

DER EINFLUSS download unter www.biologiezentrum.at VON MANGAN AUF EUTEKTISCHE ALUMINIUM-SILIZIUM-LEGIERUNGEN

Mit 13 Abbildungen

Von PROF. DR. HANS NOWOTNY und
DR. WILLI MARQUARDT

(Aus dem Ersten Chemischen Universitätslaboratorium Wien)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß ein Eisengehalt über 0,5% die mechanischen Eigenschaften von eutektischen Al—Si—Legierungen merklich verschlechtert¹⁾. Diesem ungünstigen Einfluß des Eisens, der durch eine ternäre Kristallart Al—Si—Fe hervorgerufen wird, begegnet man in der Praxis dadurch, daß man Mangan zusetzt. Die in Form dünner Platten und Nadeln auftretende Phase Al—Si—Fe wird auf diese Weise in eine Fe—Mn-haltige Kristallart übergeführt, die infolge ihrer rundlichen, dendritischen Gestalt fast keine nachteilige Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften von Silumin²⁾ ausübt.

Der Zugabe von Mangan zu solchen Legierungen kommt darüber hinaus noch eine weitere Bedeutung zu. An verschiedenen Stellen³⁾ wurde die Beobachtung gemacht, daß mit Mangan versetzte Siluminschmelzen durch Stehenlassen besonders bei Temperaturen wenig oberhalb der Kristallisation in sehr starkem Maße ausseigern. Der am Tiegelboden durch Schwere-seigerung abgesetzte Sumpf weist dann Eisen- und Mangangehalte auf, die ein Vielfaches von jenen in der Schmelze sind. In der neueren Zeit gewinnen derartige Reinigungsverfahren gerade im Hinblick auf die Schrottaufarbeitung erheblich an Interesse. Auch für die Nachbehandlung von „Seiger-silumin“, das nach H. NOWOTNY⁴⁾ aus hochprozentiger Al—Si-Vorlegierung durch Abtrennen des übereutektischen Siliziums hergestellt werden kann, ist eine derartige Möglichkeit der Entfernung des schädlichen Eisens bedeutsam.

Zur Aufklärung der Rolle, die das Mangan bei all diesen Vorgängen spielt, wurde daher der Aufbau des Vierstoffsystems Al—Si—Fe—Mn bei 88% Al eingehend studiert; einige orientierende Untersuchungen wurden ferner bei 90% Al durchgeführt.

Um in einem Vierstoffsystem einen Einblick in die Gleichgewichtsverhältnisse zu erhalten, zerlegen wir das Vierstofftetraeder (Al—Si—Fe—Mn) in einzelne Schnitte (z. B. bei konstantem Al-Gehalt), wobei dann jeder Schnitt ähnlich wie das Raummodell (x, T) eines Dreistoffsystems aufgebaut wird. Wenn man die Kristallisationsvorgänge und Reaktionen im Vierstoff-

¹⁾ Dornauf J., Z. Metallk. 20 (1928): 289.

²⁾ Silumin ist eine handelsübliche Bezeichnung eutektischer Al—Si—Legierungen und enthält meist noch geringe Mengen an Magnesium oder Kupfer, die wir bei diesen Untersuchungen außer acht lassen wollen.

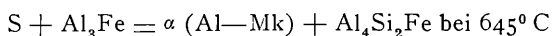
³⁾ Vgl. Meyer-Rüssler E., Laurs L., Gießerei 29 (1942): 365.

⁴⁾ D. P. A. 1942, Österr. Chem. Ztg. 49 (1948): 86.

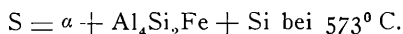
system auch nicht auf Grund eines einzigen Raummodells darstellen kann, so führt doch das gedankliche Zusammenfügen der Raummodelle der einzelnen Schnitte zu einem Gesamtbild. In unserem speziellen Fall betragen die Seitenlängen des Gibbschen Dreiecks 12% der Tetraederfläche. Jeder Punkt im Innern ergibt die Summe von 12% der Komponenten Silizium, Eisen und Mangan. Die Temperaturachsen in den Ecken entsprechen den Ordinaten in den drei binären Randsystemen Al—Si, Al—Fe und Al—Mn. Die drei Seiten des Dreiecks sind (x, T)-Schnitte durch die betreffenden Dreistoffsysteme.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Untersuchung des Vierstoffsystems ist die genaue Kenntnis der Dreistoffsysteme: Al—Si—Fe, Al—Si—Mn und Al—Fe—Mn in der Aluminiumecke. Bezüglich des ersteren herrschen die meisten Unklarheiten und Widersprüche, ganz abgesehen von der Tatsache, daß durch verschiedene Bezeichnung und Zuordnung große Verwirrung gestiftet wird.

