

Verbesserte Metallqualität von Aluminium für die Halbzeugherstellung*

Von W. SYZ

unter Mitarbeit von H. M. COHEN, H. KLOTZBÜCHER, U. MANNWEILER und L. WALKER

Walliser Werke der Alusuisse, Chippis

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Thanks to the intensive research and development work, carried out especially in the last decade, aluminium reduction plants have various possibilities at their disposal for improving the quality of the metal.

This paper explains the extent of the present knowledge on the subject of aluminium-metallurgy. Of the melt refining processes presently available, it has been shown that preference is given to a combined holding and chlorine treatment and also treatment with salts. The appropriate adoption of these refining processes contributed considerably to solving problems

such as susceptibility to blistering, non metallic inclusions and hot-shortness of AlMg alloys.

Whereas it is possible with the newer measuring instruments (hot extraction, Alu-melt tester, telegasmeter) to determine low gas contents with relative accuracy, the determination of low quantities of non metallic inclusions and undesirable trace elements presented certain difficulties.

An improvement of metal quality can also be achieved by suitable thermal treatment of semi-continuously cast ingots prior to the production of semis in attempts to obtain heterogeneous or homogeneous structures, depending on the type of alloy.

In spite of the rapid break-through of aluminium into the field of commercial metals, the development of metal quality has in many aspects not yet been concluded.

* Eingegangen am 31. März 1967.

Einleitung

Die vielfältigen Anforderungen der Verbraucher an Aluminium bezüglich Freiheit von Verunreinigungen, Verformbarkeit und Strukturfreiheit haben in den letzten Jahren zu einer stetigen Verbesserung der Metallqualität geführt.

Die Hütten der führenden Aluminiumproduzenten und die angeschlossenen oder separaten Formatgießereien sind heute, gestützt auf neuere Forschungsarbeiten und betriebliche Weiterentwicklungen, in der Lage, Metallqualitäten zu erzeugen, welche deutlich besser sind als noch vor wenigen Jahrzehnten.

1. Verunreinigungen im Hüttenmetall

Die Menge der Verunreinigungen und Einschlüsse im Rohaluminium hängt weitgehend von den Verunreinigungen der beim Elektrolyseprozeß benötigten Rohstoffe, wie Tonerde und Anodenmaterial, ab¹. Tabelle I

Tabelle I. Mögliche Verunreinigungen in Tonerde und Petrolkoks für Anodenmaterial

Tonerde		Anodenmaterial	
	%		%
SiO ₂	0,010 bis 0,018	Si	0,1200
Fe ₂ O ₃	0,017 bis 0,020	Fe	0,1770
TiO ₂	0,003 bis 0,004	Al	0,1500
P ₂ O ₅	0,001	Ti	0,0110
CaO	0,004 bis 0,008	Ca	0,0350
Na ₂ O	0,135 bis 0,440	Mg	0,0065
V ₂ O ₅	0,001	Zn	0,0260
ZnO	0,009 bis 0,015	Cu	0,0030
Ga ₂ O ₃	0,002 bis 0,001	Pb	0,0375
		V	0,0017
		P	0,0031
		S	0,0300

gibt einen Überblick über die wesentlichsten Verunreinigungen dieser Rohmaterialien. In Tabelle II sind die wichtigsten Verunreinigungen von Hüttenmetall zusammengestellt. Die metallischen Hauptverunreinigungen des Hüttenmetalls, Fe und Si, stammen sowohl aus der Tonerde als auch aus dem Anodenmaterial, während der Na-Gehalt vorwiegend vom Verhältnis NaF/AlF₃ im Elektrolysebad abhängt und mit zunehmender Alkalinität des Ofenflusses ansteigt.

Die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen erfolgt in den meisten Fällen spektrometrisch; kleine Gehalte werden massenspektrometrisch bestimmt, während Spurenelemente mit Neutronenaktivierungsanalysen ermittelt werden können.

Unter den nichtmetallischen Verunreinigungen haben besonders der Wasserstoff und das Aluminiumoxid einen großen Einfluß auf die Metallqualität. Daneben treten auch Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Stickstoff

¹ ISHIRHARA und K. MUKAI, Verunreinigungen und nichtmetallische Einschlüsse im Aluminium, *J. Inst. Metals* 1965 (September) 944-7.

Tabelle II. Typische Verunreinigungen im Rohaluminium (99,85)

Metallische Verunreinigungen		Nichtmetallische Verunreinigungen		Gasförmige Verunreinigungen	
Element	Gehalt p.p.m.	Element	Gehalt p.p.m.	Gelöstes Gas	Gehalt (cm ³ /100 g)
Si	600	Al ₂ O ₃	3-10	H ₂	0,2 bis 0,7
Fe	600	C	2-4		
Cu	10	P	1		
Mn	20	S	0,2		
Mg	10	N	2		
Zn	90				
Ti	30				
Cr	10				
Ni	20				
V	40				
Ga	80				
Na	10-60				
B, Ca, Sn,					
Pb	10				
Spuren	1				

auf, die teilweise als Verbindungen im Aluminium vorliegen und deren Einfluß auf die Gußqualität noch nicht geklärt ist². Die Bestimmung der nichtmetallischen Verunreinigungen erfolgt zum Teil massenspektrometrisch. Al₂O₃ wird auf chemischem Wege bestimmt, nachdem es vom Metall getrennt worden ist. Die Bestimmung des Wasserstoffes und der übrigen gelösten Gase erfolgt durch Gasheißeextraktion mit anschließender Gaschromatographie.

