühlungen langsamer als 30 K/min) wird durch eine gepunktete waagerechte Linie bei 540 °C verdeutlicht.

Abbildung 102 zeigt einen Vergleich von nach Abkühlung von EN AW-6082<sub>high</sub> auf Raumtemperatur freigesetzter spezifischer Ausscheidungswärme und Vickershärte nach anschließender Warmauslagerung. Von langsamen Raten aus betrachtet nimmt die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperurreaktionen stetig ab. Die der Niedertemperurreaktionen nimmt zunächst zu und fällt erst nach einem Maximum kontinuierlich ab. Insgesamt werden von EN AW-6082<sub>high</sub> maximal etwa 19 J/g Wärme freigesetzt. Von 0,5 K/min bis hin zu einigen K/min ist die Intensität der Hochtemperurreaktionen mit etwa 16 J/g konstant. Ab 10 K/min ist mit steigender Rate eine deutliche Abnahme der Intensität der Hochtemperurreaktionen zu erkennen. Die spezifische Ausscheidungswärme der Niedertemperurreaktionen nimmt von 0,5 K/min bis 30 K/min zu. Bei 30 K/min erreicht sie mit etwa 11 J/g ihr Intensitätsmaximum. Mit weiter steigender Kühlgeschwindigkeit nimmt die Intensität der Niedertemperurreaktionen stetig ab. Durch die Hochtemperurreaktionen wird gegenüber den Niedertemperurreaktionen bei 0,5 K/min etwa die fünffache Wärmemenge freigesetzt. Bei etwa 10 K/min setzen beide Hauptreaktionsbereiche etwa gleiche Wärmemengen frei. Der Verlauf der spezifischen Ausscheidungswärme wurde entsprechend der Erfahrungen der Ergebnisse der Legierungen EN AW-6063 und 6005A und des dabei erkannten umgekehrt proportionalen Härteverlaufs erweitert (gestrichelte Linie).

Die Härte nach Warmauslagerung ist im Bereich niedriger Kühlraten minimal. Sie steigt mit zunehmender Geschwindigkeit stetig an. Die Anstiege sind dabei, in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsbereich, unterschiedlich. Im Geschwindigkeitsbereich von 0,05 K/min bis 100 K/min ist nur ein sehr leichter Anstieg zu erkennen. Zwischen 100 K/min und einigen 1000 K/min ist der Anstieg deutlich steiler. Das Maximum von 136 HV1 erreicht die Härte von EN AW-6082<sub>high</sub> bei 8000 K/min. Bei höheren Raten ist die Härte etwa gleichbleibend (bis 18000 K/min geprüft).

Abbildung 105 zeigt metallographische Schliffbilder aus einem Lichtmikroskop (links) und aus einem REM (rechts). Dargestellt werden Bilder ausgewählter Kühlzustände

(0,05; 0,5; 5; 50 und 375 K/min) von EN AW-6082<sub>high</sub>. Die Kühlgeschwindigkeit variiert von gleichgewichtsnaher Abkühlung (0,05 K/min) bis 375 K/min. In der REM-Bilderserie ist sehr gut zu erkennen, dass die hellen Teilchen in allen Kühlzuständen gleichmäßig verteilt in ähnlichen Größen und Mengen vorhanden sind und scheinbar nicht durch die angewandte Wärmebehandlung beeinflusst werden.

Gegenüber den anderen bislang vorgestellten Legierungen besitzt EN AW-6082<sub>high</sub> auch nach dem Lösungsglühen eine wesentlich feinere Kornstruktur. Die Körner sind etwa so groß wie die groben dunklen Mg<sub>2</sub>Si Sekundärausscheidungen bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen. Es können in den Aufnahmen aus Lichtmikroskop und REM keine intragranularen Mg<sub>2</sub>Si-Sekundärausscheidungen erkannt werden. Mg<sub>2</sub>Si liegt nach den Ergebnissen von Lichtmikroskop und REM bei EN AW-6082<sub>high</sub> nur als Korngrenzausscheidung vor. Die dunklen Sekundärausscheidungen werden deutlich von der Kühlrate beeinflusst. Ihre Größe nimmt mit steigender Kühlgeschwindigkeit ab. Allerdings können auch nach überkritischer Abschreckung noch Ausscheidungen von Mg<sub>2</sub>Si gezeigt werden (Abbildung 104). Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Ausscheidungsteilchen wurde mittels EDX untersucht. Die hellen Ausscheidungen bestehen im Wesentlichen aus den Elementen Fe, Mn, Si, Cr sowie vereinzelt aus Cu und Ti. Zusammen mit der Erkenntnis, dass die hellen Teilchen nicht durch die angewandte Wärmebehandlung beeinflusst werden, kann geschlussfolgert werden, dass es sich hierbei um Primärausscheidungen handelt. Die dunklen Ausscheidungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV untersucht. Dabei variierte die detektierte Menge an Al relativ stark. Die Mengenverhältnisse von Mg zu Si blieben jedoch relativ konstant. Bei der Untersuchung der Ratenabhängigkeit ergibt sich ein relativ konstantes Atommengenverhältnis von etwa 1,5 bis 1,75:1 Mg:Si.

Die Entwicklung des Volumenanteils an Mg<sub>2</sub>Si als Funktion der Kühlgeschwindigkeit aus metallographischem Experiment und Berechnung sowie die Entwicklung der Teilchenausdehnungen sind in Abbildung 103 dargestellt. Die Kurven gleichen sich in dem Geschwindigkeitsbereich von 0,5 K/min bis etwa 10 K/min. Danach zeigen sie deutlich unterschiedliche Verläufe. Nach den DSC-Daten nimmt der Volumenanteil mit weiter steigender Kühlgeschwindigkeit stetig ab, bis er bei 300 K/min zu Null wird. Metallographisch wurde hingegen ermittelt, dass der Volumenanteil von Mg<sub>2</sub>Si zwischen 10 K/min und etwa 100 K/min von rund 2,5 auf 1,0 % abnimmt und bei höheren Raten etwa konstant bleibt.

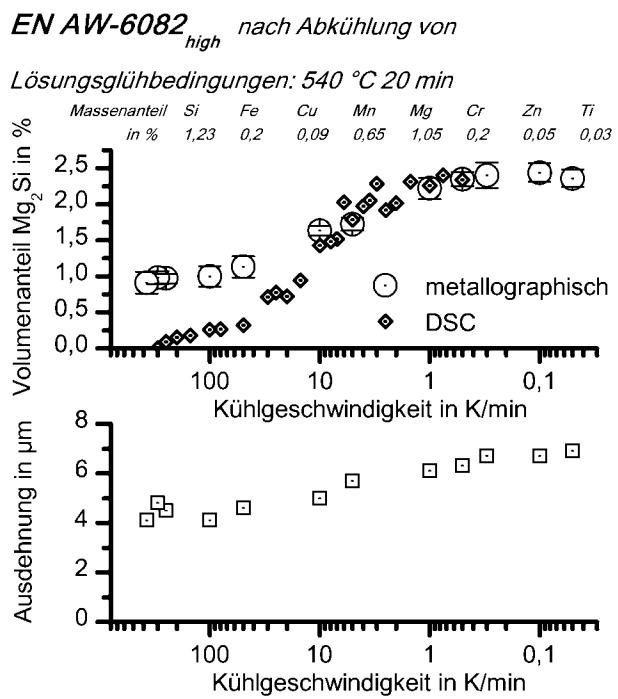
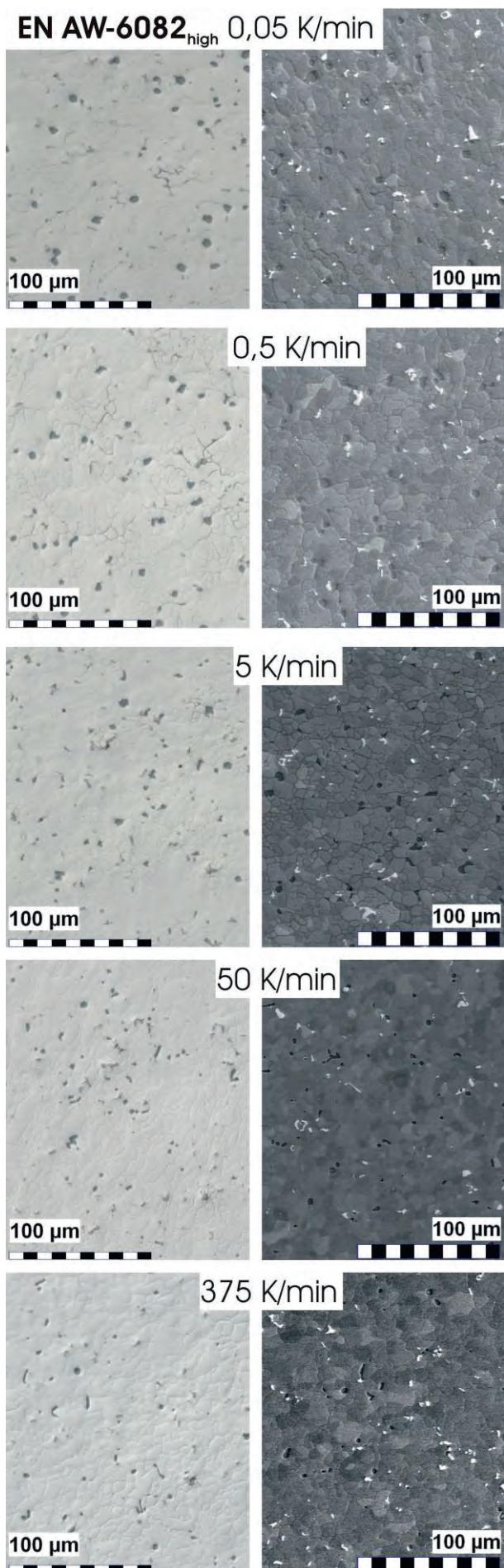


Abbildung 103: Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6082<sub>high</sub> sowie deren mittlere Maximalausdehnung als Funktion der Kühlgeschwindigkeit.

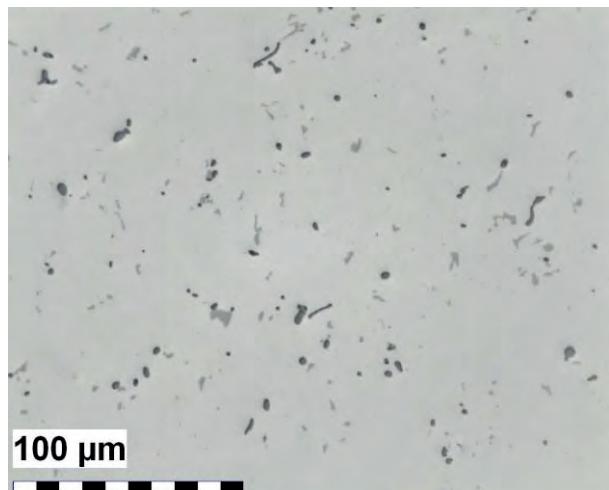


Abbildung 104: EN AW-6082<sub>high</sub> poliert nach Abkühlung mit 8000 K/min.

Abbildung 105: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6082<sub>high</sub> mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck [94] (links LM, rechts REM).

Abbildung 106 zeigt ein XRD-Spektrum der Aluminiumlegierung EN AW-6082<sub>high</sub> nach gleichgewichtsnaher Abkühlung. Unter den  $2\theta$  Winkeln  $40,1^\circ$ ;  $58,0^\circ$ ;  $24,2^\circ$ ;  $47,4^\circ$  und  $72,9^\circ$  sind deutlich Interferenzpeaks an Stellen zu erkennen, an denen sie bei der Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung für Mg<sub>2</sub>Si zu erwarten sind. Von der Anwesenheit der Kristallstruktur von Mg<sub>2</sub>Si kann daher nach gleichgewichtsnaher Abkühlung sicher ausgegangen werden.

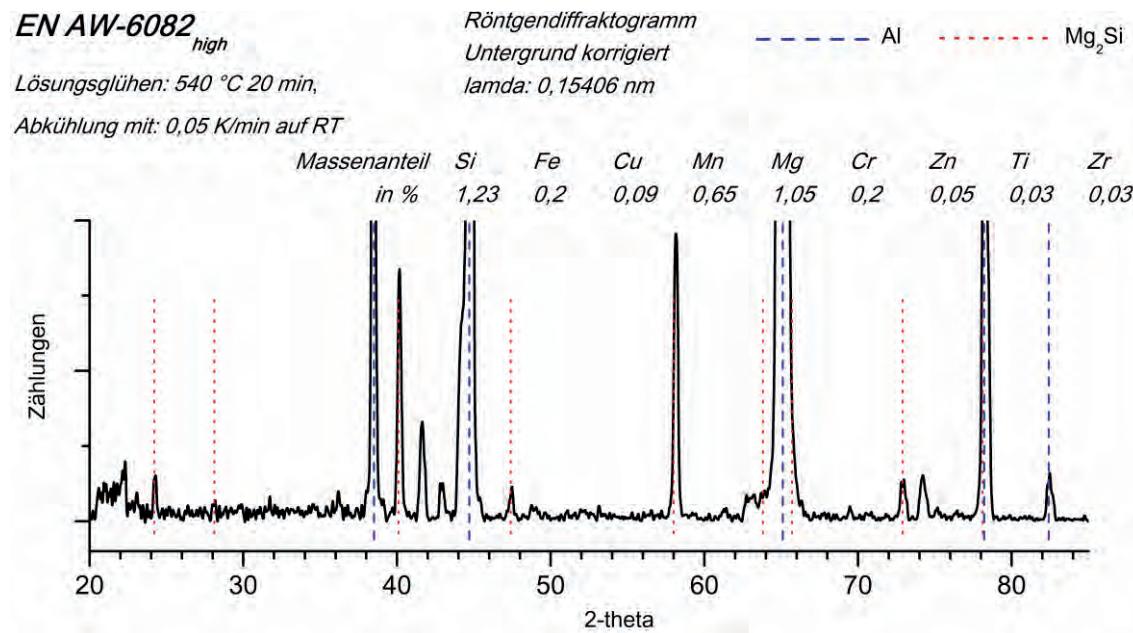


Abbildung 106: Röntgenbeugungsdiagramm einer Charge der Legierung EN AW-6082<sub>high</sub> nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen.



## 4.7 Vergleich der Legierungen

Im Vergleich der fünf untersuchten Legierungen ist als hervorzuhebendes Ergebnis festzustellen, dass alle Legierungen ein ähnliches Ausscheidungsverhalten mit zwei Hauptreaktionsbereichen, den Hochtemperaturreaktionen und den Niedertemperaturreaktionen aufweisen (siehe Übersicht Faltblatt am Ende des Dokumentes). Es gibt bei allen Legierungen (oft bei langsamen Geschwindigkeiten) in den DSC-Kurven Hinweise darauf, dass diese Hauptreaktionsbereiche sich jeweils aus mehreren Reaktionen zusammensetzen. Dies kann aus den Übersichtsdarstellungen von Abkühlkurven über den gesamten untersuchten Geschwindigkeitsbereich jedoch nur bei 6082<sub>low</sub> eindeutig erkannt werden. Daher scheint es bei der vergleichenden Betrachtung aller Legierungen sinnvoll, eine Einteilung in Hochtemperaturreaktionen und Niedertemperaturreaktionen vorzunehmen.

Alle Legierungen besitzen ähnliche Temperaturbereiche, in denen die Ausscheidungen ablaufen. Die Maxima der Hochtemperaturreaktionen driften mit steigender Kühlgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen. Die Drift der Maxima der Niedertemperaturreaktionen erfolgt bis etwa zur oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit der Hochtemperaturreaktionen zu höheren Temperaturen. Danach bleibt er über ein gewisses Kühlgeschwindigkeitsintervall etwa konstant. Bei den beiden niedriger legierten Chargen EN AW-6060 und 6063 driftet das Maximum scheinbar bei höheren Raten nochmal leicht zu höheren Temperaturen. Bei den anderen drei Legierungen driftet das Maximum bei unterdrückten Hochtemperaturreaktionen zu niedrigeren Temperaturen. Bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen ist mit steigendem Legierungsgehalt ein Anstieg der Starttemperatur der gesamten Ausscheidungsreaktion zu verzeichnen.

Die Abbildung 107 zeigt einen Vergleich der fünf untersuchten Legierungen (A) anhand ihrer gesamten, nach der Abkühlung auf Raumtemperatur freigesetzten spezifischen Ausscheidungswärmen sowie (B) der Vickershärte nach Warmauslagerung als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit. Die Achse der Kühlgeschwindigkeit ist absteigend logarithmisch skaliert, um eine gute Vergleichbarkeit zu den kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen zu ermöglichen. Die Gesamt-Ausscheidungswärme nimmt mit steigender Kühlrate bei allen Legierungen aufgrund der zunehmenden Diffusions- und damit Ausscheidungsunterdrückung ab.

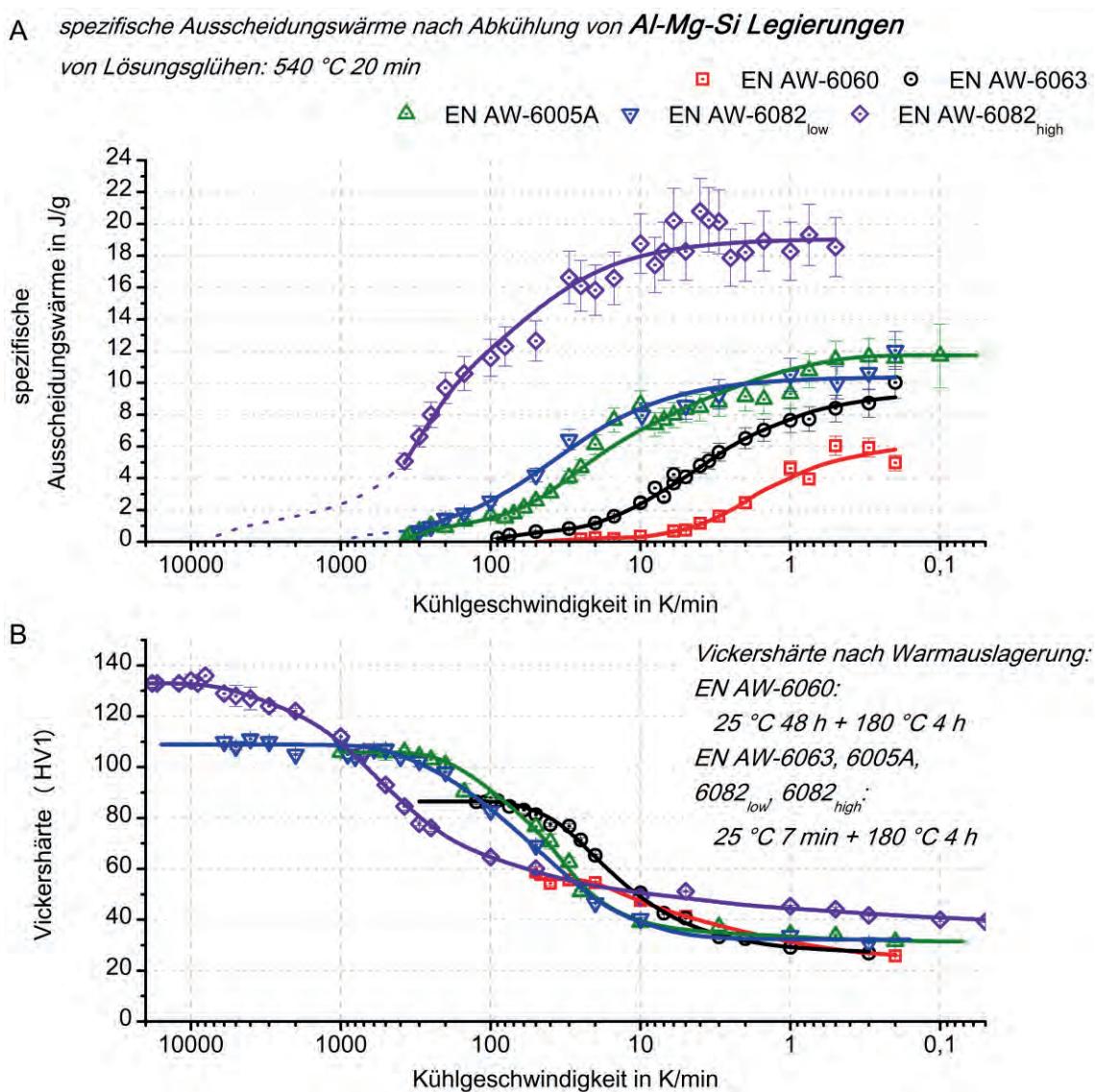


Abbildung 107: Gegenüberstellung der spezifischen Ausscheidungswärmen (A) und der Vickershärten nach Warmauslagerung (B) als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit als Vergleich der untersuchten Legierungsvarianten.

Die gesamte Ausscheidungskinetik ist abhängig vom Legierungsgehalt: Obere und untere kritische Abschreckgeschwindigkeit steigen mit steigendem Legierungsgehalt. Auch die maximalen Intensitäten der Ausscheidungsreaktionen und damit die maximalen Mengen an freigesetzter Wärme werden mit steigendem Legierungsgehalt größer (Abbildung 107).

Die Härte nach Warmauslagerung nimmt bei allen Legierungen ab, solange langsamer als mit oberer kritischer Abschreckgeschwindigkeit gekühlt wurde. Die maximale Härte nimmt mit steigendem Legierungsgehalt zu. Im Mittel verdreifacht sich die Härte von langsamster zu oberer kritischer Abschreckgeschwindigkeit. Dies ist ein Indiz für das Potenzial der Ausscheidungsverfestigung von Al-Mg-Si Legierungen.

