



Klemens Holzleitner, BSc

**Friction Stir Processing of a Microalloyed Magnesium
for Biomedical Application**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Maschinenbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Fernando Gustavo Warchomicka

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch

Institute of Materials Science, Joining and Forming

Vorstand: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch

Graz, Juni 2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Während der Arbeit an meiner Masterarbeit wurde ich von einer Vielzahl an Personen tatkräftig unterstützt, das gesamte Team des Institute of Materials Science, Joining and Forming (IMAT) an der TU Graz hat mich freundschaftlich aufgenommen und bot mir ein angenehmes Umfeld zur Erarbeitung meiner Abschlussarbeit.

Allen voran gilt mein Dank dem Vorstand des IMAT *Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christof Sommitsch* sowie meinem Betreuer *Dipl.-Ing. Dr.techn. Fernando Gustavo Warchomicka* für die kollegiale Unterstützung und zuvorkommende Hilfsbereitschaft.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei *Prof. Dr. Peter Uggowitzer* von der ETH Zürich für die Zurverfügungstellung des Materials.

Des Weiteren gilt ein herzliches Dankeschön *Dipl.-Ing. Andreas Hütter* für die Einschulung und Hilfestellung während der Versuche an der FSP Anlage.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, im speziellen meinen Eltern Margit und Wolfgang ohne deren Verständnis und Unterstützung in jeglicher Hinsicht mein Studium in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Nur ihnen habe ich es zu verdanken, dass mir meine Studienzeit als jener unvergessliche und sorgenfreie Lebensabschnitt in Erinnerung bleiben wird. Aber auch meinen Großeltern Elfriede und Anton, die mit ihrer herzlichen und umsorgenden Art mehr als sie vielleicht wissen zu meiner Entwicklung beigetragen haben, gebührt mein herzlichstes Dankeschön.

Kurzfassung

In den vergangenen Jahren stehen Magnesiumlegierungen aufgrund einer Vielzahl an positiven Eigenschaften vermehrt im Fokus der Medizintechnik, speziell bezüglich der biologischen Abbaubarkeit. Der Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Implantate, könnte zu einer nachhaltigen Entlastung des Gesundheitssystems führen, da so Operationen, die zur Entfernung temporärer konventioneller Implantate nötig sind, entfallen. Damit Magnesiumlegierungen den sich daraus ergebenden Anforderungen, hinsichtlich Festigkeit, Duktilität und Korrosionsbeständigkeit gerecht werden können, wird eine Verfeinerung des Gefüges angestrebt. Das Verfahren des Friction Stir Processing (FSP) ist eine fortschrittliche Technik zur Raffinierung der Mikrostruktur durch das Einbringen starker Deformationen und der Fragmentierung des ursprünglichen Gefüges.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Magnesiumgusslegierung bestehend aus 5.23wt% Zink, 0.21wt% Zirkonium, 0.13wt% Kalzium, 0.09wt% Mangan eingehend untersucht. FSP wird eingesetzt um das Gefüge zu verfeinern und anhand von unterschiedlichen Wärmebehandlungen, an unverformten, als auch an verformten Proben werden die Vorgänge im Gefüge eingehend untersucht.

Durch Lösungsglühbehandlungen zwischen 300°C und 400°C für 1h bis 24h wird der Anteil der intermetallischen Phasen erfolgreich auf bis zu 1.1% reduziert. Des Weiteren zeigt das Material eine Aushärtbarkeit durch eine T6 Wärmebehandlung bestehend aus Lösungsglügen (400°C, 4h) gefolgt von Warmauslagern (160°C, 24h).

Die optimierte Werkzeuggeometrie sowie eine darauf abgestimmte Kombination der Prozessparameter für das Friction Stir Processing ermöglichen eine deutliche Reduktion in der Korngröße. Ein Werkzeug mit drei spiralförmigen Nuten und einem Linksgewinde am Pin (Ø10.4mm, Länge 3.3mm) sowie einer konkaven Schulter (Ø18mm) wird mit einem Anstellwinkel von 3°, einer Rotationsgeschwindigkeit von 500rpm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 200mm/min betrieben um eine Korngröße von 2.2µm und eine Härte von 94.6HV0.1 zu generieren. Rekristallisationsglügen bei 380°C führt bei verformten Proben aufgrund des Auflösens intermetallischer Phasen zu dem Effekt der sekundären Rekristallisation. Durch Warmauslagern kann auch die Härte der verformten Proben weiter gesteigert werden (105.4HV0.1).

Abstract

In recent years magnesium alloys gain more and more attraction as biomaterials due to their numerous benefits, especially the biodegradability. The use of a biodegradable implant may lead to a sustainably relief of the health care system by avoiding surgeries to remove temporary conventional implants. In order to reach the requirements, in terms of strength, ductility and corrosion resistance, a refinement of the structure of these magnesium alloys can be produced. Friction stir processing is an advanced technique to produce refinement of microstructure by large deformation and fragmentation of the initial structure.

In the present work a cast magnesium alloy with the chemical composition 5.23%wt of zinc, 0.21%wt of zirconium, 0.13%wt of calcium, 0.09%wt of manganese is investigated. Friction stir processing is used to refine the microstructure and heat treatments are carried out to determine the evolution of the microstructure in as cast and refined condition.

The amount of the intermetallic phases are successfully reduced by solution heat treatments between 300°C and 400°C for 1h to 24h up to 1.1% in volume. Furthermore the material shows a good age hardening response by using a T6 heat treatment procedure: solution heat treatment (400°C, 4h) followed by artificial ageing (160°C, 24h).

The optimum parameters and tool for Friction Stir Processing help to reduce considerably the grain size of the material. A tool with three spiral slots and a left handed thread on the pin (\varnothing 10.4mm, length 3.3mm) as well as a concave shoulder (\varnothing 18mm) is used with a tilt angle of 3°, a rotational speed 500rpm and the feed rate of about 200mm/min to obtain a grain size of 2.2 μ m and a hardness value of 94.6HV0.1.

Recrystallization treatment after deformation shows abnormal grain growth at 380°C due to dissolution of intermetallic phases. Subsequent ageing treatment in recrystallized structure results in a further increment of hardness (105.4HV0.1).

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	ii
Danksagung.....	iii
Kurzfassung.....	iv
Abstract.....	v
Inhaltsverzeichnis.....	vi
1. Einleitung.....	1
2. Literaturrecherche.....	2
2.1 Magnesium.....	2
2.1.1 Geschichte.....	2
2.1.2 Eigenschaften.....	3
2.1.3 Korrosionsbeständigkeit von Magnesiumlegierungen.....	4
2.2 Biologisch abbaubare Implantate.....	6
2.2.1 Biokompatibilität.....	7
2.2.2 Biokompatibilität des Mg-Zn-Ca-Zr Systems.....	8
2.2.3 Mechanische Anforderungen.....	10
2.3 Kornverfeinerung.....	12
2.3.1 Legierungskonzept des Mg-Zn-Ca-Zr Systems.....	13
2.3.2 Friction Stir Processing.....	16
2.4 Zielsetzung.....	19
3. Experimente.....	21
3.1 Material – Lieferzustand.....	21
3.1.1 Mechanische Bearbeitung.....	21
3.2 Metallographie.....	22
3.2.1 Zielsetzung.....	22
3.2.2 Probenpräparation.....	22
3.2.3 Ätzen.....	23
3.2.4 Makro-Fotografie.....	24
3.2.5 Lichtmikroskopie.....	24
3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie.....	24

3.2.7	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	24
3.3	Bildanalyse	25
3.3.1	Zielsetzung.....	25
3.3.2	Allgemeines	25
3.3.3	Korngrößenbestimmung.....	25
3.3.4	Quantifizierung der Phasenanteile.....	26
3.4	Härtemessungen	27
3.4.1	Zielsetzung.....	27
3.4.2	Mikrohärtemessung.....	27
3.5	Wärmebehandlungen des Grundmaterials.....	30
3.5.1	Zielsetzung.....	30
3.5.2	Allgemeines	30
3.5.3	Lösungsglühen.....	30
3.5.4	Warmauslagern.....	31
3.6	FSP	32
3.6.1	Zielsetzung.....	32
3.6.2	Parameteroptimierung.....	32
3.7	Wärmebehandlungen verformter Proben	36
3.7.1	Zielsetzung.....	36
3.7.2	Allgemeines	37
3.7.3	Rekristallisationsglühen.....	37
3.7.4	Warmauslagern.....	38
4.	Ergebnisse und Interpretation	39
4.1	Charakterisierung des Grundmaterials.....	39
4.2	Wärmebehandlungen des Grundmaterials.....	44
4.2.1	Lösungsglühen.....	44
4.2.2	Warmauslagern.....	50
4.3	FSP	52
4.3.1	Parameteroptimierung.....	52
4.3.2	Charakterisierung des Gefüges in der Stir Zone.....	58
4.4	Wärmebehandlungen verformter Proben	61
4.4.1	Rekristallisationsglühen.....	61
4.4.2	Warmauslagern.....	67
5.	Zusammenfassung	72

6. Ausblick.....	74
Literaturverzeichnis	76
Anhang.....	84

1. Einleitung

Die Summe der positiven Eigenschaften neuartiger Magnesiumlegierungen rücken diese Werkstoffe zunehmend in den Fokus biomedizinischer Anwendungen. Die Verbesserung ihrer Umformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit stellt jedoch nach wie vor eine große Herausforderung dar, weshalb in Gefüge verfeinernde Bearbeitungsprozesse wie dem Friction Stir Processing (FSP) große Hoffnungen gesetzt werden.

In der ersten Phase der vorliegenden Arbeit steht eine Literaturrecherche zum Thema biologisch abbaubare Implantate, speziell im Hinblick auf die Anforderungen und Biokompatibilität der verwendeten Werkstoffe, im Vordergrund.

In den weiteren Schritten wird eine spezielle Magnesiumlegierung genauer untersucht, wobei zuerst die Charakterisierung des Grundmaterials anhand von metallographischen Schliffen mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt wird.

Zum Erlangen eines besseren Verständnisses der Ausscheidungskinetik des vorliegenden Legierungskonzeptes dienen verschiedene Wärmebehandlungen an verformten, sowie an unverformten Proben zwischen 300°C und 400°C, sowie Warmauslagerungen bei 160°C und 180°C für bis zu 24 Stunden.

In der letzten Phase der Arbeit gilt es einen geeigneten FSP Parametersatz zu entwickeln, durch den sich in der vorliegenden Legierung ein möglichst feinkörniges Gefüge einstellen lässt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte folgendes beachtet werden, Begriff „microalloyed“, zu Deutsch „mikrolegiert“ wird meist mit dem Werkstoff Stahl in Verbindung gebracht. Abgesehen für Stahl gibt es keine allgemeingültige Definition dieses Begriffes, man könnte jedoch, ausgehend von dem Ziel der Gefüge Verfeinerung, eine allgemeine Definition des Begriffes „mikrolegiert“ ableiten, nämlich jene Legierungskonzepte deren Ziel es ist eine Kornverfeinerung zu Gunsten eines verbesserten Verhältnisses von Festigkeit zu Zähigkeit zu erreichen. Die Quantität der Legierungselemente spielt in diesem Fall eine untergeordnete Rolle. Einen derartigen Ansatz zur Begriffsdefinition wird teilweise auch in der Literatur verfolgt [1].

2. Literaturrecherche

2.1 Magnesium

2.1.1 *Geschichte*

Der britische Chemiker Sir Humphrey Davy gilt als Entdecker des Magnesiums da er es 1808 im Rahmen eines Experimentes das erste Mal charakterisierte, wenn auch nicht in seiner reinen Form [2] [3].

Im Laufe des 19. Jahrhunderts wurde es nur in geringen Mengen produziert und hauptsächlich für pyrotechnische Anwendungen verwendet. Das Potential von Magnesium für medizinische Anwendungen wurde jedoch früh erkannt. Allen voran war es Edward C. Huse dem es bereits 1878 gelang mittels Draht aus reinem Magnesium blutende Gefäße zu versorgen. Kurze Zeit später, im Jahr 1900 gelang es auch dem Grazer Mediziner Prof. Dr. Erwin Payr Magnesium für verschiedene medizinische Anwendungen erfolgreich einzusetzen. Anfangs nutze Payr ebenfalls reines Magnesium, musste diese Bemühungen jedoch aufgrund der Sprödeheit des Materials bald aufgeben. Er zog es ebenfalls als Material für Implantate, wie Marknägel oder Platten zur Traumaversorgung von Knochenbrüchen in Betracht. Um 1906 operierten Lambotte und Verbrugge erfolgreich mehreren Oberarmfrakturen bei Kindern mit der Hilfe von Platten aus Magnesium [2].

Erst mit dem Beginn des zweiten Weltkriegs nahm die Produktion, Forschung und Entwicklung von Magnesium und seinen Legierungen erneut Fahrt auf, da es für militärische Anwendungen und vor allem für die Luftwaffe von großem Interesse war [4].

Mit der Entwicklung der letzten Jahre, dass mehr Wert auf Nachhaltigkeit, Energieeffizienz und damit auf Leichtbau gelegt wird, erfahren Magnesiumlegierungen auch für strukturelle Bauteile gewissermaßen eine Renaissance [5]. Auch in der Medizintechnik erfreut sich Magnesium wieder zunehmender Beliebtheit: durch den Einsatz von biologisch abbaubaren Implantaten und den damit einhergehenden Vorteilen soll das Gesundheitssystem nachhaltig entlastet werden [6].

2.1.2 Eigenschaften

Magnesium zählt zu den Erdalkalimetallen und ist das achthäufigste Element in der Erdkruste [4].

Mit einer Dichte von ungefähr 1740 kg/m^3 wiegt es um 77% weniger als Stahl, 61% weniger als Titan und ist noch 33% leichter als Aluminium [7]. In Tabelle 1 sind einige Eigenschaften von reinem Magnesium zusammengefasst:

Tabelle 1: Eigenschaften von reinem Magnesium [8]

Dichte	1740 [kg/m^3]
E-Modul	44 [GPa]
Spezifische Wärmekapazität	1025 [J/kg K]
Wärmeleitfähigkeit	159 [W/m K]
Schmelzpunkt	648,3-649,3 [$^\circ\text{C}$]

Die meisten metallischen Materialien besitzen auf atomarer Ebene entweder eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) oder eine kubisch-raumzentrierte (krz) Struktur ihrer Elementarzellen. In beiden Fällen, ob kfz oder krz besitzen die Materialien vier Gleitebenen mit jeweils drei Gleitrichtungen, was in zwölf Gleitsystemen resultiert. Die Elementarzellen von Magnesium weisen jedoch eine Struktur namens hexagonal-dichteste Kugelpackung (hdp) auf, wie in Abbildung 1 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist nur eine Gleitebene, die Basisgleitebene (0001) aktiv, was in Verbindung mit drei Gleitrichtungen auf drei, bei Raumtemperatur verfügbare Gleitsysteme führt.

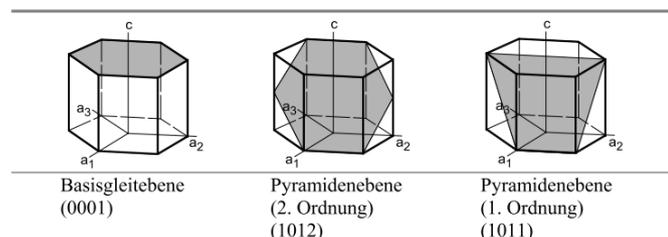


Abbildung 1: HDP Elementarzelle und die Gleitebenen von Magnesium [9]

Aus diesem Umstand resultieren die schlechten Kaltumformeigenschaften von Magnesium, die jedoch durch thermische Prozesse (Entfestigungseffekte) und damit der Aktivierung von weiteren Gleitsystemen verbessert werden kann, womit es eine Umformbarkeit, ähnlich der von Stahl oder Aluminium erreicht [9] [10].

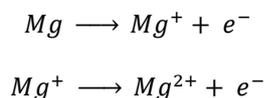
Trotzdem ist die Verbesserung der Verformbarkeit von Magnesium noch ein zentrales Thema um diesen Werkstoff für eine Vielzahl von Anwendungen attraktiver zu machen [1].

2.1.3 Korrosionsbeständigkeit von Magnesiumlegierungen

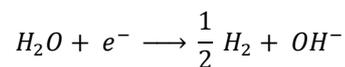
Magnesium weist mit -2,38V ein sehr niedriges Standardpotential auf und liegt damit, im Vergleich zu anderen Metallen, die für strukturelle Anwendungen genutzt werden, am unteren Ende der elektrochemischen Spannungsreihe. Das bedeutet, es ist sehr reaktiv und besitzt eine schlechte Korrosionsbeständigkeit [11].

Bei Korrosionsprozessen handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen dem Material und der Umgebung, weshalb das umgebende Medium immer in die Betrachtung miteinbezogen werden muss. Speziell im Fall von Implantaten stellt dieser Umstand eine beträchtliche Schwierigkeit dar, da das umgebende Medium je nach Körperregion stark variieren kann [12]. Alleine der pH-Wert schwankt zwischen 2 und 8, je nach Position im Körper, was bei sehr reaktiven Materialien wie Magnesium einen erheblichen Einfluss haben kann. Um dies zu berücksichtigen werden Korrosionstest in verschiedenen, sogenannten „simulated body fluids“ (SBF) durchgeführt, wobei teilweise stark schwankende Korrosionsraten beobachtet wurden [11].

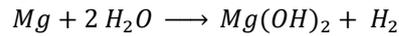
Bei der Korrosion von Magnesium läuft einerseits die, in Formel 1 beschriebene zweiteilige, anodische Reaktion ab, wobei ein zweiwertiges (divalentes) Magnesium Kation entsteht. Parallel dazu kommt es zu der in Formel 2 angeführten kathodischen Reaktion. Aus beiden resultiert die in Formel 3 beschriebene Gesamtreaktion.



Formel 1: Reaktion Anode [13]



Formel 2: Reaktion Katode [13]



Formel 3: Gesamtreaktion - Korrosion von Magnesium [13]

Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass die Korrosion von Magnesium mit einer beträchtlichen Produktion von Wasserstoff einhergeht [13].

Des Weiteren wird Magnesium praktisch nie in seiner reinen Form für strukturelle Anwendungen genutzt, weshalb bei den Korrosionsprozessen auch auf Magnesiumlegierungen und nicht nur auf pures Magnesium eingegangen werden muss.

In Legierungen bildet das reaktive Magnesium in der Regel mit dem Legierungspartner eine sekundäre Phase (intermetallische Phase), die sich typischerweise entlang der Korngrenzen anlagert. Durch das unterschiedliche elektrochemische Potential der Matrix und der sekundären Phase kommt es zur Ausbildung eines galvanischen Elements, in dem der Partner mit dem höheren Potential als Kathode fungiert. Die Anode, in Mg-Zn Legierungen meist die Matrix, wird dadurch einer beschleunigten Korrosion ausgesetzt [11].

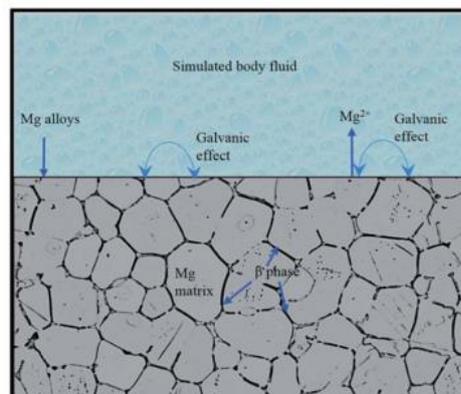


Abbildung 2: Der galvanische Effekt in Magnesiumlegierungen [11]

Bei Legierungen mit mehr als zwei Bestandteilen werden diese Vorgänge jedoch zunehmend komplexer, da es zu unterschiedlichsten Wechselwirkungen zwischen den galvanischen Elementen kommt.

Außerdem haben weitere Faktoren wie Oberflächenbeschaffenheit oder Mikrostruktur (Verteilung der Phasen, Korngröße etc.) einen erheblichen Einfluss auf den Korrosionsprozess [14].

2.2 Biologisch abbaubare Implantate

Bisher gab es viele Versuche eine allgemein gültige Definition für den Begriff „Biomaterialien“ zu finden, doch im Laufe der Zeit und mit dem wachsenden Verständnis für diese Thematik wurde der Begriff des Öfteren neu ausgelegt. Eine sehr häufig verwendete Definition ist von David F. Williams (2009):

“A biomaterial is a substance that has been engineered to take a form which, alone or as part of a complex system, is used to direct, by control of interactions with components of living systems, the course of any therapeutic or diagnostic procedure, in human or veterinary medicine. ”

[15]

Prinzipiell gibt es drei Generationen von Biomaterialien. Die erste Generation beinhaltet praktisch inerte Materialien, also jene Materialien, die in keiner Interaktion mit dem menschlichen Gewebe stehen, wie zum Beispiel rostfreie Stähle, Titanlegierungen aber auch verschiedene Keramiken.

Die zweite Generation beschreibt Materialien, die eine Oberfläche besitzen die mit dem umliegenden Gewebe eine Verbindung eingehen und werden daher oft als bioaktive Materialien bezeichnet.

Biologisch abbaubare Implantate bilden die sogenannte dritte Generation von Biomaterialien hierzu zählt auch Magnesium und seine Legierungen [12].

Die Gründe warum biologisch abbaubare Implantate für die heutige Gesellschaft von derart großem Interesse sind, sind einfach und daher schnell erörtert. Sie teilen sich prinzipiell in zwei Kategorien: in die Interessen der Allgemeinheit und in die Interessen der Patienten. Durch die Verwendung eines biologisch abbaubaren Implantates entfällt meist die Notwendigkeit einer zusätzlichen Operation, die sonst für die Entfernung eines nicht abbaubaren Implantates nötig wäre. Das Gesundheitssystem wird dadurch finanziell, aber auch bezüglich seiner Kapazitäten direkt entlastet. Durch den daraus resultierenden kürzeren Krankenstand des Patienten wird das Gesundheits- und Sozialsystem noch weiter indirekt entlastet.