2. Raffinationsmethoden von Aluminiumschmelzen

Anfänglich wurde das Elektrolysemetall ausschließlich zu Masseln vergossen. Danach gelangten die Hüttenmasseln in die Umschmelzereien, welche früher oft mit den Halbzeugbetrieben verbunden waren. Der Tendenz folgend, den Formatguß ohne Zwischenerstarrung weitgehend aus flüssigem Elektrolysemetall zu fertigen, wurden die Gießereien immer mehr den Hütten angegliedert. Um gleichzeitig den steigenden Qualitätsforderungen zu genügen, mußten vermehrt Einrichtungen zur Metallreinigung geschaffen und die bestehenden Verfahren verbessert werden.

2.1 Abstehen

Das Abstehen wird zur Reinigung von Aluminiumschmelzen schon lange angewendet. Doch hat man erst vor wenigen Jahrzehnten begonnen, die damit erreichbaren Wirkungen systematisch zu untersuchen. Vermindert werden sowohl der Gasgehalt wie der Gehalt an unlöslichen Verunreinigungen.

Nach neueren Untersuchungen³ nähert sich dabei der Gasgehalt einem Gleichgewichtswert, der von folgenden Faktoren beeinflusst wird:

² H. SCHMITT und H. WITTNER, Herkunft der nichtmetallischen Verunreinigungen im Aluminium, *Erdmetall IX* (1956) Nr. 9, S. 417 bis 421.

³ K. O. HORNING, Einfluß des Chlors auf den Wasserstoffgehalt von Al-Schmelzen, Dissertation T. H. Aachen 1966.

- atmosphärische Verhältnisse
- Metalltemperatur
- Metallzusammensetzung
- Dicke und Eigenschaften der Oxidschicht auf der Schmelze

Je nach Größe des ursprünglichen Gasgehaltes kann sich eine Entgasung oder sogar eine Gasaufnahme der Schmelze ergeben. In der Praxis liegen die Gasgehalte von nicht behandelten Al-Schmelzen in der Regel weit über den zu erwartenden Gleichgewichtswerten, so daß durch das Abstehen meist eine deutliche Entgasung eintritt. Nach 6 bis 8 Stunden Wartezeit geht z. B. der Gasgehalt auf 0,2 bis 0,3 cm³/100 g zurück (Abb. 1).

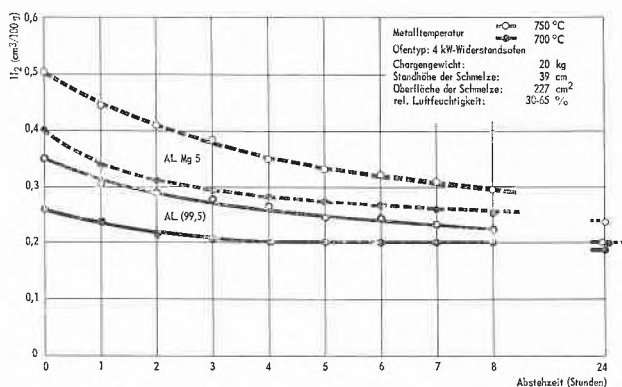


Abb. 1. Gasgehalt und Abstehebehandlung von Al 99,5 und AlMg, nach K. O. HORNING³

Während des Abstehens reichern sich die unlöslichen Bestandteile, wie Oxide, Nitride, Carbide usw., sowohl an der Oberfläche als auch am Boden der Schmelze an. Die Trennungsvorgänge sind theoretisch noch wenig geklärt. Man nimmt jedoch an, daß sich vor allem größere Partikel absenken, während sich kleinere entweder so langsam bewegen, daß sie in praktisch realisierbaren Zeiten nicht zu beseitigen sind oder durch abgeschiedenes Gas aufgetrieben bzw. in der Schwebe gehalten werden. Der Absteheeffekt steht daher in engem Zusammenhang mit folgenden Faktoren:

- Gasgehalt der Schmelze
- Viskosität der Schmelze
- spezifisches Gewicht der Verunreinigungen
- Partikelgröße der Verunreinigungen

Trotz der Kenntnis neuerer, wirtschaftlicher Raffinationsmethoden kann auf das Abstehen als Metallbehandlung nicht verzichtet werden, so daß auch in der Planung von modernen Gießereien immer wieder Kapazitäten für Abstehebehandlungen vorgesehen sind.

Will man vorwiegend Oxide und andere unlösliche Verunreinigungen abscheiden, so ist es zweckmäßig, das Abstehen bei erhöhten Temperaturen (780 bis 800 °C) durchzuführen, um die Viskosität der Schmelze herabzusetzen und dadurch eine schnellere und bessere Trennung der festen Bestandteile zu erreichen. Auf diese

Weise kann z. B. der Oxidgehalt bis unter die analytische Erfassungsgrenze von etwa 1 p.p.m. reduziert werden. Gleichzeitig erhöht sich dabei der (H)-Partialdruck der Schmelze, wodurch eine Ausscheidung von H₂ teilweise unterdrückt wird.