Vergleicht man die Entwicklung von spezifischer Ausscheidungswärme und Härte wird ein in etwa invers proportionaler Verlauf der jeweiligen Kurven deutlich. Für EN AW-6060, 6063 und 6005A ist in Abbildung 107 (sowie in Abbildung 78, Abbildung 84 und Abbildung 58) zu erkennen, dass die maximalen Härtewerte gerade dann erreicht werden, wenn keine Ausscheidungswärme mehr nachweisbar ist. Mit dieser Erkenntnis war es möglich, den Verlauf der spezifischen Ausscheidungswärmen der beiden Chargen von EN AW-6082 bei Kühlgeschwindigkeiten oberhalb von 300 K/min abzuschätzen (gestrichelte Fortsetzung der Ausscheidungswärme beider Chargen EN AW-6082 in Abbildung 93 und Abbildung 102). Damit war es auch möglich, Rückschlüsse auf die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten beider Zusammensetzungen von EN AW-6082 zu ziehen.

Abbildung 108 zeigt die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten von Al-Mg-Si-Legierungen in Abhängigkeit von ihren abgeschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteilen an  $Mg_2Si$ . Die Abschätzung erfolgte aus den Massenanteilen der Legierungselemente die aus einer OES-Analyse bekannt sind. Die Kühlgeschwindigkeitsachse ist logarithmisch geteilt. Die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten steigen signifikant mit steigendem Legierungsgehalt. In dem  $Mg_2Si$  Massenanteil-Intervall von etwa 0,7 % bis 1,65 % ist bei der oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit ein Anstieg von knapp zwei Größenordnungen zu verzeichnen. Alleine innerhalb des Normlegierungsbereiches EN AW-6082 liegt zwischen hoch- und niedriglegierter Variante ein Unterschied von nahezu einer

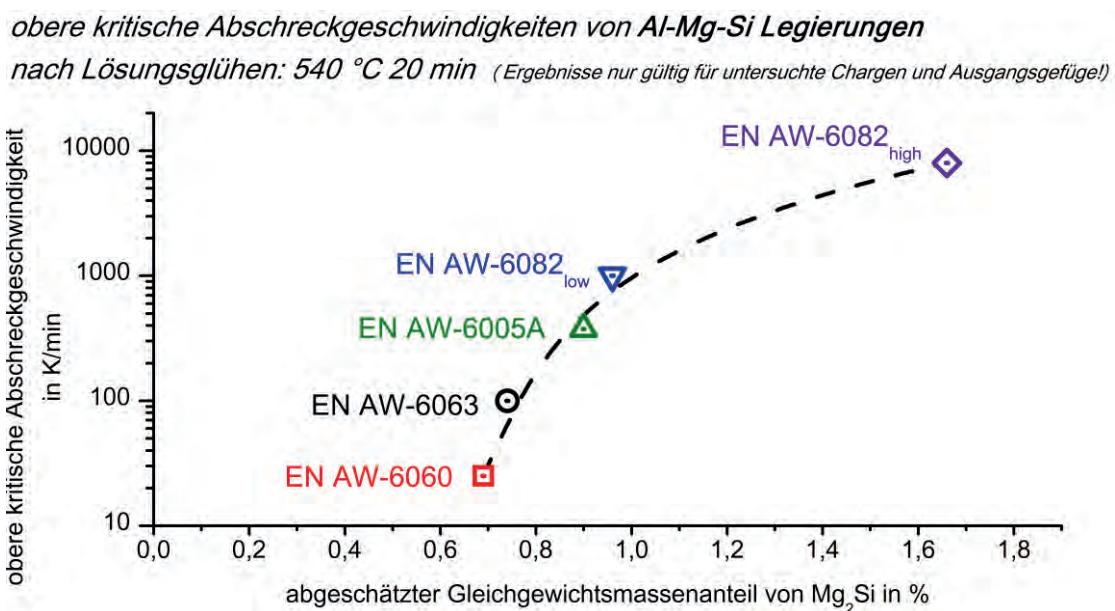


Abbildung 108: Obere kritische Abschreckgeschwindigkeiten von Al-Mg-Si-Legierungen als Funktion des abgeschätzten Massenanteils von  $Mg_2Si$  bei Raumtemperatur-Gleichgewicht.

Größenordnung. Daher ist darauf hinzuweisen, dass die gezeigten Ergebnisse nur für die untersuchten Zusammensetzungen gelten. Gleiches gilt entsprechend für die Ausgangsgefüge und Lösungsglühbedingungen.

Die XRD-Ergebnisse von Proben, die mit 0,05 K/min abgekühlt wurden, beweisen für alle Legierungen die Anwesenheit des kubisch flächenzentrierten Mg<sub>2</sub>Si Kristallgitters ( $a = 0,635 \text{ nm}$ ). Dies wurde für EN AW-6005A zusätzlich über EBSD-Analysen nachgewiesen. Für EN AW-6063, -6005A und -6082<sub>low</sub> wurde über metallographische Analysen an Proben der Serien *Variation der Temperatur* gezeigt, dass Mg<sub>2</sub>Si während der Hochtemperaturreaktionen gebildet wird. Wird Mg<sub>2</sub>Si innerhalb eines Aluminium-Mischkristallkorns ausgeschieden, bildet es Platten, die zum Teil senkrecht zueinander angeordnet sind. Diese Ausrichtung erfolgt vermutlich auf den {100} Ebenen des Aluminiummischkristalls. Es gibt bei allen Legierungen starke Indizien dafür, dass die Keimbildung von Mg<sub>2</sub>Si an Primärausscheidungen erfolgt. In allen, im Detail untersuchten groben Mg<sub>2</sub>Si Ausscheidungen wurden Primärausscheidungen gefunden.

## 5 Diskussion

### 5.1 Vergleichende Diskussion der Ergebnisse

#### 5.1.1 Diskussion der DSC-Ergebnisse und Härteverläufe

Wie die Ergebnisse im Vergleich der Legierungen (Kapitel 4.7) zeigen, ist das Ausscheidungsverhalten der fünf untersuchten Al-Mg-Si-Legierungen sehr ähnlich. Die Hauptreaktionsbereiche liegen für alle Legierungen in ähnlichen Temperaturbereichen. Die Starttemperatur der gesamten Ausscheidung steigt dabei mit zunehmendem Legierungsgehalt. Einen Hinweis auf den Temperaturbereich des zu erwartenden Beginns der Ausscheidungsreaktionen liefert die Löslichkeitsgrenze von  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) im  $\alpha$ -Mischkristall innerhalb des quasibinären Zustandsdiagramms Al- $Mg_2Si$ . Dies wird in Abbildung 109 verdeutlicht, in dem das schematisch dargestellte, quasibinäre Zustandsdiagramm Al- $Mg_2Si$  mit dem Ausscheidungsverhalten von höchster und niedrigster untersuchter Zusammensetzung (Abbildung 109 (B) | Abbildung 109 (C)) bei langsamer Abkühlung mit 0,3 K/min verglichen wird. Für beide Chargen sind die abgeschätzten  $Mg_2Si$ -Konzentrationen bei Lösungsglühtemperatur markiert. Das Schema des quasibinären Zustandsdiagramms Al- $Mg_2Si$  zeigt, dass die Löslichkeitsgrenze, und damit der Ausscheidungsbeginn bei gleichgewichtsnaher Abkühlung, bei der Legierungskonzentration von EN AW-6060 bei etwa 425 °C liegt. EN AW-6082<sub>high</sub> scheint bei 540 °C noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze zu liegen. Obwohl 540 °C eine typische Lösungsglühtemperatur für EN AW-6082 ist, kann bei der untersuchten Charge EN AW-6082<sub>high</sub> nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass das Lösungsglühen im Einphasengebiet des homogenen Mischkristalls durchgeführt wurde. Laut der in Abbildung 109 rechts oben gezeigten DSC-Kurve von EN AW-6082<sub>high</sub> mit einer Kühlgeschwindigkeit von 0,3 K/min beginnt die Ausscheidungsreaktion bei einsetzender Abkühlung sofort.

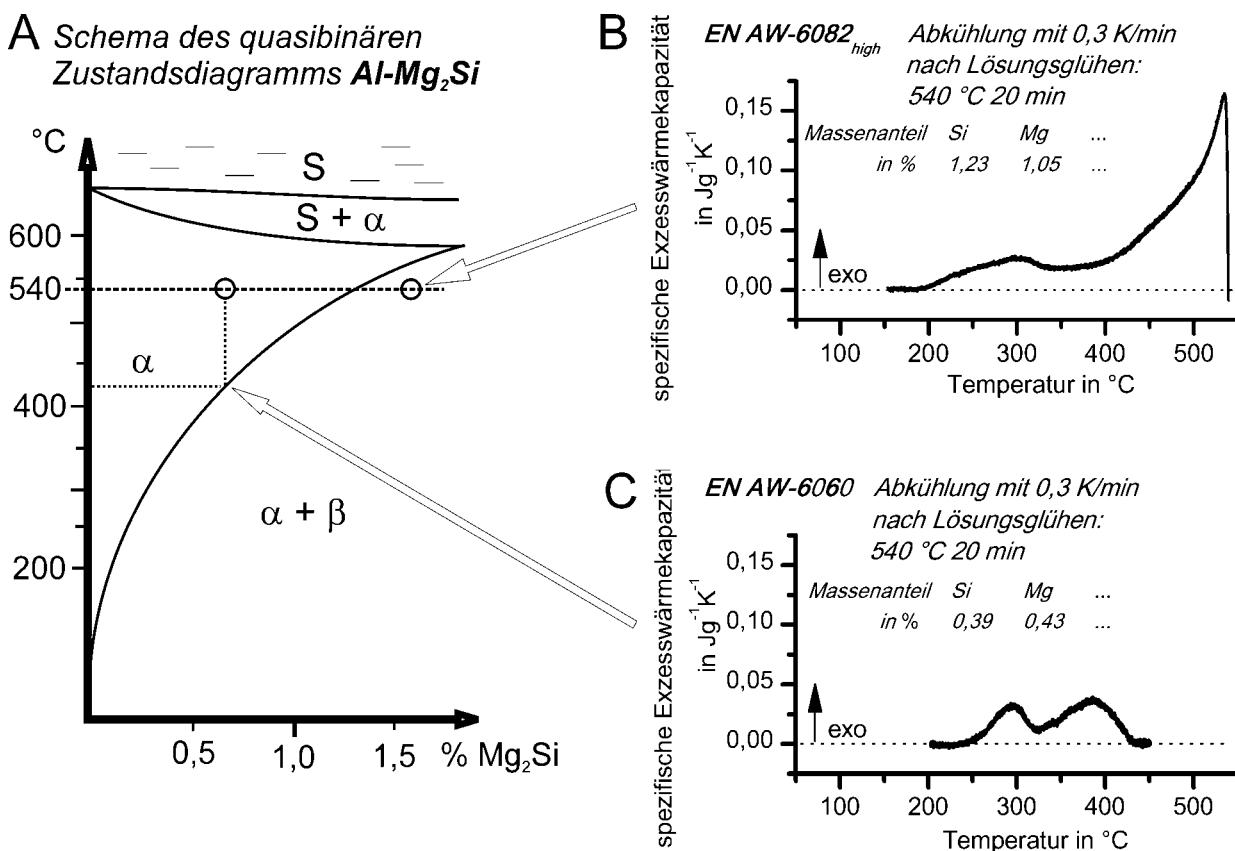


Abbildung 109: Vergleich des thermischen Ausscheidungsverhaltens von EN AW-6082<sub>high</sub> (B: höchster untersuchter Legierungsgehalt) und EN AW-6060 (C: niedrigster untersuchter Legierungsgehalt) bei langsamer Abkühlung mit 0,3 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. In diesem verdeutlicht der Schnittpunkt der waagerechten gestrichelten Linien mit der Löslichkeitsgrenze den zu erwartenden Ausscheidungsbeginn für beide Chargen.

Dies spricht dafür, dass das Lösungsglühen auf oder knapp unterhalb der Löslichkeitsgrenze durchgeführt wurde. Für EN AW-6060 zeigt eine vergleichbare DSC-Kurve, dass die Ausscheidungsreaktion bei etwa 430 °C und damit gut 110 K unterhalb der Lösungsglühtemperatur beginnt. Die DSC-Ergebnisse stützen somit eindeutig die Erwartungen zum Ausscheidungsbeginn aus dem quasibinären Zustandsdiagramm. Alle Legierungen lassen sich in dieser Art in das quasibinäre Zustandsdiagramm einordnen. Auch die Starttemperaturen der Hochtemperaturreaktionen aller anderen untersuchten Legierungen stimmen bei sehr langsamer Abkühlung in etwa mit der Löslichkeitsgrenze überein. Das quasibinäre Zustandsdiagramm  $\text{Al}-\text{Mg}_2\text{Si}$  bestätigt somit die experimentellen Ergebnisse. Dies wird auch durch die Abbildung 110 unterstützt, die die Solvuslinie des Aluminiummischkristalls in der Aluminiummecke des Systems  $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$  darstellt. Ein Hinweis darauf, dass sich die untersuchten Chargen nur in erster Näherung in das quasibinäre Zustandsdiagramm einordnen lassen, ist daran zu erkennen, dass im quasibinären Zustandsdiagramm nur eine Löslichkeitsgrenze für die Phase  $\beta$  im Aluminiummischkristall  $\alpha$  gegeben ist.

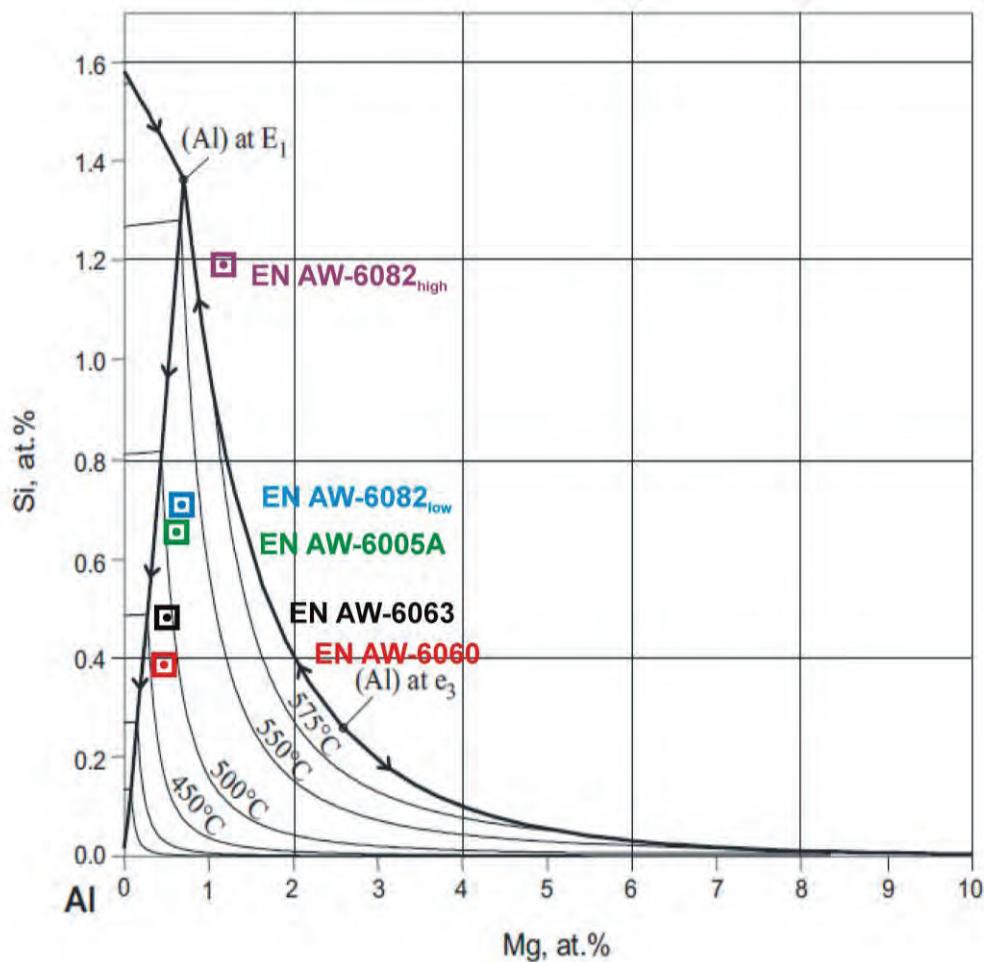


Abbildung 110: Solvuslinie des Aluminiummischkristalls im System Al-Mg-Si [109].

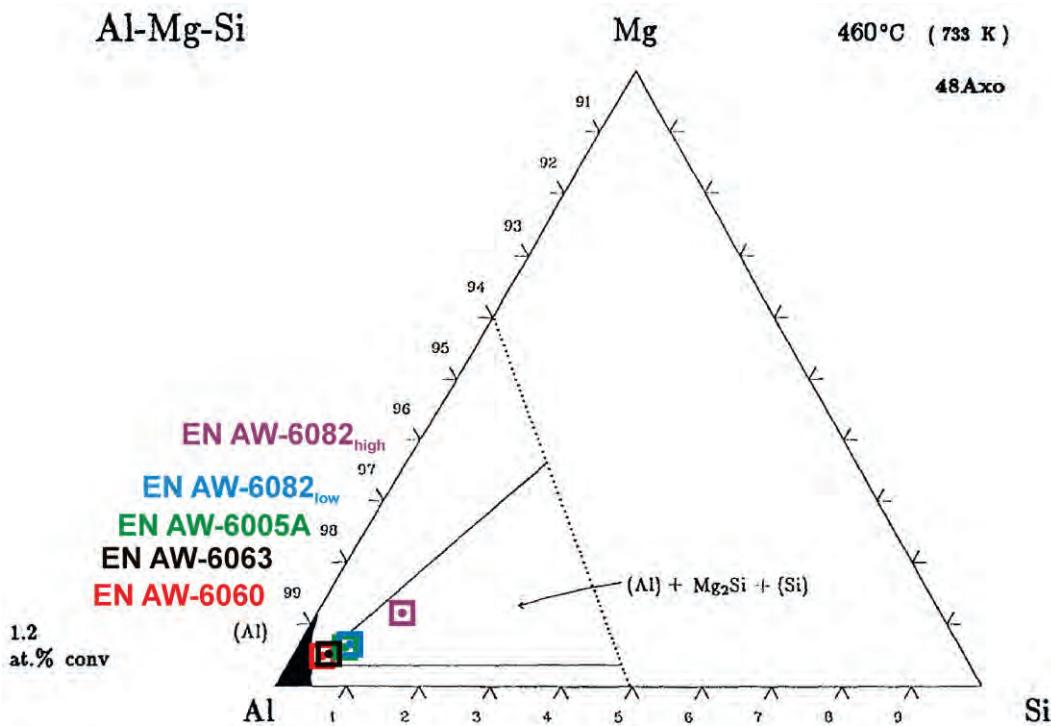


Abbildung 111: Isothermer Schnitt des ternären Zustandsdiagramms der Aluminiummecke Al-Mg-Si bei 460 °C [110].

Die DSC-Ergebnisse aller untersuchten Chargen zeigen bei langsamen Kühlgeschwindigkeiten mindestens zwei Hauptreaktionsbereiche. Hierfür sind zwei verschiedene Begründungen denkbar. Zum einen könnte es sein, dass bei den langsamsten auswertbaren DSC-Messungen noch nicht der Gleichgewichtszustand erreicht wird und hierfür noch langsamere Raten notwendig wären. Zum anderen könnte es sein, dass bei den Legierungen mit Silizium-Überschuss eine zweite Phase in dem zutreffenden Zustandsdiagramm liegt. Diese Möglichkeit wird durch das Diagramm in Abbildung 111 unterstützt. Demnach sind bei 460 °C in allen untersuchten Chargen die drei Phasen Aluminiummischkristall, Mg<sub>2</sub>Si und Siliziummischkristall miteinander im Gleichgewicht. Die Informationen aus diesem Diagramm können jedoch keinen Hinweis auf die Art der Ausscheidungen bei den Niedertemperaturreaktionen geben, da es sich um einen isothermen Schnitt bei 460 °C handelt, bei dem die Niedertemperaturreaktionen in keinem Fall auftreten. Allerdings könnte es sein, dass bei den Hochtemperaturreaktionen neben Mg<sub>2</sub>Si als zweite Unterreaktion eine Siliziummischkristallphase ausgeschieden wird.

Eine Betrachtung des Intensitätsverlaufes der Hauptreaktionsbereiche als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit im Vergleich aller untersuchten Legierungen unterstützt die Wahl der Aufteilung des gesamten Ausscheidungsbereiches in Hoch- und Niedertemperaturreaktionen (siehe Faltblatt). Beide Hauptreaktionsbereiche zeigen bei allen Legierungen eine ähnliche Entwicklung. Die Intensität und damit die freigesetzte spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen nimmt mit steigender Kühlgeschwindigkeit (bei EN AW-6082<sub>high</sub>, -6005A und -6060 von einem Plateau bei sehr niedrigen Raten ausgehend) kontinuierlich ab und wird bei niedrigeren Raten als die Niedertemperaturreaktionen vollständig unterdrückt. Diese nehmen in der Intensität bei allen Legierungen mit steigender Rate zuerst zu und dann ab. Hierbei fallen zwei physikalisch so nicht zu erwartende Phänomene auf. Die Intensität der Niedertemperaturreaktionen nimmt mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunächst zu und die Peaktemperatur der Niedertemperaturreaktionen steigt mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunächst an.

Vielmehr sind mit steigenden Kühlgeschwindigkeiten eine zunehmende Unterdrückung der Ausscheidungsreaktion und damit eine Verringerung der Intensität sowie eine Absenkung der Peaktemperatur zu erwarten. Dieses unerwartete Verhalten kann nur aus der Betrachtung der gesamten Ausscheidungsreaktion heraus erklärt werden.

Die gesamte Ausscheidungsreaktion wird bei allen Legierungen mit steigender Rate zunehmend unterdrückt. Dies wird bei Betrachtung der gesamten spezifischen Ausscheidungswärme der Legierungen deutlich (Abbildung 107).