Wir schließen uns in der folgenden Darstellung weitgehend an die Ergebnisse und Bezeichnungsweise von W. JÄNICHE⁵⁾ an. Er fand im Bereich bis 15% Si und 15% Fe das peritektische Vierphasengleichgewicht:



sowie die eutektische Reaktion:



Nach höheren Eisengehalten bestehen Anzeichen für zwei weitere peritektische Umsetzungen, und JÄNICHE vermutet darüber hinaus noch andere Umwandlungen. Von diesem Autor werden allein im Gebiet bis 30% Si und 40% Fe vier ternäre Kristallarten identifiziert, und zwar eine hexagonale, eine rhombische, eine triklin und die tetragonale Phase Al_4Si_2Fe . Über die Zusammensetzung der drei anderen ist nichts bekannt; bezüglich Al_4Si_2Fe wird ferner eine Umwandlung im festen Zustand für möglich gehalten. Vergleicht man die Lage der nonvarianten Punkte sowie die der Schmelzrinnen nach A. G. C. GWYER und H. W. L. PHILLIPS⁶⁾ mit dem Ergebnis von JÄNICHE, dann ergibt sich nur hinsichtlich der Felder der primären Al- und Si-Kristallisation volle Übereinstimmung (vgl. Abb. 1). Der Auffassung nach JÄNICHE ist der Vorzug zu geben, da die Bildung der Phase X (Al—Si—Fe) nach GWYER und PHILLIPS aus Schmelze und zwei verschiedenen Kristallarten in Widerspruch mit der Phasenlehre stehen würde, wie schon V. FUSS⁷⁾ bemerkte. Nach Untersuchungen von diesem sollen die mit β und δ bezeichneten Felder derselben Kristallart entsprechen. Eine neuer-

⁵⁾ Aluminium-Archiv 5 (1936).

⁶⁾ J. Inst. Met. 38 (1927): 29. sowie Gwyer, Phillips und Mann, ebd. 40 (1928): 297.

⁷⁾ Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen, Springer-Verlag, Berlin, 1934.

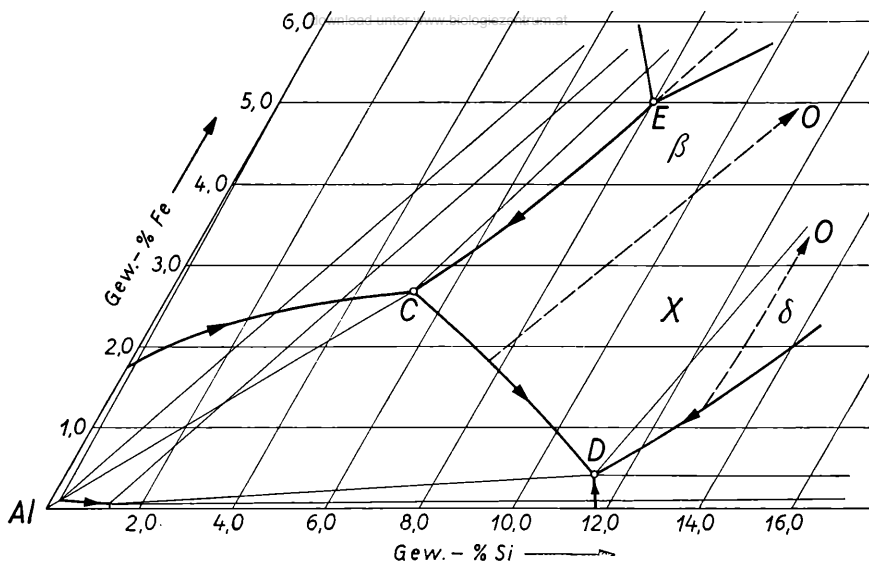


Abb. 1. Zustandsdiagramm Al—Si—Fe nach JÄNICHE; strichlierte Linien: Schmelzrinnen nach GWYER und PHILLIPS.

liche Überprüfung der Al-Ecke des Systems Al—Si—Fe kann allerdings den Befund JÄNICHEs nur teilweise bestätigen. Eine Veröffentlichung darüber soll später erfolgen.

Sehr viel genauer ist in dem uns interessierenden Gebiet das Dreistoffsystem Al—Si—Mn bestimmt. Wir können hier das Diagramm nach H. BÜCKLE⁸⁾ zugrunde legen (Abb. 2), das durch eine neuere, ergänzende Arbeit von H. JAN, A. SCHRADER und H. HANEMANN⁹⁾ nur unwesentlich verändert wurde.

Dagegen bestehen hinsichtlich des ternären Randsystems Al—Fe—Mn Unterschiede in der Aufteilung der primären Kristallisationsfelder bei E. DEGISCHER¹⁰⁾ einerseits und bei H. W. L. PHILLIPS¹¹⁾ andererseits (Abb. 3). Die Lage des ternären Eutektikums: $S = \alpha + Al_3Fe + Al_6Mn$ sowie jene des ternären peritektischen Punktes E stimmen bei beiden Autoren einigermaßen überein. Bemerkenswert ist der Befund von DEGISCHER, wonach Al_6Mn ein hohes Lösungsvermögen für Eisen besitzt. Die Mischkristallbildung gemäß $Al_6(Mn, Fe)$ konnte dabei röntgenographisch zweifelsfrei nachgewiesen werden.

⁸⁾ Aluminium-Archiv 13 (1938).

⁹⁾ Z. Metallk. im Druck.