2.2 Chlor-Behandlung

Das Abstehen wird ergänzt und heute vielfach sogar ersetzt durch eine Chlorbehandlung. Dieses Verfahren stellt die bis jetzt wirksamste Methode zur Al-Raffination dar. Je nach Metallzusammensetzung ist eine Chlormenge von 0,2 bis 0,3% des Chargengewichtes nötig, die möglichst fein und gleichmäßig in der Schmelze verteilt werden muß. Bei richtiger Anwendung erhält man Gasgehalte, die wesentlich geringer sind als die durch das Abstehen erreichbaren. Man beobachtet daher bei nachträglichem Ruhen chlorbehandelter Schmelzen manchmal sogar eine erneute Gasaufnahme, die sich besonders an der Oberfläche Mg-haltiger Legierungen bemerkbar macht.

Praktisch werden vorwiegend zwei Verfahren angewendet:

- das Durchlaufchlorieren und
- das stationäre Chloren im Tiegel (Abb. 2).

Die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit und der vorhandenen Einrichtungen. Die Wirksamkeit wird erhöht durch große Badtiefen, erhöhte Temperatur und möglichst kleine Chlorbläschen.

Trotz intensiver Chlorbehandlung werden in den Halbzeugprodukten manchmal noch Einschlüsse kleiner nicht-metallischer Partikel festgestellt, welche nur durch ein zusätzliches Abstehen zu beseitigen sind. Die Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Oxidanteil und Chlorierung sind noch lückenhaft.

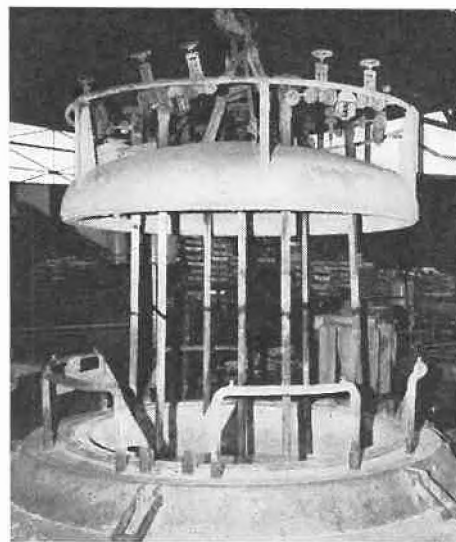


Abb. 2. Moderne Chlorierungseinrichtung einer Hüttengießerei

Im Gießereibetrieb erreicht man eine optimale Schmelzereinigung durch die Kombination des Abstehens mit der Chlorbehandlung, wobei zur Verminderung des Gasgehaltes die Chlorierung und zur Ausscheidung von unlöslichen Verunreinigungen die Abstehtbehandlung dient.

2.3 Salzbehandlungen

Eine andere wirksame Reinigungsmethode ist die Behandlung mit Salzen oder Salzgemischen. Nach ihrer spezifischen Wirkung lassen sie sich in folgende Gruppen aufgliedern⁴:

- Abdecksalze zum Schutze der Schmelzoberfläche gegen Oxidation und Reaktion mit Wasserdampf der Atmosphäre,
- Abkrätzsalze zur Verminderung des Metallgehaltes der Krätzen und Erzeugung leicht von der Schmelze abziehbarer Krätzen,
- Reinigungssalze zum Auswaschen von Oxiden und anderen unlöslichen Bestandteilen aus der Schmelze,
- Entgasungssalze zur Verminderung des Wasserstoffgehaltes, sei es durch Ausspülen (AlCl_3 -, $\text{C}_2\text{-Cl}_6$ -haltige Salze) oder durch ein Abbinden zu Hydriden (Zr-haltige Salze),
- Kornfeinungssalze, meist Ti- oder Ti- und B-haltige Salze, zur Erhöhung der Keimzahl der Schmelzen,
- Veredlungssalze, die besonders bei den AlSi-Legierungen zur Anwendung kommen.

Die Zusammensetzung ist dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt, wobei durch geeignete Variationen verschiedene Wirkungen mit einem Salzgemisch erreicht werden können.

2.4 Vakuumbehandlungen

Das Vakuumbehandeln von Al-Schmelzen wird vergleichsweise wenig eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine Sonderbehandlung zur Entgasung von Schmelzen, für die spezielle Installationen notwendig sind. Dieses Verfahren kommt besonders dann zur Anwendung, wenn sehr kleine Gasgehalte, wie sie z. B. bei Werkstoffen für den Reaktorbau erwünscht sind, eingehalten werden müssen, oder wenn Abstehtkapazitäten fehlen.