Die Hochtemperaturreaktionen werden mit steigender Kühlgeschwindigkeit zunehmend unterdrückt. Somit binden die gebildeten  $Mg_2Si$ -Ausscheidungen weniger Legierungselementatome und folglich stehen für die Bildung von Ausscheidungen während der Niedertemperaturreaktionen höhere Übersättigungspotentiale zur Verfügung. Daher nehmen die Niedertemperaturreaktionen zunächst mit steigender Kühlgeschwindigkeit an Intensität zu. Erst ab Kühlgeschwindigkeiten, bei denen die Hochtemperaturreaktionen bereits stark eingeschränkt ablaufen, werden auch die Niedertemperaturreaktionen mit steigenden Kühlgeschwindigkeiten zunehmend unterdrückt. Es ist festzuhalten, dass in den entsprechenden Geschwindigkeitsbereichen die Diffusion schwächer abläuft, daher sind die gebildeten Teilchen deutlich kleiner.

Einige DSC-Kurven zeigen überlappende Peaks. Die Möglichkeiten der Trennung dieser Peaks sind in Kapitel 3.3.3 umfangreich beschrieben. In Detailbetrachtungen der DSC-Ergebnisse sind für alle untersuchten Zusammensetzungen Indizien vorhanden, die darauf hinweisen, dass die jeweiligen Hauptreaktionsbereiche aus mehreren Einzelreaktionen zusammengesetzt sind (Abbildung 91, Abbildung 41 und Abbildung 42). Dies ist in den Übersichten der Kühlkurven aus dem gesamten Geschwindigkeitspektrum jedoch auf den ersten Blick nur bei  $6082_{low}$  zu erkennen (Faltblatt). Die einzelnen Reaktionen lassen sich nicht scharf voneinander trennen. Da die Ausscheidungssequenz des Legierungssystems Al-Mg-Si nach POLMEAR [6] im Bezug auf die mögliche Vielfalt an zu bildenden Ausscheidungskristallen als die komplexeste aller aushärtbaren Aluminium-legierungssysteme gilt, könnten dabei durchaus eine Vielzahl von Reaktionen ablaufen. Nach Abbildung 111 ist zu erwarten, dass neben  $Mg_2Si$  auch Teilchen eines Siliziummischkristalls ausscheiden.

Die Ausscheidungsbildung während der Abkühlung scheint insgesamt ein kontinuierlicher Prozess aus einer festen Lösung heraus zu sein. Dieser läuft an vielen Orten des Gefüges gleichzeitig, mit jeweils im Detail verschiedenen Bedingungen (lokale Legierungselementkonzentrationen, Keimbedingungen etc.) ab. Die Faktoren, die maßgeblich die Ausscheidungssequenz während des Wiederaufheizens beeinflussen (siehe Kapitel 2.1.3), wie etwa (lokale) Zusammensetzung der Legierung, Lösungsglühtemperatur, Lösungsglühdauer usw. werden sicher auch hier eine Rolle spielen. Damit wird deutlich, dass eine Vielzahl intermetallischer Phasen gebildet

werden können, wobei die Bildung jedes einzelnen Teilchens einen Beitrag zu der freigesetzten spezifischen Ausscheidungswärme liefert.

Für die vereinfachende Darstellung dieses komplexen Sachverhaltes in kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen scheint es daher sinnvoll, den Ausscheidungsprozess während der Abkühlung in zwei Hauptreaktionsbereiche aufzuteilen (die i.d.R. wiederum überlappen). Nach den heutigen Erkenntnissen werden innerhalb eines Hauptreaktionsbereiches jeweils gleichartige Gefügebestandteile gebildet. Für die Hochtemperaturreaktionen ist dies die Ausscheidung von  $Mg_2Si$  und für die Niedertemperaturreaktionen die Ausscheidung von nadel- und lattenförmigen Vorstufenausscheidungen wie z.B.  $\beta_{\text{..}}$  und  $B_{\text{..}}$ . Dabei laufen wiederum z.B. bei der Ausscheidung von  $Mg_2Si$  mindestens zwei verschiedene Keimbildungsmechanismen ab. So wird  $Mg_2Si$  zum Teil innerhalb von Aluminiummischkristallkörnern, zum Teil jedoch auch an Korngrenzen ausgeschieden. In beiden Fällen dienen vermutlich Primärausscheidungen als lokale Keimstellen.

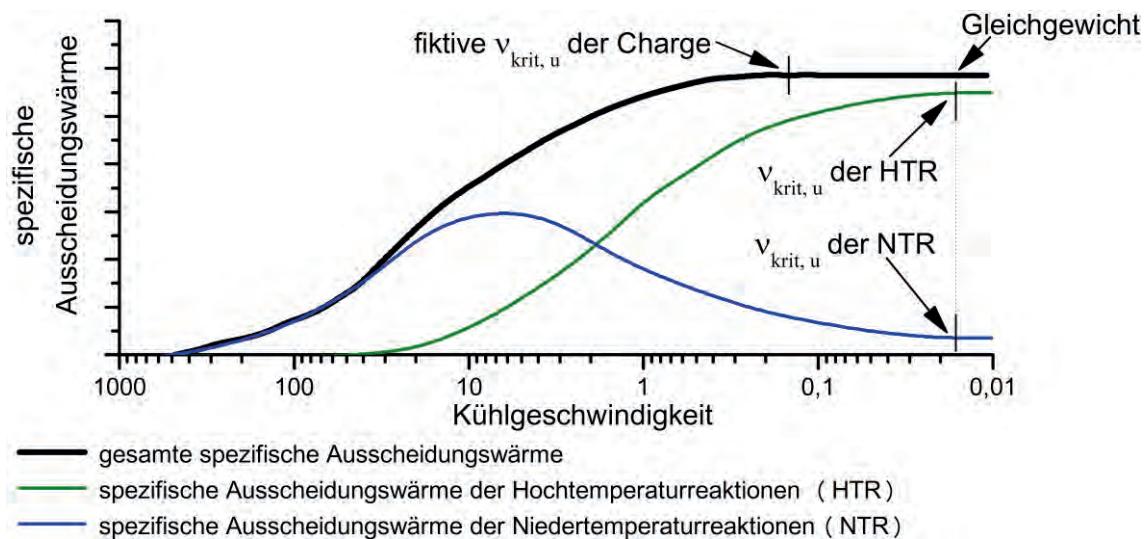
Bei EN AW-6082<sub>low</sub> ist es bei sehr langsamen Raten eindeutig, dass im Bereich der Hochtemperaturreaktionen mindestens zwei Reaktionen ablaufen (Abbildung 91). Eine Möglichkeit wäre, dass es sich bei der zweiten Ausscheidungsreaktion um die Ausscheidung von Siliziummischkristallteilchen handelt, die nach Abbildung 111 bei 460 °C für alle untersuchten Chargen existent sind. Dass innerhalb des Temperaturbereiches der Hochtemperaturreaktionen zwei verschiedene Reaktionen ablaufen, wird durch den Verlauf der spezifischen Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen als Funktion der Kühlgeschwindigkeit unterstützt. Anhand dieses Verlaufes ist die Aussage, dass mindestens zwei Reaktionen an den Hochtemperaturreaktionen beteiligt sind auch bedingt auf die anderen Legierungen übertragbar. Die Intensität der Hochtemperaturreaktionen nimmt stetig ab. Dabei ist in dem Anstieg der Kurve ein Sprung zu verzeichnen. Dies wird bei EN AW-6082<sub>low</sub> im Kühlgeschwindigkeitsbereich von etwa 5 bis 10 K/min besonders deutlich (Abbildung 93). Die spezifische Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen sinkt oberhalb dieses Kühlgeschwindigkeitsbereiches deutlich langsamer.

Ein solches Verhalten der Intensität der Hochtemperaturreaktionen ist bei den anderen untersuchten Legierungen prinzipiell auch vorhanden, jedoch meist deutlich weniger ausgeprägt. Der Sprung des Anstiegs könnte ein Indiz für die vollständige Unterdrückung einer der beiden, für EN AW-6082<sub>low</sub> erkannten, Reaktionsanteile der Hochtemperaturreaktionen sein.

Es kann vermutet werden, dass in diesem Fall z.B. die beiden erkannten Keimbildungsorte die zwei Unterreaktionen der Hochtemperaturreaktionen ausmachen. Dann sollte mit einsetzenden Hochtemperaturreaktionen zuerst die Ausscheidung von  $Mg_2Si$  an Korngrenzen ablaufen, da diese die energetisch günstigeren Keimbedingungen aufweisen.

Es kann geschlussfolgert werden, dass nicht nur die verschiedenen Keimbedingungen innerhalb eines Hauptreaktionsbereiches miteinander um die vorhandenen Legierungselementatome konkurrieren. Eine ähnliche Konkurrenz ist insbesondere auch zwischen den beiden Hauptreaktionsbereichen zu erwarten. Dies liefert die Erklärung, warum bei zunehmender Unterdrückung der Hochtemperaturreaktionen mit steigender Kühlgeschwindigkeit die Niedertemperaturreaktionen zunächst in ihrer Intensität zunehmen. Zudem wird bei Betrachtung der DSC-Kurvenübersichten deutlich, dass die Drift der Niedertemperaturreaktionen zu höheren Temperaturen, gerade in dem Geschwindigkeitsbereich eine Umkehr zu niedrigeren Temperaturen erfährt, in dem der Einfluss der Hochtemperaturreaktionen verschwindet.

Die Ausscheidungswärme nimmt dann ein Maximum an, wenn alle zuvor gelösten Legierungselementatome den Aluminiummischkristall verlassen haben, um neue Kristallgitter zu bilden. Bei EN AW-6005A, -6082<sub>low</sub> und -6082<sub>high</sub> nimmt die Ausscheidungswärme bei sehr geringen Kühlgeschwindigkeiten ab einer legierungsspezifischen Kühlgeschwindigkeit etwa einen Sättigungswert an (Abbildung 107). Neben der spezifischen Ausscheidungswärme bleibt auch der Volumenanteil von  $Mg_2Si$  bei sehr kleinen Raten etwa konstant (Abbildung 85, Abbildung 65 und Abbildung 97). Dieser Fakt spricht für die Annahme, ein gleichgewichtsnaher Zustand sei erreicht. In Abbildung 86, Abbildung 63 und Abbildung 95 ist aber schon augenscheinlich zu erkennen, dass bei langsamsten Raten wenige, grobe Ausscheidungen und bei etwas höheren Raten eine höhere Anzahl feinerer Ausscheidungen vorliegen. Deutlicher wird dies in der Entwicklung der mittleren Maximalausdehnung der Teilchen. Diese wächst mit sinkender Kühlgeschwindigkeit stetig (Abbildung 62, Abbildung 94 und Abbildung 103). Bei langsameren Raten ist bei gleichbleibendem Volumengehalt an Sekundärausscheidungen eine Veränderung des Gefüges festzustellen, da sich die Legierungselementatome mit abnehmender Kühlgeschwindigkeit in immer größeren Sekundärausscheidungsteilchen sammeln. Das konstant bleibende Volumen an Sekundärausscheidungen konzentriert sich mit zunehmender Kühlzeit zunehmend lokal und verkleinert somit die Grenzfläche zum Aluminiummischkristall. Die legierungsspezifische Kühlgeschwindigkeit, ab der eine Übersättigung des Misch-



**Abbildung 112:** Schematische Darstellung der Möglichkeit einer Abweichung von unterer kritischer Abkühlgeschwindigkeit der Legierung zu den unteren kritischen Kühlgeschwindigkeiten der Hauptreaktionsbereiche.

kristalls eintritt wird, in Anlehnung an die Terminologie bei Stählen, untere kritische Abschreckgeschwindigkeit genannt. Strenggenommen ist hier zwischen einer fiktiven unteren kritischen Kühlgeschwindigkeit der Legierungen und den unteren kritischen Kühlgeschwindigkeiten für die einzelnen Hauptreaktionsbereiche zu unterscheiden. Es ist möglich, dass bei einer bestimmten Rate eine fiktive untere kritische Kühlgeschwindigkeit der Legierung  $v_{krit,u}$  erreicht ist und alle zuvor beim Lösungsglühen gelösten Legierungselementatome sich an Ausscheidungsteilchen anlagert haben und dennoch die Hochtemperaturreaktionen bei langsameren Raten zunehmend Elemente binden. Dann könnten Unterschiede zwischen den unteren kritischen Raten der Charge sowie denen der Hauptreaktionsbereiche auftreten (Abbildung 112). In jedem Fall müssten die unteren kritischen Raten der Hauptreaktionsbereiche langsamer oder maximal gleich der unteren kritischen Rate einer Charge sein.

Für die niedrig legierten Chargen EN AW-6060 und -6063 konnte die untere kritische Abschreckgeschwindigkeit nicht gefunden werden, weil sogar die in den verwendeten DSC langsamsten messbaren Kühlgeschwindigkeiten noch zu schnell waren. Für zukünftige Arbeiten steht ein neues DSC vom CALVET-Typ [74] zur Verfügung (Setaram C 600), welches den messbaren Geschwindigkeitsbereich bis zu 0,01 K/min um mehr als eine Größenordnung zu langsameren Raten hin erweitert.

Sowohl die untere als auch die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit zur vollständigen Unterdrückung der gesamten Ausscheidungsreaktionen nehmen in Aluminiumlegierungen mit steigendem Legierungsgehalt zu (Abbildung 107 und Abbildung 108). Dies bedeutet, dass die gesamte Ausscheidungskinetik dem

Legierungsgehalt proportional ist. Die steht im Gegensatz zu dem bekannten Verhalten der kritischen Abschreckgeschwindigkeit von Stählen. Die erzielten experimentellen Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse früherer Berichte [1-4, 25]. Eine Erklärung kann darin gesehen werden, dass bei Aluminiumlegierungen mit steigendem Legierungsgehalt die Übersättigung steigt und damit nimmt die treibende Kraft für das Erreichen des Gleichgewichtes zu. Mit steigender Übersättigung wird der Abstand zwischen den Keimen verringert, damit verringert sich auch der zur Anlagerung an eine Ausscheidung notwenige Diffusionsweg. Bei Stählen konkurrieren zwei verschiedene Mechanismen. Die diffusionsgesteuerte Umwandlung von Austenit in Ferrit-Perlit sowie die diffusionslose Martensitbildung. Dabei hemmen gelöste Legierungselementatome die diffusionsgesteuerte Umwandlung von Austenit in Ferrit und Carbide und begünstigen dadurch die diffusionslose Umwandlung in Martensit [111].

Die spezifische Ausscheidungswärme der gesamten Ausscheidungsreaktion nimmt mit steigendem Legierungsgehalt zu. Abbildung 113 zeigt die gesamte spezifische Ausscheidungswärme der Legierungen als Funktion des abgeschätzten Gleichgewichtsmassenanteils an  $Mg_2Si$  bei Raumtemperatur für die langsamste bei allen Legierungen auswertbare Kühlgeschwindigkeit (0,5 K/min). Die Wertepunkte liegen näherungsweise auf einer Geraden die durch den Ursprung verläuft. Dies ist auch zu erwarten, da durch das reine Aluminium auch keine Ausscheidungswärme freigesetzt werden kann.

Die Abbildung 114 stellt die jeweiligen Maxima der freigesetzten spezifischen Ausscheidungswärme der Hauptreaktionsbereiche für die einzelnen Legierungen dar. Diese Maxima liegen zum Teil bei verschiedenen Geschwindigkeiten. Insbesondere die Maxima der spezifischen Ausscheidungswärme der Niedertemperaturreaktionen sind mit steigendem Legierungsgehalt bei höheren Kühlgeschwindigkeiten zu finden. Dieser Punkt stützt zusätzlich die Aussage, dass die gesamte Ausscheidungskinetik während des Abkühlens dem Legierungsgehalt proportional ist. Auch wenn die Einzelpunkte nicht einen vollkommen stetigen Verlauf zeigen, ist insgesamt ein deutlicher Zusammenhang zwischen Legierungsgehalt und maximaler Intensität beider Hauptreaktionen zu erkennen. Die Hochtemperaturreaktionen setzen grundsätzlich maximal etwas mehr Wärme frei als die Niedertemperaturreaktionen.

In Gegenüberstellung zu Abbildung 114 zeigt Abbildung 115 einen Vergleich der Kühlgeschwindigkeiten, die mindestens notwendig sind, um in den jeweiligen Chargen die einzelnen Hauptreaktionen vollständig zu unterdrücken. Aus Abbildung 115 wird

gesamte spezifische Ausscheidungswärme bei Abkühlung mit 0,5 K/min von  
Lösungsglügen: 540 °C 20 min bei Al-Mg-Si Legierungen

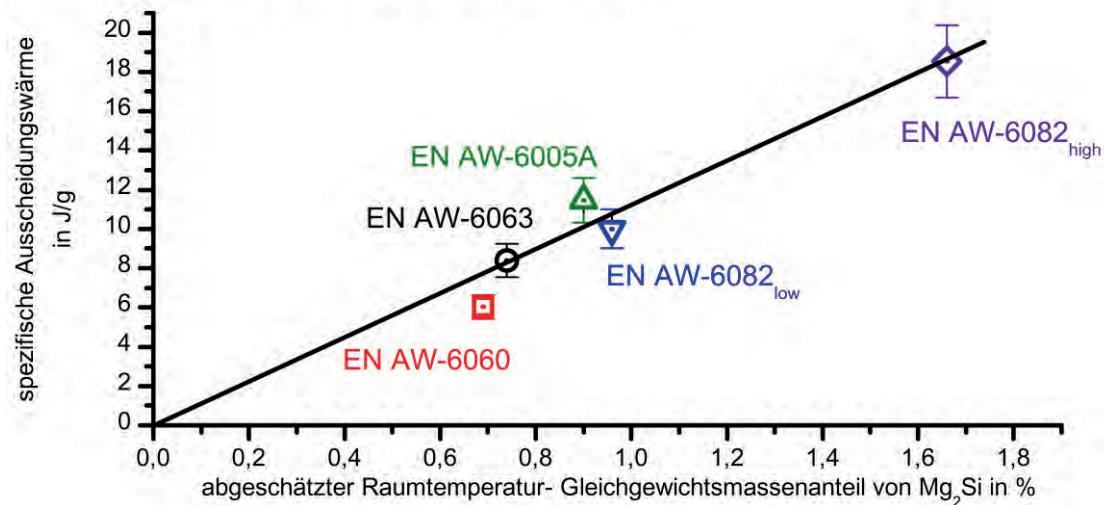


Abbildung 113: Gesamte spezifische Ausscheidungswärme bei einer Kühlgeschwindigkeit von 0,5 K/min als Funktion des abgeschätzten  $Mg_2Si$  Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils.

deutlich, dass die Niedertemperurreaktionen grundsätzlich höhere Kühlgeschwindigkeiten erfordern, um vollständig unterdrückt zu werden als die Hochtemperurreaktionen. Besonders deutlich wird der Einfluss des Legierungsgehaltes bei Betrachtung des Normlegierungsbereiches EN AW-6082. Zwischen hoch- und niedriglegierter Variante von EN AW-6082 unterscheidet sich die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit um nahezu eine Größenordnung. Es ist dabei zu bedenken, dass insbesondere bei diesen beiden Legierungsscharen neben den verschiedenen Legierungselementgehalten auch die Kornstruktur signifikant unterschiedlich ist. Bei EN AW-6082<sub>high</sub> ist die Korngröße nach dem Lösungsglühen deutlich kleiner als bei EN AW-6082<sub>low</sub>. Zurzeit ist unklar, welchen Einfluss die Korngröße auf das Ausscheidungsverhalten hat. Dass sie einen Einfluss hat, ist wegen des Einflusses auf die Keimbedingungen zu erwarten. So sind in EN AW-6082<sub>high</sub> unter Licht- und Rasterelektronenmikroskop nur Ausscheidungen von  $Mg_2Si$  zwischen den Aluminium-Mischkristallkörnern zu finden. Die Größe der Ausscheidungen ist, zumindest bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen, ähnlich der Größe der Mischkristallkörner.

Während der Ausscheidungsverfestigung ist es notwendig, den beim Lösungsglühen eingestellten homogenen Lösungszustand der Legierungselementatome durch überkritische Abkühlung als einen metastabilen Zustand einzufrieren. Wird dieses Ziel erreicht und der Mischkristall vollständig übersättigt, ist es möglich, beim abschließenden Auslagern maximale mechanische Kennwerte zu erreichen, da ein maximales Potenzial an Legierungselementatomen zur Verfügung steht, um Teilchen zu bilden, die die Festigkeit steigern.

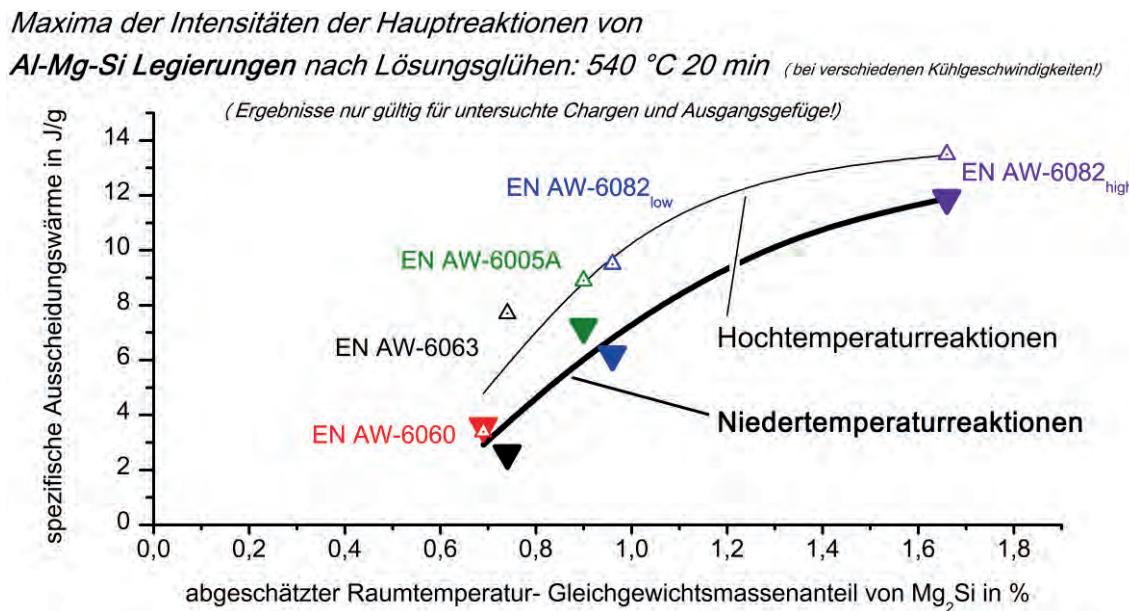


Abbildung 114: Maxima der spezifischen Ausscheidungswärme von Hochtemperatur- und Niedertemperaturreaktionen bei verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten als Funktion des geschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils von  $Mg_2Si$ .