¹⁰⁾ Aluminium-Archiv 18 (1939).

¹¹⁾ J. Inst. Met. 69 (1943): 275.

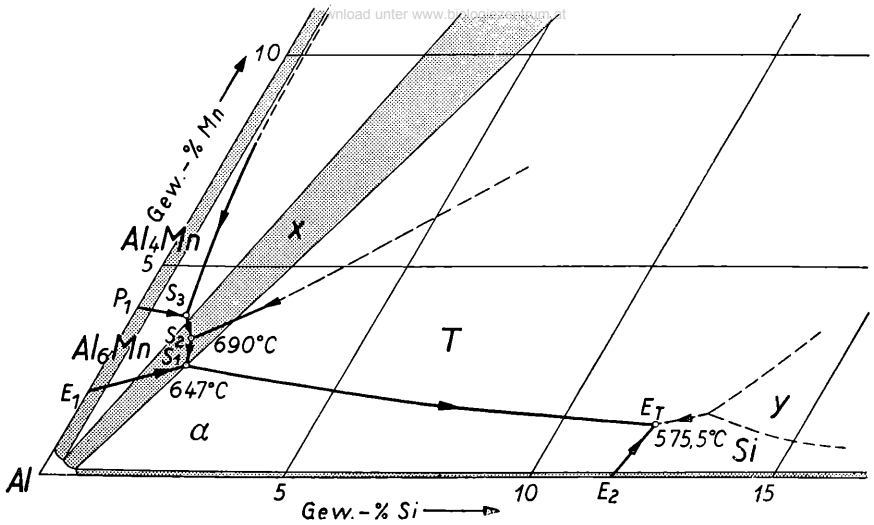


Abb. 2. Zustandsdiagramm Al-Si-Mn nach BUCKLE.

Über Untersuchungen im Vierstoffsystem Al-Si-Fe-Mn ist inzwischen eine Arbeit von H. W. L. PHILLIPS und P. C. VARLEY¹²⁾ bekanntgeworden, die den Aufbau der Legierungen im Bereich bis jeweils 4% Si, Fe und Mn festlegen. Allerdings beziehen sich die Angaben der thermischen Analyse dieser Autoren teilweise auf den Vorgang einer gewöhnlichen Erstarrung, wobei Nicht-Gleichgewichte auftreten. So werden im festen Zustand 5- und 6-Phasenfelder identifiziert, was in Widerspruch mit der Gleichgewichtslehre ist. Ein ausführlicher Vergleich der Ergebnisse, die durch die vorliegende Arbeit im wesentlichen bestätigt und ergänzt werden, soll a. a. O. erfolgen.

Herstellung der Legierungen

Sie geschieht über 10—15%ige Al-Fe- bzw. Al-Mn-Vorlegierungen¹³⁾.

Als Al-Si-Vorlegierung benutzen wir eine Affnade mit 36,9% Si; 0,85% Fe und Spuren Titan, wie sie zur Erzeugung von handelsüblichem Silumin verwendet wird. Beim Herstellen der Legierungen (erschmelzen unter einer Salzdecke im Pythagorastiegel und nachfolgendem Vergießen in Eisenkokillen) zeigte sich die von MEYER-RÄSSLER und LAURS beobachtete Schwereigerung in einem so beträchtlichen Ausmaß, daß man derartige Proben (siehe Abb. 4a) durch nachträgliches Tempern nicht mehr ins Gleich-

¹²⁾ J. Inst. Met. **69** (1943): 317.

¹³⁾ Als Ausgangsmaterial hierfür benutzen wir Aluminium technischer Reinheit (99,70), Carbonsyleisen und Elektrolytmangan.

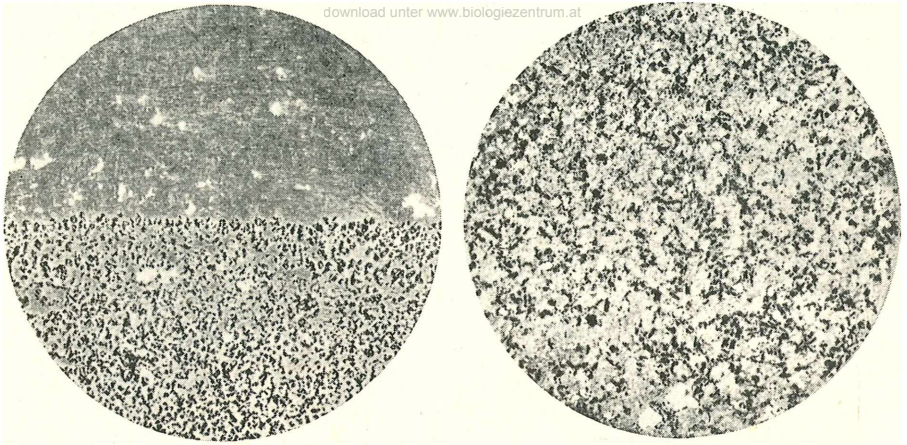


Abb. 4 a und b. a Seigerzone einer Al-Legierung mit 2% Si, 3% Fe und 7% Mn. b dieselbe Legierung ohne Seigerung (geschüttelt); etwa 3,5fach.