2.5 Filtrieren

Das Filtrieren mit Netzen aus Glasfasergewebe oder mit keramischen Filtermaterialien dient hauptsächlich zur Entfernung von größeren Bestandteilen der Schmelze. Die Wirksamkeit solcher Filter ist jedoch auf große Partikel begrenzt, während die zu Schwierigkeiten führenden Einschlüsse oft um Größenordnungen kleiner sind als die Durchlässigkeit der Maschen oder Poren. Auch die «Viskosität der Schmelze» spielt hierbei eine große Rolle und beschränkt die Anwendung feiner Filter.

Das Filtrieren durch flüssige Salzmischungen wird ebenfalls angewendet, um eine Schmelzereinigung zu erzielen. Die Aluminiumschmelze durchdringt dabei eine Schicht geschmolzenen Salzes, wobei eine Raffination durch Verschlacken der Schwebeteilchen sowie durch Veränderung des Gehaltes an Spurenelementen eintritt. Der Gasgehalt wird beeinflusst, soweit Gas an den Schmelzeverunreinigungen adsorbiert vorliegt.

3. Gasgehalt und Blasenproblem

Während der Erstarrung des Aluminiums entsteht eine bedeutende Übersättigung an Wasserstoff, da dessen Löslichkeit mit fallender Temperatur abnimmt. Beim Phasenübergang flüssig/fest geht die Löslichkeit sprunghaft je nach Legierung um den 2- bis 8fachen Betrag zurück⁴. Um zu einer Blasenbildung zu kommen, muß dieses Gas im Metall die Möglichkeit haben, in den molekularen Zustand überzugehen. Dazu sind folgende Voraussetzungen zu erfüllen:

1. Es muß mehr Gas gelöst sein, als dem Gleichgewicht

$$\frac{p_{\text{H}^2}}{p_{\text{H}_2}} = Kp$$

entspricht, d. h.

$$p_{\text{H}^2} > Kp \cdot p_{\text{H}_2}.$$

2. Die Aktivierungsenergie zur Überführung des atomar gelösten Wasserstoffs in die molekulare Form muß genügend hoch sein. Außerdem müssen entsprechende Blasenkeime vorhanden sind, an denen sich Gas in molekularer Form ausscheiden kann.

In technischen Al-Schmelzen sind immer mehr oder weniger Verunreinigungen vorhanden, die als Blasenkeime wirken können (z. B. Oxid, Carbide, Hydride usw.). Daneben werden je nach Legierung und Erstarrungsbedingungen stets sowohl primäre wie sekundäre Porositäten beobachtet, an denen sich überschüssiges Gas anreichern kann. RANSLEY und TALBOT⁵ haben festgestellt, daß der Gasverlust beim Erstarren von Al-Schmelzen sehr gering ist, da der Wasserstoff im festen Aluminium eingeschlossen bleibt.

Um daher zu einem Guß zu gelangen, welcher blasenfreies Halbzeug ergibt, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. tiefer Gasgehalt des Aluminiums,
2. Fehlen von Blasenkeimen, wie Einschlüsse, Poren, allgemeine Grenzflächen.

Die Erfahrungen zeigen, daß z. B. bei Reinaluminium mit Gasgehalten unter etwa $0,15 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ und Oxidgehalten unter 1 p.p.m. mit Sicherheit blasenfreies Material erzeugt werden kann.

⁴ D. ALTENPOHL, *Aluminium und seine Legierungen*, Springer-Verlag, 1965.

⁵ C. E. RANSLEY und D. E. J. TALBOT, Wasserstoffporosität in Metallen unter besonderer Berücksichtigung des Aluminiums und seiner Legierungen, *Z. Metallkde.* 46 (1955) 328-37.

H_2 -Bestimmungsmethoden

Unter den verschiedenen Verfahren haben sich die Heißextraktion für Gasmessungen im Laboratorium sowie das Telegas-Gerät und der Hycon-Tester (Alu-Schmelztester) als Betriebsgeräte bewährt. Daneben wird noch häufig der Blasentest an geglühten Blechen zur qualitativen Erfassung der Blasenanfälligkeit herangezogen.

Dagegen geben die übrigen Verfahren, wie Straube/Pfeiffer-, verfeinerter Straube/Pfeiffer-, Kompressions- und Dichtequotienten-Test, nur Angaben im qualitativen Bereich, so daß sie immer weniger angewendet werden.

Heißextraktion

Die Proben werden im Hochvakuum bei Temperaturen über oder unter dem Schmelzpunkt entgast. Über die Druckdifferenzmessung bestimmt man den Gasgehalt.

Die Bestimmung des Gasgehaltes mit diesem Verfahren ist relativ langwierig und daher für den direkten Einsatz im Betrieb ungeeignet. Man bevorzugt sie jedoch als Absolutmethode für Bezugs- und Vergleichsbestimmungen zu anderen Methoden. In neueren Arbeiten hat K. O. HORNUNG³ Wege aufgezeigt, die noch umstrittenen Faktoren der Probennahme und Probenvorbereitung vor allem von Mg-haltigen Legierungen unter Kontrolle zu bringen, welche das Meßergebnis stark beeinflussen können.