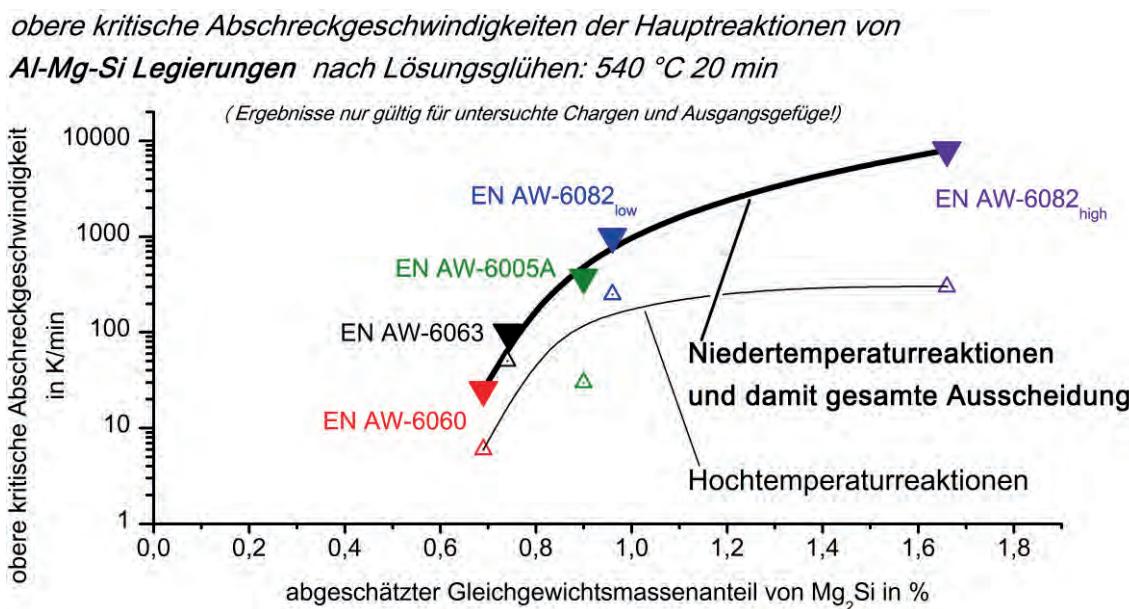


Abbildung 115: Vergleich der oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der beiden Hauptreaktionsbereiche als Funktionen des geschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils von  $Mg_2Si$ .

Demzufolge sollte beispielsweise die Härte theoretisch genau bei der Kühlgeschwindigkeit ihren maximalen Wert erreichen, bei der gerade alle Legierungselementatome während des Abschreckens in Lösung bleiben.

Diese theoretische Überlegung wird durch die erzielten experimentellen Ergebnisse eindeutig bestätigt. Die Härte nach Warmauslagerung zeigt eine signifikante Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Für EN AW-6060, -6063 und -6005A werden die maximalen Härtewerte gerade dann erreicht, wenn keine spezifische

maximale Härtewerte nach Lösungsglühen:  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  20 min und überkritischer Abschreckung und Warmauslagerung (EN AW-6060:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  48 h +  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  4 h; EN AW-6063, 6005A, 6082<sub>low</sub>, 6082<sub>high</sub>:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  7 min +  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  4 h) von Al-Mg-Si Legierungen

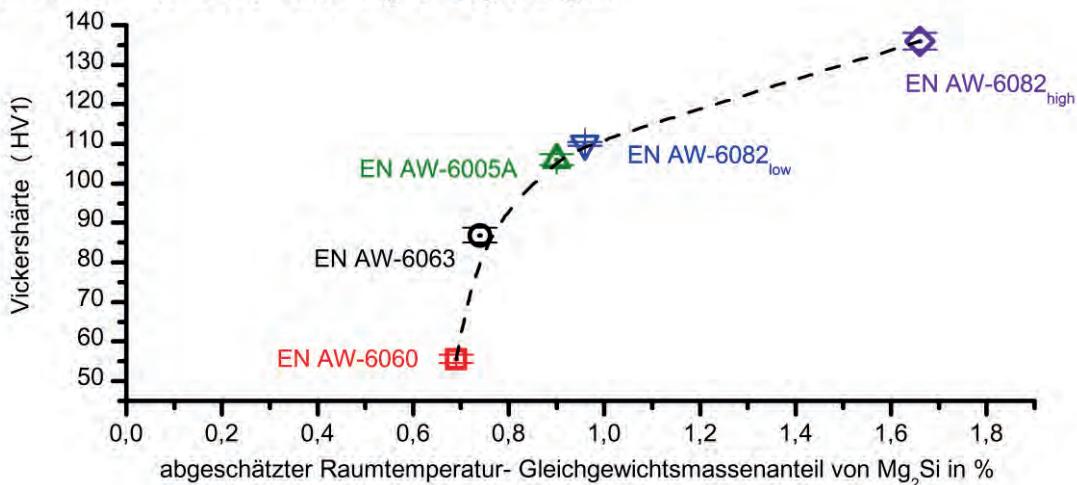


Abbildung 116: Maximale Härtewerte nach Warmauslagerung als Funktion des geschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils von  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

Ausscheidungswärme mehr nachgewiesen werden kann. Da der Verlauf der Härte als Funktion der Kühlgeschwindigkeit sich im Wesentlichen invers proportional zu dem Verlauf der spezifischen Ausscheidungswärme verhält, ist es möglich, bei hochlegierten Chargen anhand des Härteverlaufes, Aussagen über den Verlauf der spezifische Ausscheidungswärme zu treffen. Damit konnten auch die kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der beiden Chargen von EN AW-6082 näherungsweise bestimmt werden.

Der Verlauf von Härte und spezifischer Ausscheidungswärme ist nicht über den gesamten Kühlgeschwindigkeitsbereich invers. Die Härte steigt i.d.R. bei steigender Kühlgeschwindigkeit zunächst nur sehr schwach an und das auch dann noch, wenn die spezifische Ausscheidungswärme einen steileren Abfall zeigt. Dies deutet darauf hin, dass die DSC-Messungen deutlich sensitiver sind als die Härteprüfung. Die maximal erreichbare Härte nimmt mit steigendem Legierungsgehalt erwartungsgemäß deutlich zu (Abbildung 107 und Abbildung 116). Im Schnitt wird im Vergleich von gleichgewichtsnahen, zu überkritischen Abkühlungen eine Härtesteigerung um etwa den Faktor drei erzielt. Diese Härtesteigerung gibt einen Eindruck des Potentials der Ausscheidungsverfestigung von Al-Mg-Si Legierungen. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels angedeutet, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Lösungsglühen von EN AW-6082<sub>high</sub> bei  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht im Einphasengebiet durchgeführt wurde. Über die Auswirkungen einer möglicherweise zu geringen Lösungsglühtemperatur, insbesondere auf die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit, existieren zwei konträre Überlegungen. Zum einen könnte es sein, dass die obere kritische

Abschreckgeschwindigkeit bei zu niedrig durchgeföhrtem Lösungsglühen höher ist als im Einphasengebiet durchgeföhrtem Lösungsglühen. Dies wäre dann der Fall, wenn die Reste des nicht aufgelösten Mg<sub>2</sub>Si als Keimstellen für die Sekundärausscheidungen fungieren und somit eine Ausscheidung beschleunigen. Zum anderen könnte es sein, dass die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit höher ist, sobald das Lösungsglühen tatsächlich im Einphasengebiet liegt. Die Begründung hierfür wäre ein größerer gelöster Legierungselementanteil und damit ein höheres Übersättigungspotential bzw. ein höherer Ausscheidungsdruck. Um zu überprüfen, welche der beiden Theorien zum Tragen kommt, wurden einige DSC-Untersuchungen und Härteprüfungen durchgeführt. In einer DSC-Experiment-Serie wurde die Lösungsglühtemperatur schrittweise gesteigert und anschließend mit gleicher, konstanter Kühlgeschwindigkeit von 50 K/min abgekühlt. Die Auswertung der Abkühlkurven zeigt, dass die gesamte spezifische Ausscheidungswärme mit steigender Lösungsglühtemperatur steigt (Abbildung 117). Bei Lösungsglühtemperatur 595 °C ist ein deutlich anderes Verhalten zu erkennen. Während des Lösungsglühens treten erste Anschmelzungen auf. Daher sind in den Kühlkurven erste Kristallisationen aus der Schmelze heraus zu beobachten. Die Solidustemperatur liegt folglich zwischen 587 °C und 595 °C. Mit einem gewissen Sicherheitsabstand wurde die maximal sinnvolle Lösungsglühtemperatur für diese Charge auf 580 °C festgelegt, um anschließend mit dieser Lösungsglühtemperatur Wärmebehandlungen mit variierenden Kühlgeschwindigkeiten durchzuführen. Nach Warmauslagerung sollten über Härteprüfungen

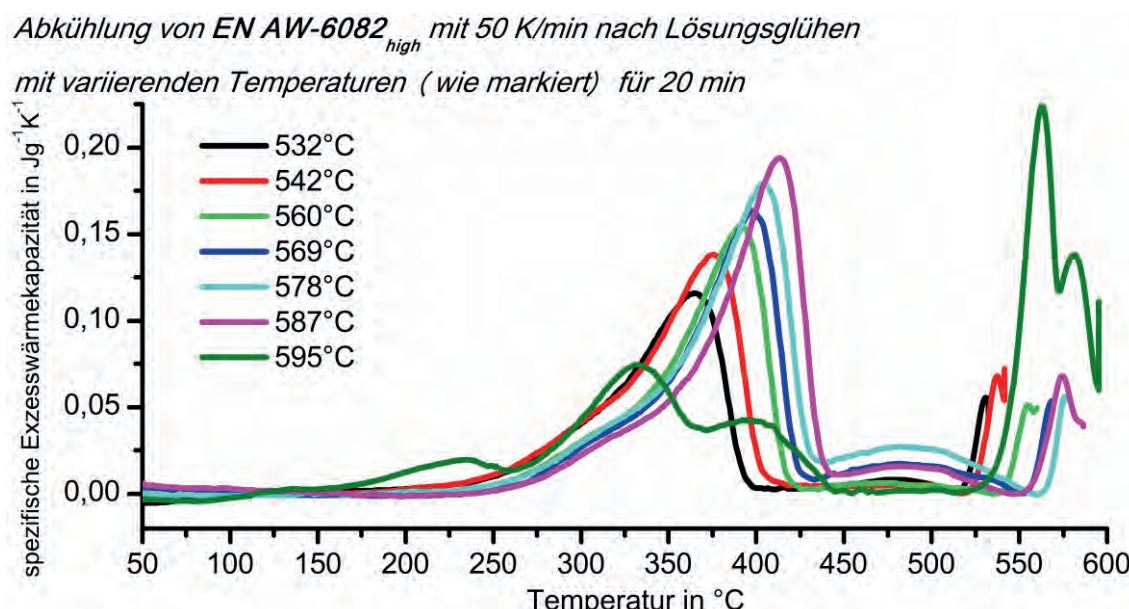


Abbildung 117: EN AW-6082<sub>high</sub>: DSC-Abkühlkurven mit 50 K/min bei Variation der Lösungsglühtemperatur.

*EN AW-6082<sub>high</sub>* nach Lösungsglühen 540 °C & 580 °C 20 min

Härte nach Warmauslagerung: 25 °C 7 min + 180 °C 4 h

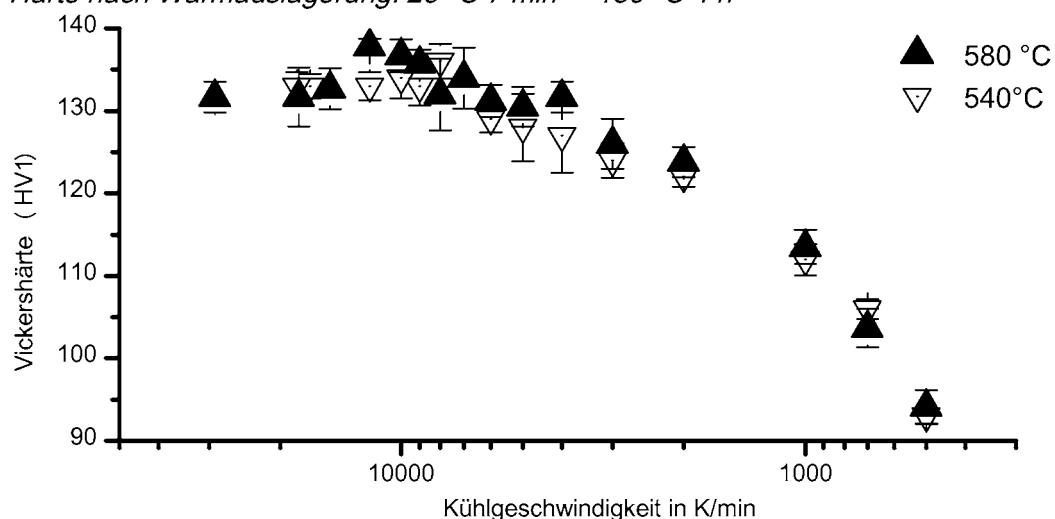


Abbildung 118: Vergleich der Härte von EN AW-6082 als Funktion der Kühlgeschwindigkeit bei Abkühlung von zwei verschiedenen Lösungsglühtemperaturen.

Aussagen über die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit getroffen werden. Die Härte steigt dabei bis zu einer Kühlgeschwindigkeit von etwa 12000 K/min auf einen Wert von etwa 138 HV1 an (Abbildung 118). Bei höheren Raten wurden jedoch niedrigere Härtewerte um 133 HV1 ermittelt. Wegen der bei höheren Lösungsglühtemperaturen größer werdenden spezifischen Ausscheidungswärme kann davon ausgegangen werden, dass das Lösungsglühen bei 540 °C für EN AW-6082<sub>high</sub> nicht im Einphasengebiet liegt. Dafür spricht weiterhin, dass auch nach überkritischer Abschreckung mit 8000 K/min noch Mg<sub>2</sub>Si Ausscheidungen in EN AW-6082<sub>high</sub> beobachtet werden können (Abbildung 104). Der zunächst bis 12000 K/min ansteigende Härteverlauf kann als Hinweis verstanden werden, dass die kritische Abschreckgeschwindigkeit bei zunehmendem Anteil von Legierungselementatomen zunimmt. Das Argument der möglichen Keimstellenfunktion von nicht gelöstem Mg<sub>2</sub>Si wird dadurch entkräftet, dass die Keimbildung von Mg<sub>2</sub>Si nach den vorliegenden Ergebnissen an Primärausscheidungen erfolgt.

Bei den durchgeführten Wärmebehandlungen wurden für die Chargen EN AW-6063, -6005A, -6082<sub>low</sub> und -6082<sub>high</sub> bei überkritischen Kühlgeschwindigkeiten durchweg industriell übliche Härtewerte erzielt. In der Tabelle 8 sind zum Vergleich mit den maximal erreichten Härtewerten typische Härtewerte aus verschiedenen Quellen angegeben. Ein Vergleich ist sicher wegen des Chargeneinflusses nur in erster Näherung möglich. Dennoch kann die Aussage getroffen werden, dass die typischen Härtewerte erreicht werden. Eine Ausnahme hierbei bildet EN AW-6060. Bei dieser

**Tabelle 8: Vergleich typischer Härtewerte mit den maximal erzielten Härten.**

Legierung	Matweb [93]	Ostermann [112]	max. erreichte Härtewerte nach 540 °C 20 min, überkritischem Abkühlen und Warmauslagerung
6063 T6	83 HV	75 HBS	87 HV
6005A T6	95 HBS	90 HBS	106 HV
6082 T6	95 HV	95 HBS	EN AW-6082 <sub>low</sub> 110 HV EN AW-6082 <sub>high</sub> 136 HV

Legierung wirkt sich die Raumtemperaturlagerung zwischen Abschrecken und Warmauslagerung positiv auf die Härte aus. Die als optimal erkannte Zwischenlagerungszeit von 48 h wurde für eine Kühlgeschwindigkeit von 50 K/min bestimmt. Daher ist davon auszugehen, dass bei Raten oberhalb der oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit diese Zwischenlagerungsdauer nicht optimal ist.

Bei industriellen Wärmebehandlungen kann es zu längeren Überführungs wegen vom Lösungsglühen zum Abschrecken kommen. Durch den, für hochlegierte Aluminiumlegierungen typischen, sofortigen oder zumindest sehr frühen Ausscheidungsbeginn kann bei der vergleichsweise langsamen Abkühlung an relativ ruhiger Luft eine empfindliche Menge an groben Ausscheidungen gebildet werden. Diese würde das Aushärtungspotenzial herabsetzen.

### 5.1.2 Diskussion der metallographischen Analysen

Die hellen Ausscheidungen werden bei keiner der untersuchten Legierungen von dem Lösungsglühprozess und der nachfolgenden Abkühlung beeinflusst. Sie bestehen nach den EDX-Ergebnissen im Wesentlichen aus den Elementen Fe, Mn, Cr und Si. Diese besitzen, verglichen mit Al, hohe Schmelztemperaturen und werden daher bei der Erstarrung der Schmelze zuerst kristallisieren. Es handelt sich demnach um Primärausscheidungen.

Die Kristallstruktur der dunklen Ausscheidungen konnte mit Hilfe der XRD für alle Legierungen und beispielhaft für EN AW-6005A mit Hilfe der EBSD nachgewiesen werden. Es handelt sich um die kubische Struktur von Mg<sub>2</sub>Si mit einer Gitterkonstante von  $a = 0,635$  nm. Dies wird durch das quasibinäre Zustandsdiagramm (Abbildung 2) sowie die ternären Zustandsdiagramme in Abbildung 110 und Abbildung 111 unterstützt.

Dunkle Mg<sub>2</sub>Si-Partikel sind in den Serien *Variation der Temperatur* (Bilderserien in Abbildung 89, Abbildung 66 und Abbildung 98) zuerst zu erkennen, sobald die

Hochtemperaturreaktionen bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen gerade begonnen haben. Wurde das Maximum der Hochtemperaturreaktionen überschritten, sind jeweils größere Mengen von relativ groben inter- und intragranularen Mg<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen sichtbar.

Aus den Zustandsdiagrammen lässt sich auch ableiten, dass die Menge an Mg<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen mit sinkender Temperatur zunehmen müsste, da die Löslichkeit des Aluminiummischkristalls für Mg<sub>2</sub>Si mit sinkender Temperatur abnimmt. Diese Erwartung wird durch die Bilderserien der *Variation der Temperatur* bestätigt. Insbesondere aus den Diagrammen der Entwicklung des Volumengehaltes von Mg<sub>2</sub>Si bei gleichgewichtsnaher Abkühlung (Abbildung 88, Abbildung 65 und Abbildung 97) geht hervor, dass der Volumenanteil Mg<sub>2</sub>Si bis zu einer Temperatur von etwa 300 °C ansteigt und bei niedrigeren Temperaturen in etwa konstant bleibt. Etwa bei 300 °C sind bei allen Chargen die Hochtemperaturreaktionen abgeschlossen. Dies zeigt für die drei Legierungen, bei denen die Serien *Variation der Temperatur* untersucht wurden, dass Mg<sub>2</sub>Si während den Hochtemperaturreaktionen ausgeschieden wird. Da alle Legierungen bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen Mg<sub>2</sub>Si ausscheiden und auch nach den DSC-Ergebnissen ein grundlegend ähnliches Verhalten zeigen, ist davon auszugehen, dass diese Erkenntnis auf die anderen beiden Legierungen übertragen werden kann.

Im Inneren der Schnittflächen von allen untersuchten Mg<sub>2</sub>Si Partikeln konnten bei allen Legierungen Primärausscheidungsteilchen gefunden werden (Beispiel Abbildung 60). Es ist daher davon auszugehen, dass diese als Keimstellen für die Ausscheidung von Mg<sub>2</sub>Si fungieren. Die Keimbildung der Sekundärausscheidungen der Hochtemperaturreaktionen erfolgt demzufolge heterogen.

Parallel zu den Untersuchungen der Kristallstruktur wurde die chemische Zusammensetzung der dunklen Ausscheidungsteilchen mit Hilfe der EDX untersucht. Laut EDX bestehen die dunklen Teilchen aus Mg und Si in einem Atomverhältnis von 1,5 bis 1,7:1 Mg:Si. Dies weicht von der stöchiometrischen Erwartung für Mg<sub>2</sub>Si von 2:1 Mg:Si ab. Bei der EDX-Analyse der relativ kleinen Ausscheidungsteilchen wird immer ein gewisser Anteil von umgebendem Aluminiummischkristall mit angeregt, weshalb auch immer eine gewisse Menge von Al mit detektiert wird. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Einstrahltiefe teilweise die Tiefe der Ausscheidungen in der Matrix überschreitet. Zum anderen existiert eine gewisse Drift des Analysefensters, wodurch es auch zu einer partiellen Analyse der Umgebung kommt. Als wesentliches

Problem der Bestimmung der Elementverhältnisse kann in diesem Fall angenommen werden, dass die hier zu unterscheidenden Elemente Mg, Si und Al allesamt direkte Nachbarn im Periodensystem der Elemente sind. Dies erschwert eine klare Trennung der Elemente bei der EDX-Analyse. Sicher gilt: Die untersuchten dunklen Ausscheidungen, die laut XRD und EBSD die kubische Kristallstruktur von  $Mg_2Si$  aufweisen, bestehen im Wesentlichen aus den Elementen Mg und Si, wobei deutlich mehr Mg als Si vorhanden ist. Eine Anwesenheit von Al in der Kristallstruktur kann nicht ausgeschlossen werden.