Aus Sicht des Patienten hat die Verwendung derartiger Implantate mehrere positive Effekte: Neben den offensichtlichen, dass dem Patienten die physische und

psychische Belastung einer zusätzlichen Operation erspart wird, verkürzt sich auch die Rehabilitationsphase. Wodurch Nebeneffekte wie unerwünschten Muskelabbau oder Haltungsschäden, hervorgerufen durch eine verlängerte Ruhigstellung der betroffenen Körperregion und so mögliche, damit einhergehende Schmerzen verhindern werden können [6] [16] [17] [18].

Die Gründe warum ein derartiges Implantat benötigt wird sind vielfältig und reichen von der Traumaversorgung von Knochenbrüchen bis hin zu Knochenrekonstruktion zum Beispiel nach Tumorerkrankungen [3].

2.2.1 Biokompatibilität

Ähnlich dem Begriff des „Biomaterials“ ist auch die Definition der „Biokompatibilität“ ein viel diskutiertes Thema. Eine der am häufigsten zitierten Definitionen liefert ein weiteres Mal David F. Williams (2008):

„Biocompatibility refers to the ability of a biomaterial to perform its desired function with respect to a medical therapy, without eliciting any undesirable local or systemic effects in the recipient or beneficiary of that therapy, but generating the most appropriate beneficial cellular or tissue response in that specific situation, and optimising the clinically relevant performance of that therapy.“ [19]

Williams weist jedoch darauf hin, dass er keinesfalls mit dieser Art der Begriffsbeschreibung zufrieden ist und diese von einer Vielzahl seiner Kollegen missverstanden wird. Biokompatibilität wäre nämlich „eine Charakteristik des Systems Material-Wirt (material-host) und keine Materialeigenschaft per se“ [20].

Für die Verwendung von Werkstoffen als Implantat oder allgemein in der Medizintechnik gibt es eine Vielzahl an Normen, die erfüllt werden müssen [12].

Weder das Material, noch die daraus entstehenden Korrosionsprodukte dürfen einen negativen Einfluss auf den Patienten oder auf den Verlauf der Therapie haben. Essentiell dafür ist natürlich die Verträglichkeit der einzelnen Legierungselemente für den menschlichen Organismus. Hierbei stellt das Festlegen von Grenzwerten ein sehr komplexes Thema dar, das nur durch Langzeitstudien va-

liert werden kann. Yuen et al. machen darauf aufmerksam, dass oft davon ausgegangen wird, dass diese Elemente ausschließlich durch die Korrosion des Implantates aufgenommen werden. In Realität kann es jedoch durchaus dazu kommen, dass eine zusätzliche Aufnahme dieser Elemente aus anderen Quellen (Medikamente, ein weiteres Implantat, Einatmen von Metallstaub) zu einer Überschreitung dieser Grenzwerte führt [21].

Typische Magnesiumlegierungen die für biomedizinische Anwendungen eingesetzt werden sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Typische Magnesiumlegierungen für biomedizinische Anwendungen und deren Bestandteile

Bezeichnung	Zusammensetzung [wt%]
WE43	3,7-4,3% Y; 2,4-4,4% RE (rare earth: Nd, Ce, Dy, La); 0,4% Zr; Rest Mg; [22] [23]
AZ31B	2,3-3,5% Al; 0,7-1,3% Zn; >0,2% Mn; Rest Mg; [24]
AZ91	9% Al; 0,5% Zn; 0,13% Mn; Rest Mg; [25]
LAE442	4% Al; 0,2% Mn; 0,2% Zn, 4% Li; 2% RE (rare earth: Nd, Ce, La, Pr); Rest Mg; [25] [23] [26] [27]

Legierungen wie AZ31, AZ91 und LAE442 bergen aufgrund ihres Aluminiumgehaltes zwei entscheidende Nachteile: Einerseits agieren die bei der Korrosion entstehenden Aluminium Ionen als Phosphatbinder und können so zu Phosphatmangel führen andererseits wird vermutet, dass Aluminium mit der Entstehung von Alzheimer in Verbindung steht [3] [25].

Die Beigabe von sogenannten rare earth elements (RE, Seltenerdenelemente) verbessert zwar die Korrosionsbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften, für einige dieser Elemente, wie Cerium, Praseodym und Yttrium konnte jedoch eine starke Hepatotoxizität nachgewiesen werden [3] [25].

Eine übermäßige Zufuhr von Lithium kann die Nieren schädigen und zu Erkrankungen der Atemwege führen [11] [25].

2.2.2 Biokompatibilität des Mg-Zn-Ca-Zr Systems

Magnesium (Mg) zählt, wie auch Kalzium zu den Makroelementen des Körpers. Es ist essentiell für viele Stoffwechselprozesse und seine Toxizität wird daher als

gering eingestuft [25]. Zuzufolge von Chen et al. ist der Ausscheidungsmechanismus der Nieren für Magnesium, bei normaler Nierenfunktion, stark genug, so dass einer Ansammlung von toxischen Mengen im Körper praktisch auszuschließen ist. Trotzdem besteht die Gefahr eines Nierenversagens bei zu hoher Magnesiumzufuhr, beziehungsweise die Gefahr eines Herzstillstandes bei extrem hoher Magnesiumkonzentration im Blut [12] [27].

Zink (Zn) zählt zu den Spurenelementen im menschlichen Körper und spielt vor allem bei der Bildung und Funktion von Enzymen eine wesentliche Rolle. Bei zu hohen Konzentrationen wirkt Zink neurotoxisch, stört das Knochenwachstum und führt zu einer Beeinträchtigung des Immunsystems [12]. Für Implantate wird ein Legierungsanteil $\leq 5\text{wt}\%$ empfohlen [11].

Zirkonium (Zr) ist nach heutigem Wissensstand für den menschlichen Organismus nicht überlebensnotwendig, es kommt im menschlichen Körper nur zu sehr geringen Mengen vor ($<250\text{mg}$) und gilt als biokompatibles Element mit geringer Toxizität [25]. Obwohl Versuche an Nagetieren mit Zirkonium-Tetrachlorid zu einer erhöhten Sterberate geführt haben, wird Zirkonium als das Metall mit der höchsten Biokompatibilität bezeichnet [12]. In Magnesiumlegierungen wird ein Zirkonium Gehalt von $\leq 5\text{wt}\%$ empfohlen [11].

Kalzium (Ca) ist das häufigste Element im menschlichen Körper (bezogen auf die Summe der Feststoffe) und kommt vor allem in Form des Minerals Hydroxylapatit in den Knochen und Zähnen vor [12]. Es wird als biofunktionelles Element bezeichnet, steht also in Interaktion mit dem Organismus. Magnesiumlegierungen mit einem Kalziumgehalt von unter 1,2 Gewichtsprozent werde als „exzellent biokompatibel“ beschrieben [11]. Ding et al. empfehlen einen Kalziumanteil in Magnesiumlegierungen für die Anwendung als Implantat von $\leq 1\text{wt}\%$ [11].

Mangan (Mn) wird, wie auch Zink den essentiellen Spurenelementen zugeordnet und ist ebenfalls für viele enzymbeteiligte Prozesse von großer Wichtigkeit [12]. Eine erhöhte Aufnahme von Mangan führt zu einer als Manganismus bezeichneten Krankheit, die sich durch Parkinson-ähnliche Symptome äußert [11]. Es sollte daher nur mit erhöhter Vorsicht in biomedizinischen Anwendungen verwendet werden und in Legierungen sollte der Mangananteil $\leq 1\text{wt}\%$ betragen [11].

In Tabelle 3 sind die Grenzwerte für die verschiedenen Elemente zusammengefasst:

Tabelle 3: Grenzwerte der verschiedenen Legierungselemente [11] [12]

Element	Grenzwert (pro Tag)	Quelle
Mg	< 0,7 [g/Tag]	[12]
Zn	Männer: < 11 [mg/Tag] bzw. 0,16 [mg/kg Tag]	[11]
	Frauen: < 8 [mg/Tag] bzw. 0,13 [mg/kg Tag]	
	< 15 [mg/Tag]	[12]
Zr	< 3,5 [mg/Tag]	[12]
Ca	< 0,8 [g/Tag]	[12]
Mn	< 4 [mg/Tag]	[12]

Des Weiteren wird, wie in 2.1.3 beschrieben bei der Korrosion von Magnesium Wasserstoff freigesetzt. Obwohl Wasserstoff für den menschlichen Organismus nicht toxisch ist, sollte dieser Umstand berücksichtigt werden, da es dadurch zu Störungen der Wundheilung kommen kann [28] [29].

2.2.3 Mechanische Anforderungen

Neben der Verträglichkeit des Implantatmaterials, sowie der daraus entstehenden Abbauprodukte werden je nach Art der Anwendung noch weitere Anforderungen an das Implantat gestellt.

Die mechanischen Anforderungen werden durch die Art der Belastung diktiert, die ein Implantat, vom Einsetzen bis zur vollständigen Rekonvaleszenz des Knochens, ertragen muss und variieren daher stark, je nachdem wo sie im Körper des Patienten zum Einsatz kommen. Für orthopädische Anwendungen sollte das Implantat über einen Zeitraum von drei bis vier Monaten bei Erwachsenen und 1,5 Monaten bei Kindern seine mechanischen Eigenschaften weitestgehend beibehalten [29] [30].

Das Implantat muss über die erforderliche Festigkeit verfügen, um eine ausreichende Stützfunktion für die beschädigten biologischen Strukturen bereitstellen zu können. Plattenförmige Implantate, die für die Fixation von Knochenanteilen bestimmt sind, müssen meist während der Operation an die vorhandene, individuelle Knochenstruktur des Patienten angepasst werden. Das verwendete Material

muss infolge dessen bei Raumtemperatur ausreichend duktil sein, um die erforderlichen plastischen Verformungen ohne Beschädigung zu überstehen [6].

Metalle, die derzeit für biomedizinische Anwendungen genutzt werden, weisen einen, dem Knochen gegenüber fünf bis zehnmal höheren Elastizitätsmodul auf (siehe Tabelle 4), was zu unerwünschten Nebeneffekten führt [31].

Tabelle 4: E-Modul verschiedener Materialien [27]

Material	E-Modul
Stahl	210 [GPa]
Titanlegierungen	110-117 [GPa]
Aluminium	70 [GPa]
Magnesiumlegierungen	41-45 [GPa]
Knochen	3-20 [GPa]

Werden zu steife Materialien verwendet um den Knochen zu unterstützen, führt dies zu einem als „stress shielding“ bezeichneten Effekt: dabei nimmt das Implantat einen Großteil der Belastung auf die den Knochen sonst stimuliert, woraus Osteoporose und Knochenabbau resultieren kann [31] [32].

Der Mensch macht, unter normalen Umständen, mehrere tausend Schritte pro Tag bei einer Frequenz von etwa 1 Hertz [$1\text{Hz}=1/\text{s}$], dies führt zu einer zyklischen Belastung, wodurch es zu weiteren Versagensmechanismen kommen kann: der Reibermüdung (fretting fatigue) oder Reibkorrosion (fretting). Diese beiden Effekte treten auf, wenn es zwischen zwei Objekten, zum Beispiel zwischen Implantat und Knochen, zu einer Relativbewegung kommt, selbst bei sehr kleinen Amplituden in der Größenordnung von 10^{-4} mm [31]. Unter Umständen kommt es so zu einer beschleunigten Korrosion, wodurch sich mit Flüssigkeit und Metallpartikeln gefüllte Zysten im Gewebe um das Implantat bilden. Dieses Krankheitsbild wird als Metallose bezeichnet und macht eine weitere Operation notwendig [33].

Auch das Einbringen von Kerben in das Implantat, zum Beispiel durch das Zerkratzen der Oberfläche mit dem Operationsbesteck während des Einsetzens, kann die Ermüdungsfestigkeit stark beeinträchtigen [12].

Bezogen auf die Ermüdungsfestigkeit von Biomaterialien sind die zutreffenden ASTM Standards (vgl. ASTM F1440-92 und ASTM E602) zu beachten. Für die Reibermüdung liegen noch keine etablierten Test Standards vor [12].

Die für biomedizinische Anwendungen typischen Magnesiumlegierungen AZ31 und WE43 erreichen eine Streckgrenze in der Größenordnung von ~180 MPa und Bruchdehnungen von bis zu 20% [25].

2.3 Kornverfeinerung

Generell kann davon ausgegangen werden, dass eine Verfeinerung der Gefügestruktur, also eine Verringerung der Korngröße, zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Dieser Zusammenhang wird als der Hall Petch Effekt bezeichnet [34]. Dabei wird die Übergangstemperatur zwischen sprödem und duktilem Verhalten abgesenkt. Für die Erhöhung der Duktilität gibt es mehrere Theorien, zwei mögliche Begründungen sind: zum einen ist es bei kleineren Körnern statistisch gesehen wahrscheinlicher, dass mehr Gleitebenen in Richtung der Schubspannungen und damit günstig für eine Verformung stehen (vgl. Schmid'sches Schubspannungsgesetz [35]) [36]. Zum anderen erläutern Kojike et al., dass es durch das Vorhandensein von Kompatibilitätsbedingung (zusätzliche Spannungen) an den Korngrenzen, die nötig sind um ein aufreißen entlang der Korngrenzen zu verhindern, möglicherweise zur Aktivierung zusätzlicher Gleitebenen („non basal slip systems“) kommt. Bei groben Körnern führen diese Kompatibilitätsbedingungen meist zur Zwillingsbildung, da dies mit abnehmender Korngröße jedoch erschwert wird, ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei feineren Gefügen zusätzliche Gleitebenen aktiviert werden noch bevor es zur Zwillingsbildung kommt höher [37].

Außerdem wird in der Regel durch die Verringerung der Korngröße die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Gemäß Ding et al., ist der Mechanismus, der dafür verantwortlich ist noch nicht geklärt. Eine mögliche Begründung wäre, dass durch ein feineres Gefüge die Spannungen („mismatch“) zwischen dem, sich bildenden Magnesiumoxid (kubisch-kristallin) und dem darunterliegenden Metall (hcp) reduziert werden, wodurch es möglicherweise zu einer Passivierung kommt [11] [38].

Die Korngröße kann prinzipiell auf zwei Arten beeinflusst werden: chemisch oder physikalisch [39]. Unter chemisch versteht man das Legieren, also das Mischen von verschiedenen Metallen. Eine physikalische Methode zur Kornverfeinerung wäre das Einbringen starker plastischer Verformungen. Solche, sogenannten „severe plastic deformation“ (spd) Prozesse nutzen den Effekt der dynamischen Rekristallisation zur Kornraffinierung [40] [35].

2.3.1 *Legierungskonzept des Mg-Zn-Ca-Zr Systems*

Da Magnesium sehr reaktiv ist, bildet es in Legierungen sekundäre Phasen (intermetallische Phase), die sich typischerweise an den Korngrenzen anlagern [11].

Legierungskonzepte des Mg-Zn-Ca-Zr Systems verfolgen meist zwei Ansätze um gesteigerte mechanischer Eigenschaften zu erlangen. Zum einen eine Verringerung der Korngröße und zum anderen die Bildung von feinen, interkristallinen Ausscheidungen [41].

Laut StJohn et al. sind für die Korngröße in einem Gussgefüge zwei Faktoren maßgebend: ΔT_n , ein Maß für die thermische Unterkühlung der Schmelze die für die Keimbildung nötig ist und Q, der „growth restriction factor“ [34]. Zirkonium weist zum Beispiel einen sehr hohen Q-Faktor auf und ist daher ein wirkungsvoller Kornverfeinerer [42].

Ein feines Gussgefüge begünstigt außerdem die Gefügeverfeinerung während der weiteren thermomechanischen Um- beziehungsweise Verformungsprozesse der Produktion. Grund hierfür ist, dass bei dynamischer Rekristallisation das Kornwachstum von den Korngrenzen und ausgeschiedenen Partikeln (second phase particles) ausgeht. Daher werden Legierungselemente benötigt, die an den Korngrenzen intermetallische Phasen bilden [39].

Beschrieben wurde dieses Phänomen erstmals 1948 von Smith, der sich auf eine von Zener entwickelte Gleichung beruft [43]. Das sogenannte Zener-Pinning beschränkt die Korngröße von Materialien während der dynamischen Rekristallisation durch das Behindern der Korngrenzenbewegung in Folge von Partikeln an den Korngrenzen. Die Zener Gleichung beschreibt dabei die maximale Korn-

größe (Zener Limit D_c) in Abhängigkeit der Partikelgröße und des Volumenanteils, der an den Korngrenzen vorliegenden Ausscheidungen, wobei der „pinning pressure“ mit steigendem Volumenanteil der Partikel, sowie mit Abnahme der Partikelgröße zunimmt [39] [43] [44].

Zink (Zn) wird hauptsächlich aus zwei Gründen als Legierungselement gewählt. Einerseits besitzt es einen hohen Q-Faktor, wirkt also als Kornverfeinerer, andererseits verbessert es deutlich die Gießbarkeit [34]. Zusätzlich ist Zink an der Bildung von Ausscheidungen beteiligt, welche die Festigkeit erhöhen können (Ausscheidungshärtung) und ist in Magnesium in fester Phase löslich (Mischkristallhärtung) [11] [45].

Zirkonium (Zr) ist ein exzellenter Kornverfeinerer, wobei der Effekt, durch den es dazu kommt laut Lee et al. noch unbekannt ist [4]. Des Weiteren wird durch Zirkonium die Verformbarkeit und Festigkeit gesteigert. Bis zu einem Anteil von etwa zwei Gewichtsprozent kommt es ferner zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, darüber ist das Gegenteil der Fall und die Korrosionsbeständigkeit nimmt ab [11].

Kalzium (Ca) wirkt bis zu einem Massenanteil von 0,4 Prozent als Kornverfeinerer, darüber scheint es zu einem Sättigungseffekt zu kommen [4]. Ein weiterer Grund für die Zugabe von Kalzium besteht darin, dass es laut Hänzi et al. in Verbindung mit Magnesium und Zink intermetallische Phasen bildet (v.a. $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$) und dies, wie bereits oben beschrieben die Gefügeverfeinerung während der Rekristallisation begünstigt [39].

Mangan (Mn) wird den Legierungen meist zugegeben, um Unreinheiten, wie zum Beispiel Eisen, zu binden. Da diese Unreinheiten einen beschleunigenden Einfluss auf Korrosionsprozesse haben, erhöht der Manganzusatz die Korrosionsbeständigkeit [11].

Des Weiteren zeigen Bamberger et al., dass bei bestimmten Legierungen des Mg-Zn-Ca Systems durch eine T6 Wärmebehandlung (Lösungsglühen und Warmauslagern) eine Steigerung der Festigkeit erzielt werden kann, das Material zeigt eine „age hardening response“ ist also aushärtbar. Dies geschieht durch den Prozess der Ausscheidungshärtung, wobei sich primär $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ und, bei einem größeren Verhältnis von Ca zu Zn, auch das hochschmelzende CaMg_2

ausscheidet. Die CaMg_2 Ausscheidungen resultieren jedoch nicht oder nur kaum in einer Änderung der mechanischen Eigenschaften [45] [46] [39].

Die thermische Stabilität von $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ermöglicht zudem Wärmebehandlungen bei Temperaturen nahe der Solidustemperatur ohne Kornwachstum [41].

Bei einem im Vergleich zum Zinkanteil hohen Kalziumanteil wird primär $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ gebildet und es steht kein Zink mehr für die Ausscheidung von MgZn zur Verfügung, worunter die Aushärtbarkeit leidet. Während ein erhöhter Zinkanteil prinzipiell die Aushärtbarkeit der Legierung verbessert fördert ein zu hoher Anteil die Bildung grob verteilter intermetallischer Phasen, die unter Umständen eine rissinitiierende Wirkung haben und somit die Duktilität reduzieren. Zudem ist zu beachten, dass Kalzium kaum eine feste Löslichkeit (Mischkristallbildung) in Magnesium aufweist, wobei Zink bis zu etwa 6% in der Magnesiummatrix löslich ist und nach einer T6 Wärmebehandlung immerhin 2% in fester Lösung verbleiben [41] [45].

Daraus wird ersichtlich, dass für die Bildung von Ausscheidungen und die Aushärtbarkeit vor allem das Verhältnis von Zn zu Ca eine entscheidende Rolle spielt, da beide Elemente an der Bildung der wichtigsten intermetallischen Phasen beteiligt sind. Basierend darauf kommen Hänzi et al. zu dem Schluss, dass ein Anteil von 0,2-04wt% Kalzium und 5-6wt% Zink erstrebenswert wäre [41].

Abbildung 3 a) zeigt die auftretenden Phasen im tertiären Mg-Zn-Ca System mit einem konstanten Kalziumanteil von 0,25 wt%. In Abbildung 3 b) ist eine der von Hänzi et al. durchgeführten Simulationen für die Legierung ZKX50 (5 wt% Zn; 0,25 wt% Ca; 0,3 wt% Zr; 0,15 wt% Mn) dargestellt, Mn_2Zr und Zn_2Zr scheiden sich bereits bei sehr hohen Temperaturen ($>550^\circ\text{C}$) aus der Schmelze aus, $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ erst unter 360°C und MgZn stellt die am niedrigsten schmelzende Phase dar, sie ist erst unter 250°C vorhanden [41].