Die röntgenographische Identifizierung der zur Schwereseigerung neigenden Kristallarten¹⁶⁾ ergab, daß es sich um die Phasen Al_6Mn und um die ternäre Al—Si—Mn-Phase (T) handelt, die beide erhebliche Mengen an Eisen aufnehmen können. Für die T-Phase wird die Formel $Al_{12}Si_2Mn_3$ wahrscheinlich gemacht. Die aus ausgesieberten Legierungen isolierten Einkristalle der T-Phase konnten spektroskopisch einwandfrei analysiert werden und beweisen den teilweisen Austausch von Mangan durch Eisen entsprechend einer Zusammensetzung von $Al_{12}Si_2(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_3$.

Gefügeuntersuchungen

Es wurden die Schiffe von etwa 120 Legierungen im langsam abgekühlten wie auch im homogenisierten Zustand betrachtet. Die mikroskopischen Untersuchungen waren erschwert durch Unterkühlungen und mangelnde Sättigung der festen Phasen. Ebenso führten die in der Literatur angegebenen Ätzmittel¹⁷⁾ nicht ohne weiteres zu einer eindeutigen Unterscheidung der verschiedenen Kristallarten. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, ein Ätzmittel zu finden, das ausschließlich eine der jeweils vorhandenen Phasen angreift. Die Beobachtung ist ferner erschwert, weil die verschiedenen Gefügebestandteile zum Teil einen ähnlichen Habitus besitzen. So färben sich die ternäre Al—Si—Mn-Phase (X) und Al_3Fe mit 1%iger NaOH bei

¹⁶⁾ Darüber wird a. a. O. ausführlich berichtet.

¹⁷⁾ Schrader A., Ätzheft, 3. Aufl. Gebr. Bornträger, Berlin, 1941. — Berglund T., Meyer A., Handb. der metallogr. Schleif-, Polier- und Ätzverfahren. Springer-Verlag, Berlin, 1940.

50° C und einer Ätzdauer von 30 Sekunden braun an, und beide treten in Form von Nadeln auf. Ebenso sind die beiden ternären Phasen Al—Si—Fe und T im eutektischen Gefüge mit ihrer „Chinaschrift“-Form kaum zu unterscheiden¹⁸⁾. Auf Grund der röntgenographischen und thermischen Analyse¹⁶⁾ sowie der Gefügeuntersuchungen gelangt man zu der in Abb. 5¹⁹⁾ dargestellten Aufteilung der Phasenfelder bei 500° C. Der Schnitt ist beherrscht von einem ausgedehnten Dreiphasenfeld: $\alpha + \text{Si} + \text{T}$. Man sieht unmittelbar, daß der ternären Al—Si—Mn-Phase (T) ein außergewöhnlich hohes Lösungsvermögen für Eisen zukommt, was auch im Gefüge in interessanter Weise offenbar wird. Ätzt man nämlich mit 1%iger HF bei 20° C jeweils 15 Sekunden, so färbt sich die Kristallart T mit zunehmendem Eisengehalt immer dunkler an, wie aus den Abb. 6a bis 6e klar ersichtlich ist. Während diese Kristallart ohne Eisen vom Ätzmittel kaum angegriffen wird und daher ihre hellgraue Eigenfarbe beibehält, nimmt die Fe-haltige Phase einen dunkelgrauen bis braunen Farbton an. Aus den Gefügebildern geht ferner die charakteristische Sechseckform der primären T-Kristalle hervor. Der Befund stimmt mit dem Ergebnis von PHILLIPS und VARLEY vollkommen überein; diese Autoren nehmen sogar eine lückenlose Mischreihe von T (dort mit $\alpha [\text{Mn—Si}]$ bezeichnet) zu einer ternären Al—Si—Fe-Phase (mit $\alpha [\text{Fe—Si}]$ bezeichnet) an. Bei 500° finden wir jedoch diesen vollkommenen Übergang nicht; auf der Al—Si—Fe-Seite schiebt sich ein ganz schmales Vierphasenfeld ein. So zeigt das Gefügebild 7 deutlich die vier Gefügebestandteile: $\alpha + \text{Si} + \text{T} + \text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}'$. Darin unterscheidet sich T von Silizium durch die etwas hellere Farbe; $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}'$ sieht man wieder in Form von Nadeln (Platten). Das vierphasige Gebiet hat aber auf Schnittgeraden für konstante Gehalte an Fe + Mn nur eine sehr geringe Breite, so daß in T fast alles Mangan durch Eisen ausgetauscht werden kann.