Für EN AW-6005A und -6082<sub>low</sub> stimmen die Verläufe der Kurven der spezifischen Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen (Abbildung 58 und Abbildung 93) und des Volumenanteils von  $Mg_2Si$  (Abbildung 62 und Abbildung 94) als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit qualitativ sehr gut überein. In [26] wurde die These aufgestellt, dass über die spezifische Ausscheidungswärme unter gewissen Voraussetzungen eine Aussage über den Massen- und damit prinzipiell auch über den Volumenanteil der gebildeten Sekundärausscheidungen möglich ist. Diese These wird nun durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Dies wird insbesondere deutlich, wenn man, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, die Volumengehalte von  $Mg_2Si$  anhand der per DSC bestimmten spezifischen Ausscheidungswärme der Hochtemperaturreaktionen abschätzt und diese mit den metallographisch bestimmten Volumengehalten vergleicht. Die Kurven stimmen für EN AW-6005A und 6082<sub>low</sub> quantitativ, sowohl als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit als auch als Funktionen der Temperatur, sehr gut überein (Abbildung 62, Abbildung 65, Abbildung 94 und Abbildung 97). Bei den beiden Legierungen EN AW-6060 und -6063 funktioniert die Abschätzung des Volumengehaltes aus den DSC-Daten nicht, da die unteren kritischen Abschreckgeschwindigkeiten nicht bestimmt werden konnten. Bei EN AW-6082<sub>high</sub> stimmen die Kurven für relativ langsame Kühlgeschwindigkeiten überein (Abbildung 103). Bei höheren Raten ergibt sich eine deutliche Abweichung. Metallographisch wird ein höherer Volumenanteil  $Mg_2Si$  bestimmt. Dieser scheint bei Kühlgeschwindigkeiten oberhalb von 100 K/min in etwa konstant zu bleiben. Über die DSC-Vorhersage wird nur der Volumenanteil errechnet, der bei seiner Ausscheidung einen Beitrag zu der aufgenommenen spezifischen Ausscheidungswärme geleistet hat. Da, wie weiter oben erläutert, vermutlich durch das Lösungsglühen bei dieser Charge  $Mg_2Si$  nicht vollständig aufgelöst wird, ist es verständlich, dass ein gewisser Restanteil von  $Mg_2Si$  metallographisch bestimmt wird. Bei der Berechnung des  $Mg_2Si$  Volumenanteils aus den DSC-Daten wird folglich auch der zuvor beim Lösungsglühen nicht gelöste Anteil

nicht erfasst. Daher muss in diesem Fall konsequenter Weise durch die Metallographie bei hohen Kühlgeschwindigkeiten mehr Mg<sub>2</sub>Si ausgewiesen werden. Dass beide Verfahren bei Kühlraten langsamer als 10 K/min etwa gleiche Werte liefern, kann mit dem Berechnungsverfahren erklärt werden. Dies geht davon aus, dass der gesamte Massengehalt von Mg<sub>2</sub>Si beim Lösungsglühen gelöst wird. Dies ist hier scheinbar nicht der Fall.

Bei der Bildanalyse des Volumenanteils von Mg<sub>2</sub>Si wird ein gewisser Anteil an Primärausscheidungen als Fehleranteil mit erfasst. Gleichzeitig ist nicht sicher, dass der gesamte Flächenanteil von Mg<sub>2</sub>Si markiert wird. Da bei der Kontrast-Markierung von Mg<sub>2</sub>Si-Partikeln augenscheinlich eine sehr gute Übereinstimmung erreicht wird, kann davon ausgegangen werden, dass der tatsächliche Fehler relativ klein ist. Eine statistische Absicherung wurde durch die Auswertung einer vergleichsweise großen Oberfläche der Probe von jeweils etwa 240.000 µm<sup>2</sup> erhalten.

In Abbildung 61 sind geometrisch definierte und mit Vorzugsorientierungen ausgerichtete Mg<sub>2</sub>Si-Ausscheidungen zu erkennen. Hier kann vermutet werden, dass es sich bei den senkrecht zueinander stehenden Richtungen um die {100} Ebenen bzw. <100> Richtungen des Aluminiummischkristalls handelt. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass nach POLMEAR [8], mit Ausnahme von Clustern und GP-Zonen, alle für das System Al-Mg-Si typischen Ausscheidungen in den <100> Richtungen des Aluminiummischkristalls liegen. Die eigenen TEM-Untersuchungen erbringen dazu passende Ergebnisse, denn auch hier liegen die, sich in Abhängigkeit der Kühlgeschwindigkeit verändernden, stab- und lattenförmigen Ausscheidungen in den <100> Richtungen des Aluminiummischkristalls. TEM-Untersuchungen an einer Probenserie *Variation der Temperatur* bei einer konstanten Kühlgeschwindigkeit von 10 K/min (wie prinzipiell in Kapitel 3.2 beschrieben) zeigen, dass die stab- und lattenförmigen Ausscheidungen erst bei Temperaturen unterhalb von etwa 325 °C gebildet werden (Abbildung 75). Damit wurde für EN AW-6005A ein abschließender Nachweis erbracht, dass die Bildung dieser Teilchen bei den Niedertemperaturreaktionen erfolgt.

Zur Interpretation der Kristallstruktur der Niedertemperatur-Ausscheidungen wurden Veröffentlichungen ab den 1960er Jahren ausgewertet. Ähnliche Beugungsbilder wie in Abbildung 72 sind dabei mehrfach zu finden. Die Interpretation der Struktur und besonders der Phasenbezeichnung variiert jedoch zwischen den Autoren zum Teil erheblich. Es muss dabei in Betracht gezogen werden, dass sich die Möglichkeiten der

Bildauswertung in den vergangenen Jahrzehnten signifikant verändert haben. Dennoch sind auch zwischen Arbeiten der jüngeren Vergangenheit zum Teil erhebliche Unterschiede in der Ergebnisauslegung auszumachen. Dies erschwert eine eindeutige Interpretation der hier vorgestellten Ergebnisse.

Die Arbeiten [40, 45, 50, 107-108] beschreiben, dass Beugungsmuster, wie sie im Rahmen dieser Arbeit bei EN AW-6005A gefunden wurden, von hexagonalen Kristallstrukturen erzeugt werden. Aus ähnlichen Beugungsbildern interpretiert [108] ein monoklines Gitter, wobei davon berichtet wird, dass sowohl hexagonale als auch monokline Gitter derartiger Ausscheidungen auf dem gleichen Siliziumgrundgitter basieren. Hier kann daher davon gesprochen werden, dass die Sekundärausscheidungen der Niedertemperaturreaktionen eine hexagonale Kristallstruktur aufweisen. Diese ist eventuell auf dem gleichen Siliziumgrundgitter aufgebaut, wie artverwandte monokline Gitterzellen. Wegen der Kohärenz in Längsrichtung der Ausscheidungsteilchen mit dem Aluminiummischkristall in dessen <100> Richtungen ist immerhin ein Gitterparameter der hexagonalen Zellen sicher bekannt. Dieser entspricht der Kantenlänge  $c = 0,405 \text{ nm}$  in den <0001> Richtungen der hexagonalen Elementarzellen.

Für die Kantenlänge  $a$  sind, bei sehr ähnlichen Beugungsbildern, signifikant unterschiedliche Deutungen zu finden. In [45, 50] wird auf eine Kantenlänge  $a$  von 1,03 nm geschlossen. Die häufigste Bezeichnung dieser Art von Ausscheidungen lautet, bei (nahezu) kupferfreien Legierungen,  $\text{B}_{\alpha}$ . Andere Autoren schließen auf eine Kantenlänge  $a$  von 0,705 nm [39, 107]. Die häufigste Bezeichnung lautet hier, wiederum bei (nahezu) kupferfreien Legierungen,  $\beta_{\alpha}$ . Sehr ähnliche Ausscheidungen und Kristallstrukturen mit gleichen Parametern treten auch bei kupferhaltigen Al-Mg-Si Legierungen auf. Es ist aufgrund der EDX-Daten nicht auszuschließen, dass sich die geringen Mengen an Cu, die sich in der Legierung befinden, an die Sekundärausscheidungen der Niedertemperaturreaktionen anlagern.

Eine weitere von einigen Autoren angewandte Interpretationsgrundlage zur Bestimmung der Phasenart von Ausscheidungsteilchen ist die Querschnittsfläche in Längsrichtung der Teilchen. Diese wird oft anhand von hochauflösenden TEM-Bildern (High Resolution TEM, HRTEM) wiedergegeben. Unterschieden wird in kreisförmige und elliptisch bis rechteckig flache [39, 45, 59, 99] Querschnitte. Allerdings ist auch mit diesem Verfahren keine eindeutige Unterscheidung möglich. Für flache und kreisförmige Querschnitte werden sowohl die Phasenbezeichnungen  $\beta_{\alpha}$  und  $\text{B}_{\alpha}$ ,

angegeben. Laut POLMEAR [6] können beide Ausscheidungsformen gleichzeitig auftreten. Dabei soll B<sub>2</sub> bevorzugt bei hohen Si:Mg Verhältnissen entstehen. MARIORA, HOLMESTAD et al. [113-114] konnten jüngst zeigen, dass in Al-Mg-Si-Legierungen u.a. auch Ausscheidungsteilchen zu finden sind, die in einem Teilchen zwei Bereiche mit verschiedenen Kristallstrukturen und daneben Bereiche ohne Kristallordnung aufweisen. Diese Erkenntnis verdeutlicht, dass es unter Umständen möglich ist, dass bei den Niedertemperaturreaktionen mehrere Sekundärausscheidungsphasen gleichzeitig auftreten.

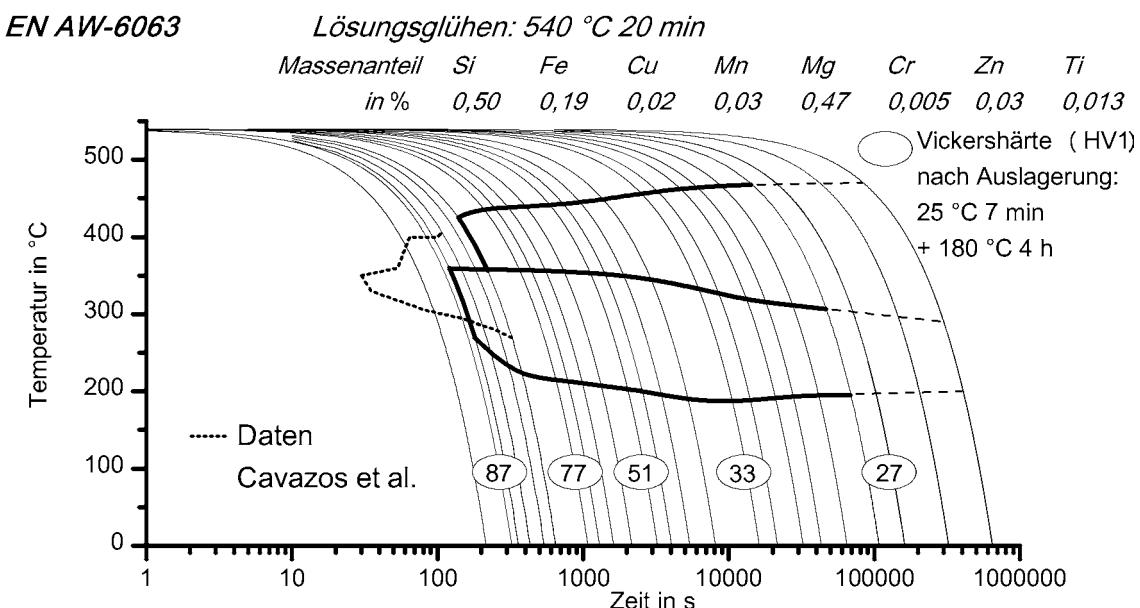
Zusammenfassend ergibt die Interpretation der TEM-Ergebnisse, dass bei den Niedertemperaturreaktionen stab- und lattenförmige Teilchen gebildet werden. Diese besitzen eine hexagonale Kristallstruktur und sie bestehen überwiegend aus Si und Mg. Nach den oben genannten Literaturangaben spricht viel dafür, dass die Phasen  $\beta_2$  ( $a = 0,705 \text{ nm}, c = 0,405 \text{ nm}$ ) und  $B_2$  ( $a = 1,03 \text{ nm}, c = 0,405 \text{ nm}$ ) gemeinsam ausgeschieden werden. Aus unserem heutigen Verständnis heraus ist es dabei wahrscheinlich, dass mehrere Ausscheidungsreaktionen parallel ablaufen. Dafür sprechen auch die gezeigten überlappenden DSC-Peaks.

Auch für die Niedertemperaturreaktionen kann angenommen werden, dass die erkannten stab- und lattenförmigen Sekundärausscheidungen nicht nur bei EN AW-6005A, sondern bei allen untersuchten Legierungen gebildet werden. Diese Annahme kann auf das gleiche thermische Verhalten der Niedertemperaturreaktionen in allen Legierungen gestützt werden.

## 5.2 Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zum Stand der Technik

LYNCH berichtet bereits 1969 von kritischen Abschreckgeschwindigkeiten für die Ausscheidung von Mg<sub>2</sub>Si ohne darauf einzugehen wie diese bestimmt wurden. Er gibt Werte von etwa 40 K/min bei 6063 und von 650 K/min bei 6061 an. Es kann nur erahnt werden, dass die Bestimmung der kritischen Raten indirekt über die metallographische Analyse der Größe der gebildeten Ausscheidungen erfolgte. Unabhängig davon, ob es sich tatsächlich um die oberen kritischen Raten von Mg<sub>2</sub>Si (im Sinne der Erkenntnisse dieser Arbeit) oder um die oberen kritischen Raten handelt, bei denen sämtliche Ausscheidungen unterdrückt werden, können diese Werte als in ihren Größenordnungen stimmig gelten. Für 6063 liegen sowohl die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit von Mg<sub>2</sub>Si mit 50 K/min als auch die obere kritische Abschreckgeschwindigkeit der hexagonalen Vorstufenausscheidungen mit 100 K/min in ähnlichen Größenordnungen.

CAVAZOS und COLAS [9] erkennen in den von ihnen an 6063 aufgenommenen Temperaturkurven bei Kühlgeschwindigkeiten schneller als 600 K/min keine Änderungen in der Form der Abkühlkurven mehr. Sie schließen daraus, dass bei Kühlungen mit Geschwindigkeiten schneller als 600 K/min keine Ausscheidungen mehr stattfinden. CAVAZOS und COLAS geben in ihrem Zeit- Temperatur- Ausscheidungs-Diagramm von 6063 einen Scheitelpunkt (ca. 30 s,  $\Delta T \approx 180$  K) der C- förmigen Ausscheidungslinie an. Um diesen zu erreichen, wäre eine konstante Kühlgeschwindigkeit von 360 K/min notwendig. Die in [9] angegebenen Reaktionstemperaturen stimmen in ihren Größenordnungen sehr gut mit denen der hier untersuchten Charge EN AW-6063 überein. Abbildung 119 stellt einen Vergleich des in dieser Arbeit erstellten kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms mit den Datenpunkten aus [9] dar. Da die Lösungsglühbedingungen relativ deutlich abweichen ([9]: 520 °C 4 h) und zudem keine Aussagen über die Unterschiede der Ausgangsgefüge getroffen werden können, ist der Unterschied in den erkannten oberen kritischen Raten als realistisch einzuschätzen.



**Abbildung 119:** Vergleich des kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms der Legierung EN AW-6063 aus der vorliegenden Arbeit mit dem aus [9], S. 176. Die Messpunkte aus [9] wurden anhand von Zeit und Temperatur übertragen.

Die beste Übereinstimmung der vorliegenden Ergebnisse ergibt sich mit den Veröffentlichungen der Autorengruppen um ZAJAC [30, 37, 72]. Sie führten neben isothermen auch kontinuierliche Kühlexperimente und anschließende TEM-Untersuchungen sowie Messungen mechanischer Kennwerte durch. ZAJAC et al. unterscheiden als einzige bei den Legierungen 6063, 6005 und 6082 zwischen kubischen und hexagonalen Mg<sub>2</sub>Si Ausscheidungen. Aus dem Überblick der drei von Zajac et al. veröffentlichten Berichte lassen sich Kernaussagen filtern, die im Folgenden im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert werden sollen.

ZAJAC et al. fanden heraus, dass bei Temperaturen zwischen 500 °C und 400 °C bei langsamer kontinuierlicher Abkühlung Mg<sub>2</sub>Si mit kubischer Struktur in quadratischen Platten entlang der <100> Richtungen ausscheidet. Diese Aussage wird durch die vorliegenden Ergebnisse grundsätzlich bestätigt. Jedoch kann die Temperatur für den Beginn und das Ende der Ausscheidungsreaktionen präziser und in Abhängigkeit von Kühlgeschwindigkeit und Legierungszusammensetzung wiedergegeben werden. Bei gleichgewichtsnahen Kühlgeschwindigkeiten folgt der Ausscheidungsbereich etwa der Solvuslinie des Al-Mischkristalls im System Al-Mg-Si (Abbildung 109 und Abbildung 110). Zudem ist es anhand der Ergebnisse dieser Arbeit möglich, die Volumenanteile von Mg<sub>2</sub>Si in Abhängigkeit der Kühlgeschwindigkeit anzugeben.

Daneben stellten ZAJAC et al. fest, dass Mg<sub>2</sub>Si bei Temperaturen von 300 °C bis 350 °C in einer hexagonalen und mit der Aluminiummatrix teilkohärenten Struktur ausscheidet. Dabei treten sowohl Platten als auch Nadeln auf. Diese Phase wird mit  $\beta_{\text{hex}}$ ,

bezeichnet. Die Kernaussage, dass bei niedrigeren Temperaturen eine teilkohärente Phase mit hexagonaler Struktur ausscheidet wird bestätigt. Der von ZAJAC et al. angegebene Temperaturbereich entspricht zumindest für einen gewissen Kühlgeschwindigkeitsbereich etwa den Temperaturen des Intensitätsmaximums der Nieder-temperaturreaktionen. Die exakten charakteristischen Temperaturen dieser Reaktionen sowie deren Intensitäten können nun legierungsspezifisch und kühleratenabhängig angegeben werden. Die Aussage von ZAJAC, dass  $Mg_2Si$  mit hexagonaler Struktur ausgeschieden wird, muss anhand der eigenen Erkenntnisse relativiert werden, da die hexagonale Phase  $\beta$ , „eine andere chemische Zusammensetzung aufweist als  $Mg_2Si$ .

Die Aussage von ZAJAC et al. dass alle Sekundärausscheidungsteilchenarten mit sinkender Kühlgeschwindigkeit wachsen, wird bestätigt. Die Dimensionen der Ausscheidungen können jetzt in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit angegeben werden.

Bei Wasserabschreckungen konnten ZAJAC et al. im TEM keine Ausscheidungen feststellen. Da die Wasserabschreckung zumindest bei Proben mit Abmessungen im mm Bereich einige Größenordnungen oberhalb der oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der untersuchten Chargen liegt, ist es möglich dass in Proben nach Wasserabschreckungen keine Ausscheidungen gefunden werden können. Das Lösungsglühen wurde von ZAJAC et al. bei Temperaturen zwischen 550 °C und 585 °C durchgeführt, daher ist zu erwarten, dass sich die dort untersuchten Chargen allesamt beim Lösungsglühen im Einphasengebiet befinden. Daher sollten auch bei der Überführung der Proben in das Wasserbad keine signifikanten Mengen an Ausscheidungen gebildet werden. Es scheint daher sinnvoll, dass bei überkritischer Abschreckung keine Ausscheidungen mehr nachwiesen werden konnten.

ZAJAC et al. stellten fest, dass Härte und Festigkeit mit steigender Kühlgeschwindigkeit bis zu einem Sättigungswert zunehmen. Zumindest für die Härte kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit die gleiche Aussage getroffen werden. Allerdings wurden jetzt signifikante, chargenspezifische Unterschiede erkannt. Insbesondere die oberen kritischen Raten, ab der mit steigender Kühlgeschwindigkeit der Maximalwerte der Härten erreicht werden, nehmen mit steigendem Legierungsgehalt signifikant zu.

Die maximalen Härtewerte liegen [30] zufolge für 6063 (Massenanteile: Mg: 0,44 %, Si: 0,44 %) mit rund 90 HV5 bei etwa 2000 K/min und für 6082 (Massenanteile: Mg: 0,59 %, Si: 0,92 %) mit rund 115 HV5 bei etwa 4000 K/min. Dabei ist zu beachten, dass die angegebenen Kühlgeschwindigkeiten aus natürlichen Abkühlungen in

verschiedenen Medien geschätzt wurden. Zudem weichen die Lösungsglühbedingungen z.T. erheblich ab und es ist nicht bekannt wie sich die Ausgangsgefüge der untersuchten Chargen unterscheiden. Daher scheinen beide von ZAJAC et al angegeben kritischen Raten möglich.