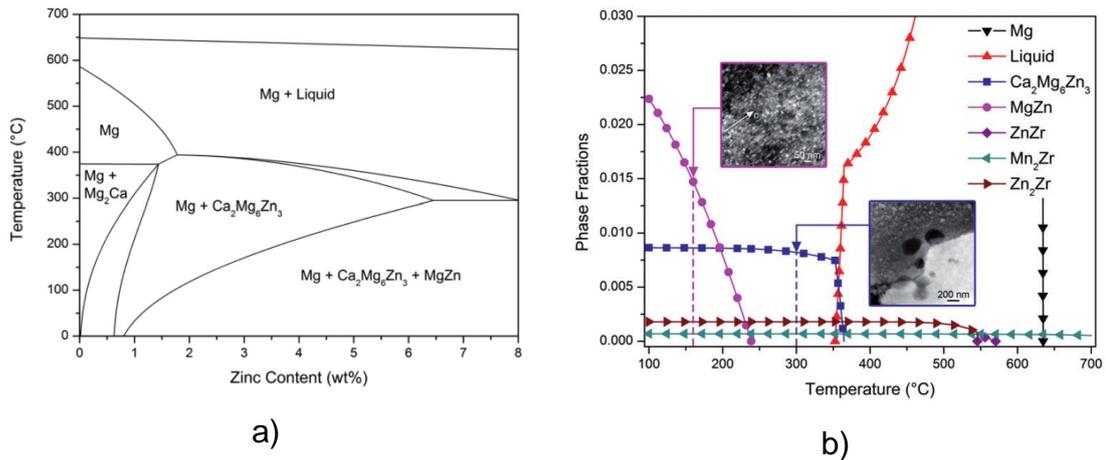


Abbildung 3: a) das Phasendiagramm für das Mg-Zn-0,25wt%Ca System und b) eine Simulation bei der unterschiedlichen Phasen in ZKX50 (5 wt% Zn; 0,25 wt% Ca; 0,3 wt% Zr; 0,15 wt% Mn) [41]

Der Einfluss von Zirkonium auf die Ausbildung und Verteilung der entstehenden Ausscheidungen ist laut Hänzi et al. sehr gering, wobei Oh-ishi et al. zur Erkenntnis gelangt sind, dass Zirkonium teilweise das Zink in MgZn Verbindungen ersetzt, jedoch während des Lösungsglühens gelöst wird und durch das Warmauslagern scheidet sich MgZn₂ aus, weshalb sich in T6 behandelten Proben keine Ausscheidungen mit einem Zirkonium Anteil finden lassen [41] [47].

In einer weiteren Arbeit von Hänzi et al. wird in ihren Simulationen und Versuchen eine weitere intermetallische Phase aus Zink und Zirkonium (Zn₂Zr) fein verteilt an den Korngrenzen beschrieben [39].

2.3.2 Friction Stir Processing

Das Friction Stir Welding (FSW), oder zu Deutsch Rührreibschweißen ist ein 1991 am TWI (The Welding Institute, Cambridge UK) erfundenes und patentiertes „solid state“ Fügeverfahren (vgl. G.B. Patent Application No. 9125978.8, 12. 1991) [48]. „Solid State“ bedeutet, dass die zu fügenden Teile in fester Phase, oder besser, in teigiger Phase verbunden werden, die Schmelztemperaturen T_s der verwendeten Werkstoffe werden dabei nicht erreicht.

Die für den Prozess benötigte Wärme wird dabei durch Reibung zwischen einem sich nicht verbrauchendem Werkzeug, bestehend aus einem Pin und der Schulter und dem Werkstück selbst erzeugt [49]. Dafür wird das rotierende Werkzeug

bis zur Schulter in das Fügeteil eingetaucht und dann entlang der Fügezone verschoben.

Neben der Generierung von Wärme besteht die zweite Aufgabe des Werkzeugs darin einen derartigen Materialfluss des teigigen Werkstoffs zu erzeugen, dass es schlussendlich zu einer Verbindung zwischen den einzelnen Bauteilen kommt [49]. Die Ausbildung dieses Materialflusses wird durch das Verwenden spezieller Werkzeug-Geometrien (zum Beispiel Pins mit Nuten oder Gewinde) begünstigt, die Vorgänge des Materialflusses um das Werkzeug sind jedoch noch schlecht erforscht [50].

Bei der Betrachtung des Prozesses in Hinblick auf die, im Material vorhandenen Spannungs- und Verformungszustände muss zwischen der sogenannten Advancing Side (AS) und Retreating Side (RS) unterschieden werden. Bei der AS handelt es sich um jene Seite des Werkzeugs an der der Geschwindigkeitsvektor resultierend aus der Rotationsbewegung des Werkzeugs und der Geschwindigkeitsvektor der Translationsbewegung in die gleiche Richtung zeigen. Im Fall der RS zeigt der Geschwindigkeitsvektor der Rotationsbewegung entgegen der Translationsrichtung. Außerdem kommt es auf dieser Seite zu geringeren plastischen Verformungen was die asymmetrische Natur des FSW-Prozesses veranschaulicht (vgl. Abbildung 4).

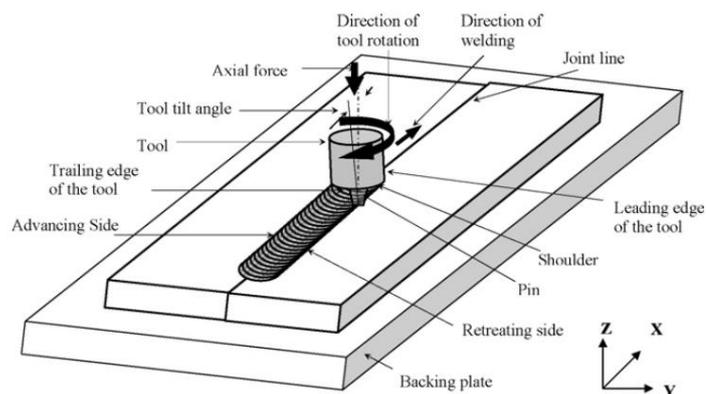


Abbildung 4: Der FSW Prozess [50]

Abbildung 5 benennt die einzelnen Zonen, die durch den FS-Prozess im Werkstück entstehen. Von vorrangigem Interesse ist im Fall dieser Arbeit die Stir Zone, da es dort aufgrund der größten Verformungen zur Ausbildung des feinsten Ge-

füges kommt [51]. Ihre Form und Größe wird unter anderem von der Werkzeuggeometrie stark geprägt, weshalb sich in der Literatur verschiedenen Darstellungen dazu finden lassen.

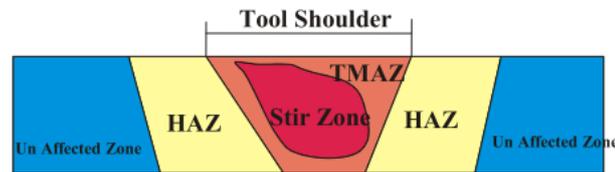


Abbildung 5: Zonen des FS-Prozesses [52]

Da es sich um einen „solid state“ Prozess handelt, können Probleme, die bei herkömmlichen Schmelzschweißverfahren in der Anwesenheit einer flüssigen Phase begründet liegen, praktisch ausgeschlossen werden, wie zum Beispiel die Porenbildung bei Aluminium.

Des Weiteren wird das Rührreibschweißen auch als eine „green technology“, also als ein umweltfreundliches Verfahren bezeichnet, da es, im Gegensatz zu anderen Schweißverfahren keine negativen Umwelteinflüsse freisetzt [53].

Durch die erhöhte Temperatur, sowie der starken plastischen Verformungen in der Rührzone, bildet sich ein sehr feines Gefüge durch Rekristallisation und Kristallerholung, ähnlich wie bei einem Schmiedeprozess [54]. Da die Kornbildung bei der dynamischen Rekristallisation von den Korngrenzen und von kleinen Partikeln einer sekundären Phase ausgeht, unterstützt das in Kapitel 2.3.1 beschriebene Legierungskonzept diesen Prozess zusätzlich [1].

Wird das Verfahren dazu genutzt in einem Werkstoff ein feines Gefüge zu generieren, ohne dass zwei Bauteile miteinander gefügt werden, spricht man von Friction Stir Processing (FSP). Obwohl Friction Stir Processing, verglichen mit anderen SPD Verfahren, ein sehr einfacher und damit kostengünstiger Prozess ist, gibt es einige Faktoren, wie zum Beispiel die hohen Prozesskräfte, die die Anwendbarkeit zum Teil stark einschränken [55].

Die Vorteile des Verfahrens vor allem hinsichtlich der Raffinierung des Gefüges, der Beseitigung von Gussfehlern sowie aufgrund der kostengünstigen und flexiblen Anwendbarkeit machen diesen Prozess auch für die Verarbeitung von Magnesium und Magnesiumlegierungen attraktiv. Vargas et al. erreichen so in ZKX50

(Mg, Zn, Ca, Zr, Mn) Korngrößen von rund $1\mu\text{m}$ ($60\mu\text{m}$ as cast), womit die Streckgrenze um 30% gegenüber dem Gusszustand (as cast) gesteigert werden konnte [55]. Die Parameter des Prozesses hängen dabei stark von der Art der Magnesiumlegierung als auch von den verwendeten Werkzeugen ab, für Magnesiumlegierungen, wie ZKX50 oder AZ91 (Mg, Al, Zn, Mn) werden beispielsweise Rotationsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von $\omega = 900$ rpm verwendet, die Vorschubgeschwindigkeiten variieren dabei zum Teil stark [55] [56] [57] [58]. Des Weiteren sind die Prozessfenster für FSP in Magnesiumlegierungen typischerweise sehr klein, die Verwendung von Parameterkombinationen außerhalb dieser Bereiche führen zu charakteristischen Fehlerbildern wie:

- Tunnelförmigen Poren (durch zu hohe Vorschubgeschwindigkeiten oder zu geringe Rotationsgeschwindigkeiten),
- Bindefehlern (ebenfalls durch zu hohe Vorschubgeschwindigkeiten oder zu geringe Rotationsgeschwindigkeiten),
- Verkleben des Werkzeuges (durch zu geringe Rotationsgeschwindigkeiten),
- Heißrisse (durch zu hohe Rotationsgeschwindigkeiten und damit zu hohe Wärmeeinträge);

Weitere Fehler wie Risse in der Umgebung der Rührzone lassen sich meist auf die schlechte Umformbarkeit des Grundmaterials zurückführen [59].

2.4 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, ein besseres Verständnis für die unterschiedlichen Ausscheidungs- und Auflösungsprozesse in der vorliegenden mikrolegierten Magnesiumlegierung zu entwickeln. Einerseits bezüglich des Gussgefüges im Lieferzustand, andererseits auch bezogen auf die Proben deren Gefüge durch Friction Stir Processing raffiniert wurde.

Des Weiteren gilt es, einen geeigneten FSP Parametersatz zu entwickeln und zu optimieren, um einen stabilen Prozess, der in einem möglichst feinkörnigen Ge-

füge resultiert, zu erhalten. Im Zuge dessen sollen die Auswirkungen von unterschiedlichen Werkzeuggeometrien auf die Parameter Vorschub- und Rotationsgeschwindigkeit und damit auf die Lage des Parameterfensters aufgezeigt werden.

Die Summe der im Rahmen dieser Diplomarbeit gewonnenen Ergebnisse sollen helfen, die Vorgänge der statischen und dynamischen Rekristallisation besser zu verstehen und eine solide Basis für weitere Untersuchungen bieten.

3. Experimente

3.1 Material – Lieferzustand

Das im Rahmen dieser Diplomarbeit behandelte Material war bereits an der technischen Universität Graz (TU Graz), Institute of Material Science, Forming and Joining (IMAT) als Restbestand von früheren Projekten vorhanden. Dabei handelte es sich um Platten mit den Abmessungen 100x100x6 mm (LxBxD) und einer relativ rauen Oberfläche, bedingt durch die mechanische Vorbereitung mittels Sägeschnitt.

Die chemische Analyse wurde nicht an der TU Graz, sondern extern bei der Firma „MAGNA Steyr Fahrzeugtechnik AG&CO KG“ (Liebenauer Hauptstraße 317, 8041 Graz, Austria) mittels optischer Emissionsspektrometrie nach AAQ54098 durchgeführt. Die Mittelwerte aus vier Einzelanalysen sind in Tabelle 5 zusammengefasst (siehe Anhang 1)

Tabelle 5: chemische Zusammensetzung

Al [wt%]	Zn [wt%]	Mn [wt%]	Cu [wt%]	Ca [wt%]	Fe [wt%]	Ni [wt%]	Zr [wt%]	Si [wt%]
<0,0003	5,23	0,086	0,0004	0,128	0,00015	0,0006	0,208	<0,0004

3.1.1 Mechanische Bearbeitung

Für die weiteren Untersuchungen wurden Zuschnitte aus den Platten angefertigt. Die groben Schnitte wurden dabei an einer handelsüblichen Bandsäge, die feineren Schnitte, an zum Beispiel verformten Proben, an einer *Strues Accutom-2* mit einer *Struers 10S15* Trennscheibe bei 600 rpm unter Wasserkühlung durchgeführt.

3.2 Metallographie

3.2.1 Zielsetzung

Zur Charakterisierung des Grundmaterials, sowie zur Dokumentation des Gefüges nach den Wärmebehandlungen beziehungsweise nach den FSP Versuchen, wurden metallographische Schriffe angefertigt und ausgewertet.

3.2.2 Probenpräparation

Aufgrund der Wärmeempfindlichkeit von Magnesium wurde auf ein Warmeinbetten bewusst verzichtet und daher für die Anfertigung der metallographischen Schriffe alle Proben nach dem Zuschnitt in *Struers LevoCit* mit einem Proben-durchmesser von 30 mm kalteingebettet. Um ein Verrutschen während des Einbettens zu verhindern, wurden kleine Proben mit handelsüblichen Cyanakrylat Sekundenkleber am Boden der Einbettformen fixiert.

Nach dem vollständigen Aushärten des Einbettmittels erfolgten die in Tabelle 6 zusammengefassten Schleif- und Polierschritte an einer *Struers Tegramin-30*:

Tabelle 6: Schleif- und Polierschritte

Nr.	Körnung	Schleif-/Polierscheibe	Schmiermittel	Zeit [min]	Kraft pro Probe [N]
1	800	Struers SiC Foil #800	Wasser	3	5
2	1200	Struers SiC Foil #1200	Wasser	4	5
3	2000	Struers SiC Foil #2000	Wasser	4	5
4	4000	Struers SiC Foil #4000	Wasser	4	5
5	Reinigung im Ultraschallbad (Ethanol)			3	-
6	1 µm	Struers MD Dur	Struers DiaDuo-2	10	5
7	Reinigung im Ultraschallbad (Ethanol)			3	-
8	0,04 µm	Struers MD Chem	OP-S NonDry (die letzten 90 Sek. spülen mit Ethanol)	10-30	5
9	Reinigung im Ultraschallbad (Ethanol)			3	-

Um eine Zwillingsbildung durch die Präparation zu vermeiden, wurde mit der kleinstmöglichen Anpresskraft von fünf Newton pro Probe gearbeitet.

Nach den Schritten 4, 6 und 8 wurden die Proben in einem *Bandelin Sonorex TK52* Ultraschallreiniger im Ethanolbad für drei Minuten gereinigt. Bis einschließlich dem Polierschritt Nummer 7 wurde immer nach demselben Schema vorgegangen. Für Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop war ein Polieren mit Kolloidaler Si-Suspension (*OP-S*) für zehn Minuten ausreichend, für Proben die für eine Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) vorgesehen waren, wurde der Polierschritt 8 auf bis zu 30 Minuten verlängert. In jedem Fall war ein Abschalten der *OP-S* Zufuhr für die letzten 90 Sekunden und gleichzeitiges Spülen mit Ethanol nötig, um etwaige Reste des Poliermittels von der Probenoberfläche so gut wie möglich zu entfernen. Nach der abschließenden Ultraschallreinigung wurden die Proben trockengeföhnt. Bis zu diesem Zeitpunkt war ein Austrocknen der Probenoberfläche zu vermeiden, was eine Lagerung der Proben in Ethanol zwischen den Arbeitsschritten nötig machte.

3.2.3 Ätzen

Um die Korngrenzen, sowie die unterschiedlichen Phasen sichtbar zu machen, wurden die Proben für die Lichtmikroskopischen Untersuchungen, sowie für die Mikrohärtemessung mit einer Mischung aus Pikrinsäure, Essigsäure und Ethanol in der in Tabelle 7 aufgeführten Komposition geätzt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Ätzlösung

Bestandteil	Menge	Beschreibung
Pikrinsäure	2,1 [g]	<i>Aldrich, moistened with water ≥98%</i>
Ethanol	100 [ml]	≥99,8% mit ca. 1% MEK
Wasser	10 [ml]	destilliert
Essigsäure	5 [ml]	99%

Die Proben wurden dafür in die Lösung getaucht und mit schwenkenden Bewegungen für fünf Sekunden geätzt, danach erfolgte ein Neutralisieren in Ethanol mit anschließendem Trockenföhnen.

3.2.4 Makro-Fotografie

Übersichtsbilder der FSP Testreihen und der verformten Proben wurden mit einer Spiegelreflexkamera *Nikon D90* und dem Objektiv *Nikon AF-S Micro Nikkor 105mm 1:2.8 G ED* in Verbindung mit der Software *Axio Vision 4.9.1* erstellt.

3.2.5 Lichtmikroskopie

Für die Lichtmikroskopie wurde ein *Zeiss Observer Z1m* ausgestattet mit einer *Axio Cam MRc5* Kamera verwendet. Die Dokumentation wurde mit Hilfe der Software *Axio Vision 4.9.1 SP1* durchgeführt.

3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die Bilder für die Bildanalyse der Phasenanteile, sowie die hochauflösenden Aufnahmen der intermetallischen Phasen, wurden an einem *TESCAN Mira3 XMU* Rasterelektronenmikroskop, im Modus der rückgestreuten Elektronen (BSE), aufgenommen. Dabei wurden folgende Parameter verwendet:

Tabelle 8: Parameter Rasterelektronenmikroskop

Model:	TESCAN Mira3 XMU
Modus:	BSE
Vergrößerungen:	500-30.000 fach
Primärspannung:	15 [kV]
Spot size:	5-30 [nm]
Probenabstand:	9-14 [mm]

3.2.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX Punktmessungen wurden durchgeführt, um die Verteilung der Legierungselemente in unterschiedlichen Bereichen zu untersuchen. Diese wurden ebenfalls an dem, oben erwähnten *TESCAN Mira3 XMU*, ausgerüstet mit einem *EDAX Octane Super Detektor* und in Verbindung mit der Software *EDAX TEAM* durchgeführt. Aufgrund der Funktionsweise von EDX müssen vor allem die quantitativen Ergebnisse mit besonderer Vorsicht interpretiert werden, da durch den Elekt-

ronenstrahl nicht nur der gewünschte Punkt, sondern ein birnenförmiges Volumen angeregt wird. Die Ergebnisse der Messung beziehen sich daher nicht nur auf den an der Oberfläche sichtbaren Bereich.

3.3 Bildanalyse

3.3.1 Zielsetzung

Um aus den Resultaten der Metallographie, welche meist in Form von Bilddateien vorliegen, quantitative Ergebnisse zu erhalten, mussten unterschiedliche Arten von Bildanalysen durchgeführt werden.

3.3.2 Allgemeines

Die Software *Axio Vision*, in den unterschiedlichen verwendeten Versionen, welche, zum Beispiel für die Dokumentation der Lichtmikroskopie verwendet wurde, bietet auch die Möglichkeit einer Bildanalyse. Zum Messen einzelner Körner, Einschlüsse, Risse oder zur Bestimmung der Probenabmessungen, noch innerhalb des Dokumentationsprozederes wurde diese Möglichkeit genutzt. Bilder, in denen Maßangaben direkt einbelichtet sind, wurden auf diesem Weg erstellt.

Um Bilddateien nach der Dokumentation, zum Bestimmen der Korngröße oder zur Quantifizierung der Phasenanteile, zu analysieren wurde die open source Software *Fiji Image J* verwendet [60].

3.3.3 Korngrößenbestimmung

Die Korngrößenanalyse erfolgte mit der „Lineal Intercept Method“ nach *ASTM Standard: E112-12: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size* [61].

Als Basis dienten die, aus der Lichtmikroskopie gewonnenen Bilder, die Proben wurden dafür, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, poliert und geätzt. Weiters wurden die Bilder mit *Image J* skaliert und eine Testlinie bekannter Länge eingefügt. Für alle unverformten Proben wurde eine horizontale Testlinie erstellt. Weil die Bilder

eine größere Breite als Höhe aufweisen, kann so die Testlinie länger ausfallen, was sich positiv auf die Genauigkeit der Untersuchung auswirkt [61]. Da es aufgrund des FS Prozesses jedoch häufig zu lamellaren Inhomogenitäten in der Kornstruktur kommt, wurde bei verformten Proben eine vertikale Testlinie verwendet, um so den Einfluss dieser Unregelmäßigkeiten gering zu halten. Nach Abzählen der Schnittpunkte von Korngrenzen und Testlinie nach den, im ASTM Standard aufgeführten Zählregeln, wurde die Testlinie verschoben und erneut die Schnittpunkte gezählt. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis mindestens 100 Körner erfasst wurden (laut Standard mindestens 50). Die durchschnittliche Korngröße errechnet sich in weiterer Folge durch Formel 4:

$$\text{Korngröße} = \frac{\text{Summe der Schnittpunkte}}{\text{Anzahl der Testlinien} * \text{Länge der Testlinie}}$$

Formel 4: Berechnung der Korngröße

Für jede Probe wurden auf diese Weise fünf zufällig gewählte Bildausschnitte untersucht und daraus der Mittelwert der Korngröße errechnet. Dokumentation und Berechnung erfolgte mit *Microsoft Excel 2016*.

3.3.4 Quantifizierung der Phasenanteile

Als Basis für die Quantifizierung der Phasenanteile dienten die Bilder der Rasterelektronenmikroskopie im Modus der Rückgestreuten Elektronen (BSE), da diese den besten Kontrast zwischen Matrixmaterial und intermetallischen Phasen bieten. Für die Analyse kam erneut die Software *Fiji Image J* in Kombination mit dem Plug In *Threshold Colour* zum Einsatz [60] [62]. Nach Festlegen eines Grenzwertes für die Farbunterdrückung konnte das Bild in ein 8 Bit Format umgewandelt werden und die Flächenanteile schwarzer und weißer Pixel, entsprechend der unterschiedlichen Phasen quantifiziert werden. Abbildung 6 zeigt das Vorgehen bei der Bildanalyse zur Bestimmung der Phasenanteile.