Ein weiteres ziemlich ausgedehntes Dreiphasenfeld ist durch: $\alpha + \text{Al}_6 (\text{Mn, Fe}) + \text{T}$ gegeben. Das Gefügebild 8 einer Legierung mit 1% Si, 1% Fe und 10% Mn läßt die $\text{Al}_6 (\text{Mn, Fe})$ -Kristalle in Form charakteristischer Rhomboide erkennen, die bei der unmittelbaren Beobachtung durch ihre blaue Farbe auffallen. Die Kristalle sind von einem peritektischen Saum ($\text{S} + \text{Al}_4\text{Mn} = \text{Al}_6 [\text{Mn, Fe}]$) umgeben. Neben α als Hauptbestandteil sieht man noch kleinere gleichmäßig gefärbte Kristalle von T. Dagegen weist $\text{Al}_6 (\text{Mn, Fe})$ in enger Verwachsung mit T in einer Legierung mit 0,6% Si, 5% Fe und 6,5% Mn einen länglichen Habitus auf, der durch die Gestalt der primär ausgeschiedenen Al_3Fe -Kristalle bedingt ist (Abb. 9). Aus diesen bildet sich durch peritektische Umsetzung $\text{Al}_6 (\text{Mn, Fe})$. Eine langsam abgekühlte Probe mit 2% Si, 5,9% Fe und 3,7% Mn befindet sich nicht völlig im Gleichgewicht, wie aus Abb. 10 hervorgeht; die primär erstarrten Al_3Fe -Kristalle haben sich nur zum Teil in T umgewandelt. Die dunklen Al_3Fe -Kristalle besitzen

¹⁸⁾ Wir fanden Anzeichen für das Bestehen einer allotropen Umwandlung oder Umsetzung der mit $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}$ bezeichneten Phase, weshalb wir die Modifikation bei 500° C und unterhalb zumindestens $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}'$ nennen wollen.

¹⁹⁾ Siehe Bildtafel zwischen Seite 80 und 81.



Abb. 6a.

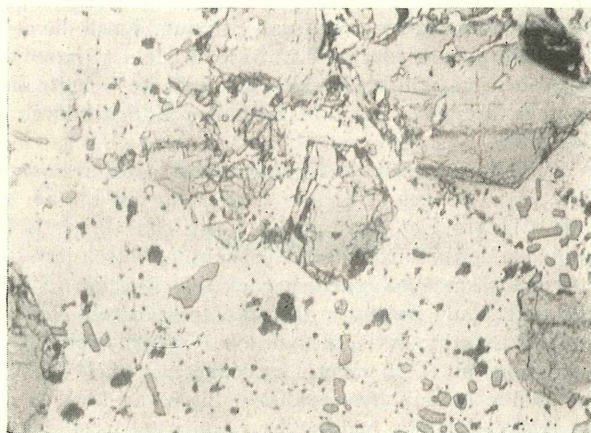


Abb. 6b.

Abb. 6a bis e. Gefüge von Al-Si-Fe-Mn-Legierungen (T + α + Si), 21 Tage bei 500° C homogenisiert, mit 1% iger HF geätzt; jeweils 200fach.

a 6% Si, 6% Mn, kein Eisen;

d 6% Si, 2% Mn, 4% Fe;

b 6% Si, 5% Mn, 1% Fe;

e 6% Si, 0,7% Mn, 5% Fe.

c 6% Si, 3% Mn, 3% Fe;

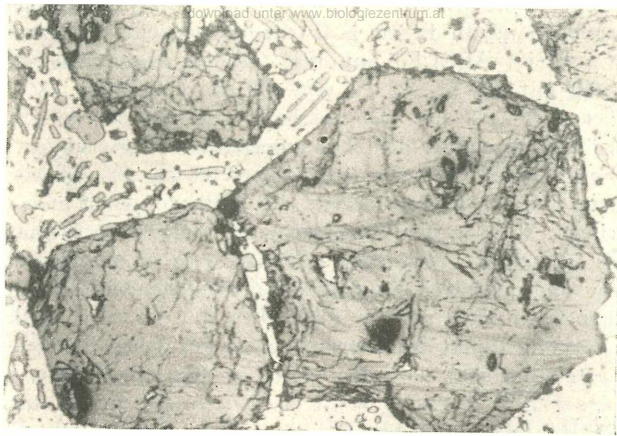


Abb 6c.

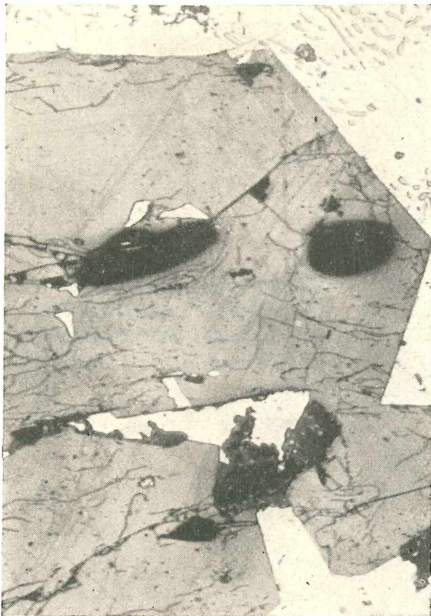


Abb. 6d.