ZAJAC et al. fanden weiter heraus, dass die Ausscheidungen während kontinuierlicher Abkühlungen von Lösungsglühbedingungen durch höhere Mangangehalte beschleunigt werden, da  $\beta$ , an Mangan haltigen „Dispersoiden“ keimt. Diese Aussage kann indirekt bestätigt werden, dann auch in den Ergebnissen dieser Arbeit sind die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten entsprechend der Mangangehalte der Chargen gestaffelt.

### 5.3 Ausblick

In Zukunft wird die Erweiterung des mit DSC messbaren Kühlgeschwindigkeitsbereiches ein wesentliches Ziel sein. Nur damit wird es möglich, kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme für weitere aushärtbare Aluminiumlegierungen aufzunehmen, die sich zudem über den gesamten, für diese Legierungen relevanten Kühlgeschwindigkeitsbereich erstrecken. Sehr langsame Raten von rund 1 bis 0,01 K/min sind mit dem kürzlich verfügbaren Setaram C 600 DSC vom CALVET-Typ messbar. Mit diesem Gerät wird es möglich, Untersuchungen in unmittelbarer Nähe vom Gleichgewichtszustand durchzuführen. Wahrscheinlich können so die unteren kritischen Kühlgeschwindigkeiten der Legierungen abgesichert werden. Um auch für hochlegierte Zusammensetzungen die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten per DSC bestimmen zu können, werden zwingend Kühlgeschwindigkeiten von oberhalb 400 K/min benötigt. Das von ZHURAVLEV et al. entwickelte „Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter“ ermöglicht prinzipiell Kühl- und Heizgeschwindigkeiten von etwa 1 K/s bis 100.000 K/s (60 K/min bis 6.000.000 K/min). Damit wurde jüngst die zuvor existieren Scanratenlücke zwischen konventioneller und ultraschneller DSC geschlossen [77-78]. Die grundsätzliche Eignung dieses Gerätes für Metallanwendungen wurde von GAO et al. anhand von Kristallisationsexperimenten an Zinnlegierungspartikeln gezeigt [79]. Allerdings sind vor der Anwendbarkeit für die Ausscheidungscharakterisierung in Aluminiumlegierungen beim Abkühlen vom Lösungsglühen vielfältige Probleme zu überwinden:

- Geringe Probengröße ( $\mu\text{m}$ -Abmessungen):
  - definierte Proben-Herstellung,
  - gleiche Referenzproben für Messung der Exzesswärmekapazität,
  - Verhältnis Masse zu Probenoberfläche: Oberflächeneffekte,
  - Proben teilweise kleiner als typische Korngröße, damit fehlen u.U. Korgrenzeinflüsse (Proben repräsentativ für makroskopische Werkstoffe?),
  - Schwierigkeit bei Massenbestimmung,
- Thermischer Kontakt zu Sensor,
- Temperaturkalibrierung der Sensoren,
- ggf. Entwicklung größerer / neuartiger Sensoren.

Anhand der Ergebnisse von DSC-Messungen und metallographischen Untersuchungen können relativ detaillierte Aussagen darüber getroffen werden, wie hoch die

zwangsgelöste Konzentration an Legierungselementen ist. Neben den Legierungselementatomen wird allerdings auch eine gewisse Leerstellenkonzentration beim Abschrecken mit eingefroren. Die Leerstellenkonzentration ist bei Lösungsglühbedingungen gegenüber Raumtemperatur signifikant erhöht. Der Anteil, der Leerstellen der übersättigt im Aluminiummischkristall eingefroren wird, beeinflusst das nach dem Abschrecken anschließende Auslagern. Die beim Auslagern gewollt ablaufenden diffusionsgesteuerten Ausscheidungen werden durch eine hohe Leerstellenkonzentration begünstigt. Daher ist der Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf die Leerstellenkonzentration von hoher Bedeutung für das Resultat des Auslagerns. Zukünftig ist es ein Ziel, die eingefrorene Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit experimentell zu bestimmen. Dies ist prinzipiell über das Prinzip der Positronenannihilation möglich.

Derzeit ist der genaue Einfluss des Ausgangsgefüges (z.B. der Korngröße) auf die Kinetik der Ausscheidungsprozesse unbekannt. Dies wird besonders bei den beiden untersuchten Chargen EN AW-6082 deutlich. Die oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der Chargen unterscheiden sich um beinahe eine Größenordnung. Neben dem höheren Legierungsgehalt weist EN AW-6082<sub>high</sub> nach dem Lösungsglühen allerdings eine signifikant feinere Kornstruktur auf. Daher soll der Einfluss der Korngröße untersucht werden.

Die erläuterte DSC-Methode stellt die bei weitem umfangreichsten Möglichkeiten zur Verfügung, kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von Aluminiumlegierungen aufzunehmen. Allerdings wurden bislang nur Ergebnisse von Legierungen des Systems Al-Mg-Si mit Si-Überschuss veröffentlicht. Zukünftig sollte daher eine Erweiterung der betrachteten Al-Werkstoffe erfolgen. So sind in dem System Al-Mg-Si Legierungen ohne Si-, sowie mit Mg-Überschuss zu untersuchen, um einen Überblick über das Ausscheidungsverhalten des gesamten Legierungssystems zu erhalten. Des Weiteren sind innerhalb der aushärtbaren Knetlegierungen andere Legierungssysteme für entsprechende Untersuchungen interessant (2xxx, 7xxx). Zudem könnten auch Gusslegierungen untersucht werden. Bei diesen besteht das Problem, dass die Lösungsglühdauern typischerweise deutlich höher sind. Diese Liste ließe sich auf weitere Metalllegierungen ausweiten, bei denen sich über Ausscheidungsverfestigung, die Festigkeit steigern lässt.

## 6 Zusammenfassung

Die Festigkeit von reinem Aluminium kann durch die Zugabe von Legierungselementen in Verbindung mit einer Wärmebehandlung signifikant gesteigert werden. Das wichtigste Wärmebehandlungsverfahren zur Steigerung der Festigkeit von Aluminiumlegierungen ist das Ausscheidungshärteln. Der technologische Prozess des Ausscheidungshärtelns besteht aus den Teilschritten: Lösungsglühen, Abschrecken und Auslagern.

Während des Lösungsglühens werden Legierungselementatome im Aluminiummischkristall gelöst. Das Ziel des Abschreckens ist es, die Legierungselementatome entgegen des thermodynamischen Gleichgewichtes in Zwangslösung zu halten. Dafür muss die Abschreckgeschwindigkeit so hoch sein, dass diffusionsgesteuerte Ausscheidungsvorgänge beim Abschrecken vollständig unterdrückt werden. Die Abschreckgeschwindigkeit soll aber auch nicht zu hoch sein, um hohe Bauteilverzüge und Eigenspannungen zu vermeiden. Zum Erreichen einer optimalen Balance zwischen den beiden gegensätzlichen Anforderungen, sollte das Abschrecken nur wenig schneller als mit legierungsspezifischer, oberer kritischer Abschreckgeschwindigkeit erfolgen. Diese ist die langsamste Abkühlgeschwindigkeit, bei der keine diffusionsgesteuerten Ausscheidungsreaktionen ablaufen. Während des Auslagerns werden gezielt über diffusionsgesteuerte Ausscheidungsprozesse Teilchen im Nanometerbereich gebildet. Diese intermetallischen Teilchen behindern die Versetzungsbewegung und steigern so über den Mechanismus der Teilchenverfestigung die Festigkeit der Aluminiumlegierungen.

Der Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf das Ausscheidungsverhalten wird für Aluminiumlegierungen in Anlehnung an ZTU-Diagramme von Stählen in kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen dargestellt.

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer geeigneten Methodik zur Aufnahme von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen für aushärtbare Aluminiumlegierungen. Solche Diagramme waren zuvor nur in sehr geringem Maße verfügbar. Dies ist der Fall, da die für Stahl gängigen Verfahren zur Aufnahme von ZTU-Diagrammen wegen der sehr viel schwächeren Reaktionen, bei Aluminiumlegierungen nicht genutzt werden können.

In verschiedenen Vorarbeiten [1-4] wurde gezeigt, dass die Differential Scanning Calorimetry (DSC) eine geeignete Methode ist, um Ausscheidungsreaktionen während der Abkühlung von Aluminiumlegierungen zu erfassen. Eine wesentliche Aufgabe der Arbeit war es, das DSC-Messverfahren über einen weiten Bereich von Kühlgeschwindigkeiten zu optimieren. Die Bandbreite technisch relevanter Kühlgeschwindigkeiten ist sehr groß. Um den Einfluss dieser technisch relevanten Kühldauern erfassen zu können, ist folglich eine sehr große Bandbreite an geregelten Kühlgeschwindigkeiten erforderlich. Wie gezeigt wurde, ist es zudem für eine korrekte Interpretation der Ergebnisse unerlässlich, die Auswertung von gleichgewichtsnahen Geschwindigkeiten ausgehend bis hin zur oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeit durchzuführen.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die DSC-Methode derzeit unter Zuhilfenahme von drei verschiedenen DSC-Typen (0,3 bis 8 K/min Setaram 121; 10 bis 30 K/min Mettler-Tolledo 823 DSC; 30 bis 300 K/min Perkin-Elmer Pyris 1 DSC) für ein Kühlgeschwindigkeitsspektrum von etwa 0,3 bis 300 K/min und damit über etwa drei Größenordnungen, als ausgereift angesehen werden kann. Für die genutzten DSC-Geräte wurden optimale Messbedingungen erarbeitet. Zudem wurden die Auswertungsverfahren gegenüber früheren Veröffentlichungen wesentlich verfeinert.

Die DSC liefert Informationen, bei welchen Temperaturen und zu welchen Zeiten Ausscheidungsreaktionen ablaufen und wie intensiv diese sind. Es werden jedoch keine Informationen darüber geliefert, welche Reaktionen ablaufen. Für ein umfassendes Verständnis der Vorgänge während des Abkühlens von Aluminiumlegierungen sind diese Informationen aber von hoher Bedeutung. Daher wurden neben den DSC-Messungen umfangreiche metallographische und kritstallographische Untersuchungen durchgeführt. Zudem wurde anhand der Vickershärte nach Warmauslagerung die Entwicklung eines ausgewählten mechanischen Kennwertes in Abhängigkeit von der Kühlgeschwindigkeit nachvollzogen.

Das wesentlichste Ergebnis ist, dass alle untersuchten Legierungen EN AW-6060, -6063, -6005A, -6082<sub>low</sub> und -6082<sub>high</sub> ein grundsätzlich ähnliches Ausscheidungsverhalten zeigen. Die Ausscheidungen während des Abkühlens von Lösungsglühbedingungen laufen innerhalb eines legierungsspezifischen Kühlgeschwindigkeitsbereiches in zwei Hauptreaktionsbereichen ab, den Hoch- und den Niedertemperaturreaktionen. Diese Hauptreaktionsbereiche besitzen bei den verschiedenen Legierungen grundsätzlich ähnliche Temperaturbereiche. Der Start der gesamten Ausscheidung findet bei hohen Legierungsgehalten auch bei höheren Temperaturen statt. Der ausscheidungsrelevante Temperaturbereich erstreckt sich bis rund 200 °C. Die oberen kritischen Raten der Niedertemperaturreaktionen sind grundsätzlich höher als die der Hochtemperaturreaktionen.

Die Ungenauigkeit der Bestimmung der charakteristischen Temperaturen beträgt für den gesamten Start sowie für das gesamte Ende der Ausscheidungsreaktionen etwa 10 K. Im Überlappungsbereich der Hauptreaktionsbereiche ist dies aus heutiger Sicht im Detail nicht zu bestimmen.

Die kritischen Abschreckgeschwindigkeiten können mit Hilfe der DSC mit einer Unsicherheit von etwa  $0,1 v_{krit}$  bestimmt werden. Die Auswertung der spezifischen Ausscheidungswärme unterliegt subjektiven Einflüssen, deshalb kann die Unsicherheit nur auf rund 10 % geschätzt werden (EN AW-6082<sub>high</sub>: 15 %).

Es konnte gezeigt werden, dass bei den Hochtemperaturreaktionen Mg<sub>2</sub>Si ausgeschieden wird. Erfolgt die Mg<sub>2</sub>Si Ausscheidung innerhalb von Aluminiummischkristallkörnern wachsen dabei monokristalline Platten, vermutlich entlang der {100} Ebenen des Aluminiummischkristalls. Die Kantenlängen der Platten betragen bei gleichgewichtsnahen Abkühlungen bis zu wenigen zehn Mikrometer. Die Dicke der Platten beträgt etwa ein Drittel der Kantenlänge. Daneben wird Mg<sub>2</sub>Si auch an Korngrenzen monokristallin ausgeschieden. An beiden Orten keimt Mg<sub>2</sub>Si überwiegend heterogen an Primärausscheidungen.

Es kann davon ausgegangen werden, dass in allen Legierungen bei den Niedertemperaturreaktionen die Phasen  $\beta'$  bzw.  $B'$  mit einer hexagonalen Kristallstruktur ausscheiden. Die Keimbildung erfolgt überwiegend gleichmäßig verteilt im Korninneren. Die hexagonalen Elementarzellen sind in ihrer Achsrichtung kohärent zum Aluminiummischkristall ( $c = 0,405 \text{ nm}$ ). Senkrecht dazu sind sie nicht kohärent. Als mögliche Kantenlängen der hexagonalen Elementarzellen können Werte zwischen  $a = 0,705 \text{ nm}$  bis  $1,03 \text{ nm}$  angenommen werden.

Die Zeitabhängigkeit der Ausscheidungsprozesse ist signifikant vom Legierungsgehalt abhängig (obere kritische Abschreckgeschwindigkeiten der Chargen: EN AW-6060 Massenanteile: Mg: 0,44 %, Si: 0,4%: 30 K/min; EN AW-6082<sub>high</sub>: Massenanteile Mg: 1,05 %, Si: 1,23 %: 8000 K/min). Alleine innerhalb des Normlegierungsbereiches EN AW-6082 ist nahezu ein Faktor 10 zwischen den oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der Chargen zu erkennen. Daher muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse nur für die untersuchten Zusammensetzungen gültig sind. Selbiges gilt entsprechend für die vorliegenden Ausgangsgefüge und die bei den Untersuchungen angewandten Lösungsglühbedingungen.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass der Stand der Technik für die Erfassung von kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagrammen von Aluminiumlegierungen anhand dieser Arbeit signifikant verbessert wurde. Die Einsatzfähigkeit der weiterentwickelten DSC-Messmethode wurde nachgewiesen, indem mit ihr das Ausscheidungsverhalten von fünf verschiedenen Al-Mg-Si-Legierungen mit Silizium-Überschuss während der Abkühlung von Lösungsglühbedingungen erfassen werden konnte.

---

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Benjamin Milkereit

Rostock, den 29.11.2010

## Literaturverzeichnis

1. Deschamps, A., et al., *Influence of cooling rate on the precipitation microstructure in a medium strength Al-Zn-Mg alloy*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009. **501**(1-2): p. 133-139.
2. Herding, T., et al. *An approach for Continuous Cooling Transformation (CCT) diagrams of aluminium alloys*. in *8 th International Conference on Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties*. 2002. Cambridge, UK: Trans Tech Publications Ltd.
3. Kessler, O., et al. *Continuous cooling transformation (CCT) diagram of aluminum alloy Al-4.5Zn-1Mg*. in *10 th International Conference on Aluminium Alloys 2006, Pts 1 and 2*. 2006: Trans Tech Publications.
4. von Bargen, R., O. Kessler, and H.W. Zoch, *Kontinuierliche Zeit- Temperatur-Ausscheidungsdiagramme der Aluminiumlegierungen 7020 und 7050*. HTM Zeitschrift für Werkstoffe, Wärmebehandlung, Fertigung, 2007. **62**(6): p. 8.
5. *Aluminium Taschenbuch Band 1*. 1998, Düsseldorf: Aluminium-Verlag, Aluminium-Zentrale Düsseldorf.
6. Polmear, I.J., *Ligh alloys*. 4 ed. From Traditional Alloys to Nanocrystals. 2006, Oxford: Butterworth-Heinemann. 421.
7. Beatty, E.C., *How the properties and microstructure of 6063 Alloy extrusions depend upon fabrication practise*, in *International Extrusion Technology Seminar*. 1969: New Orleans, Luisiana, USA. p. 1-46.
8. Bryant, A.J., *EFFECT OF COMPOSITION UPON QUENCH-SENSITIVITY OF SOME AL-ZN-MG ALLOYS*. Journal of the Institute of Metals, 1966. **94**(3): p. 94- &.
9. Cavazos, J.L. and R. Colas, *Quench sensitivity of a heat treatable aluminum alloy*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **363**(1-2): p. 171-178.
10. Cavazos, J.L. and R. Colas, *Precipitation in a heat-treatable aluminum alloy cooled at different rates*. Materials Characterization, 2001. **47**(3-4): p. 175-179.
11. Cavazos, J.L. and R. Colas, *Aging of an aluminum alloy resulting from variations in the cooling rate*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1999. **8**(5): p. 509-512.
12. Conserva, M. and P. Fiorini, *INTERPRETATION OF QUENCH-SENSITIVITY IN Al-Zn-Mg-Cu ALLOYS*. Metall Trans, 1973. **4**(3): p. 857-862.
13. Deschamps, A. and Y. Brechet, *Nature and distribution of quench-induced precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy*. Scripta Materialia, 1998. **39**(11): p. 1517-1522.
14. Deschamps, A. and Y. Bréchet, *Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al-Zn-Mg-(Zr) alloy*. Materials Science and Engineering A, 1998. **251**(1-2): p. 200-207.
15. Dolan, G.P., et al., *Quench factor analysis of aluminium alloys using the Jominy end quench technique*. Materials Science and Technology, 2005. **21**(6): p. 687-692.
16. Dorward, R.C., *A dynamic quench model for strength predictions in heat-treatable aluminum alloys*. Journal of Materials Processing Technology, 1997. **66**(1-3): p. 25-29.
17. Evancho, J.W. and J.T. Staley, *KINETICS OF PRECIPITATION IN ALUMINUM-ALLOYS DURING CONTINUOUS COOLING*. Metallurgical Transactions, 1974. **5**(1): p. 43-47.
18. Fink, W.L. and L.A. Willey, *QUENCHING OF 75S-ALUMINUM ALLOY*.

- Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1948. **175**: p. 414-427.
19. Holl, H.A., *INVESTIGATIONS INTO POSSIBILITY OF REDUCING QUENCH-SENSITIVITY IN HIGH-STRENGTH AL-ZN-MG-CU ALLOYS*. Journal of the Institute of Metals, 1969. **97**: p. 200-&.
  20. Li, H.Y., et al., *Continuous cooling transformation curve of a novel Al-Cu-Li alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006. **16**(5): p. 1110-1115.
  21. Liu, S.D., et al., *Influence of aging on quench sensitivity effect of 7055 aluminum alloy*. Materials Characterization, 2008. **59**(1): p. 53-60.
  22. Liu, S.D., et al., *TTP diagrams for 7055 aluminium alloy*. Materials Science and Technology, 2008. **24**(12): p. 1419-1421.
  23. Lynch, C.V., *METALLURGICAL ASPECTS OF PRESS HEAT TREATMENT*. Light Metal Age, 1969. **27**(7-8).
  24. Milkereit, B., et al., *Das kontinuierliche Zeit- Temperatur- Ausscheidungs-Diagramm einer Aluminiumlegierung EN AW-6005A*. HTM Journal of Heat Treatment and Materials, 2010. **65**(3): p. 159 - 171.
  25. Milkereit, B., O. Kessler, and C. Schick. *Continuous Cooling Precipitation Diagrams of Aluminium-Magnesium-Silicon Alloys*. in *11th International Conference on Aluminium Alloys*. 2008. Aachen, Germany: Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.; WILEY-VCH Weinheim.
  26. Milkereit, B., O. Kessler, and C. Schick, *Recording of continuous cooling precipitation diagrams of aluminium alloys*. Thermochimica Acta, 2009. **492**(Special Issue "Calorimetry on a Nano-scale"): p. 73-78.
  27. Milkereit, B., C. Schick, and O. Kessler. *Continuous cooling precipitation diagrams depending on the composition of aluminum-magnesium-silicon alloys*. in *12. International Conference on Aluminium alloys*. 2010. Yokohama.
  28. Thomas, M.P. and J.E. King, *Quench sensitivity of 2124 Al alloy and Al/SiCp metal matrix composite*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994. **31**(2): p. 209-214.
  29. Zajac, S., et al., *Optimisation of Mg<sub>2</sub>Si phase for extrudability of AA 6063 and AA 6005 alloys*, in *Aluminium Alloys - ICAA5*, B.D. J.H. Driver, F. Durand, R. Fougeres, P. Guyot, P. Sainfort and M. Suery Editor. 1996. p. 397-402.
  30. Zajac, S., et al., *Quench sensitivity of 6063 and 6082 aluminium alloys*, in *International Aluminum Extrusion technology Seminar*. 2000: Chicago. p. 73-82.
  31. Zhang, D.L. and L. Zheng, *The quench sensitivity of cast Al-7 Wt Pet Si-0.4 Wt pct Mg alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1996. **27**(12): p. 3983-3991.
  32. Archambault, P., et al., *QUENCH CONDITIONS FOR AN ALUMINUM-ALLOY TO MINIMIZE RESIDUAL-STRESSES*. Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 1978. **75**(4): p. 223-231.
  33. Archambault, P. and D. Godard, *High temperature precipitation kinetics and TTT curve of a 7xxx alloy by in-situ electrical resistivity measurements and differential calorimetry*. Scripta Materialia, 2000. **42**(7): p. 675-680.
  34. Güzel, A., et al., *Simulation of the quench sensitivity of the aluminum alloy 6082*, A.E. Tekkaya and N.B. Khalifa, Editors. 2010: Dortmund. p. 51-56.
  35. Baba, Y., *QUENCH-SENSITIVITY AND AGE-HARDENING OF AL-ZN-MG ALLOYS CONTAINING TRACE ELEMENTS*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1968. **S 9**: p. 356-&.
  36. Chaudhury, S.K. and D. Apelian, *Effects of fluidised bed quenching on heat treating characteristics of cast Al-Si-Mg and Al-Si-Mg-Cu alloys*. International Journal of Cast Metals Research, 2006. **19**(6): p. 361-369.
  37. Zajac, S., et al., *Hot ductility of some Al-Mg-Si alloys*. 1996. p. 1193-1198.