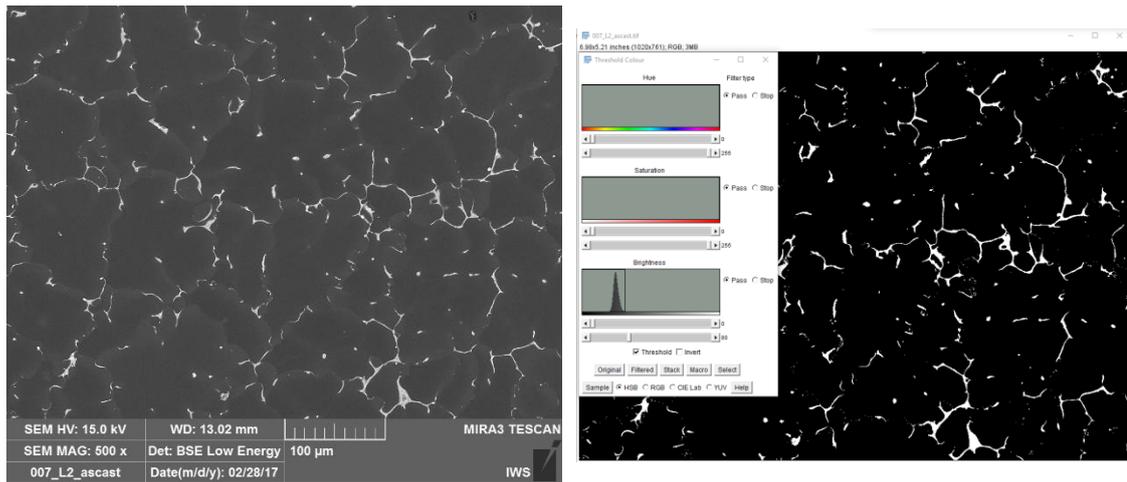


Abbildung 6: Bestimmung der Phasenanteile: a) Ausgangsbild, b) Histogramm und Grenzwert

3.4 Härtemessungen

3.4.1 Zielsetzung

Um die Modifikationen im Gefüge zu dokumentieren, sowie Rückschlüsse auf Veränderung der mechanischen Eigenschaften ziehen zu können, wurden Härtemessungen durchgeführt.

3.4.2 Mikrohärtmessung

Die Mikrohärtprüfung wurde mit dem Härtemessverfahren nach Vickers ausgeführt, dabei wird ein pyramidenförmiger Prüfkörper aus Diamant in das Testmaterial eingedrückt. Die Auswertung erfolgte anschließend durch Ausmessen der Diagonalen des entstandenen Abdruckes. Dabei ist darauf zu achten, dass die Längen der Diagonalen um weniger als 5% voneinander abweichen und ein ausreichender Abstand zum Probenrand, sowie zu bereits erstellten Abdrücken gewährleistet wird [63].

Alle Messungen wurden an einem *MHT-4* Mikrohärtprüfer der Firma *Paar* in Verbindung mit einem *Reichert-Jung MeF3* Lichtmikroskop durchgeführt. Die Auswertung und Dokumentation der Bilder erfolgte abermals mit der Software *Axio Vision 4.8.2 SP2*.

Bei ausreichender Korngröße wurden die Härteprüfungen im Matrixmaterial durchgeführt, bei den verformten Proben und damit wesentlich kleineren Korngrößen war diese Vorgehensweise nicht mehr möglich. Trotzdem wurden auch bei den feinkörnigen Gefügen Messungen mit denselben Parametern durchgeführt, auch wenn sich der Abdruck somit über mehrere Körner erstreckt und sich der Messwert dadurch nicht mehr nur auf die Matrix bezieht.

Aufgrund der hohen Anisotropie des Matrix-Werkstoffes musste, um konsistente Ergebnisse zu erhalten, eine Optimierung der Messparameter an einer Testreihe durchgeführt werden. Abbildung 10 zeigt zwei ungültige Testabdrücke des Prüfkörpers in einem Korn, wobei die Probe zwischen den beiden Messungen um 90° gedreht wurde.

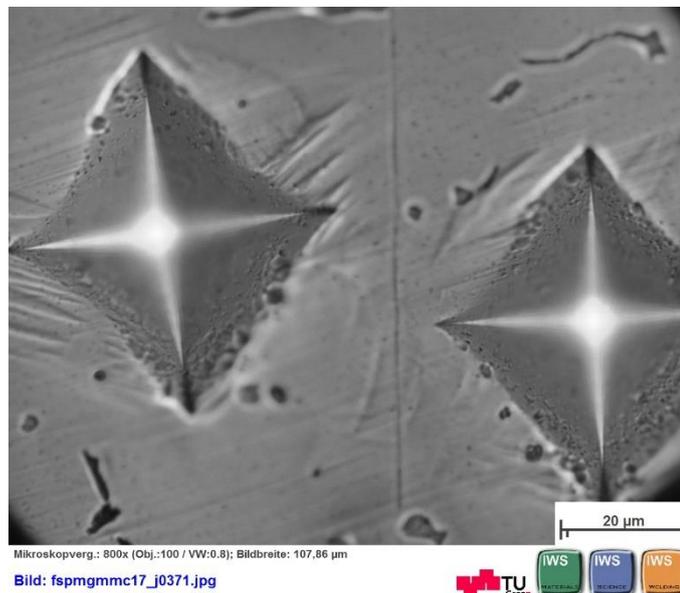


Abbildung 7: Überprüfen der Anisotropie

Bei einer Fehlfunktion des Prüfgerätes müsste, durch Drehen der Probe, auch die Verzerrung des Abdruckes um 90° verdreht sein. Da dies jedoch nicht der Fall war, konnte so der Beweis erbracht werden, dass die Verzerrung der Abdrücke in einer Anisotropie des Materials begründet liegt.

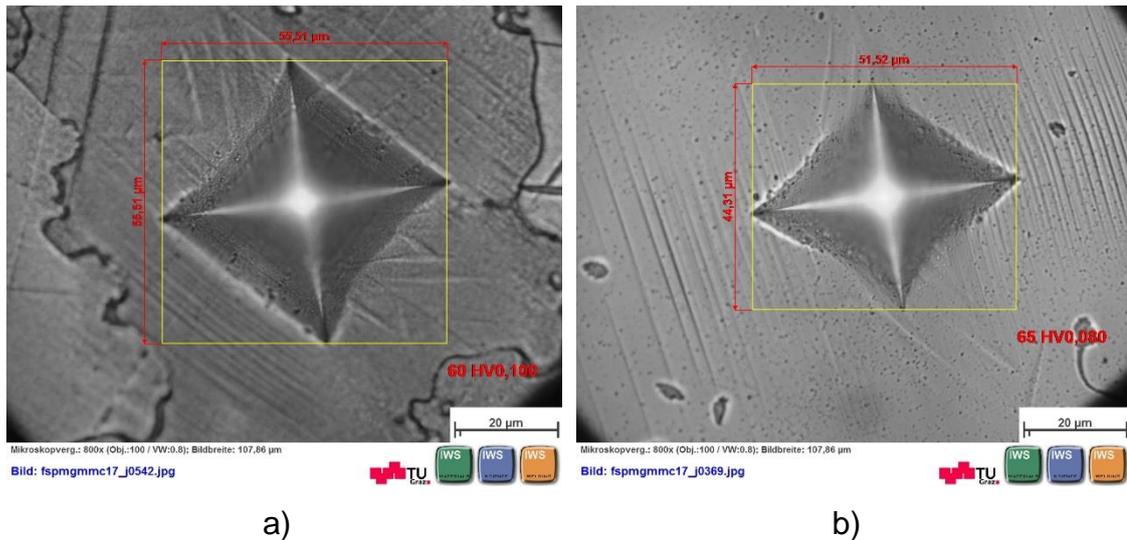


Abbildung 8: Vergleich eines a) gültigen und b) ungültigen Testabdrucks

Abbildung 8 vergleicht zwei Abdrücke aus einer gültigen und einer ungültigen Messung. Die, durch Eindringen des Prüfkörpers erzeugten, Verformungen sind deutlich als parallele Linien-Scharen zu erkennen. Liegen diese Gleitebenen zufällig parallel zu einer Seitenkante der Grundfläche des pyramidenförmigen Prüfkörpers, wie in Abbildung 8 a), dann kommt es zu keiner Verzerrung des Abdrucks. Die größten Verzerrungen zeigen sich, wenn die Gleitebenen normal zu einer der Diagonalen der Grundfläche stehen, wie annähernd in Abbildung 8 b). Bei einer Orientierung zwischen diesen beiden Extremfällen kommt es zu mehr oder weniger stark asymmetrischen Abdrücken. Durch die Optimierung der Testparameter konnte die Anzahl der ungültigen Messungen deutlich reduziert werden. Die in Tabelle 9 zusammengefassten Parameter führten zu den konsistentesten Messwerten und wurden deshalb für alle weiteren Härtemessungen verwendet:

Tabelle 9: Testparameter für die Mikrohärteprüfung

Belastung	100 [pond]
Haltezeit	15 [s]
Steigung	2 [pond/s]

Die angegebenen Härtewerte stellen dabei einen Mittelwert aus fünf gültigen Einzelmessungen dar, gültig im Sinne der maximalen Abweichung der Diagonallängen von 5%.

3.5 Wärmebehandlungen des Grundmaterials

3.5.1 Zielsetzung

Ziel der durchgeführten Wärmebehandlungen war es ein besseres Verständnis für die Ausscheidungskinetik und Diffusionsprozesse im vorliegenden Mg-Zn-Zr-Ca System zu erlangen. Die Fragestellung bei der Untersuchung lag einerseits darin, ob, und wenn ja, wie sich das Erscheinungsbild der intermetallischen Phasen ändert und andererseits, wie sich eine etwaige Änderung auf die mechanischen Eigenschaften, repräsentiert durch die Härte, auswirkt.

3.5.2 Allgemeines

Für alle im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Wärmebehandlungen wurden ein *Nabertherm P330* Ofen benutzt. Bezüglich der Atmosphäre wurden keine gesonderten Maßnahmen ergriffen, alle Versuche erfolgten also an Luft. Um die Temperatur während des Prozesses, trotz des gelegentlichen Öffnens der Ofentür, möglichst stabil zu halten diente ein 3 kg schwerer Stahlblock als Wärmespeicher. Nach jedem Schritt der Wärmebehandlung erfolgte ein Abschrecken der Proben in Wasser auf Raumtemperatur (20°C). Die hier beschriebenen Versuche wurden an unverformten Proben im Lieferzustand durchgeführt (verformte Proben vgl. Kapitel 3.7), dafür wurden Proben mit den Maßen 10x10x6mm zugeschnitten. Da die Glühzeiten teilweise sehr kurz waren, wurde der Ofen immer zuerst auf Temperatur gebracht und erst dann die Proben eingelegt, was in einer maximalen Aufheizrate resultiert. Die Temperaturen für die unterschiedlichen Wärmebehandlungen wurden basierend auf der Literaturrecherche, vor allem aufgrund der Simulationen von Hänzi et al. gewählt [41].

3.5.3 Lösungsglügen

Für die Versuche des Lösungsglühens wurden Proben bei jeweils 300°C, 340°C und 380°C für eine, vier und 24 Stunden behandelt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Eine weitere Probe wurde bei 400°C für vier Stunden lösungsge-

glüht und ebenfalls in Wasser abgeschreckt. In Tabelle 10 sind die verschiedenen Temperatur-Zeit-Kombinationen mit der entsprechenden Probenbezeichnung verknüpft:

Tabelle 10: Bezeichnung der wärmebehandelten Proben

Temperatur Dauer	300°C	340°]	380°C	400°C
1h	HT1	HT4	HT7	-
4h	HT2	HT5	HT8	HT10
2[h	HT3	HT6	HT9	-

Die weitere Untersuchung der Proben erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben.

3.5.4 Warmauslagern

Um die Aushärtbarkeit der Legierung zu überprüfen wurden zwei Proben einer T6-Wärmebehandlung mit folgender Vorgehensweise unterzogen: Lösungsglühen bei 400°C für vier Stunden, abgeschreckt und bei 160°C für vier beziehungsweise 24 Stunden warmausgelagert.

Tabelle 11: T6 behandelte Proben

Probe	Lösungsglühen		Warmauslagern	
	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Temperatur [°C]	Dauer [h]
HT11	400	4	160	4
HT12	400	4	160	24

Abbildung 9 veranschaulicht den T6 Wärmezyklus am Beispiel der Probe HT11:

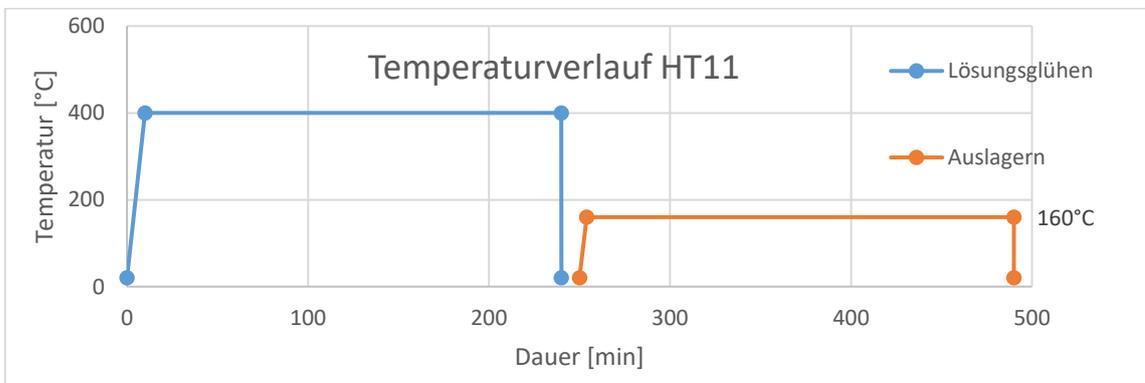


Abbildung 9: Temperaturzyklus HT11

3.6 FSP

3.6.1 Zielsetzung

Ziel der FSP Versuche war es, eine Parameteroptimierung bezüglich der Rotationsgeschwindigkeit, Vorschubgeschwindigkeit und Werkzeuggeometrie dahingehend durchzuführen, um einen möglichst stabilen Prozess, der in einem homogenen, feinkörnigen Gefüge resultiert, zu erhalten.

3.6.2 Parameteroptimierung

Alle FSP Versuche wurden an einer *ISTIR BR4* der Firma *MTS Systems Corporation* durchgeführt. Die dazugehörigen Maschinendaten sind in Tabelle 12 zusammengefasst:

Tabelle 12: Maschinendaten MTS ISTIR BR4

Abmessungen Maschinentisch:	2450x1250 [mm]
Vorschubgeschwindigkeit (max):	6400 [mm/min]
Rotationsgeschwindigkeit (max):	3200 [rpm]
Spindeldrehmoment (max):	180 [Nm]
Axialkraft (z-Achse; max):	35 [kN]

Die Maschine bietet die Möglichkeit einer weg- oder einer kraftgesteuerten Prozessführung. Aufgrund der einfacheren Durchführung wurden praktisch alle Versuche im weggesteuerten Modus ausgeführt, auch wenn eine kraftgesteuerte Prozessführung für die Wiederholbarkeit und Prozesssicherheit von Vorteil wäre.

Der FS-Prozess wird von vier Parametern maßgeblich beeinflusst: der Rotationsgeschwindigkeit des Werkzeugs ω [rpm], der Vorschubgeschwindigkeit v [mm/min], der Werkzeuggeometrie und dem Anstellwinkel α des Werkzeugs [°] [64].

Laut Asadi et al. führt ein Anstellwinkel zwischen $2,5^\circ$ und $3,5^\circ$ zu guten Schweißergebnissen, solange die Kontaktfläche zwischen Werkzeug und Werkstück groß genug ist um eine ausreichende Wärmezufuhr zu garantieren [65]. Daher wurde ein Anstellwinkel des Werkzeugs von 3° gewählt und für alle Versuche

beibehalten. Es wurde jedoch darauf geachtet, dass der Kontakt zwischen Werkzeug und Werkstück möglichst über die gesamte Werkzeugschulter stattfindet.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Qualität des FS-Prozesses hauptsächlich durch den Wärmeeintrag bestimmt wird, wobei dieser wiederum maßgeblich durch das Verhältnis von Rotationsgeschwindigkeit zu Vorschubgeschwindigkeit bestimmt wird. Formel 5 beschreibt einen mögliche Ansatz zur Abschätzung des Wärmeeintrags [53] [66] [67]:

$$HI = \frac{P}{v} = \frac{2 * \pi * \omega * T}{1000 * v}$$

Formel 5: Wärmeeintrag durch den FS Prozess

HI	Wärmeeintrag (Heat Input) [kJ/mm]
ω	Rotationsgeschwindigkeit des Werkzeugs [rpm]
T	Drehmoment an der Spindel [Nm]
v	Vorschubgeschwindigkeit des Werkzeugs [mm/min]

Durch Einführung des r-Wertes können die beiden Prozessparameter ω und v zu einem Parameter zusammengefasst werden, wodurch sich Formel 5 folgendermaßen reduziert:

$$r = \frac{\omega}{v}$$

Formel 6: r-Wert

$$HI = \frac{P}{v} = \frac{2 * \pi * T}{1000} * r$$

Formel 7: Wärmeeintrag mit r-Wert

Als Eindringtiefe für alle Versuche wurde immer die Pinlänge des jeweiligen Werkzeugs $\pm 0,2$ mm gewählt, weshalb die Eindringtiefe nicht als Schweißparameter betrachtet wird. In Folge all dieser Abschätzungen und Vereinfachungen reduzierte sich die Anzahl der zu variierenden Parameter auf: den r-Wert und die Werkzeuggeometrie.

Da der Fachliteratur, für ähnliche Werkstoffe, wie ZKX50 (Mg, Zn, Ca, Zr), Rotationsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von $\omega = 900$ rpm zu entnehmen sind, wurde ω vorerst auf diesen Wert festgelegt und dabei verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten, sowie Werkzeuge getestet [55] [56] [57] [58].

Vor jedem Versuch wurde das Werkzeug durch eine Punktschweißung an einer Aluminiumplatte gereinigt. So sollte verhindert werden, dass an dem Werkzeug haftende Werkstoffreste aus der vorherigen Schweißung, den folgenden Versuch beeinflussen. Dafür wurde das Werkzeug mit 1000 rpm bis zur Schulter in eine Aluminiumplatte eingetaucht und nach einer Verweildauer von zwei bis drei Sekunden zurückgezogen.

Abbildung 10 zeigt die unterschiedlichen Werkzeuge und in Tabelle 13 sind die dazugehörigen Daten zusammengefasst. *Anmerkung: um die spiralförmige Nut von Werkzeug 3 deutlich darzustellen, wurde der Pin auf ungefähr fünf Millimeter ausgefahren. Alle Versuche mit Werkzeug 3 wurden jedoch mit der in Tabelle 13 angegebenen Pinlänge von 3,3 mm ausgeführt.*

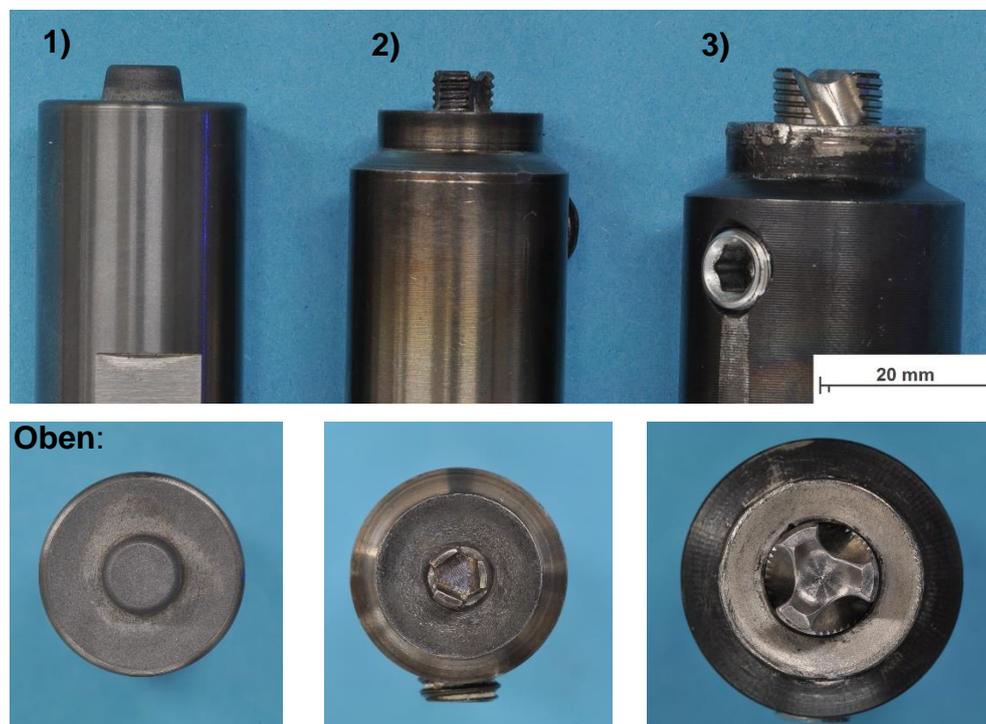


Abbildung 10: Die drei verwendeten Werkzeuge

Tabelle 13: FSP Werkzeuge

	Schulter Ø [mm]	Pin Ø [mm]	Pinlänge [mm]	Geometrie
1	20	6-7	3,8	Konischer Pin;
2	17	6	3	Konkave Schulter, Rechtsgewinde am Pin + 3 Nuten (gerade);
3	18	10,4	3,3	Konkave Schulter, Linksgewinde am Pin + 3 Nuten (spiralförmig);

In den weiteren Versuchsreihen wurden r-Werte von 2,3 bis 30 mit unterschiedlichen Rotations- und Vorschubgeschwindigkeiten getestet. Tabelle 14 und Abbildung 11 fassen die getesteten Parameterkombinationen zusammen.