Telegas-Verfahren

Dieses Meßverfahren wurde von C. E. RANSLEY und Mitarbeitern entwickelt. Es beruht auf der thermoelektrischen Messung des H_2 -Partialdruckes in einem inerten Gas, welches so lange im Umlauf durch die Schmelze geleitet wird, bis die in das Gas diffundierende Wasserstoffmenge mit jener der Schmelze im Gleichgewicht steht.

Über die Gleichung

$$H_2 = L \sqrt{\frac{P_i}{P_o}} \quad (\text{cm}^3/100 \text{ g})$$

kann dann die Wasserstoffmenge ermittelt werden. Es bedeuten

P_i = H_2 -Partialdruck im inerten Gas,
 P_o = Normaldruck (z. B. 760 Torr),
 L = Wasserstofflöslichkeit, legierungs- und temperaturabhängig.

Auf den Grundlagen dieses Meßprinzips wurde das sogenannte Telegas-Meßgerät konstruiert, welches bisher als einziges Gerät Wasserstoffmessungen direkt in der Schmelze erlaubt. Die Meßzeiten sind ausreichend klein, um dieses Gerät für betriebsmäßige Überwachungen anwenden zu können, auch stimmen die mit den Heißextraktionsresultaten verglichenen Meßergebnisse sehr gut überein.



Abb. 3. Alu-Schmelztester der Firma Feinmechanik-Anstalt, Schaaf FL

Hycon-Tester (Alu-Schmelztester, Abb. 3)

Dieses Meßgerät wurde nach den Grundlagen des von J. DARDEL ausgearbeiteten «first bubble test» konstruiert. Zur Durchführung der Messung wird über einer Schmelzprobe der Druck durch Anlegen von Vakuum soweit vermindert, bis der Wasserstoff in kleinen Bläschen an der Schmelzoberfläche austritt. Gemäß dem Sievertsschen Gesetz steht dabei der im Metall gelöste Wasserstoff mit der Temperatur der Schmelze und dem Gasdruck über der Schmelze in Beziehung

$$\log L = \frac{1}{2} \log p - \frac{K}{T} + C.$$

L = Konzentration des atomar im Metall gelösten Wasserstoffs in $\text{cm}^3/100 \text{ g}$,
 p = Partialdruck des molekular ausgeschiedenen Wasserstoffs in Torr,
 T = Metalltemperatur in $^\circ \text{K}$,
 K, C = Materialkonstanten.

Trotz verschiedener meßtechnischer Nachteile,

- Abhängigkeit vom Gehalt an unlöslichen Verunreinigungen als Blasenkeime, vor allem im Bereich kleiner Gasgehalte ($< 0,1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$),
- Abhängigkeit von der Art der Probennahme,
- Abhängigkeit von der Beobachtung der Blasenbildung,

wird dieses Gerät bereits in vielen Betrieben eingesetzt. Es genügt seiner Bestimmung als Schnellmeßmethode der Gasgehalte von flüssigem Aluminium vollauf und gibt nebenbei noch eine qualitative Aussage über den Gehalt an nichtlöslichen Bestandteilen, die mit den Blasen an die Probenoberfläche getragen werden.

4. Oxidgehalt und Spezialqualitäten

Die Herstellung empfindlicher Produkte, wie Folien, Glanz- und Anodisierqualitäten, sowie Qualitäten mit feinstbearbeiteten Oberflächen erfordert besonders sorgfältig gereinigte Metallqualitäten.

Sehr dünne Al-Folien von $6\ \mu$ und weniger Dicke zeigen oft feinste Porositäten, deren Ursachen zwar meist im Walzprozeß und bei Verunreinigungen der Schmiermittel zu suchen sind, die jedoch auch – wie die Erfahrung zeigt – vielfach mit der Metallqualität zusammenhängen. Für die Folienproduzenten muß daher heute schon bei der Gattierung eine besondere Metallauslese getroffen werden, wobei die Freiheit von oxidischen Verunreinigungen als Hauptforderung gilt.

In anderer Art machen sich oxidische Verunreinigungen in Werkstoffen bemerkbar, die für Glanzqualitäten oder anodische Oxidation eingesetzt werden. Sie erscheinen dort nach der Glanz- bzw. Oxidationsbehandlung als feine, strichförmige Störstellen, deren Länge meist etwa 1 bis 2 cm beträgt (Abb. 4).



Abb. 4. Oxidische Einschlüsse in $AlMg_3$ -Blechen, nach der anodischen Oxidation sichtbar

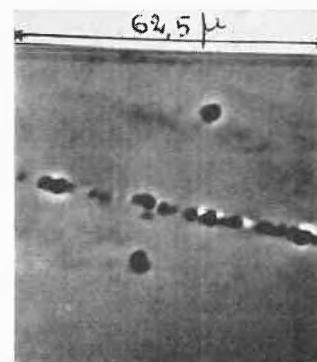
Leider gestatten es die bisher zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden noch nicht, schon das gegossene Material auf seine oxidischen Anteile mit Sicherheit zu beurteilen. Die chemische Oxidbestimmung nach der Brom-Methanol-Methode oder im Salzsäuregasstrom erfaßt viel zu kleine Metallmengen, als daß über die ungleichmäßig im Guß verstreuten Oxidpartikel, deren Größe mit etwa 0,01 bis 0,1 mm Durchmesser geschätzt werden kann, eine sichere Aussage möglich wäre. Man versucht deshalb, durch Anreicherung mittels Zentrifugieren von größeren Schmelzeinheiten eine bessere Ausgangsbasis zu erhalten.