Abb. 6e.

einen breiten hellen Saum, bestehend aus T. Abb. 11 zeigt das Gefüge einer ebenfalls nicht im Gleichgewicht befindlichen ternären Legierung mit 6% Si und 6% Fe, bei dem die primären Al_3Fe -Kristalle von peritektisch gebildetem $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}$ umgeben sind. In diesem Fall tritt das typische Gefüge des ternären Eutektikum: $\alpha + \text{Si} + \text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}'$ auf. Wie aus dem ungeätzten Gefügebild 12 einer Legierung mit 6% Si, 2% Fe und 2% Mn ersichtlich, ist das ternäre Eutektikum: $\alpha + \text{Si} + \text{T}$ der „Chinaschrift“ im System Al—Si—Fe sehr ähnlich. Wird nun gegenüber den eben angegebenen Legierungen mit jeweils 6% Si und Fe nur 0,5% Fe durch Mangan ersetzt, so entsteht das in Abb. 13 wiedergegebene Gefüge, in dem bereits die T-Phase neben primärem α und Silizium vorliegt; T ist in der Hauptsache als binäres Eutektikum mit α zu sehen, ferner im ternär eutektischen Gefüge. Die Unterscheidung der bei einer tertiären und quartären Kristallisation entstehenden Phasen ist wegen der feinteiligen Form nicht ganz einfach. Dies läßt darauf schließen, daß der quaternär invariante Punkt der Umsetzung, an der neben Schmelze: α , T, Si und $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}$ beteiligt sind, nahe den beiden invarianten Punkten der Gleichgewichte $S = \alpha + \text{Si} + \text{T}$ und $S = \alpha + \text{Si} + \text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}'$ liegen dürfte. In der Tat geben PHILLIPS und VARLEY einen invarianten Punkt für ein peritektisches Fünfphasengleichgewicht mit 11,7% Si, 0,6% Fe und 0,2% Mn an, das bei 575° C liegt. Wir erhalten somit praktisch das gleiche Ergebnis, wenn unser α mit Al, T mit $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{Fe}$ mit β - (Fe—Si) identifiziert wird.

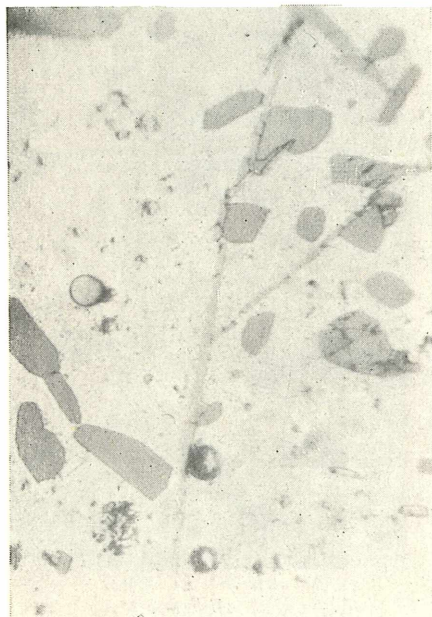
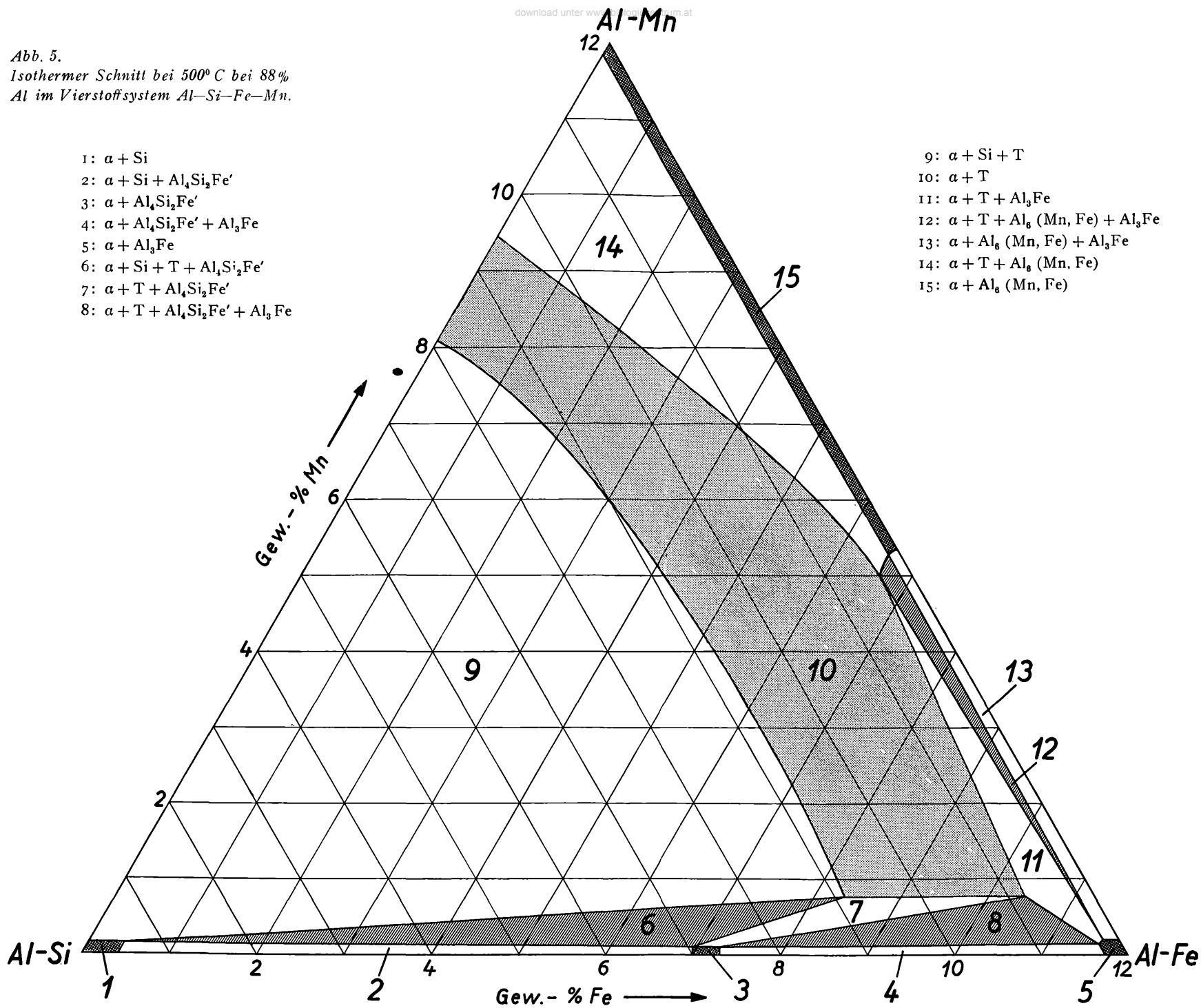