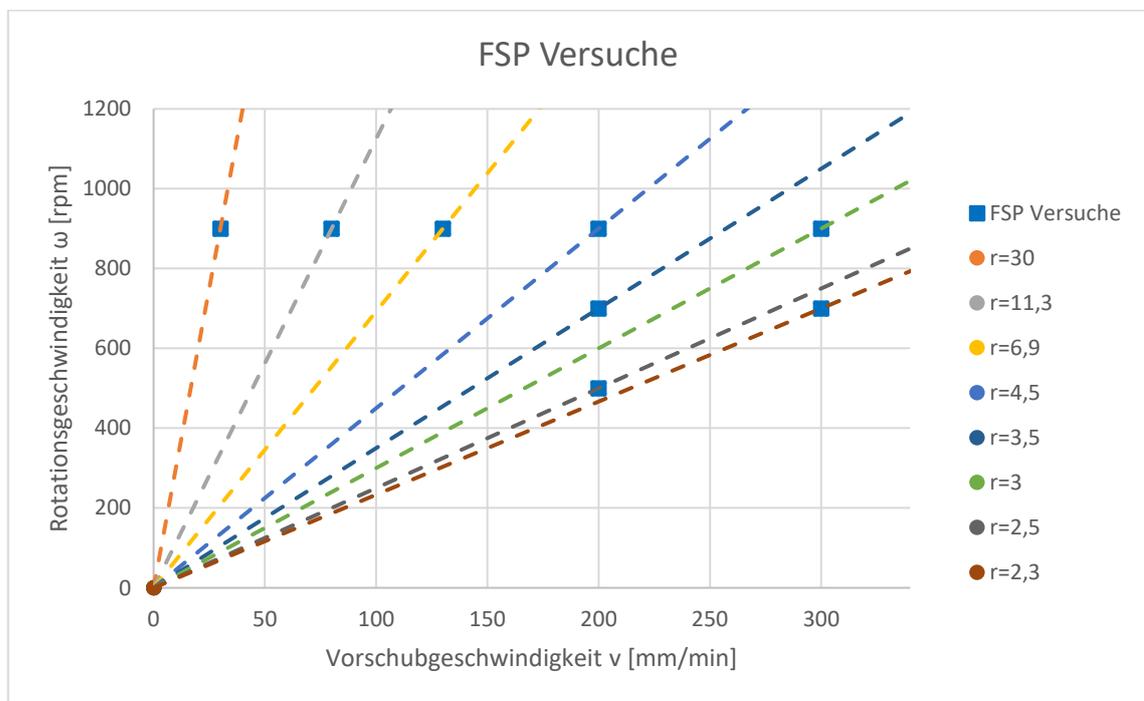


Abbildung 11: FSP Versuche

Tabelle 14: FSP Parameter

Versuch	Werkzeug	ω [rpm]	v [mm/min]	Eindringtiefe [mm]	Kraft [kN]
test-01	1	900	30	3,8	-
test-02	1	900	30	3,8	-
test-03	1	900	130	3,7	-
test-04	2	900	130	2,9	-
test-05	2	900	130	2,9	-
test-06	2	900	130	2,9	-

test-07	2	900	30	2,9	-
test-08	2	900	30	-	5
test-09	2	900	80	2,9	-
test-10	2	900	80	-	7
test-11	2	900	200	3	-
test-12	2	900	200	3	-
test-13	2	900	300	3	-
test-14	2	900	300	3,1	-
test-15	3	900	300	3,3	-
test-16	3	900	300	3,5	-
test-17	3	900	200	3,45	-
test-18	3	700	200	3,45	-
test-19	3	500	200	3,45	-
test-20	3	700	300	3,45	-
test-21	3	700	300	3,45	-
test-22	3	700	300	3,45	-
test-23	3	700	300	3,45	-
test-24	3	500	200	3,45	-

Zur Beurteilung des Prozesses wurden metallographische Schliffe (vgl. Kapitel 3.2) quer zur Vorschubrichtung angefertigt und die, von der FSP Anlage aufgezeichneten Prozessdaten untersucht. Bei den Schliffen erfolgte das Einbetten so, dass sich die Reattreating Side (RS) immer auf der linken Bildseite befand. Bei der Analyse der Prozessdaten wurde das Hauptaugenmerk auf die Größen Anpresskraft der Schulter (shoulder force) und Drehmoment der Spindel (spindle torque) gelegt.

3.7 Wärmebehandlungen verformter Proben

3.7.1 Zielsetzung

Ziel dieser Versuche war es das Verhalten des feinkörnigen Gefüges, welches aus dem FS-Prozess resultierte, bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf mögliche Effekte, wie statische Rekristallisation, Kornwachstum und das Bilden möglicher Ausscheidungen gelegt.

3.7.2 Allgemeines

Für die Wärmebehandlungen des verformten Materials wurden 6mm schmale Streifen quer zur Vorschubrichtung, wie in Abbildung 12 in Rot angedeutet, aus den FSP Proben entnommen. Um Einflüsse durch Fehler, die typischerweise am Anfang und am Ende des Prozesses auftreten, weitgehend zu verhindern, wurden die Proben nur aus dem in Abbildung 12 blau markierten Bereich, mit einem Mindestabstand von jeweils 15 mm zum Anfang und Ende der Schweißnaht entnommen.

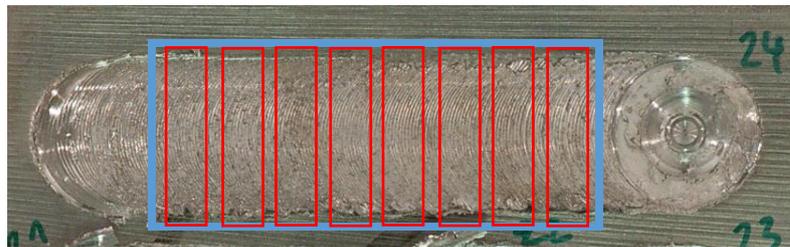


Abbildung 12: Lage der entnommenen Proben aus test-24

Die Abmessungen der dadurch entstandenen Proben betragen 20x6x6 mm. Alle Zuschnitte wurden, wie in Kapitel 3.1.1 erläutert, an einer *Struers Accutom2* durchgeführt.

Die Wärmebehandlungen erfolgten analog zu der, in Kapitel 3.5 beschriebenen, Vorgehensweise in einem *Nabertherm P330*.

3.7.3 Rekristallisationsglühen

Sechs Proben aus dem FSP Versuch „test-24“ (500 rpm, 200 mm/min, vgl. Tabelle 14) wurden bei 300°C beziehungsweise 380°C für jeweils eine, zehn und 60 Minuten rekristallisationsgeglüht und anschließend in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Tabelle 15: Rekristallisationsglühen verformte Proben

Temperatur Dauer	300°C (FSP test-24)	380°C (FSP test-24)
1min	HT13	HT16
10min	HT14	HT17
60min	HT15	HT18

Da die Glühzeiten sehr kurz waren wurde der Ofen zuerst auf Temperatur gebracht und erst dann die Proben eingelegt, wodurch sich die maximal mögliche Aufheizrate ergibt.

3.7.4 Warmauslagern

Die Zeiten und Temperaturen wurden wieder basierend auf den Simulationen von Hänzi et al. gewählt [41]. Zwei weitere Proben aus dem FSP Versuch „test-24“ sowie drei Proben aus „test-19“ (ebenfalls 500 rpm, 200 mm/min, vgl. Tabelle 14) wurden bei 160°C beziehungsweise bei 180°C für eine, vier und 24 Stunden warmausgelagert und in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die genauen Daten sind Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Warmauslagern verformte Proben

Temperatur Dauer	160°C (FSP test-19)	180°C (FSP test-24)
1h	HT19	-
4h	HT20	HT22
24h	HT21	HT23

4. Ergebnisse und Interpretation

4.1 Charakterisierung des Grundmaterials

Durch die metallographischen Untersuchungen der Schlitze in drei senkrecht zueinanderstehenden Ebenen, konnte keine richtungsabhängige Korngrößenverteilung im Gefüge des Grundmaterials festgestellt werden. Das lässt darauf schließen, dass es zu keiner Verformung im Laufe des Herstellungsprozesses gekommen ist und der Lieferzustand dem Gussgefüge entspricht. Dementsprechend wurden Proben des Grundmaterials mit dem Zusatz „as cast“ versehen. Abbildung 13 a) bis c) zeigt die Schlitze in den drei unterschiedlichen Ebenen des Grundmaterials im Lieferzustand.

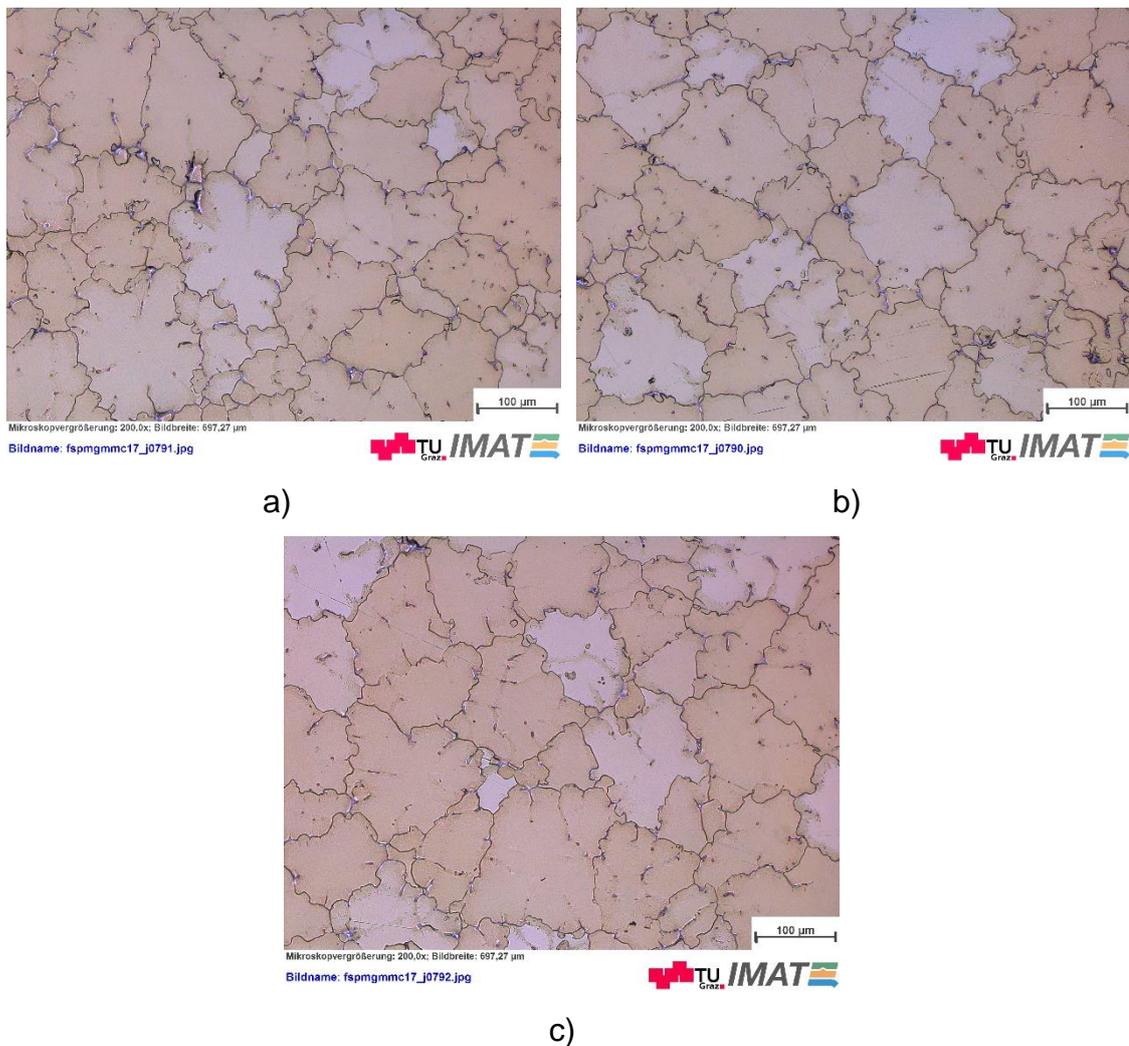


Abbildung 13: Schlitze in drei senkrecht zueinanderstehenden Ebenen

Bei manchen Körnern lässt sich eine Zwillingsbildung feststellen, die auf die Probenpräparation zurückzuführen ist und zum Probenrand hin erheblich zunimmt (Abbildung 14 rote Pfeile).

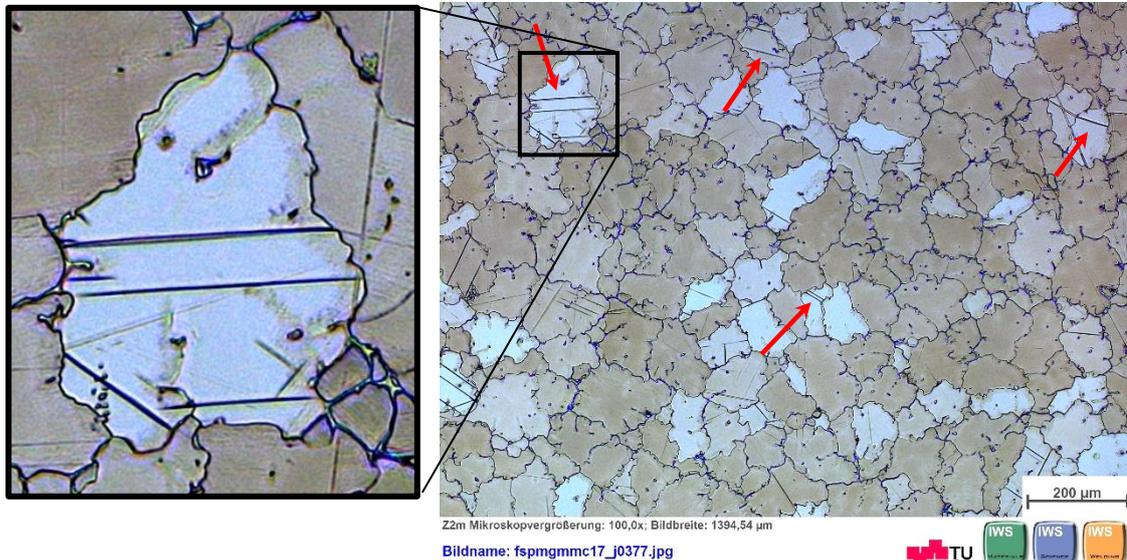


Abbildung 14: Zwillingsbildung im Grundmaterial

Die durchschnittliche Korngröße, ermittelt aus den Bildern der Lichtmikroskopie bei 100facher Vergrößerung nach der lineal intercept method, liegt bei $67,4 \mu\text{m}$, mit einer Standardabweichung von $\pm 2,4 \mu\text{m}$.

Mikrohärtemessungen ergaben für das Matrixmaterial einen gemittelten Härtewert von $61,6 \text{HV}_{0,1} \pm 1,5 \text{HV}_{0,1}$.

Aus dem REM Bildern in Abbildung 15 ist deutlich zu erkennen wie die Korngrenzen durch Ansammlungen von einer Zweitphase dekoriert werden. Die hellere Erscheinungsform lässt darauf schließen, dass es sich dabei um Elemente mit höheren Ordnungszahlen handelt. Im Lieferzustand beträgt der Anteil der intermetallischen Phasen $3,15\% \pm 0,17\%$.

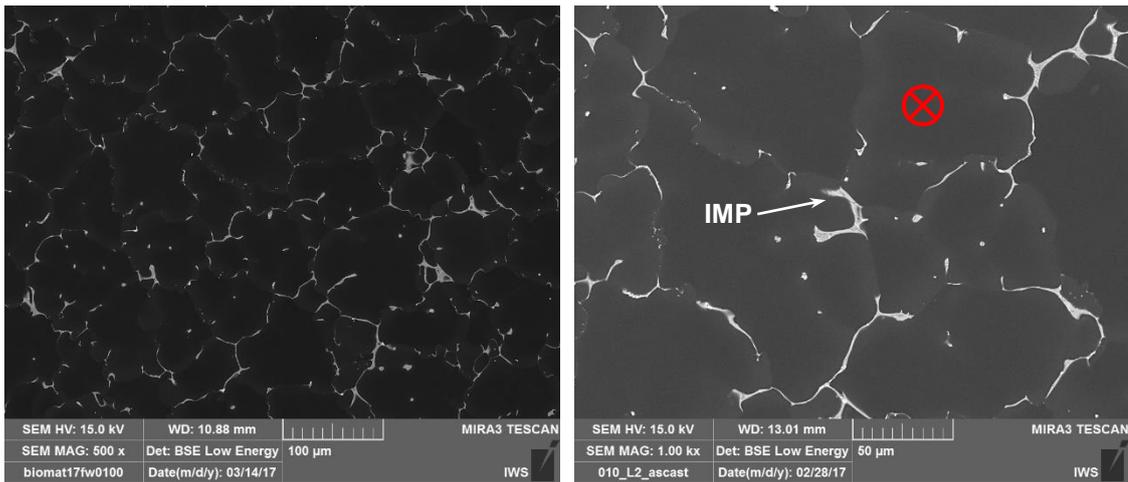
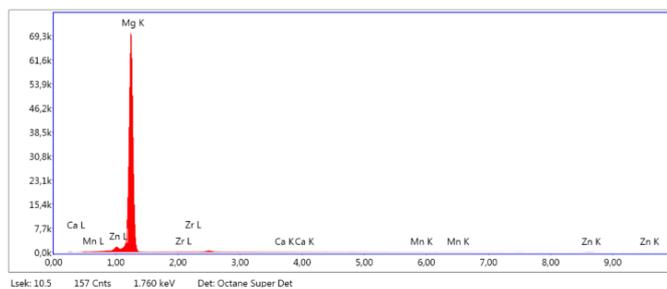


Abbildung 15: REM Bilder (BSE) des Grundmaterials a) 500x und b) 1000x vergrößert mit dem EDX Messpunkt für die Matrix (rot)

Um die Verteilung der Elemente zu bestimmen, wurden Messungen mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Aufgrund der Funktionsweise von EDX werden quantitativ nur die Ergebnisse für Messungen in der Matrix aufgeführt. Abbildung 15 b) zeigt die Lage des EDX Messpunktes und Abbildung 16 das Spektrum für eine solche Messung des Matrixmaterials, das aus 96,85 wt% Magnesium und 2,68 wt% Zink besteht sowie aus 0,2 wt% Zirkonium, 0,09 wt% Kalzium, 0,2 wt% Mangan.



Element	Gewicht%	Atom%
MgK	96.85	98.79
ZrL	0.18	0.05
CaK	0.09	0.05
MnK	0.20	0.09
ZnK	2.68	1.02

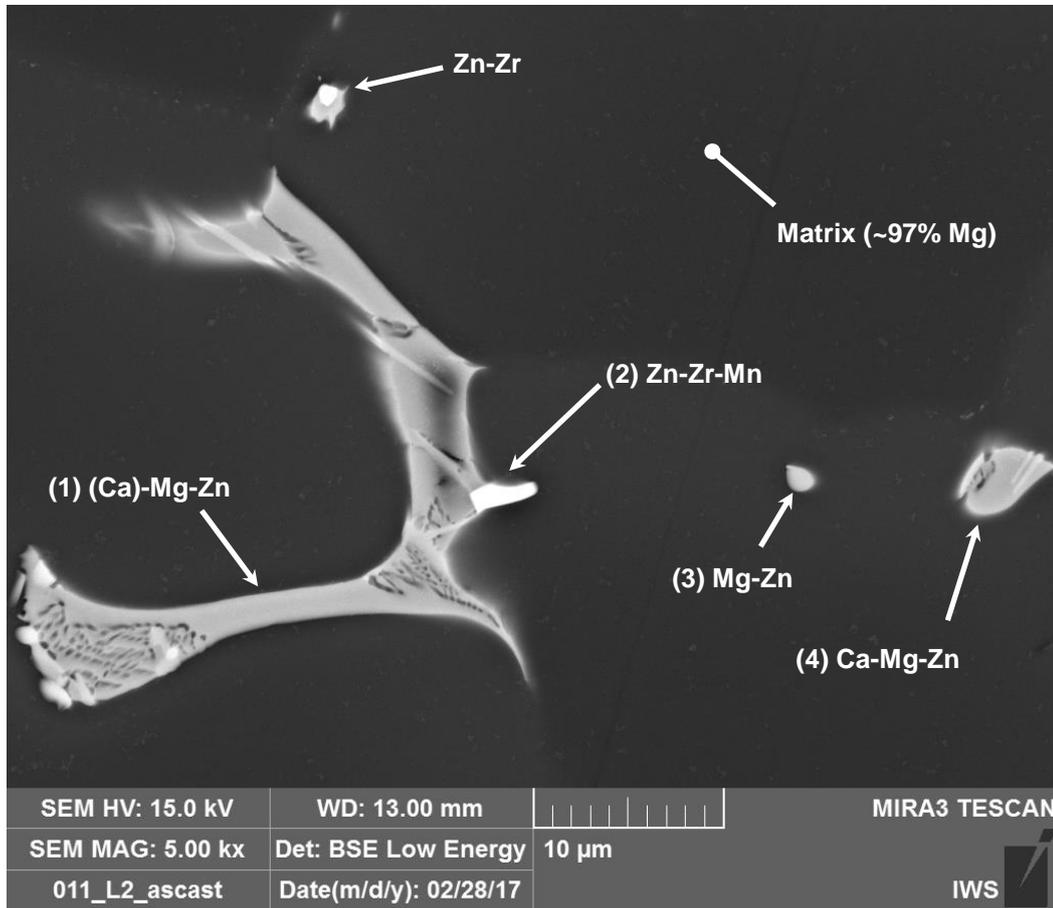
a)

b)

Abbildung 16: EDX Analyse Matrixmaterial; a) Spektrum, b) quantitative Analyse

Der Zinkanteil in der Matrix liegt damit deutlich unter der Löslichkeitsgrenze von 6,2 wt%, woraus zu schließen ist, dass die restlichen ~2,5 wt% des Zinkanteils vorrangig für die Bildung intermetallischer Phasen verbraucht werden [45]. Die Angaben zu den Anteilen von Zirkonium, Mangan und Kalzium sollten, aus den

oben genannten Gründen, für die Messungenauigkeit in Verbindung mit den geringen Mengen, nicht überinterpretiert werden. Vor allem der relativ hohe Kalziumanteil in der Matrix (0,09 wt% bei 0,128 wt% absolut) ist unwahrscheinlich, da Kalzium an der Bildung der intermetallischen Phase $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ beteiligt ist [39].



a)

Element	(1)		(2)		(3)		(4)	
	Gewicht%	Atom%	Gewicht%	Atom%	Gewicht%	Atom%	Gewicht%	Atom%
MgK	54.88	75.41	32.15	56.34	65.29	82.74	42.38	64.81
ZrL	0.40	0.15	7.71	3.60	0.26	0.09	0.33	0.13
CaK	4.88	4.07	1.44	1.53	3.13	2.40	6.83	6.33
MnK	0.07	0.04	2.18	1.69	0.07	0.04	0.13	0.09
ZnK	39.77	20.33	56.52	36.84	31.26	14.73	50.34	28.63

b)

Abbildung 17: a) REM Aufnahme der EDX Punktmessungen b) dazugehörige quantitative Ergebnisse

Abbildung 17 a) zeigt weitere EDX Punktmessungen für unterschiedliche Bereiche der intermetallischen Phasen. In Abbildung 17 b) sind die Ergebnisse der

dazugehörigen quantitativen Analyse zusammengefasst, wobei auch hier die oben genannten Einschränkungen aufgrund der Funktionsweise der EDX Messungen gelten.