38. Court, S.A., H.D. Dugdon, and R.A. Ricks. in *4th International Conference on Aluminium Alloys*. 1994. Atlanta, U.S.A.
39. Cayron, C. and P.A. Buffat, *Transmission electron microscopy study of the beta' phase (Al-Mg-Si alloys) and QC phase (Al-Cu-Mg-Si alloys): Ordering mechanism and crystallographic structure*. Acta Materialia, 2000. **48**(10): p. 2639-2653.
40. Cayron, C., et al., *Structural phase transition in Al-Cu-Mg-Si alloys by transmission electron microscopy study on an Al-4 wt% Cu-1 wt% Mg-Ag alloy reinforced by SiC particles*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1999. **79**(11): p. 2833-2851.
41. Chakrabarti, D.J. and D.E. Laughlin, *Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions*. Progress in Materials Science, 2004. **49**(3-4): p. 389-410.
42. Chang, C.S.T., et al., *Positive effect of natural pre-ageing on precipitation hardening in Al-0.44 at% Mg-0.38 at% Si alloy*. Ultramicroscopy, 2009. **109**(5): p. 585-592.
43. Delmas, F., et al., *Quantitative TEM study of the precipitation microstructure in alumininum alloy Al(MgSiCu) 6056 T6*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004. **373**(1-2): p. 80-89.
44. Donnadieu, P., et al., *Nanoscale hardening precipitation in AlMgSi alloys: a transmission electron microscopy and small-angle neutron scattering study*. Journal of Applied Crystallography, 1998. **31**: p. 212-222.
45. Edwards, G.A., et al., *The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys*. Acta Materialia, 1998. **46**(11): p. 3893-3904.
46. Epicier, T., V. Massardier, and P. Merle. *HRTEM and nano-analytical study of metastable precipitates in aluminium alloy 6061*. in *Biennial Meeting of the Electron-Microscopy-and-Analysis-Group of the Institute of Physics (EMAG 99)*. 1999. Sheffield, England: Iop Publishing Ltd.
47. Massardier, V. and T. Epicier. *Study of the influence of a low copper addition and of an excess of silicon on the precipitation kinetics and on the precipitation sequence of Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys*. in *8th International Conference on Aluminium Alloys*. 2002. Cambridge, England: Trans Tech Publications Ltd.
48. Matsuda, K. and S. Ikeda. *Study of precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys by HRTEM*. in *5th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*. 2004. Beijing, PEOPLES R CHINA: Trans Tech Publications Ltd.
49. Murayama, M., et al., *The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si alloy with excess Si*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. **32**(2): p. 239-246.
50. Sagalowicz, L., G. Lapasset, and G. Hug, *Transmission electron microscopy study of a precipitate which forms in the Al-Mg-Si system*. Philosophical Magazine Letters, 1996. **74**(2): p. 57-66.
51. Wang, X., S. Esmaeili, and D.J. Lloyd, *The sequence of precipitation in the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2006. **37A**(9): p. 2691-2699.
52. Bassani, P., E. Gariboldi, and G. Vimercati, *Calorimetric analyses on aged Al-4.4Cu-0.5Mg-0.9Si-0.8Mn alloy (AA2014 grade)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007. **87**(1): p. 247-253.
53. Birol, Y., *The effect of sample preparation on the DSC analysis of 6061 alloy*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(24): p. 6357-6361.
54. Birol, Y., *DSC analysis of the precipitation reactions in the alloy AA6082: Effect of sample preparation*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **83**(1): p.

- 219-222.
55. Birol, Y., *DSC analysis of the precipitation reaction in AA6005 alloy*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **93**(3): p. 977-981.
56. Gaber, A., et al., *Investigation of developed precipitates in Al-1.1 wt-%Mg <sub>2</sub>Si balanced alloy by DSC and SEM techniques*. Materials Science and Technology, 2006. **22**(12): p. 1483-1488.
57. Gupta, A.K., D.J. Lloyd, and S.A. Court, *Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si*. Materials Science and Engineering A, 2001. **316**(1-2): p. 11-17.
58. Gupta, A.K., D.J. Lloyd, and S.A. Court, *Precipitation hardening processes in an alloy Al-0.4%Mg-1.3%Si-0.25%Fe aluminum alloy*. Materials Science and Engineering A, 2001. **301**(2): p. 140-146.
59. Matsuda, K., et al., *Comparison of precipitates between excess Si-type and balanced-type Al-Mg-Si alloys during continuous heating*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2005. **36A**(8): p. 2007-2012.
60. Matsuda, K., et al., *Precipitation sequence of various kinds of metastable phases in Al-1.0mass% Mg<sub>2</sub>Si-0.4mass% Si alloy*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(1): p. 179-189.
61. Ohmori, Y., L.C. Doan, and K. Nakai, *Ageing processes in Al-Mg-Si alloys during continuous heating*. Materials Transactions, 2002. **43**(2): p. 246-255.
62. Ou, B.L. and C.H. Shen, *Effect of preaging on precipitation behavior in aluminum alloy 6063 during high-temperature aging*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004. **33**(2): p. 105-112.
63. Yao, J.Y., et al., *A TEM study of precipitation in Al-Mg-Si alloys*. Micron, 2001. **32**(8): p. 865-870.
64. Zoller, H. and A. Ried, *Metallurgical aspects in developement of AlMgSi alloys with a low sisitivitiy to quenching*. Zeitschrift für Metallkunde, 1971. **62**(5): p. 354-358.
65. Zoller, H. and A. Ried, *Metallkundliche Grundlagen der leicht preßbaren AlMgSi-Legierungen*. Aluminium, 1965. **41**(10): p. 626-629.
66. Starink, M.J., *Analysis of aluminium based alloys by catorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics*. International Materials Reviews, 2004. **49**(3-4): p. 191-226.
67. Godard, D., et al., *Precipitation sequences during quenching of the AA 7010 alloy*. Acta Materialia, 2002. **50**(9): p. 2319-2329.
68. Staley, J.T., *QUENCH FACTOR ANALYSIS OF ALUMINIUM ALLOYS*. Materials Science and Technology, 1987. **3**(11): p. 923-935.
69. *Science Citation Index Expanded (ISI Web of Science)*. 2010 [cited 2007-2010 27.11.2010]; Institute for Scientific Information, Philadelphia: Available from: <http://isiknowledge.com/wos>.
70. SCOPUS (SciVerse). 2010 [cited 2007-2010 27.11.2010]; Elsevier: Available from: <http://www.scopus.com/scopus/home.url>.
71. WEMA® Werkstoffe/Materials. 2007 [cited 2007 Juli 2007]; FIZ Technik e.V.: Available from: [http://www.fiz-technik.de/db/b\\_wema.htm](http://www.fiz-technik.de/db/b_wema.htm).
72. Zajac, S., B. Bengtsson, and C. Jönsson, *Influence of cooling after homogenisation and reheating to extrusion on extrudability and final properties of AA 6063 and AA6082 alloys*, P.J. Gregson and S. Harris, Editors. 2002: Cambridge. p. 399-404.
73. Calvet, E., CR hebd, 1948. **226**: p. 1702-1704.
74. Calvet, E., H. Prat, and H. Skinner, *Recent progress in microcalorimetry*. 1963, Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press. 1-57.

75. Adamovsky, S.A., A.A. Minakov, and C. Schick, *Scanning microcalorimetry at high cooling rate*. *Thermochimica Acta*, 2003. **403**(1): p. 55-63.
76. Minakov, A.A. and C. Schick, *Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1 MK/s*. *Review of Scientific Instruments*, 2007. **78**(7): p. 073902.
77. Zhuravlev, E. and C. Schick, *Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2. Heat capacity analysis*. *Thermochimica Acta*, 2010. **50**(1-2): p. 14-21.
78. Zhuravlev, E. and C. Schick, *Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 1. The device*. *Thermochimica Acta*, 2010. **50**(1-2): p. 1-13.
79. Gao, Y.L., et al., *Calorimetric measurements of undercooling in single micron sized SnAgCu particles in a wide range of cooling rates*. *Thermochimica Acta* 2008. **482**: p. 1 - 7
80. Dumont, D., et al., *Characterisation of precipitation microstructures in aluminium alloys 7040 and 7050 and their relationship to mechanical behaviour*. *Materials Science and Technology*, 2004. **20**(5): p. 567-576.
81. Beerens, H. and H. Feldmann, *Wärmebehandlung von Aluminium-Strangpreßprofilen aus der Preßhitze*. *Aluminium*, 1971. **47**: p. 545-549.
82. Höhne, G.W.H., W. Hemminger, and H.-J. Flammershaim, *Differential Scanning Calorimetry*. second edition ed. 2003: Springer.
83. Pijpers, T.F.J., et al., *High-speed calorimetry for the study of the kinetics of (De)vitrification, crystallization, and melting of macromolecules*. *Macromolecules*, 2002. **35**(9): p. 3601-3613.
84. Hemminger, W. and G.W.H. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*. 1980, Berlin: Akademie-Verlag.
85. Sarge, S.M., et al., *Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1997. **49**(2): p. 1125-1134.
86. Sarge, S.M., et al., *Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode*. *Thermochimica Acta*, 2000. **361**(1-2): p. 1-20.
87. Sarge, S.M., et al., *Temperatur-, wärme- und wärmestromkalibrierung dynamischer kalorimeter beim kühlen*. *PTB - Mitteilungen Forschen und Prüfen*, 1999. **109**(5): p. 356-375.
88. Neuenfeld, S. and C. Schick, *Verifying the symmetry of differential scanning calorimeters concerning heating and cooling using liquid crystal secondary temperature standards*. *Thermochimica Acta*, 2006. **446**(1-2): p. 55-65.
89. Bassani, P., E. Gariboldi, and D. Ripamonti, *Thermal analysis of Al-Cu-Mg-Si alloy with Ag/Zr additions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. **91**(1): p. 29-35.
90. Vedani, M., et al. *DSC analysis of strengthening precipitates in ultrafine Al-Mg-Si alloys*. 2007: Springer.
91. LeParlouér, P. and C. Mathonat. in *33rd NATAS proceedings 33rd NATAS*. 2005. Universal City, CA, USA: NATAS.
92. Höhne, G.W.H. and E. Glöggler, *Some peculiarities of the DSC-2/-7 (Perkin-Elmer) and their influence on accuracy and precision of the measurements*. *Thermochimica Acta*, 1989. **151**(C): p. 295-304.
93. Automation Creations, I.A. *MatWeb Material Property Data*. 2010 [cited 2010/01/04]: Available from: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=2734ebb81df441cdb4bf0ebe35271db1&ckck=1>.
94. Weck, E. and E. Leistner, *Metallographische Anleitung zum Farbätzen nach dem*

- Tauchverfahren Teil III: Nichteisenmetalle, Hartmetalle und Eisenwerkstoffe, Nickel-Basis- und Kobalt-Basis-Legierungen.* Vol. 3. 1986, Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweißtechnik (DSV) GmbH. 84.
95. Schumann, H., *Metallographie*. 13 ed. 1991, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
96. JCPDS, *Powder diffraction file PDF-2 database sets 1-47*. 1993, International Centre for Diffraction Data.
97. Oxford-Instruments. *EBSD explained*. 2009; OXFORD Instruments: Available from: <http://www.ebsd.com/ebsd-explained/ebsdexplained.htm>.
98. Beeston, B., R. Horne, and R. Markham, eds. *Electron Diffraction and Optical Diffraction Techniques*. Practical Methods in Electron Microscopy, ed. A.M. Glauert. Vol. 1. 1972, North-Holland Publishing: Cambridge.
99. Matsuda, K., et al. *Classification of metastable alloys phases in Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys by HRTEM*. in *5th International Conference on Aluminium Alloys - Their Physical and Mechanical Properties (ICAA5)*. 1996. Grenoble, France: Transtec Publications Ltd.
100. Matsuda, K., et al., *Changes of microstructure in Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys containing several Mg<sub>2</sub>Si contents during heating*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2001. **65**(5): p. 409-413.
101. Matsuda, K., et al., *CRYSTAL SYSTEM OF ROD-SHAPED PRECIPITATES IN AN AL-1.0MASS-PERCENT-MG<sub>2</sub>SI-0.4MASS-PERCENT SI ALLOY*. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1995. **32**(8): p. 1175-1180.
102. Matsuda, K., et al., *Metastable phases in an Al-Mg-Si alloy containing copper*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2001. **32**(6): p. 1293-1299.
103. Nakamura, J., et al. *HRTEM observation of rod-shape precipitates in Al-Mg-Si-Ag alloy aged at 523 K*. in *6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*. 2007. Cheju Isl, SOUTH KOREA: Trans Tech Publications Ltd.
104. Tanihata, H., K. Matsuda, and S. Ikeno. *High resolution transmission electron microscope observation of the metastable phase in an aged commercial AA6063*. in *5th International Conference on Aluminium Alloys - Their Physical and Mechanical Properties (ICAA5)*. 1996. Grenoble, France: Transtec Publications Ltd.
105. Andersen, S.J., et al., *Crystal structure of the orthorhombic U2-Al<sub>4</sub>Mg<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the beta ' and beta " phases*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **390**(1-2): p. 127-138.
106. Buha, J., et al., *Secondary precipitation in an Al-Mg-Si-Cu alloy*. Acta Materialia, 2007. **55**(9): p. 3015-3024.
107. Jacobs, M.H., *STRUCTURE OF METASTABLE PRECIPITATES FORMED DURING AGING OF AN AL-MG-SI ALLOY*. Philosophical Magazine, 1972. **26**(1): p. 1-&.
108. Marioara, C.D., et al., *The effect of Cu on precipitation in Al-Mg-Si alloys*. Philosophical Magazine, 2007. **87**(23): p. 3385-3413.
109. Landolt-Börnstein, *Thermodynamic Properties · Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data · Light Metal Systems. Part 3. Vol. 11A3*. 2005: Springer-Verlag.
110. *Handbook of ternary alloy phase diagrams*. 1997, Materials Park: AMS International.
111. Bergmann, W., *Werkstofftechnik 1*. 6. Auflage ed. 2008, München: Hanser.
112. Ostermann, F., *Anwendungstechnologie Aluminium*. 2. ed. 2007, Berlin:

- Springer.
113. Marioara, C.D., et al., *Disordered Precipitates in an Al-Mg-Si-Cu-Ag alloy*, in *12th International Conference on aluminium alloys*. 2010: Yokohama.
114. Holmestad, R., et al., *Precipitation in 6xxx Aluminum Alloys*, in *12th International Conference on Aluminium Alloys*. 2010: Yokohama.

## Anhang

### A. Abkürzungsverzeichnis

DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDX	Energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse
LM	Lichtmikroskop
OES	Optische Emissionsspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAD	Selected Area Diffraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ÜMK	übersättigter Mischkristall
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-(Diagramme)

### B. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abhängigkeit des zusätzlich aufzubringenden Spannungsbetrages $\Delta\tau$ vom Teilchendurchmesser d; $\Delta\tau_S$ = Spannungsbetrag für Schneidmechanismus, $\Delta\tau_O$ = Spannungsbetrag für Orowan- Mechanismus, $d_{krit}$ – kritischer Teilchendurchmesser ([5], S.231).....	6
Abbildung 2: quasibinäres Zustandsdiagramm Al-Mg <sub>2</sub> Si ([6], S. 63) .....	7
Abbildung 3: Überblick über die Festigungsbereiche wichtiger Aluminium-Knetwerkstoffe ([5], S.148).....	8
Abbildung 4: Beispiele von extrudierten Teilen aus Al-Mg-Si Legierungen (Sumitomo Metal Industries Ltd. aus [6], S. 139) .....	10
Abbildung 5: Grenzen der Zusammensetzung von einigen 6xxx Legierungen, dazu Bereiche der Festigkeiten nach T6 Behandlung ([38], S.395) .....	10
Abbildung 6: Bereiche des positiven und negativen Einflusses einer RT-Vorlagerung auf die Warmaushärtung von Al-Mg-Si-Legierungen; Raumtemperatur-Vorlagerung 24 h, Warm-auslagerung 160 °C 16 h [64-65]. .....	12
Abbildung 7: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Al-Cu-Li-Legierung erstellt nach Messungen des Verhältnisses aus elektrischem Widerstand zu Ausgangswiderstand ([20], S. 1113). ....	17
Abbildung 8: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung 6063 erstellt nach Messungen des Temperaturverlaufes an verschiedenen Stellen eines, über seine Länge verschieden gekühlten, Stabes ([9] S. 176). ....	19

---

Abbildung 9: Abhängigkeit von Härte (a) und Zähigkeit (b) von der Kühlgeschwindigkeit für die Aluminiumlegierungen 6063 und 6082. ([30], S. 79)- .....	20
Abbildung 10: "Enthalpic evolution for three linear continuous coolings" ([33], S. 677). ....	21
Abbildung 11: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung Al-Zn4,5-Mg1, erfasst mit einem DSC ([3], S. 1470). ....	23
Abbildung 12: (A) Enthalpiedifferenz von DSC gekühlten Al-Zn4,5-Mg1 Proben als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit. (B) Härte von DSC gekühlten Al-Zn4,5-Mg1 Proben nach einmonatiger Kaltauslagerung als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit ([3], S. 1471).....	23
Abbildung 13: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm der Legierung EN AW-7050 (EN AW- AlZn6CuMgZr), erfasst mit einem DSC ([4], S. 288). ....	24
Abbildung 14: a) Enthalpiedifferenz und b) Härte nach einmonatiger Kaltauslagerung von EN AW-7050 in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit ([4]. ....	24
Abbildung 15: (A) normalisierter Wärmestrom (endotherm nach oben) während kontrollierter Abkühlungen mit verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten und (B) integrierte Flächen unter den Kurven aus (A) als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit [1]. ....	25
Abbildung 16: Aufbau des Messsystems eines leistungskompensierten Scanning-Kalorimeters (Perkin-Elmer Instruments). S: Probenofen mit Probe in Probentiegel, Mikrofen und Deckel; R: Referenzofen (analog zu S), 1 Heizdraht, 2 Widerstandsthermometer. Beide Messsysteme sind – getrennt voneinander – in einer Umgebung konstanter Temperatur (Block) positioniert ([82], S.18).....	28
Abbildung 17: Messkurve eines leistungskompensierten Scanning-Kalorimeter ([84], S. 96). ....	31
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Gefahr der Fehlinterpretation von DSC-Messungen ohne Basislinienkorrektur.....	34
Abbildung 19: Einordnung der untersuchten Legierungschargen und Normlegierungsbereiche anhand der Massenanteile an Hauptlegierungselementen. Die gestrichelte Line stellt die stöchiometrische Zusammensetzung Mg <sub>2</sub> Si dar.....	36
Abbildung 20: Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6060 entnommen wurden.....	37
Abbildung 21: Eingangsquerschliff EN AW-6060.....	37
Abbildung 22: Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6063 entnommen wurden.....	38
Abbildung 23: Eingangsquerschliff EN AW-6063.....	38
Abbildung 24: Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6005A entnommen wurden.....	39
Abbildung 25: Eingangsquerschliff EN AW-6005A .....	39
Abbildung 26: Rundprofile aus denen die Proben der untersuchten Charge EN AW-6082 <sub>low</sub> entnommen wurden. ....	40
Abbildung 27: Eingangsquerschliff EN AW-6082 <sub>low</sub> .....	40
Abbildung 28: Profil aus dem die Proben der untersuchten Charge EN AW-6082 <sub>high</sub> entnommen wurden.....	41

Abbildung 29: Eingangsquerschliff EN AW-6082 <sub>high</sub> .....	41
Abbildung 30: Schematische Darstellung der Temperatur-Zeit-Verläufe der Wärmebehandlung der Serien: (A) Variation der Kühlgeschwindigkeit und (B) Variation der Temperatur.....	43
Abbildung 31: Vereinfachte Übersicht über Untersuchungsmethoden und –Umfang. ..	43
Abbildung 32: Vergleich von Kurven der spezifischen Wärmekapazität sowie der spezifischen Exzesswärmekapazität von EN AW-6005A während einer Abkühlung mit 50 K/min von Lösungsglühbedingungen: 540 °C 20 min. ....	46
Abbildung 33: Handschuhbox auf einem Perkin-Elmer Pyris 1 DSC .....	49
Abbildung 34: Vergleich verschiedener Probenverpackungen in einem Wärmestrom-DSC des CALVET-Typs (Setaram 121); (A) ohne Verpackung, (B) 40 mg Reinaluminium-Folie, und (C) 360 mg Reinaluminium-Tiegel). .....	50
Abbildung 35: Rohdatenaufbereitung am Beispiel einer Messung von EN AW-6082 <sub>high</sub> in einem Setaram DSC 121 mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min.....	53
Abbildung 36: Rohdatenaufbereitung am Beispiel einer Messung von EN AW-6082 <sub>high</sub> in einem Mettler-Tolledo DSC 823 mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min.....	54
Abbildung 37: Rohdatenaufbereitung am Beispiel einer Messung von EN AW-6082 <sub>high</sub> in einem Perkin-Elmer Pyris 1 DSC mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 100 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min.....	55
Abbildung 38: Abtrennung des Reaktionspeaks mit Polynomfunktion.....	57
Abbildung 39: Beispiel für eine DSC Abkühlkurve einer Al-Mg-Si Legierung mit Anzeichen für vier exotherme Ausscheidungsreaktionen. ....	60
Abbildung 40: Beispiel für eine DSC Abkühlkurve einer Al-Mg-Si Legierung mit deutlichen Anzeichen für mindestens drei exotherme Ausscheidungsreaktionen. ...	60
Abbildung 41: Übersicht ausgewählter DSC-Abkühlkurven von EN AW-6060 mit eindeutigen Indizien für mehr als zwei Reaktionen.....	61
Abbildung 42: Übersicht ausgewählter DSC-Abkühlkurven von EN AW-6063 mit eindeutigen Indizien für mehr als zwei Reaktionen.....	62
Abbildung 43: Abschnittsweise Trennung von Hoch- und Niedertemperaturpeak. ....	63
Abbildung 44: Beispiel für eine DSC Abkühlkurve bei der zwischen den zwei Hauptreaktionen kein lokales Minimum vorhanden ist; zusätzlich Verdeutlichung von unterschiedlichen Möglichkeiten der Interpretation bei der Auswertung mit <i>abschnittsweiser Integration</i> . ....	64
Abbildung 45: Fit der aufbereiteten spezifischen Exzesswärmekapazität mit zwei Gausskurven. ....	66
Abbildung 46: Vergleich der Summe der Integrale der Gauss-Fitkurven mit dem Integral der begradigten spezifischen Exzesswärmekapazität (vergleiche Abbildung 45)....	67
Abbildung 47: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen ( <i>Abschnittsweise Integration</i> ) und Peakwerte der spezifischen Exzesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6060. ....	70
Abbildung 48: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen ( <i>Abschnittsweise Integration</i> ) und Peakwerte der	