Die Größenordnung der so gefundenen Oxidgehalte liegt für Hüttenaluminium zwischen 1 und 10 p.p.m. (10 g/t). Die analytisch gefundenen Unterschiede sind jedoch nur in extremen Fällen ein Maß für die durch Oxid verursachten Produktionsstörungen. Auch ist der analytische Aufwand in der Praxis viel zu groß, um für eine Steuerung der betrieblichen Produktion dienen zu können.

Dagegen haben die in den letzten Jahren intensivierten Untersuchungen über die Natur der oxidischen Ein-

schlüsse wesentlich zu ihrer Verminderung beigetragen. Es scheint, daß es sich in der Hauptsache um Aluminiumoxid handelt, welches oft in Begleitung von angereicherten Legierungsmetallen oder Verunreinigungen, wie Ti, Mg bzw. Erdalkalien und Alkalien, vorkommt. Hierüber haben besonders Untersuchungen mit der Elektronensonde interessante Aufschlüsse vermittelt (Abb. 5).

Elektronenbild einer Zeile



Röntgenbild von Titan.
Man sieht, daß Ti die Zeile bildet



Röntgenbild von Eisen.
Die Eisenausscheidungen sind unabhängig von der Zeile

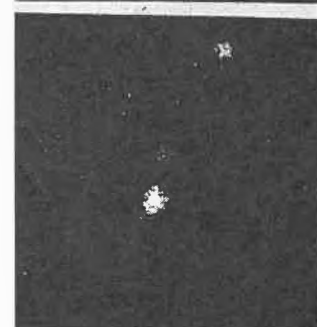


Abb. 5. Analyse zeilenförmiger oxidischer Einschlüsse mit der Elektronensonde

Chemische Untersuchungen über die Natur der vorhandenen Oxide haben gezeigt, daß im Hüttenaluminium vorwiegend γ -Tonerde neben amorpher Tonerde vorkommt, welche oft hydratisiert noch mehr oder weniger reaktionsfähig ist, besonders wenn sie als Übergangsform zum kristallinen Zustand auftritt. Dagegen ist etwa vorhandene α -Tonerde (Korund) inaktiv, kann jedoch als harter Einschluß erheblich stören.

Es kann als sicher gelten, daß die Hauptursache für oxidische Verunreinigungen im Hüttenmetall zu suchen ist. Für Spezialanforderungen wird deshalb jeder Hersteller besondere Qualitäten verwenden müssen, welche er auf Grund seiner Erfahrungen auswählt.

5. Na-Gehalt und Warmrißneigung bei AlMg-Legierungen

Die Anwendung der AlMg-Legierungen wurde lange Zeit durch Schwierigkeiten beim Warmwalzen erschwert, da starke Einrisse am Kopf und an den Kanten der Warmwalzknüppel hohe Abfälle verursachten. Die Arbeiten von RANSLEY und TALBOT⁶ haben erstmals auf die schädlichen Auswirkungen des Natriums aufmerksam gemacht, das bereits in geringsten Gehalten von mehr als 0,001% Na das Warmwalzverhalten entscheidend verschlechtert. Die Versprödung beginnt bei Mg-Gehalten von 2% und mehr, da dann das Natrium aus einer AlNaSi-Verbindung freigesetzt wird und sich an den Korngrenzen ansammelt.

Nach RANSLEY kann das freie Natrium durch Wismutzusätze von etwa 0,02% in Form einer intermetallischen Phase Na₃Bi abgebunden und damit unschädlich gemacht werden. Das Bi erfüllt hierbei gegenüber dem Natrium dieselbe Funktion wie das Chlor bei der üblichen Schmelzbehandlung.

Es ist deswegen möglich, auch mit der üblichen Chlorierung einen für AlMg wirksamen Reinigungseffekt zu erzielen. Die Chlorieranlagen müssen nachstehenden Anforderungen genügen, um mit Erfolg eingesetzt zu werden: Der Chlorstrom muß dosiert (3 kg Cl₂/t Al) und fein verteilt in die Schmelze geleitet werden, ohne Turbulenz zu erzeugen, und soll den ganzen Tiegel- oder Ofenraum bestreichen. Bei der Wahl von Schmelzreinigungssalzen muß darauf geachtet werden, daß keine Na-abgebenden verwendet werden. Sehr gute Wirkungen zeigt eine Salzbehandlung mit AlCl₃.

Die sonst sehr wirksame Chlor/Stickstoff-Raffination nach WEISSE zeigt schlechte Ergebnisse, wenn der zum Nachblasen verwendete Stickstoff nicht gut gereinigt und getrocknet ist, ansonst die Gefahr der Wiederaufnahme von Wasserstoff besteht.