Abb. 7 Gefüge einer Legierung mit 4% Si, 7,5% Fe und 0,5% Mn, 21 Tage bei 500° C homogenisiert, geätzt mit 1% HF; 540 fach.

Abb. 5.
Isothermer Schnitt bei 500° C bei 88%
Al im Vierstoffsystem Al-Si-Fe-Mn.



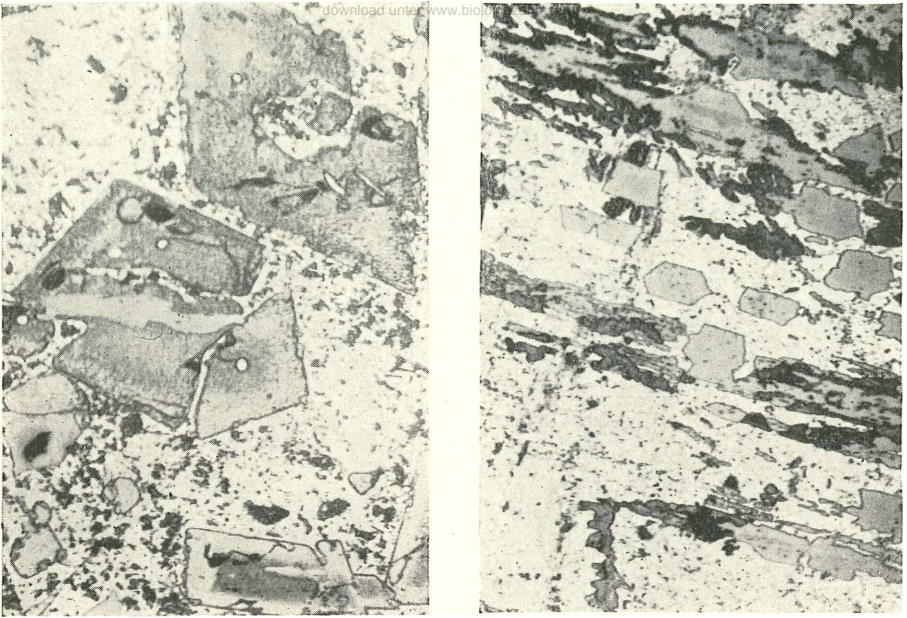
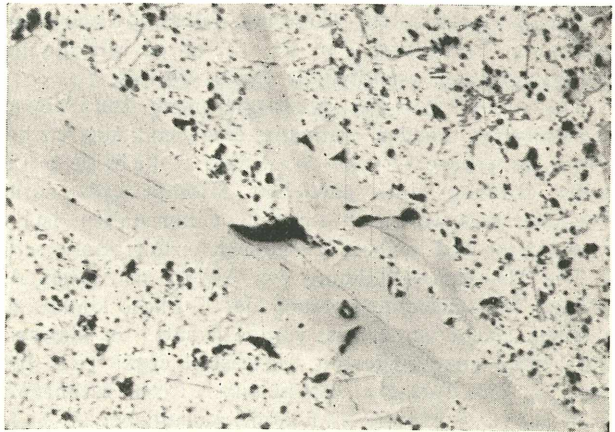


Abb. 8. Gefüge einer Legierung mit 1% Si, 1% Fe und 10% Mn, langsam abgekühlt, geätzt mit 1% NaOH; 200fach.

Abb. 9. Gefüge einer Legierung mit 0,5% Si, 5% Fe und 6,5% Mn, 21 Tage bei 500° C homogenisiert, geätzt mit 1% NaOH; 200fach.