---

spezifischen Exzesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6063.....	70
Abbildung 49: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen ( <i>Abschnittsweise Integration</i> ) und Peakwerte der spezifischen Exzesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6005A.....	71
Abbildung 50: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen ( <i>Abschnittsweise Integration</i> ) und Peakwerte der spezifischen Exzesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6082 <sub>low</sub> .....	71
Abbildung 51: Vergleich der Kurvenverläufe von spezifischen Ausscheidungswärmen der zwei Hauptreaktionen ( <i>Abschnittsweise Integration</i> ) und Peakwerte der spezifischen Exzesswärmekapazität am Beispiel von EN AW-6082 <sub>high</sub> .....	72
Abbildung 52: Beispielhafter Vergleich der Auswertungsergebnisse bei der Bestimmung der spezifischen Reaktionswärme durch Flächenintegration nach Fit der Kurven mit zwei Gauss'schen Verteilungsfunktionen sowie <i>Abschnittsweise Integration</i> .....	74
Abbildung 53: Vergleich der spezifischen Ausscheidungswärme nach Auswertung mit <i>abschnittsweiser Integration</i> und <i>Gauss-Fit</i> .....	74
Abbildung 54: Schematische Darstellung der Definition von oberen und unteren kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der einzelnen Hauptreaktionsbereiche sowie der Charge insgesamt.....	76
Abbildung 55: Schematische Darstellung der Konstruktion eines kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms.....	78
Abbildung 56: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6005A von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,1 K/min bis 375 K/min (0,1 bis 5 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 100 bis 375 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC) .....	98
Abbildung 57: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6005A.....	99
Abbildung 58: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6005A. ....	99
Abbildung 59: Ausscheidungen in Gefügeaufnahmen aus Lichtmikroskop (links) und Rasterelektronenmikroskop (rechts) am Beispiel von EN AW-6005A nach Abkühlung mit 0,05 K/min von Lösungsglühn: 540 °C 20 min; oben poliert; untern Ätzung nach WECK [94].....	101
Abbildung 60: REM-Detailaufnahmen dunkler Ausscheidungen. A & B geometrisch klar begrenzte Ausscheidungen, A scheinbar stabförmig, B plattenförmig; C in Form unbestimmte, dunkle Ausscheidung an Korngrenze. ....	101
Abbildung 61: Lichtmikroskop-Aufnahmen (EN AW-6005A mit 0,5 K/min gekühlt; Ätzung nach Weck [94]); A unbearbeitet, B Kantenausrichtungen der Ausscheidungen mit Linien verdeutlicht. ....	103
Abbildung 62: Volumenanteil (oben) und mittlere Maximalausdehnung (unten) der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6005A als Funktion der Kühlgeschwindigkeit.....	104
Abbildung 63: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6005A mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck [94] (links LM, rechts REM). ....	104
Abbildung 64: spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung einer	

Charge von EN AW-6005A mit 0,1 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in Abbildung 66 dargestellten Temperaturen, ab denen überkritisch abgeschreckt wurde. ....	106
Abbildung 65: Entwicklung des Volumenanteils von Mg <sub>2</sub> Si in einer Charge der Legierung EN AW-6005A bei Abkühlung mit 0,1 K/min. ....	106
Abbildung 66: Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6005A vom Lösungsglühen (0,1 K/min von 540 °C 20 min bis Temperatur, anschließend überkritisch; Ätzung nach WECK [94]. ....	106
Abbildung 67: Röntgenbeugungsdiagramm von einer Charge der Legierung EN AW-6005A nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen. ....	107
Abbildung 68: REM-Aufnahme von EN AW-6005A nach Abkühlung mit 0,05 K/min von Lösungsglühen: 540 °C 20 min. An dem markierten Teilchen wurden die Beugungsmuster aus Abbildung 70 aufgenommen. ....	108
Abbildung 69: Beispielhafte Auswertung eines Kikuchi-Linienmusters von Mg <sub>2</sub> Si in EN AW-6005A. ....	108
Abbildung 70: Ausgewählte Kikuchi-Linienmuster von Mg <sub>2</sub> Si an verschiedenen Positionen des in Abbildung 68 markierten Teilchens. ....	108
Abbildung 71: Dimensionen von stabförmigen Sekundärausscheidungen in EN AW-6005A bei variierender Kühlgeschwindigkeit. ....	110
Abbildung 72: TEM- Hellfeld- und Beugungsaufnahme von EN AW-6005A nach Abkühlung von Lösungsglühen: 540 °C 20 min mit 10 K/min. ....	110
Abbildung 73: TEM-Hellfeldaufnahmen von EN AW-6005A nach Abkühlung von Lösungsglühen. ....	110
Abbildung 74: Spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung einer Charge von EN AW-6005A mit 10 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in ....	111
Abbildung 75: TEM-Hellfeldaufnahmen von EN AW-6005A einer Serie <i>Variation der Temperatur</i> mit 10 K/min. ....	111
Abbildung 76: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6060 von zwei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,2 K/min bis 25 K/min (0,2 bis 5 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler- Toledo DSC 823). ....	114
Abbildung 77: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6060. ....	115
Abbildung 78: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6060. ....	115
Abbildung 79: Metallographisch bestimmter Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6060 als Funktion der Kühlgeschwindigkeit. ....	117
Abbildung 80: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6060 mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck (links Lichtmikroskop, rechts REM). ....	117
Abbildung 81: Röntgenbeugungsdiagramm von einer Charge EN AW-6060 nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen. ....	118
Abbildung 82: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN	

---

AW-6063 von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,3 K/min bis 90 K/min (0,3 bis 6 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 50 bis 90 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).....	120
Abbildung 83: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6063. ....	121
Abbildung 84: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6063. ....	121
Abbildung 85: Metallographisch bestimmter Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6063 als Funktion der Kühlgeschwindigkeit..	123
Abbildung 86: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6063 mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck; links LM; rechts REM. ....	123
Abbildung 87: Spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung von EN AW-6063 mit 0,2 K/min nach Lösungsglühen: 520 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in Abbildung 89 dargestellten Temperaturen, ab denen überkritisch abgeschreckt wurde. ....	125
Abbildung 88: Entwicklung des metallographisch bestimmten Volumenanteils von Mg <sub>2</sub> Si in EN AW-6063 während einer Abkühlung mit 0,1 K/min. ....	125
Abbildung 89: Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6063, Ätzung nach [94] (von 540 °C 20 min 0,1 K/min bis Temperatur, anschließend überkritisch).....	125
Abbildung 90: Röntgenbeugungsdiagramm von einer Charge der Legierung EN AW-6063 nach gleichgewichtsnaher Abkühlung. ....	126
Abbildung 91: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082 <sub>low</sub> von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,2 K/min bis 300 K/min (0,2 bis 5 K/min: Setaram DSC 121; 10 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 50 bis 300 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).....	128
Abbildung 92: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082 <sub>low</sub> .....	129
Abbildung 93: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6082 <sub>low</sub> .....	129
Abbildung 94: Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6082 <sub>low</sub> als Funktion der Kühlgeschwindigkeit. ....	132
Abbildung 95: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6082 <sub>low</sub> mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck; (links LM, rechts REM). ....	132
Abbildung 96: Spezifische Exzess-Wärmekapazität während der Abkühlung einer Charge von EN AW-6082 <sub>low</sub> mit 0,2 K/min nach Lösungsglühen: 540 °C 20 min. Die Vertikalen Linien kennzeichnen die in Abbildung 98 dargestellten Temperaturen, ab denen überkritisch abgeschreckt wurde. ....	134
Abbildung 97: Entwicklung des Volumenanteils von Mg <sub>2</sub> Si in EN AW-6082 <sub>low</sub> während des Ausscheidungswachstums bei Abkühlung mit 0,1 K/min. ....	134
Abbildung 98: Entwicklung des Ausscheidungswachstums bei gleichgewichtsnaher Abkühlung einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082 <sub>low</sub> vom	

Lösungsglühen (0,1 K/min von 540 °C 20 min bis Temperatur, anschließend überkritisch).....	134
Abbildung 99: Röntgenbeugungsdiagramme einer Charge der Legierung EN AW-6082 <sub>low</sub> nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen. ....	135
Abbildung 100: Ausgewählte Abkühlkurven einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082 <sub>high</sub> von drei verschiedenen DSC-Geräten in einem Kühlgeschwindigkeitsbereich von 0,5 K/min bis 375 K/min (0,5 bis 8 K/min: Setaram DSC 121; 15 bis 30 K/min: Mettler-Tolledo DSC 823; 80 bis 375 K/min: Perkin-Elmer Pyris 1 DSC).....	138
Abbildung 101: Kontinuierliches Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm einer Charge der Aluminiumlegierung EN AW-6082 <sub>high</sub> .....	139
Abbildung 102: Vergleich von spezifischer Ausscheidungswärme nach Abkühlung und Härte nach Warmauslagerung der untersuchten Charge von EN AW-6082 <sub>high</sub> . ....	139
Abbildung 103: Volumenanteil der dunklen Sekundärausscheidungen in EN AW-6082 <sub>high</sub> sowie deren mittlere Maximalausdehnung als Funktion der Kühlgeschwindigkeit. ....	142
Abbildung 104: EN AW-6082 <sub>high</sub> poliert nach Abkühlung mit 8000 K/min. ....	142
Abbildung 105: Entwicklung der Ausscheidungen in EN AW-6082 <sub>high</sub> mit variierender Kühlgeschwindigkeit; Ätzung nach Weck [94] (links LM, rechts REM). ....	142
Abbildung 106: Röntgenbeugungsdiagramm einer Charge der Legierung EN AW-6082 <sub>high</sub> nach gleichgewichtsnaher Abkühlung vom Lösungsglühen. ....	143
Abbildung 107: Gegenüberstellung der spezifischen Ausscheidungswärmen (A) und der Vickershärten nach Warmauslagerung (B) als Funktionen der Kühlgeschwindigkeit als Vergleich der untersuchten Legierungsvarianten.....	146
Abbildung 108: Obere kritische Abschreckgeschwindigkeiten von Al-Mg-Si-Legierungen als Funktion des abgeschätzten Massenanteils von Mg <sub>2</sub> Si bei Raumtemperatur-Gleichgewicht. ....	147
Abbildung 109: Vergleich des thermischen Ausscheidungsverhaltens von EN AW-6082 <sub>high</sub> (B: höchster untersuchter Legierungsgehalt) und EN AW-6060 (C: niedrigster untersuchter Legierungsgehalt) bei langsamer Abkühlung mit 0,3 K/min mit einem Schema des quasibinären Zustandsdiagramms Al-Mg <sub>2</sub> Si [6] (A). In diesem verdeutlicht der Schnittpunkt der waagerechten gestrichelten Linien mit der Löslichkeitsgrenze den zu erwartenden Ausscheidungsbeginn für beide Chargen.	150
Abbildung 110: Solvuslinie des Aluminiummischkristalls im System Al-Mg-Si [109]... 151	151
Abbildung 111: Isothermer Schnitt des ternären Zustandsdiagramms der Aluminiumecke Al-Mg-Si bei 460 °C [110]. ....	151
Abbildung 112: Schematische Darstellung der Möglichkeit einer Abweichung von unterer kritischer Abkühlgeschwindigkeit der Legierung zu den unteren kritischen Kühlgeschwindigkeiten der Hauptreaktionsbereiche. ....	156
Abbildung 113: Gesamte spezifische Ausscheidungswärme bei einer Kühlgeschwindigkeit von 0,5 K/min als Funktion des abgeschätzten Mg <sub>2</sub> Si Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils.....	158
Abbildung 114: Maxima der spezifischen Ausscheidungswärme von Hochtemperatur- und Niedertemperaturreaktionen bei verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten als Funktion des geschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils von Mg <sub>2</sub> Si.	

.....	159
Abbildung 115: Vergleich der oberen kritischen Abschreckgeschwindigkeiten der beiden Hauptreaktionsbereiche als Funktionen des geschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils von Mg <sub>2</sub> Si. ....	159
Abbildung 116: Maximale Härtewerte nach Warmauslagerung als Funktion des geschätzten Raumtemperatur-Gleichgewichtsmassenanteils von Mg <sub>2</sub> Si. ....	160
Abbildung 117: EN AW-6082 <sub>high</sub> : DSC-Abkühlkurven mit 50 K/min bei Variation der Lösungsglühtemperatur. ....	161
Abbildung 118: Vergleich der Härte von EN AW-6082 als Funktion der Kühlgeschwindigkeit bei Abkühlung von zwei verschiedenen Lösungsglühtemperaturen. ....	162
Abbildung 119: Vergleich des kontinuierlichen Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramms der Legierung EN AW-6063 aus der vorliegenden Arbeit mit dem aus [9], S. 176. Die Messpunkte aus [9] wurden anhand von Zeit und Temperatur übertragen. ....	170

## C.Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: mögliche Ausscheidungsprozesse in Aluminiumlegierungen des Legierungssystems Al-Mg-Si (6xxx) (Außzüge aus [6], S. 57-59). ....	13
Tabelle 2: Massenanteile der in den untersuchten Aluminiumbasislegierungen enthaltenen Legierungselemente in Prozent .....	36
Tabelle 3: Atomanteile der in den untersuchten Aluminiumbasislegierungen enthaltenen Legierungselemente Silizium und Magnesium in Prozent .....	37
Tabelle 4: Vickershärte (HV1) und Korngrößen der untersuchten Legierungschargen im Anlieferungszustand.....	41
Tabelle 5: Tabellarischer Vergleich der Auswertungsverfahren <i>abschnittsweise Integration</i> (A) und <i>Gauss-Fit</i> (B) anhand charakteristischer Reaktionstemperaturen von EN AW-6005A bei ausgewählten Kühlgeschwindigkeiten. ....	73
Tabelle 6: Abgeschätzte maximale Volumengehalte von Mg <sub>2</sub> Si bei Raumtemperatur im Gleichgewicht. ....	81
Tabelle 7: Charakteristische Gitterebenen, deren Gitterebenenabstände und Winkel 2Θ unter denen bei der Röntgenbeugung von Cu-Kα-Strahlung für feinkörnige Polykristalle von Aluminium, Mg <sub>2</sub> Si und Al <sub>6</sub> Mn in den Beugungsspektren Reflexe zu erwarten sind [96]. ....	87
Tabelle 8: Vergleich typischer Härtewerte mit den maximal erzielten Härten. ....	163



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Dezember 2007 und November 2010 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstofftechnik der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik der Universität Rostock. Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen auf unterschiedlichste Weise beigetragen. Einige Ausgewählte möchte ich hier namentlich nennen.

In ganz besonderer Weise danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Olaf Keßler, dem Leiter des Lehrstuhls für Werkstofftechnik. Zunächst für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen, die mir vielfältig gewährten Freiräume und die fördernde, konstruktive Kritik.

In gleicher Weise danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Christoph Schick, dem Leiter der Arbeitsgruppe Polymerphysik am Institut für Physik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock, für dessen Offenheit zur Diskussion und die herzliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe verbunden mit der herausragenden Bereitschaft zur interdisziplinären Kooperation. Erst die intensive Nutzung der DSC-Labore der Arbeitsgruppe Polymerphysik über den gesamten Bearbeitungszeitraum hat es mir ermöglicht, die vorliegenden Ergebnisse in dieser Zeit zu erzielen.

Mein Dank gilt allen Kollegen des Lehrstuhls für Werkstofftechnik und der Arbeitsgruppe Polymerphysik für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. Darüber hinaus bedanke ich mich auch bei den Studierenden, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

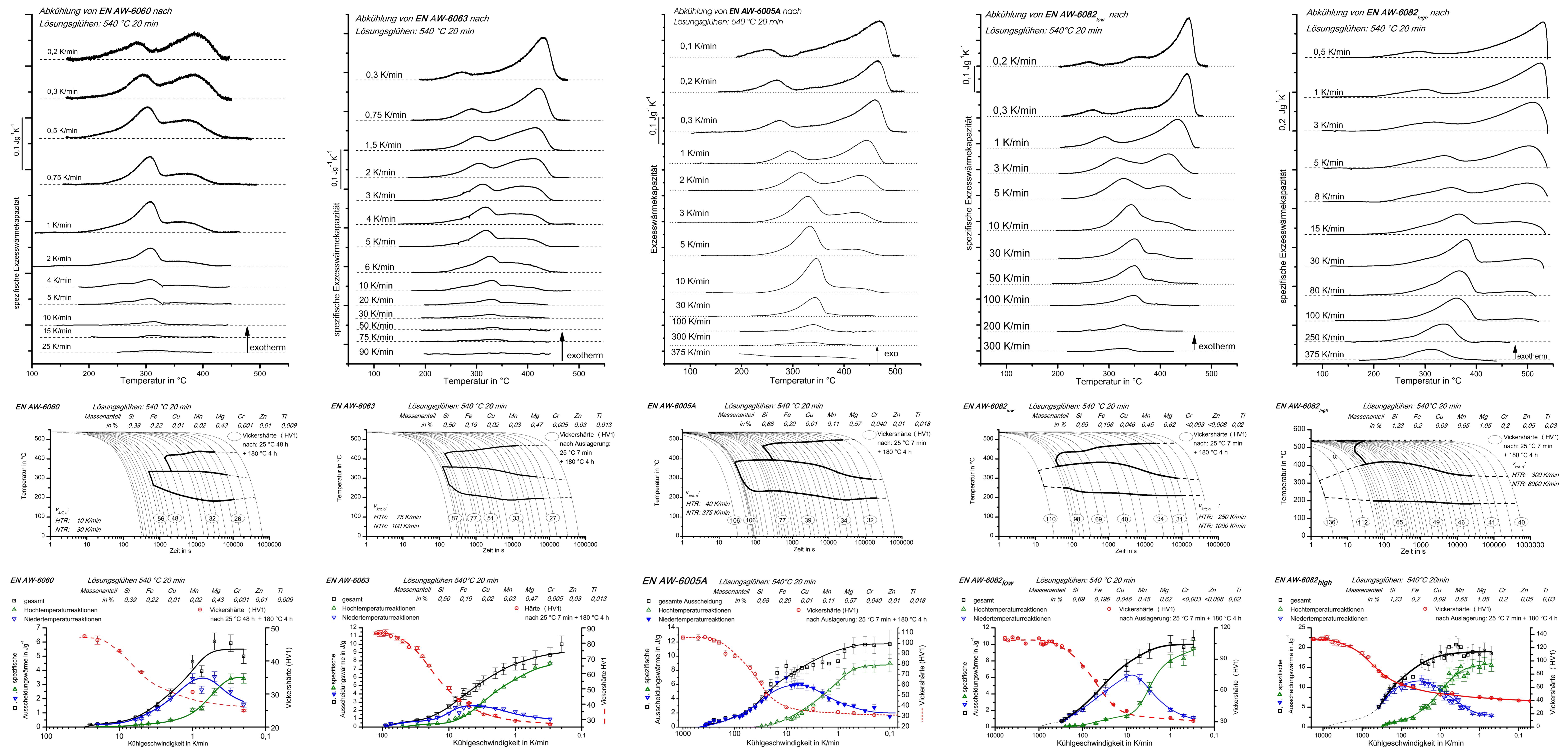
Dem Elektronenmikroskopischen Zentrum der Universität Rostock danke ich für die Gelegenheit zur Durchführung und die Betreuung der REM-Analysen. Für die Durchführung der EBSD-Untersuchungen bin ich dem Institut für Werkstofftechnik der TU Bergakademie Freiberg zu Dank verpflichtet. Frau Dr. Nelia Wanderka und Herrn Prof. Dr. John Banhart gilt mein Dank für die Möglichkeit zur Durchführung von TEM-Untersuchungen am Helmholtz-Zentrum für angewandte Materialien in Berlin.

Rostock, November 2010

Benjamin Milkereit



## Kontinuierliche Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramme von Al-Mg-Si-Legierungen Ähnliches Ausscheidungsverhalten | Kinetik abhängig vom Legierungsgehalt



Benjamin Mikelech is oph Schick\* Oa Keß e

EHRS UH ÜR WERKS O ECHNIK | AKU Ä ÜR MASCHINENBAU UND SCHI S ECHNIK, Universität Rostock Albert-Einstein-Str. 2 | 18055 Rostock Germany

NS | U ÜR H SIK | ARBEI SGRI E O MER H SIK | MA HEMA ISCH- NA URWISSENSCHA CHE AKU Ä ,  
Univer sität Rostock Wissenschaftsche S 4 -45 | 18 55 Rostock Germany