Nach anderen Untersuchungen^{3,7} scheint es nicht allein vom Na-Gehalt abhängig zu sein, ob die AlMg-Barren gut verformbar sind, da auch Schmelzen mit weniger als 0,001% Na später warmrißempfindliche Barren ergaben. Sicher spielt auch der H₂-Gehalt, eventuell in Verbindung mit nicht näher bekannten Reaktionen, mit anderen Verunreinigungen eine Rolle.

Durch eine wirksame Schmelzreinigung ist es heute möglich, die Metallqualität von AlMg so zu verbessern, daß eine gute Warmverformbarkeit gesichert werden kann.

6. Einfluß der Gießbedingungen auf die Kristallisation und die Seigerungserscheinungen

Der vor zehn bis fünfzehn Jahren allmählich vollzogene Weggang vom früheren Kokillenguß und der nun

allgemein für sämtliches Halbzeug eingeführte Strangguß haben infolge der viel schnelleren Erstarrung eine erheblich feinere und gleichmäßigere Kristallisation des Gußgefüges und eine starke Herabsetzung der umgekehrten Blockseigerung gebracht, was eine bessere Verarbeitbarkeit des Materials bedeutete. Darüber hinaus ermöglichten der Strangguß und das Vergießen aus Absteihöfen von 20 t und mehr Inhalt viel größere Blockgewichte und Fabrikationslose von einheitlicher, identischer Qualität.

Andererseits ergeben sich beim Strangguß, trotz feineren Gefüges, eine stärkere Kristallseigerung und erhöhte Texturempfindlichkeit.

Der stärkeren Texturempfindlichkeit des Stranggusses, die sich als Zipfelneigung bei der Tiefzieh- oder Drückverformung des fertigen Walzhalbzeuges äußert, wurde inzwischen verschiedentlich versucht, durch Modifizierung des Stranggußverfahrens im Sinne verlangsamter und gesteuerter Erstarrung, also durch teilweise Rückkehr zum Kokillengußgefüge, entgegenzuwirken.

Aus der Erfahrung heraus, daß in Hinsicht auf bestimmte Eigenschaften des Strangguß- oder des Halbzeugproduktes nicht eine gießtechnische Maßnahme allein, sondern das richtige Zusammenspiel verschiedener Arbeitsbedingungen zu einem Optimum führt, konnten neuere Erkenntnisse nutzbringend ausgewertet werden. So ist es heute möglich, durch Steuerung des Einlaufes, der Verteilung und des Standes der Schmelze in der Kokille sowie der Abkühlbedingungen entweder oberflächlich extrem glatte Stranggußwalzbarren zu erzielen, die für wenigstens einen Teil der Produkte nicht mehr gefräst werden müssen, oder feinzellige und strukturarmer Strangguß-Walzbarren- und Preßbolzen herzustellen, welche in direkter Verarbeitung für dekorative anodische Oxidation eingesetzt werden können.

7. Anwendung von Stabilisierungsglühung (Barrenhochglüfung)

Durch die Anwendung einer Barrenhochglüfung kann die Metallqualität auch nach dem Gießen noch wesentlich verbessert werden. Ausgehend von amerikanischen Erfahrungen mit sogenannten «soaking pits» hat sich die Homogenisierungsglüfung im letzten Jahrzehnt auch in den europäischen Halbzeugwerken mehr und mehr eingeführt.

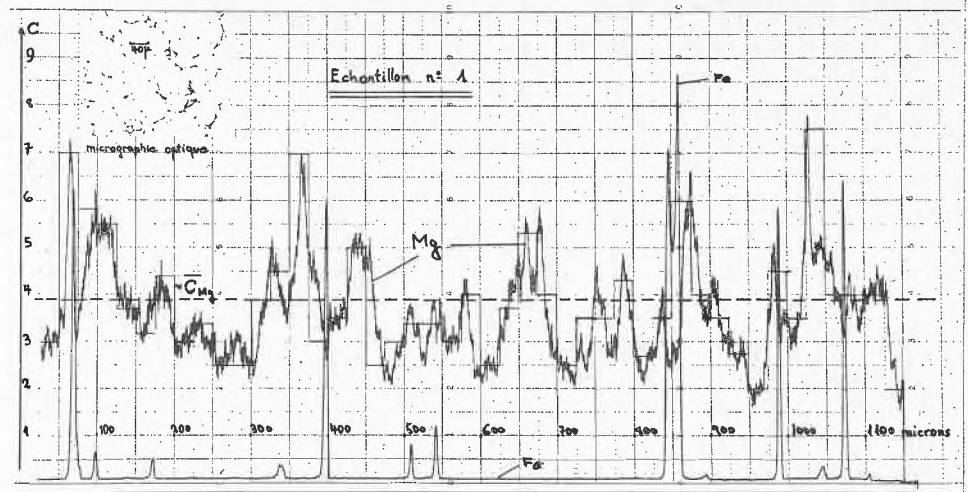
Richtiger wäre es dabei, von einer Stabilisierungsglüfung zu reden, da sowohl Homogenisierungs- als auch Ausscheidungsvorgänge nebeneinander ablaufen, was global z. B. anhand der Veränderung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann.