Die sehr hellen Bereiche sind reich an Zirkonium und Zink, was aufgrund dessen, dass Zirkonium das schwerste Element in diesem Legierungssystem ist, plausibel erscheint. Basierend auf den Erkenntnissen der Literaturrecherche konnten die Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, MgZn und Zn_2Zr gewissen Bereichen zugeordnet werden [41]. Die kleinen, sehr fein verteilten Partikel über die gesamte Probenoberfläche lassen sich als Reste des Poliermittels *OP-S* identifizieren, was in einem erhöhten Siliziumanteil in den Messergebnissen resultiert.

In Abbildung 18 werden Detailaufnahmen der intermetallischen Phasen (IMP) bei 5.000facher und 15.000facher Vergrößerung dargestellt, die feinen Strukturen werden in der Literatur oft auch als „chinese script“ bezeichnet [68].

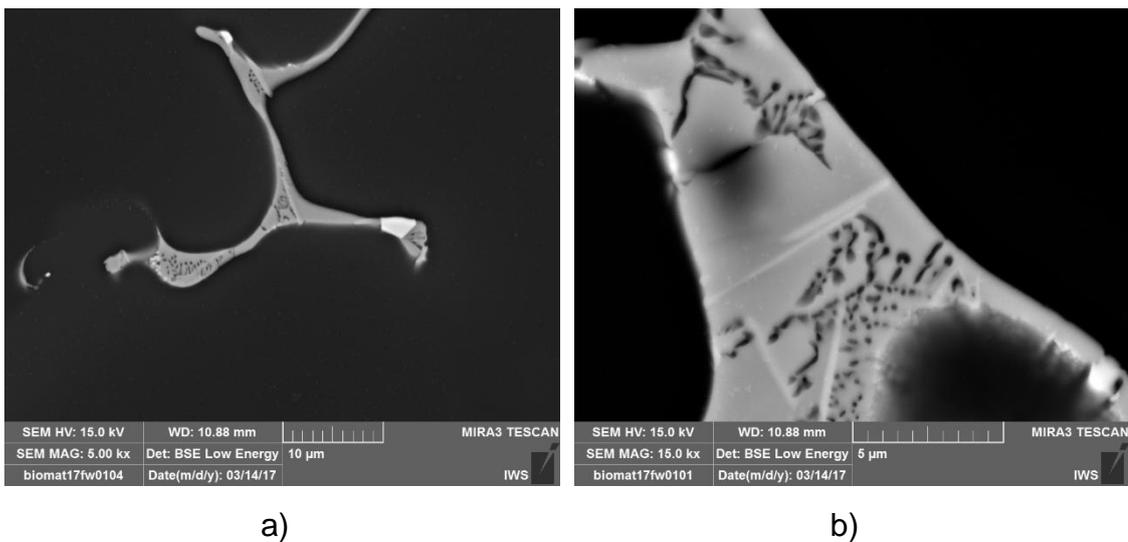


Abbildung 18: Detailaufnahmen IMP a) 500x, b) 15.000x vergrößert

4.2 Wärmebehandlungen des Grundmaterials

4.2.1 Lösungsglühen

Für die Untersuchung der intermetallischen Phasen, hinsichtlich ihrer Phasenanteile und Morphologie, wurde, aufgrund des ausgezeichneten Kontrasts zwischen Matrix und IMP, erneut auf REM Untersuchungen im BSE Modus zurückgegriffen. Tabelle 17 fasst die Ergebnisse der Bildanalyse zur Bestimmung der Phasenanteile für alle lösungsgeglühten Proben zusammen:

Tabelle 17: Zusammenfassung der Phasenanteile - lösungsgeglühte Proben

Probe	Wärmebehandlung		Phasenanteile			
	Temperatur [°C]	Dauer [h]	M Matrix [%]	σ Matrix \pm [%]	M IMP [%]	σ IMP \pm [%]
Grundmaterial	-	-	96,85%	0,17%	3,15%	0,17%
HT01	300	1	97,47%	0,52%	2,53%	0,52%
HT02	300	4	97,16%	0,15%	2,84%	0,15%
HT03	300	24	97,82%	0,24%	2,18%	0,24%
HT04	340	1	98,22%	0,24%	1,78%	0,24%
HT05	340	4	98,59%	0,11%	1,41%	0,11%
HT06	340	24	98,88%	0,05%	1,12%	0,05%
HT07	380	1	97,93%	0,18%	2,07%	0,18%
HT08	380	4	98,85%	0,17%	1,15%	0,17%
HT09	380	24	98,90%	0,29%	1,10%	0,29%
HT10	400	4	98,57%	0,06%	1,43%	0,06%

Abbildung 19 veranschaulicht die Ergebnisse aus Tabelle 17:

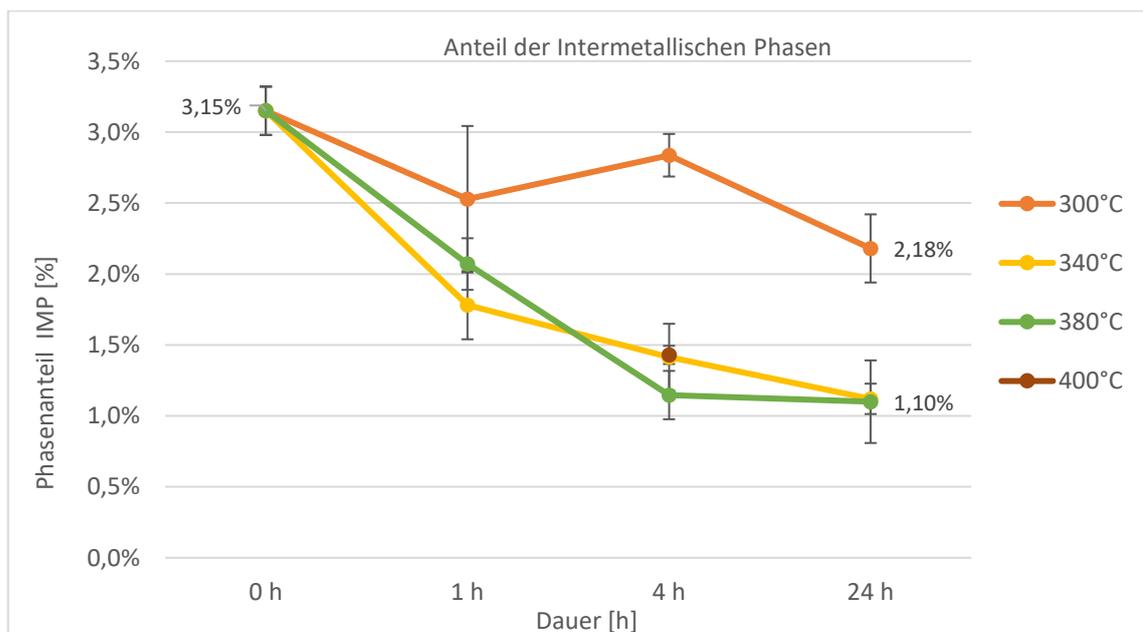


Abbildung 19: Phasenanteile der IMP bei lösungsgeglühten Proben

Die bei 300°C geglühten Proben weisen nur eine geringe Abnahme der intermetallischen Phasenanteile auf und gepaart mit den relativ hohen Standardabweichungen kann darauf geschlossen werden, dass diese Temperatur zu niedrig für ein wirkungsvolles Lösungsglühen ist. Bei den aufgelösten Anteilen dürfte es sich um die niedrigschmelzende MgZn Phase handeln. Dies lässt sich durch die Simulationen von Hänzi et al. bestätigen (siehe Abbildung 3), da MgZn die einzige der auftretenden Phasen ist, deren Anteile sich unter 360°C ändern [41].

Den geringsten Anteil an intermetallischen Phasen weist die Probe HT09 auf, die bei 380°C für 24 Stunden geglüht wurde, wodurch zwei Drittel der im Gussgefüge vorhandenen Sekundärphasen gelöst werden konnten. Die Probe HT06 (340°C, 24 Stunden) erreicht einen ähnlich niedrigen Wert, was überrascht, da auf Basis der Literaturrecherche davon auszugehen wäre, dass die häufigste intermetallische Verbindung im Mg-Zn-Ca System $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ist und sich diese laut der Simulationen von Hänzi et al. erst bei Temperaturen über 360°C auflöst [41].

Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass der niedrigere Kalziumgehalt von 0,12wt% im Gegensatz zu 0,25wt% bei der von Hänzi et al. untersuchten Legierung ZKX50 zu einem geringen Anteil von $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ führt und der größte Teil der intermetallischen Phasen im vorliegenden System aus MgZn besteht. Bei den verbleibenden Phasen dürfte es sich um die hochschmelzenden Verbindungen Mn_2Zr und Zn_2Zr handeln [41].

Die Temperaturen zwischen 340°C und 400°C resultieren in einer sehr ähnlichen Auflösungskinetik, wobei sich die bisherigen Betrachtungen nur auf die quantitative Analyse der Phasenanteile beziehen. In weiterer Folge wurde auch die Morphologie und deren Veränderung über die Dauer des Glühprozesses genauer betrachtet.

Von Interesse ist vor allem die Morphologie der IMP jener Proben, die, laut Bildanalyse, ähnliche Phasenanteile aufweisen. Eine weitere Fragestellung besteht darin, warum es nach vier Stunden bei einer Glühtemperatur von 380°C zu einer rapiden Verlangsamung des Auflösungsprozesses kommt, dies hingegen bei 340°C nicht der Fall ist.

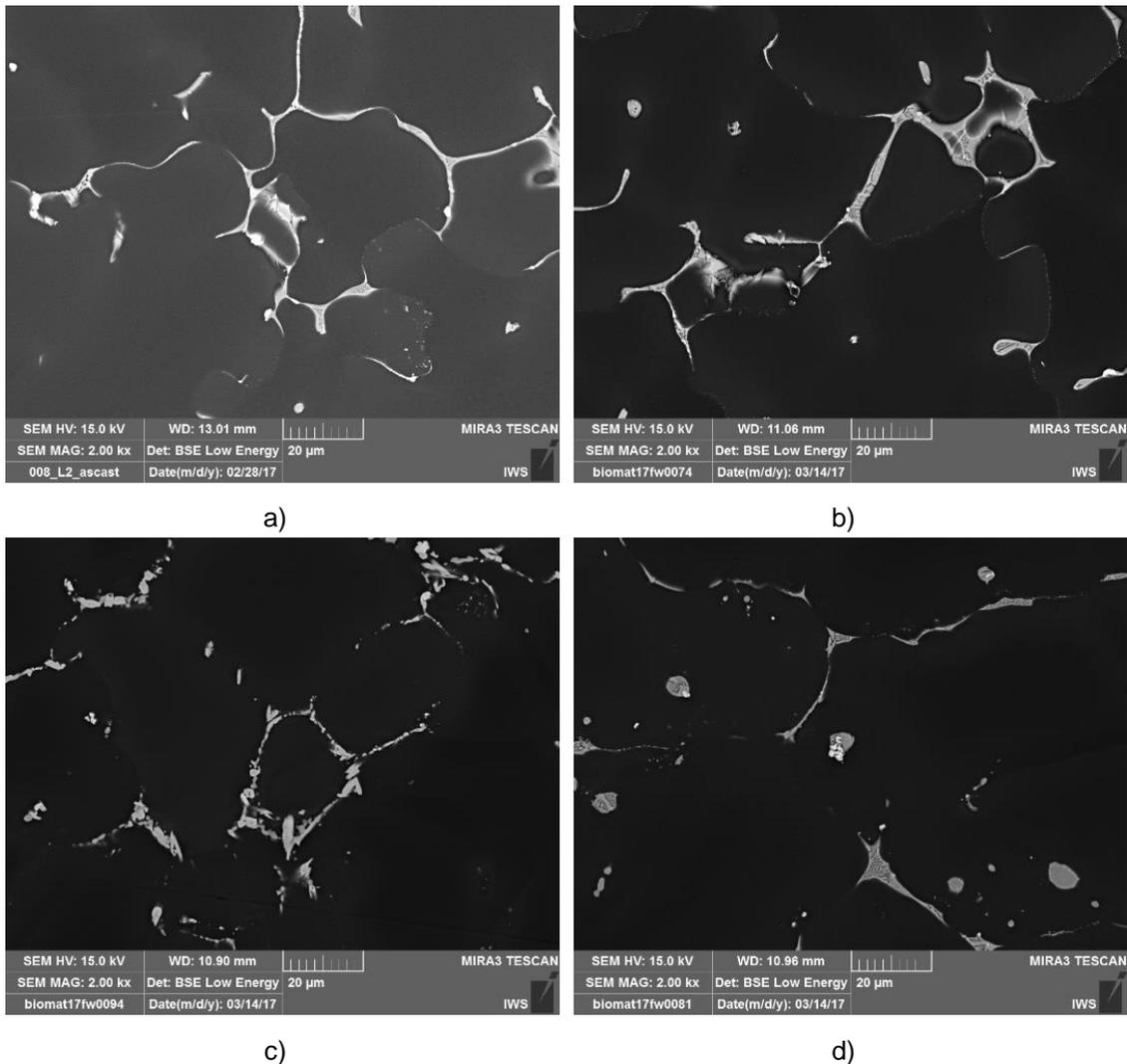


Abbildung 20: REM Bilder des a) Grundmaterial, b) HT01(300°C, 1h), c) HT04 (340°C, 1h) und d) HT07 (380°C, 1h)

Abbildung 20 zeigt den Vergleich zwischen dem Lieferzustand und den Proben nach einer Stunde Glühdauer bei den Temperaturen 300°C, 340°C und 380°C. Es ist ersichtlich, dass bei HT01 (300°C, 1h) die feinen Strukturen, wie im Grundmaterial erhalten bleiben, bei HT04 (340°C, 1h) lässt sich dieses „chinese script“ nicht mehr finden, die intermetallischen Phasen sind aber noch relativ fein verteilt. Im Fall der Probe HT07 (380°C, 1h) werden die Agglomerationen der IMP sichtlich massiver und globularer.

Ein ähnliches Bild zeichnet auch Abbildung 21, in der die Proben nach vier Stunden Glühdauer bei 300°C, 340°C, 380°C und 400°C verglichen werden.

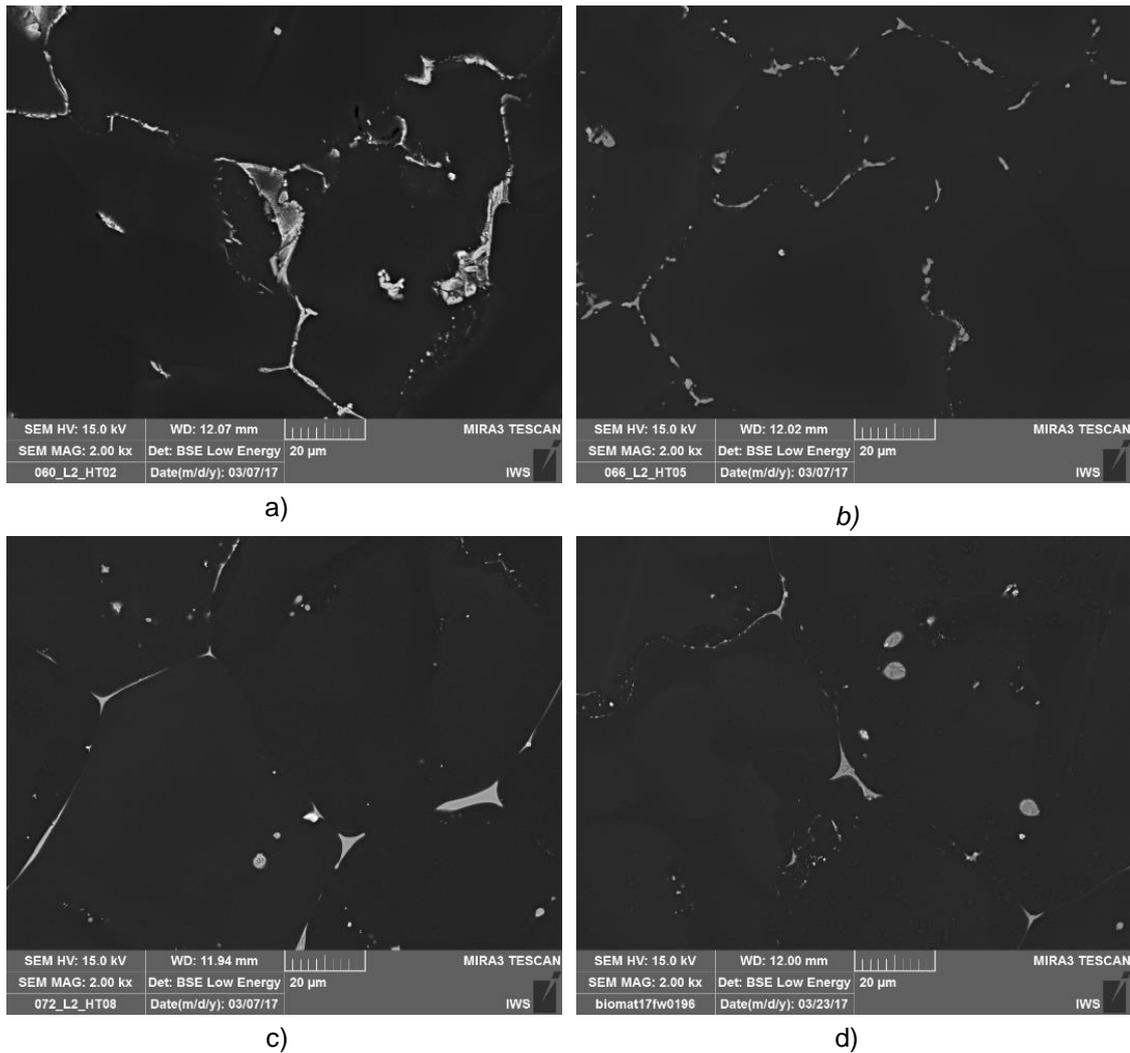


Abbildung 21: REM Bilder von a) HT02 (300°C, 4h), b) HT05 (340°C, 4h), c) HT08 (380°C, 4h) und d) HT10 (400°C, 4h)

Die Probe HT02 in Abbildung 21 a) ist nach vier Stunden bei 300°C mit dem Grundmaterial, hinsichtlich der Phasenanteile, als auch der Morphologie vergleichbar. Obwohl die drei Proben in Abbildung 21 b), c) und d) sehr ähnlich bezüglich der Phasenanteile sind (~1,2% bis ~1,4%), unterscheiden sie sich doch deutlich hinsichtlich der Form und Verteilung der vorhandenen IMP, je höher die Glühtemperatur, desto massiver und globularer präsentieren sie sich.

Abschließend sollen noch die beiden Proben HT06 (340°C, 24h) und HT09 (380°C, 24h), bei denen annähernd die gleiche Menge an IMP festgestellt wurde (1,12% und 1,10%), verglichen werden.

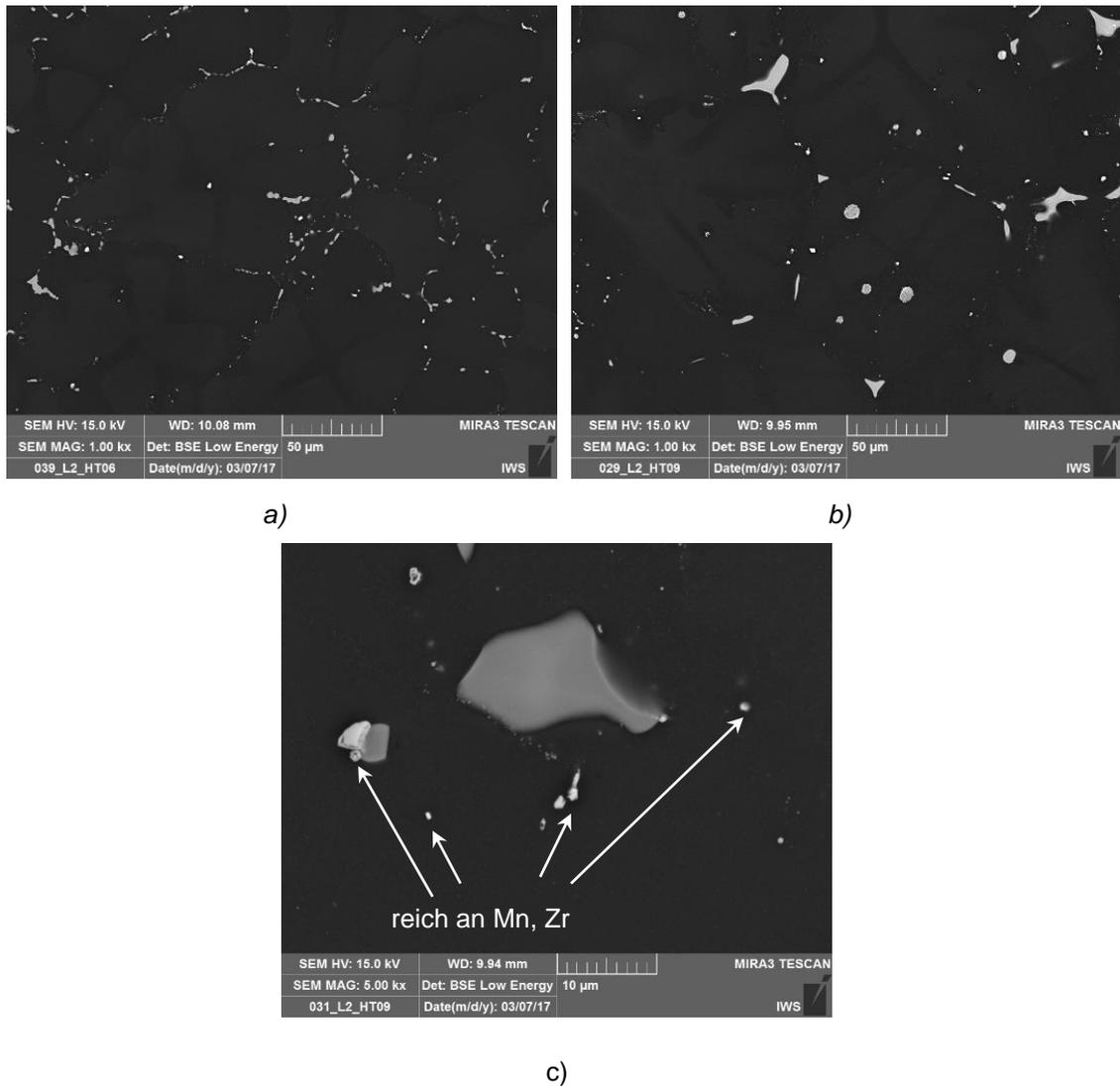


Abbildung 22: REM Bilder von a) HT06 (340°C, 24h) und b) HT09 (380°C, 24h); c) Detailaufnahme von HT09 (380°C, 24h)

Für eine bessere Übersicht werden für den Vergleich in Abbildung 22 REM Bilder mit 1.000facher Vergrößerung herangezogen. In Abbildung 22 c) ist eine Detailaufnahme der IMP in HT09 (380°C, 24h) zu sehen, die MgZn Phase ist zum größten Teil gelöst und die verbleibenden IMP sind reich an Zr, Mn und Ca. Es lässt sich auch deutlich die unterschiedliche Morphologie der sekundären Phase erkennen, wieder resultiert eine niedrigere Glühtemperatur in einer feineren Verteilung. Diese Entwicklung kann durch den Prozess der Ostwald Reifung (auch Gibbs-Thomson-Effekt) erklärt werden: kleinere Teilchen werden zu Gunsten von größeren aufgelöst, da wenige große Teilchen energetisch günstiger sind (geringere Grenzflächenenergie). Den bestimmenden Faktor stellt dabei der Dif-

fusionskoeffizient dar, welcher mit steigender Temperatur wächst (Boltzmannfaktor) [69]. Aufgrund des geringeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen, der so entstandenen Teilchen, wird die weitere Auflösung stark verlangsamt [70]. Aus dieser Erkenntnis kann gefolgert werden, weshalb die Auflösung der Phasen bei 380°C nach vier Stunden stark verzögert wird (vgl. Abbildung 19).