Abb. 10.
Gefüge einer Legierung mit 2% Si, 5,9% Fe und 3,7% Mn, langsam abgekühlt, ungeätzt; 100fach.



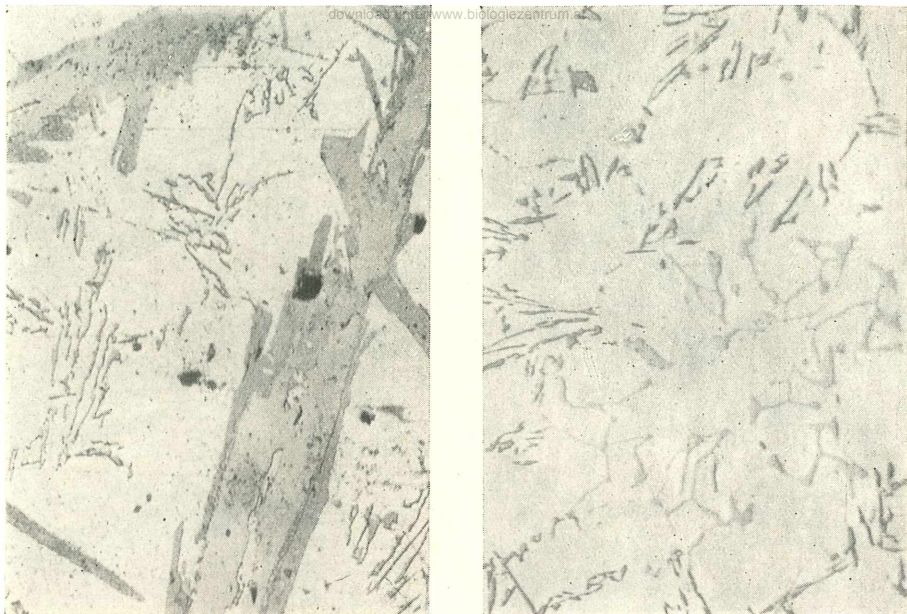


Abb. 11. Gefüge einer Legierung mit 6% Si und 6% Fe, langsam abgekühlt, mit 1% HF geätzt; 200fach.

Abb. 12. Gefüge einer Legierung mit 6% Si, 2% Fe und 2% Mn, langsam abgekühlt, ungeätzt; 400fach.

Zusammenfassung

Das Vierstoffsystem Aluminium-Silizium-Eisen-Mangan wird im Hinblick auf seine Bedeutung für die Verfahren zur Reinigung der Aluminiumlegierungen von schädlichem Eisen erörtert.

Die in Al—Si—Fe—Mn-Legierungen zur Schwereseigerung neigenden Kristallarten wurden erstmalig eingehend untersucht. Es sind dies Al_3Mn sowie die ternäre Al—Si—Mn-Phase T, die beide beträchtliche Mengen Eisen unter Bildung eines partiellen Mischkristalls aufnehmen. Diese Mischkristalle konnten in Form von Einkristallen isoliert, röntgenographisch identifiziert und in ihrer Zusammensetzung analytisch bestimmt werden.

Die Mischkristallbildung von Al_3Mn im System Al—Mn—Fe wurde bestätigt. Die Zusammensetzung der T-Phase konnte zu $Al_{12}Si_2Mn_3$ ermittelt werden. Darin ist der fast völlige Ersatz von Mangan durch Eisen möglich. Für einen ausgezeigten Einkristall ergab sich die Formel $Al_{12}Si_2(Fe_{0,5}Mn_{0,5})_3$. Die Tatsache, daß in durch Eisen verunreinigtem Silumin die Zugabe von 0,5% Mn die Bildung der schädlichen Al_4Si_2Fe -Kristalle verhindert,



Abb. 13. Gefüge einer Legierung mit 6% Si, 5,5% Fe und 0,5% Mn, langsam abgekühlt; 200fach.

kann nunmehr mühelos gedeutet werden. Ebenso findet die wichtige Erscheinung der Enteisung durch Manganzusatz und Absetzenlassen der Schmelze eine einfache Erklärung.

Die Aufteilung der Phasenfelder im Schnitt bei 88% Al und 500° C wird festgelegt. Der Schnitt ist charakterisiert durch das Auftreten eines sehr ausgedehnten Dreiphasenfeldes $\alpha + \text{Si} + \text{T}$ und eines relativ großen Zweiphasenfeldes: $\alpha + \text{T}$. Die übrigen Zwei-, Drei- und Vierphasenfelder sind mit Ausnahme von jenen, in denen $\alpha + \text{T}$ sowie $\alpha + \text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe}) + \text{T}$ koexistent sind, sehr klein.

Die Ergebnisse stimmen mit der in der Zwischenzeit erschienenen Arbeit von PHILLIPS und VARLEY weitgehend überein.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mikroskopie - Zentralblatt für Mikroskopische Forschung und Methodik](#)

Jahr/Year: 1949

Band/Volume: [4](#)

Autor(en)/Author(s): Nowotny Hans, Marquardt Willi

Artikel/Article: [Der Einfluss von Mangan auf eutektische Aluminium-Silizium-Legierungen. 71-83](#)