Die bedeutenden Wirkungen der Barrenhochglüfung sowohl auf die Verformbarkeit als auch auf Korngröße und Rekristallisation sind bedingt durch die rasche Erstarrung des flüssigen Metalls im Stranggußverfahren. Verglichen mit dem früheren Kokillenguß liegt beim Strangguß besonders bei den Elementen Fe, Mn, Cr,

⁶ C. E. RANSLEY und D. E. J. TALBOT, Brittleness of Aluminium Alloys by Sodium, *J. Inst. Metals* 88 (1959/60) 150.

⁷ H. GRAVEMANN, Ein Verfahren zur Ermittlung der Warmverformbarkeit von AlMg-Legierungen, *Z. Metallkde.* 52 (1961) Nr. 10 S. 611-4.

- a) Konzentrationsverteilung von Mg und Fe in AlMg₃-Strangguß (Gußzustand)



- b) Konzentrationsverteilung von Mg und Fe am selben Barrenabschnitt wie in Abb. 6 a, jedoch nach erfolgter Glühung bei 530°C/15 Std.

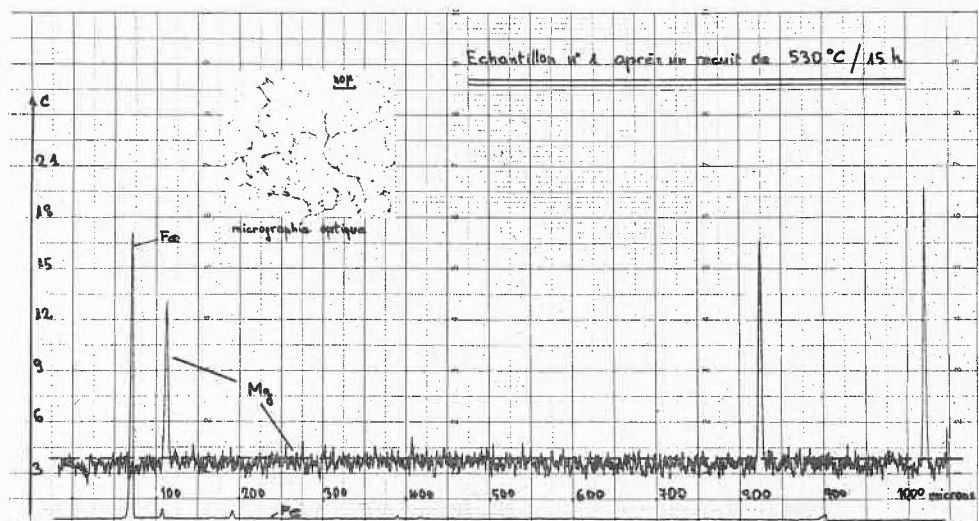


Abb. 6. Untersuchungen mit Elektronensonde

aber auch bei Cu, Mg u. a. eine viel größere Übersättigung im Mischkristall vor, als es dem Zustandsdiagramm nach zu erwarten wäre. Man beobachtet eine starke Kristallit (Korn-)seigerung sowie als Folge von umgekehrter Blockseigerung auch eine stark unterschiedliche Verteilung der Restschmelze an den Korngrenzen.

Dank den hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten des Stranggusses sind die Korn- bzw. Zellgrößen der Gußbarren meist vergleichsweise fein (etwa 20–70 μ). Dies begünstigt den Konzentrationsausgleich innerhalb der Mischkristalle durch kurze Diffusionswege (Abb. 6).

Im Verlauf der Barrenhochglühung laufen eine Reihe von Vorgängen im Gefüge ab, welche wie folgt klassifiziert werden können⁸:

- Ausgleich der Kornseigerung im Mischkristall
- Koagulieren feiner Ausscheidungen zu größeren Partikeln
- Auflösung von Ausscheidungen (sogenannte Homogenisierung)

⁸ D. ALTENPOHL, Verfeinerte Untersuchungen am Gußgefüge, Z. Metallkde. 56 (1965) Nr. 10, S. 653–63.

- d) Auftreten neuer Ausscheidungen aus dem Mischkristall

Praktisch erfolgen die Barrenhochglühungen meist im Bereich zwischen 500 und 620°C, wobei in letzter Zeit besonders die Bedeutung der oberen Temperaturbereiche für die Ausscheidungsvorgänge von Fe und Mn z. B. im Reinaluminium und in AlMn-Legierungen erkannt wurde.

Die Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten beim Glühen sind außerdem von wesentlichem Einfluß, da Ausscheidungs- und Homogenisierungsvorgänge bereits ab etwa 400°C auftreten und offenbar submikroskopische Gefüge-Umlagerungen schon in noch niedrigeren Temperaturbereichen eintreten.

Die vorliegenden Ausführungen geben einen Überblick über die Möglichkeiten, die den Aluminiumherstellern heute zur Verfügung stehen, um die Qualität des Metalles zu verbessern.

Während große Fortschritte besonders seit Ende des Zweiten Weltkrieges gemacht wurden, sind diese im Hinblick auf das rasche Hineinwachsen des Aluminiums in den Kreis der überlieferten Gebrauchsmetalle in vielen Punkten noch nicht als abgeschlossen zu betrachten.