Um zu ermitteln, ob die Reduktion der intermetallischen Phasen in einer Änderung der mechanischen Eigenschaften resultiert, beziehungsweise, ob die Bestandteile der IMP in der Matrix in fester Lösung vorliegen, wurden erneut Mikrohärtmessungen der Matrix durchgeführt. Tabelle 18 und Abbildung 23 fassen die Ergebnisse der Härtemessungen zusammen.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Mikrohärtmessungen der lösungsgeglühten Proben

Probe	Wärmebehandlung		Mikrohärt Matrix	
	Temperatur [°C]	Dauer [h]	M [HV0,1]	σ ± [HV0,1]
Grundmaterial	-	-	61,6	1,52
HT01	300	1	61,0	1,41
HT02	300	4	65,4	0,89
HT03	300	24	69,2	0,45
HT04	340	1	66,2	2,59
HT05	340	4	67,2	2,28
HT06	340	24	71,8	0,45
HT07	380	1	66,6	2,30
HT08	380	4	71,2	1,64
HT09	380	24	73,2	2,77
HT10	400	4	70,8	0,84

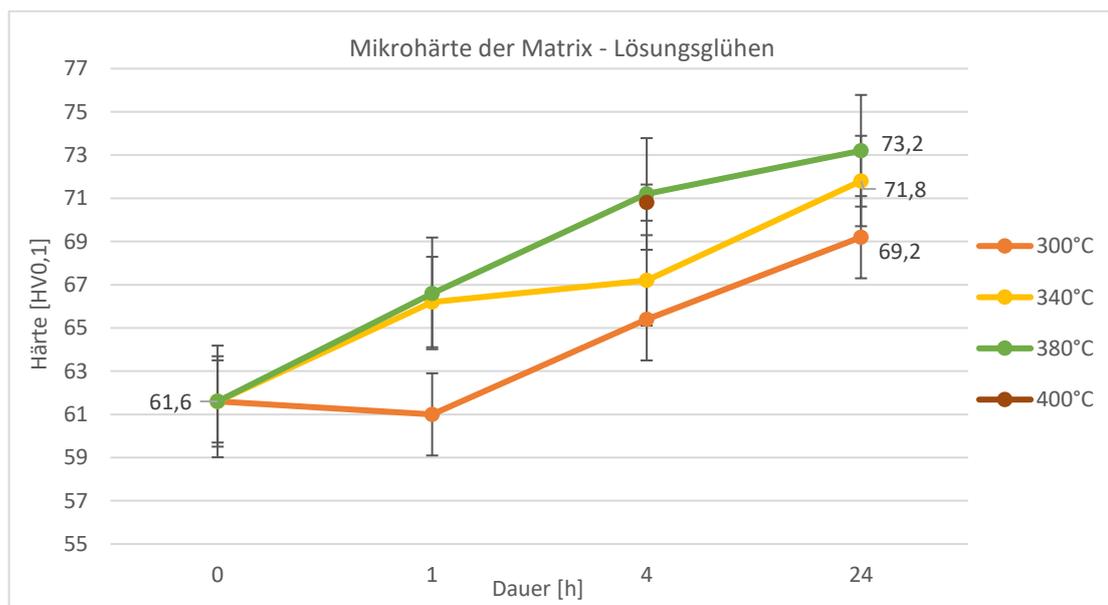


Abbildung 23: Mikrohärt der Matrix lösungsgeglühte Proben

Die Ergebnisse der Bildanalyse und Mikrohärtemessung stehen in guter Übereinstimmung zueinander. Bei dem Vergleich wird offensichtlich, dass eine Reduktion der intermetallischen Phasenanteile direkt in einer Erhöhung der Härte der Matrix resultiert. Da nur Zink in fester Phase eine Löslichkeit in Magnesium besitzt hat vor allem die Auflösung der zinkhaltigen IMP einer Steigerung der Härte durch den Effekt der Mischkristallverfestigung zur Folge. Die beiden Proben mit den geringsten Anteilen an intermetallischen Phasen erreichen dabei auch die höchsten Werte der Mikrohärtemessung. Am Beispiel von HT09 (380°C, 24h) resultiert eine Reduktion der IMP auf 1,1% (as cast 3,15%) in einem Anstieg der Mikrohärtigkeit auf 73,2 HV0,1 (as cast 61,6 HV0,1).

4.2.2 Warmauslagern

Bei den beiden T6 wärmebehandelten Proben HT11 und HT12 nimmt der Anteil der intermetallischen Phasen im Laufe des Auslagerungsprozesses geringfügig zu, was in Abbildung 24 und Tabelle 19 zusammengefasst wird. Hierbei werden jedoch die Schwächen der verwendeten Vorgehensweise bei der Bildanalyse deutlich. Das manuelle Festlegen des Grenzwertes führt dazu, dass entweder die feinen Ausscheidungen unbeachtet bleiben (zu hoher Grenzwert) oder die massiveren intermetallischen Phasen an den Korngrenzen überzeichnet werden (zu niedriger Grenzwert). Daher kommt es zu relativ großen Schwankungen der Ergebnisse und somit zu deutlich erhöhten Standardabweichungen, vor allem bei Proben mit einer feineren Verteilung der sekundären Phasen.

Tabelle 19: Zusammenfassung Phasenanteile – warmausgelagerte Proben

Probe	Wärmebehandlung				Phasenanteile			
	Temperatur 1 [°C]	Dauer 1 [h]	Temperatur 2 [°C]	Dauer 2 [h]	M Matrix [%]	σ Matrix ± [%]	M IMP [%]	σ IMP ± [%]
Grundmaterial	-	-	-	-	96,85%	0,17%	3,15%	0,17%
HT010	400	4	-	-	98,57%	0,06%	1,43%	0,06%
HT011	400	4	160	4	98,42%	0,24%	1,58%	0,24%
HT012	400	4	160	24	98,40%	0,20%	1,60%	0,20%

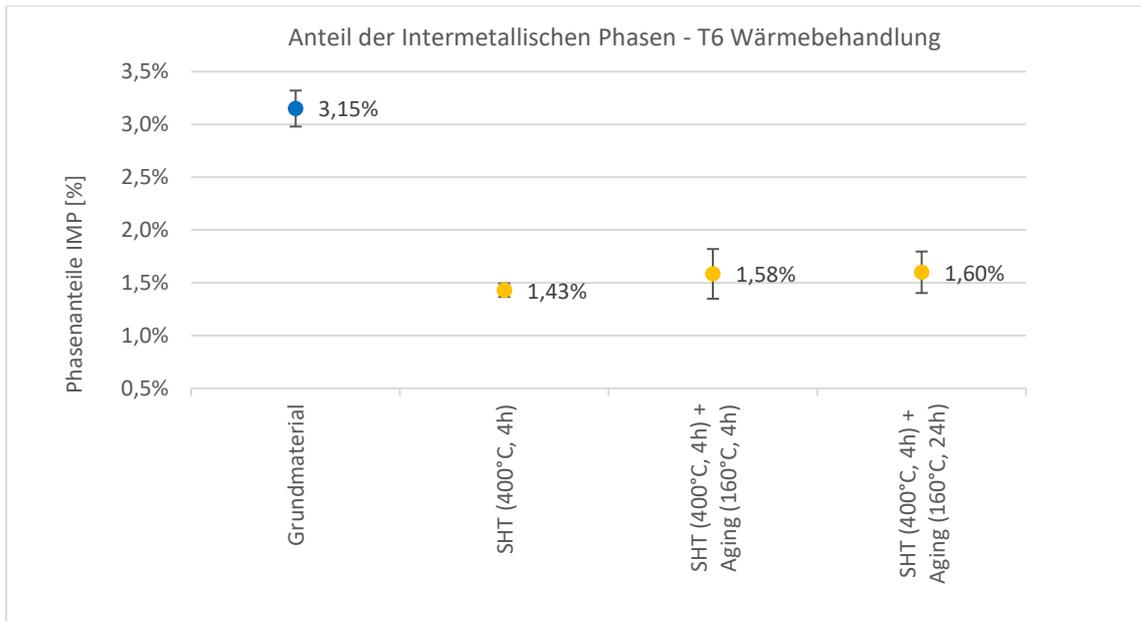


Abbildung 24: Phasenanteile der IMP bei warmausgelagerten Proben

Durch den Anstieg der Mikrohärtigkeit, dargestellt in Abbildung 25 und Tabelle 20, kann gefolgert werden, dass es sich hierbei um eine aushärtbare Legierung handelt. Die Mittelwerte der Härtemessungen steigen über die Dauer des Auslagerungsprozesses von 24 Stunden stetig an, es kommt in dem betrachteten Zeitraum noch zu keiner Überalterung (overaging), die sich durch eine Abnahme der Härte auszeichnen würde. Nach 24 Stunden Warmauslagern kommt es jedoch zu einer deutlichen Streuung der Härtewerte und teilweise zu keiner weiteren Erhöhung der Härte, was möglicherweise auf den Beginn einer Überalterungszone hinweist.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Mikrohärtemessungen der warmausgelagerten Proben

Probe	Wärmebehandlung				Mikrohärtigkeit Matrix	
	Temperatur 1 [°C]	Dauer 1 [h]	Temperatur 2 [°C]	Dauer 2 [h]	M [HV0,1]	σ ± [HV0,1]
Grundmaterial	-	-	-	-	61,6	1,52
HT10	400	4	-	-	70,8	0,84
HT11	400	4	160	4	76,4	1,34
HT12	400	4	160	24	77,6	2,30

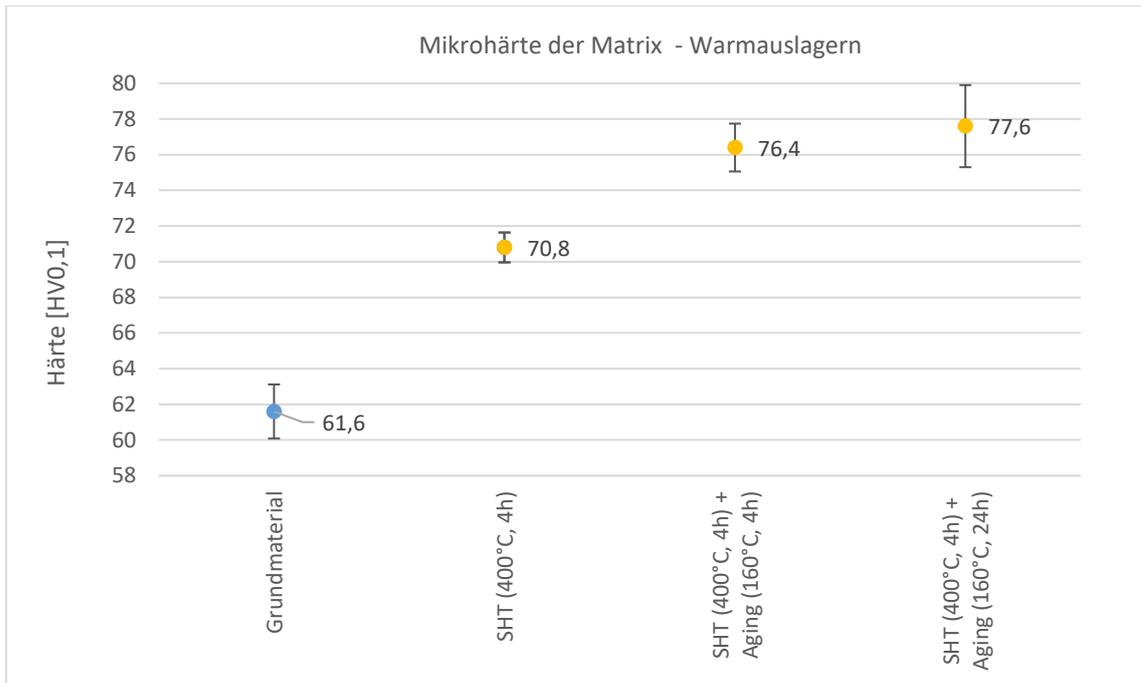


Abbildung 25: Mikrohärte der Matrix warmausgelagerte Proben

Nach vier Stunden bei 160°C steigt die Härte auf 76,4 HV0,1 und nach 24 Stunden sogar auf 77,6 HV0,1.

4.3 FSP

4.3.1 Parameteroptimierung

Abbildung 26 zeigt den Bruch des Werkstücks bei test-03 der ersten Versuchsreihe mit dem Werkzeug 1 und 900 rpm sowie 130 mm/min. Da auch eine Variation der Parameter zu keiner Verbesserung dieses Schadensmusters führte, wurde dies auf die Werkzeuggeometrie zurückgeführt: Der konische Pin führt offensichtlich zu hohen Spannungen im Werkstück, wodurch, es in weiterer Folge zum Bruch kommt. Dies wird durch die Ergebnisse von Zhang et al. sowie Jain et al. bestätigt. Laut den Autoren reduziert eine konische Pingeometrie zwar die Prozesskräfte, die Spannungen im Werkstück steigen dadurch jedoch an [51] [71].



Abbildung 26: FSP test-03 - Bruch des Werkstücks

Aufgrund dessen wurde bei der Werkzeugwahl von einer konischen Pingeometrie Abstand genommen und nur noch Werkzeuge mit zylindrischen Pins verwendet. Die zylindrische Ausführung bringt zwei Nachteile mit sich, erhöhte Prozesskräfte, sowie einen schlechteren Materialfluss um das Werkzeug und somit eine geringere Durchmischung des Werkstoffes [50] [64]. Da die Kapazitäten der Maschine ausreichend Reserve in Bezug auf die auftretenden Kräfte bietet konnte dieser Aspekt zunächst vernachlässigt werden. Zur verbesserten Ausbildung des Materialflusses wurden Werkzeuge mit Gewinden und Nuten verwendet.

Durch die Geometrie von Werkzeug 2 (siehe Tabelle 13) konnte das Brechen des Werkstoffes wirkungsvoll unterbunden werden. Abbildung 27 zeigt einen Schliff von test-09 (900rpm, 80mm/min), die markierten Fehler (roter Pfeil) lassen auf eine unzureichende Penetration der Werkzeugschulter schließen, was auch an der fehlenden Verwerfung, die sich normalerweise an der Werkstückoberfläche ausbildet, zu erkennen ist (blauer Pfeil). Des Weiteren wurde das Zentrum der Stir Zone (SZ) markiert, jener Bereich in dem sich, aufgrund der größten Verformung, das feinste Gefüge ausbildet und daher von vorrangigem Interesse ist [51]. Die SZ ist bedingt durch den geringen Pindurchmesser und dessen zylindrische Ausführung relativ klein.

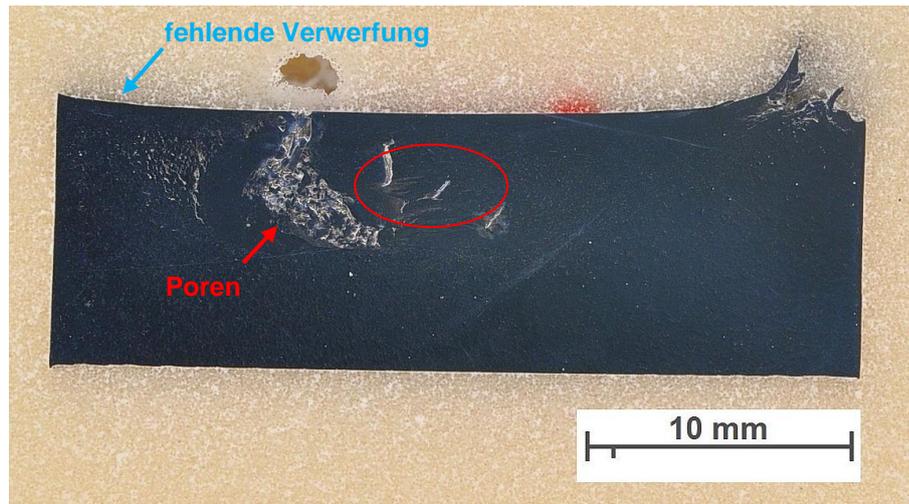


Abbildung 27: Makro eines Schliffs von test-09 (900rpm, 80mm/min)

Das am Pin befindliche Rechtsgewinde erforderte außerdem eine Rotationsrichtung gegen den Uhrzeigersinn, um einen nach unten gerichteten Materialfluss auszubilden. Da bei der verwendeten Anlage das Fixieren des Werkzeuges durch ein Spannzangenfutter mit Rechtsgewinde erfolgte, führte die geänderte Rotationsrichtung im Laufe der Versuche wiederholt zum Lockern des Werkzeuges. Dadurch kam es zum Anhaften von Material am Pin und der Schulter des Werkzeuges und in weiterer Folge zur Zerstörung der Rührzone. Abbildung 28 zeigt das, durch ein gelockertes Werkzeug verursachte Schadensmuster im Fall von test-14 (900rpm, 300mm/min). In dem markierten Bereich blieb das Material am Werkzeug haften und wurde abgetragen.



Makro2: Bildbreite|f|B|t|SH|OH: 78,67mm| 105mm| 22| 1/4s| 495mm| 6mm

Bildname: fspmgtmc17_j0812.jpg



Abbildung 28: Abgetragenes Material durch das Werkzeug bei test-14 (900rpm, 300mm/min)

Aus den Erkenntnissen der ersten Versuchsreihen wurde ein optimierter Anforderungskatalog für das Werkzeug erstellt:

- Zylindrischer Pin, um die Belastung auf das Werkstück möglichst gering zu halten
- Möglichst großer Pin/Schulterdurchmesser, um die Stir Zone zu vergrößern und folglich den FS Prozess dadurch ökonomischer zu machen
- Etwaige Gewinde und Nuten nur in linksläufiger Ausführung, um ein Lockern des Werkzeuges zu verhindern

Mit Werkzeug 3 konnten all diese Anforderungen erfüllt werden. Laut Jain et al. wird das Drehmoment an der Spindel, neben den Prozessparametern (r-Wert) durch die Geometrie und Abmessungen des Pins bestimmt [51] [53]. Unter der Annahme, dass der Wärmeeintrag der bestimmende Faktor des FS Prozesses ist und durch Verwendung von Formel 5, fordert die Vergrößerung des Pins und der damit einhergehende Anstieg des Spindelmoments eine Reduktion des r-Wertes. Abbildung 29 zeigt die Verschiebung des Prozessfensters durch die Verwendung von Werkzeug 3.

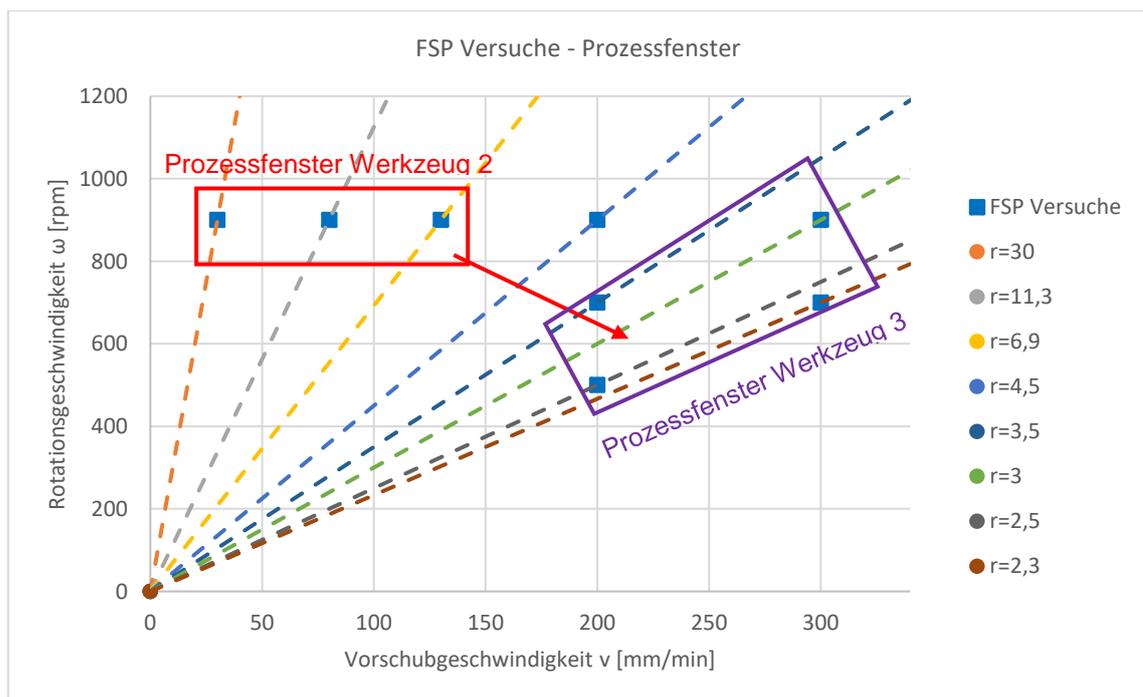


Abbildung 29: Verschiebung des Prozessfensters

Diese Verschiebung des Prozessfensters konnte durch die Versuche bestätigt werden. Ein zu hoher r-Wert führte zu einem zu hohen Wärmeeintrag und damit zu einer zu starken Erweichung des Werkstoffes, wodurch das Werkzeug verklebte, wie am Beispiel von test-17 (900rpm, 200mm/min) in Abbildung 30 zu sehen ist:



Abbildung 30: Fehler durch ein verklebtes Werkzeug bei test-17 (900rpm, 200mm/min)

Aus den Versuchsreihen mit Werkzeug 3 wurden die besten Ergebnisse mit den Parametern aus test-18 (700rpm, 200mm/min), test-21 (700rpm, 300mm/min) und test-24 (500rpm, 200mm/min) mit den r-Werten 3,5 2,3 beziehungsweise 2,5 erzielt.

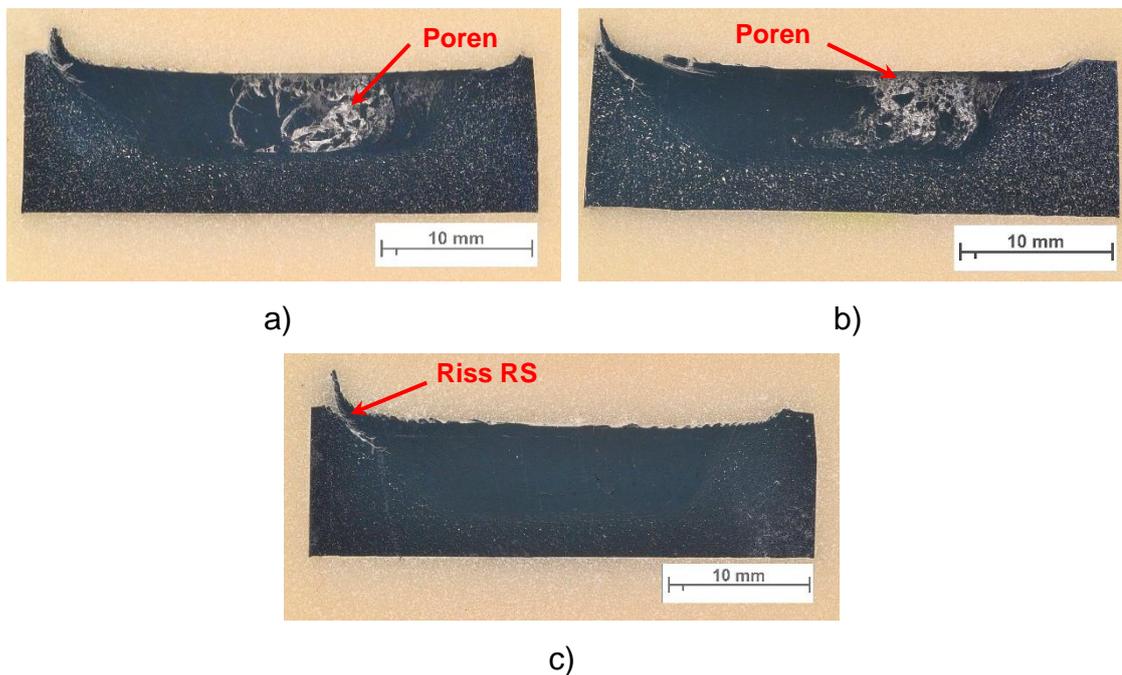


Abbildung 31: Schliffe der Proben a) test-18, b) test-21 und c) test-24

Abbildung 31 a) bis c) zeigt die Schliffe zuvor genannter Versuche. Während test-18 und test-21 große Fehler (Poren) aufweisen, konnte im Fall von test-24 nur ein Riss auf der Retreating Side festgestellt werden, die von Interesse befindliche Stir Zone zeigt sich makroskopisch fehlerfrei.

In Abbildung 32 a) bis c) sind die oben erwähnten Fehler, Poren in test-18 und test-21, sowie eine REM Aufnahme des Risses auf der RS von test-24 dargestellt.

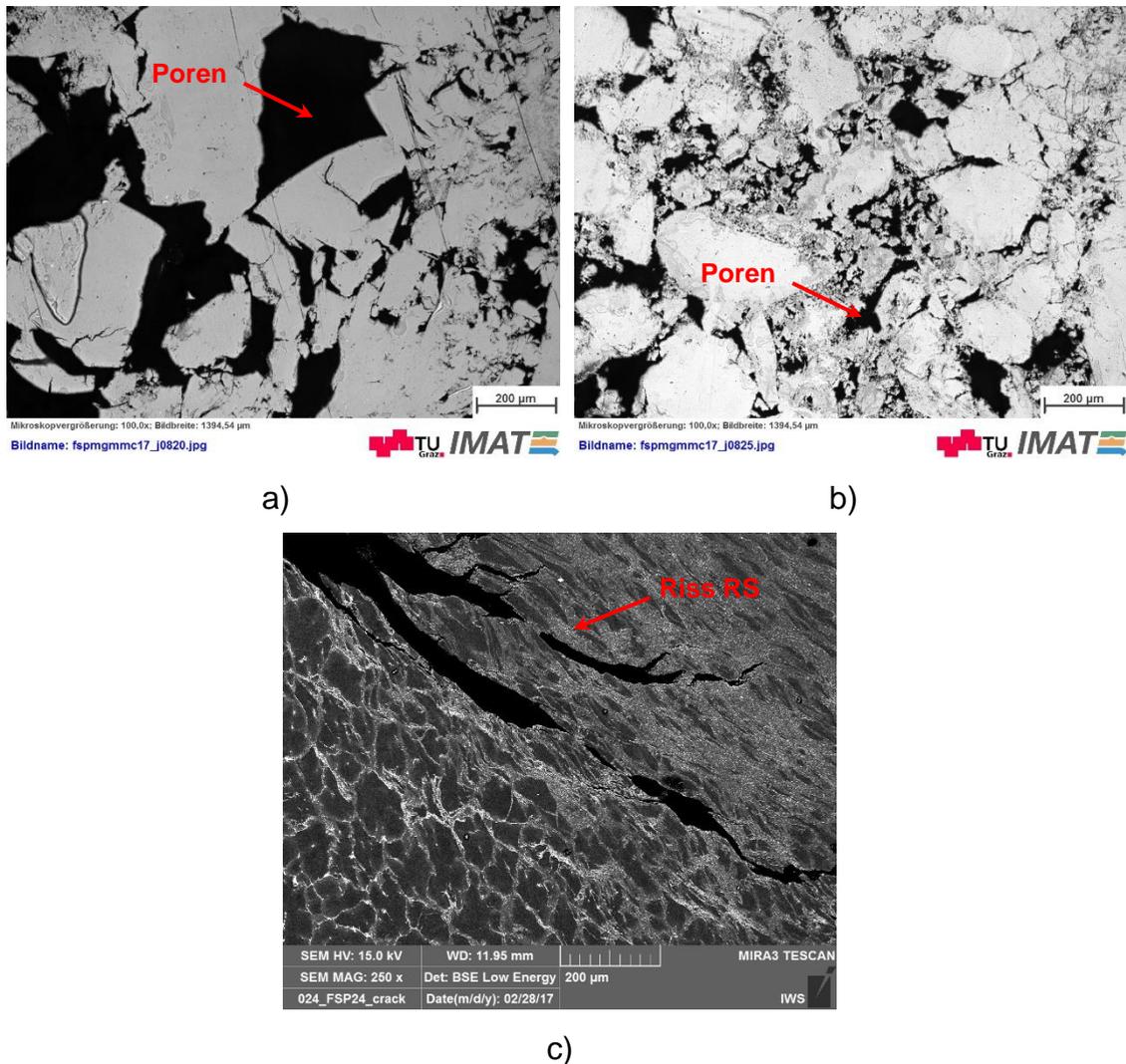


Abbildung 32: Detailaufnahmen der Poren in a) test-18 und b) test-21 c) REM Aufnahme des Risses von test-24

Abbildung 33 zeigt die Prozessdaten von test-24 mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 rpm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mm/min (r -Wert=2,5). Die Axialkraft der Schulter beträgt während der Eintauchphase maximal 21 kN und bewegt sich während der Vorschubphase zwischen 20 kN und 10 kN, das Drehmoment an der Spindel zeigt den, für einen FS Prozess typischen Verlauf mit einem Maximalwert von 25 Nm und fällt im Verlauf auf etwa 20 Nm ab. Optimierungsbedarf lässt sich im Kraft-, als auch dem Momenten-Verlauf kurz vor Beginn der Vorschubbewegung bei 50 Sekunden erkennen: die Kraft und das Moment sinken auf null, da das Material zu stark erweicht wird. Hier wäre ein

kürzeres Verweilen des Werkzeuges in der Startposition anzustreben. Des Weiteren wäre für einen stabileren Prozess, also zur Verminderung der Schwankungen in dem Kraftverlauf zwischen 50 und 70 Sekunden, eine kraftgesteuerte Prozessführung von Vorteil.

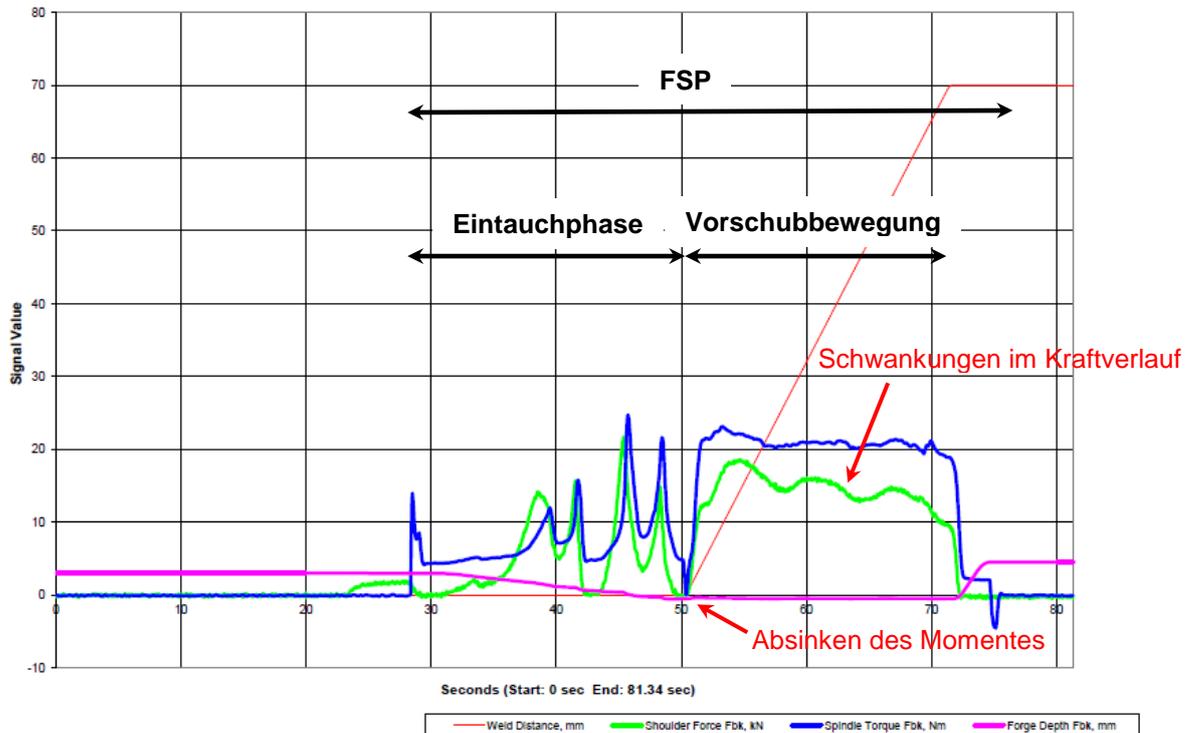


Abbildung 33: Prozessdaten von test-24 (500rpm, 200mm/min)

4.3.2 Charakterisierung des Gefüges in der Stir Zone

Die Abbildung 34 zeigt ein Bild der Lichtmikroskopischen-Untersuchung von test-24, am Rand der SZ lassen sich Einschlüsse finden.

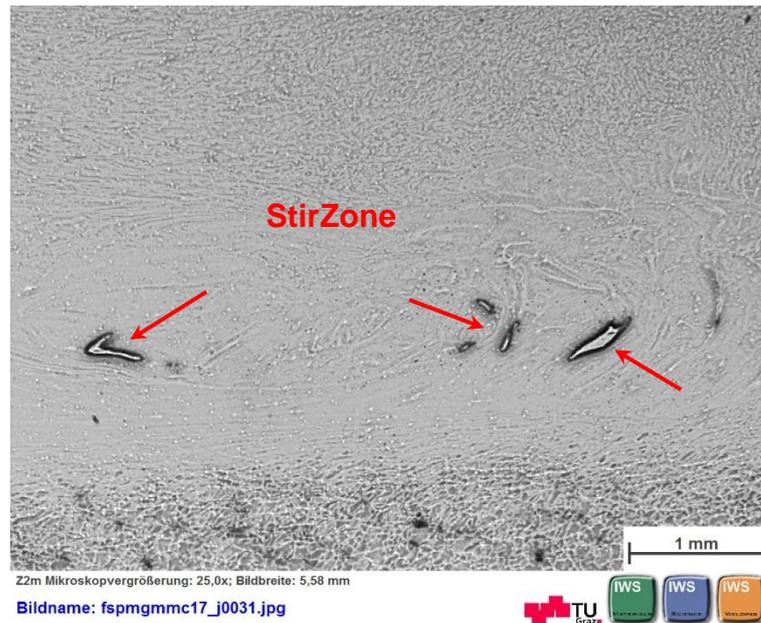
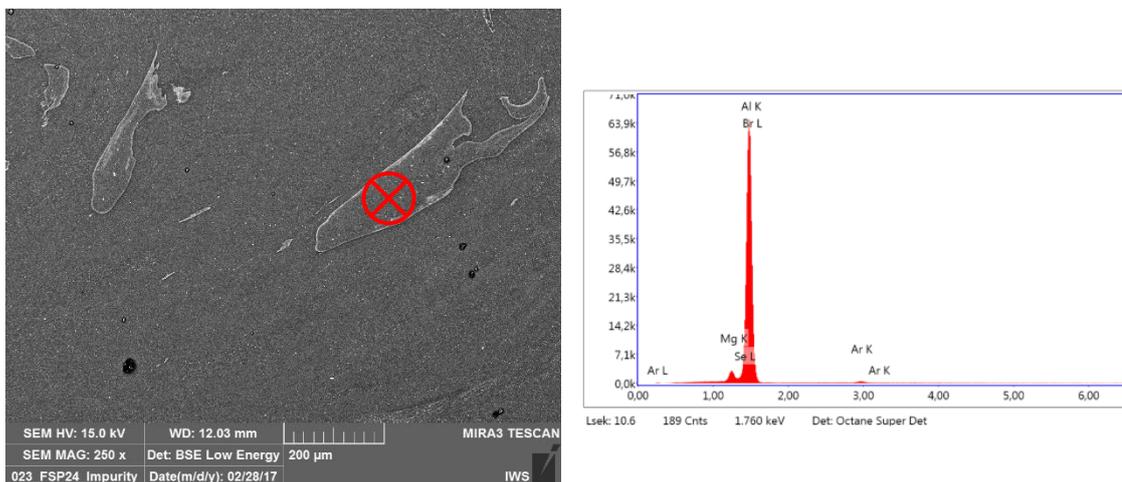


Abbildung 34: Stir Zone test-24

Zur Identifizierung der Einschlüsse in test-24 wurden EDX Punktmessungen durchgeführt, das Spektrum einer dieser Messungen ist in Abbildung 35 b) dargestellt. Die Einschlüsse bestehen größtenteils aus Aluminium von der Reinigung des Werkzeuges, die durch Punktschweißung in einer Aluminiumplatte realisiert wurde.



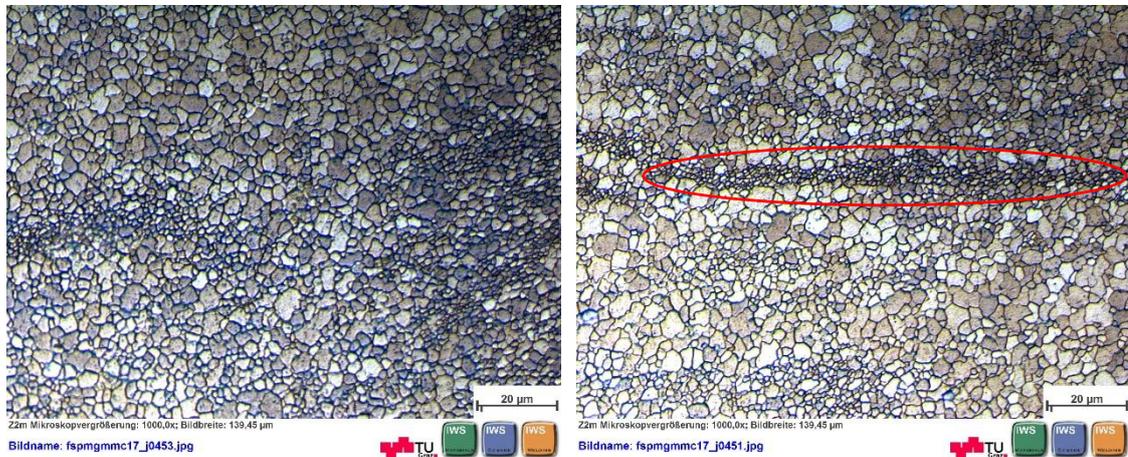
a)

b)

Abbildung 35: a) REM Aufnahme und b) EDX Spektrum der Einschlüsse in test-24

Abgesehen von den Aluminiumeinschlüssen lassen sich in der SZ keine weiteren Fehler, wie Poren oder Risse finden. Das Gefüge weist eine im Zentrum relativ

homogene Korngrößenverteilung auf, am Rand der SZ lassen sich kleine lamellare, für den FS Prozess typische Inhomogenitäten (Streifen unterschiedlicher Korngrößen) finden (rot markiert).



a)

b)

Abbildung 36: LiMi Bilder der Stir Zone test-24, b) lamellare Inhomogenität SZ

Die Korngrößenanalyse ergab für die **Stir Zone** eine **durchschnittliche Korngröße** von **2,27 µm ±0,24 µm**.

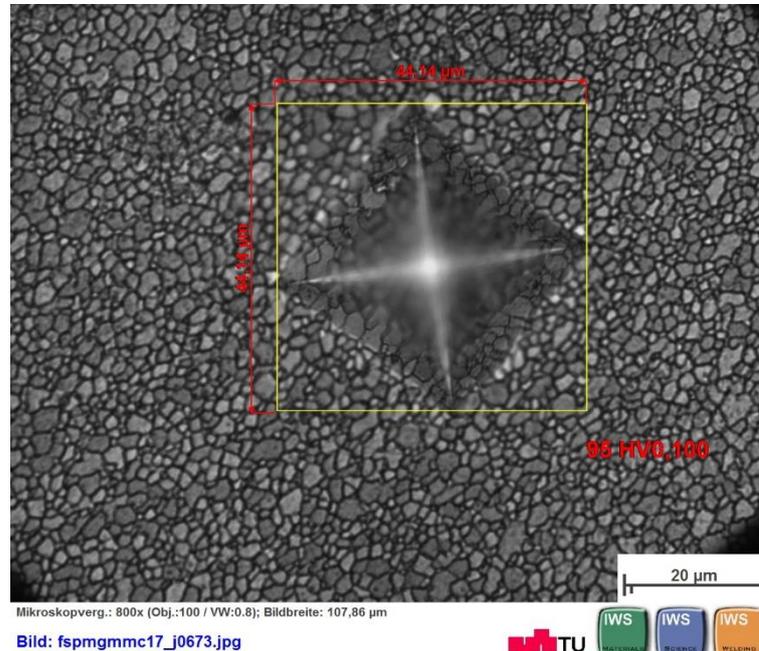


Abbildung 37: Mikrohärtmessung der Stir Zone test-24

Abbildung 37 zeigt einen Eindruck der Mikrohärtmessung in der **Stir Zone**, der **durchschnittliche Härtewert** lag bei **94,6 HV0,1 ±0,55 HV0,1**. Hierbei ist klar

ersichtlich, dass es sich dabei nicht mehr um eine Messung des Matrixmaterials handelt, sondern der Abdruck, aufgrund der geringen Korngröße, mehrere Körner erfasst. Der Anstieg der Härte lässt sich somit auf zwei Gründe zurückführen, einerseits auf den Effekt der Kornverfeinerung und andererseits auf die feinere Verteilung der IMP, beides hervorgerufen durch den FS Prozess.

Abbildung 38 a) und b) zeigt zwei REM Aufnahmen der Stir Zone aus test-24, hier lässt sich die feine und teilweise inhomogene Verteilung der intermetallischen Phasen erkennen. In b) ist jeweils ein Korn mit einem geringen Anteil an IMP an den Korngrenzen (1) und ein Korn mit deutlicher Dekoration von IMP an den Korngrenzen (2) markiert.

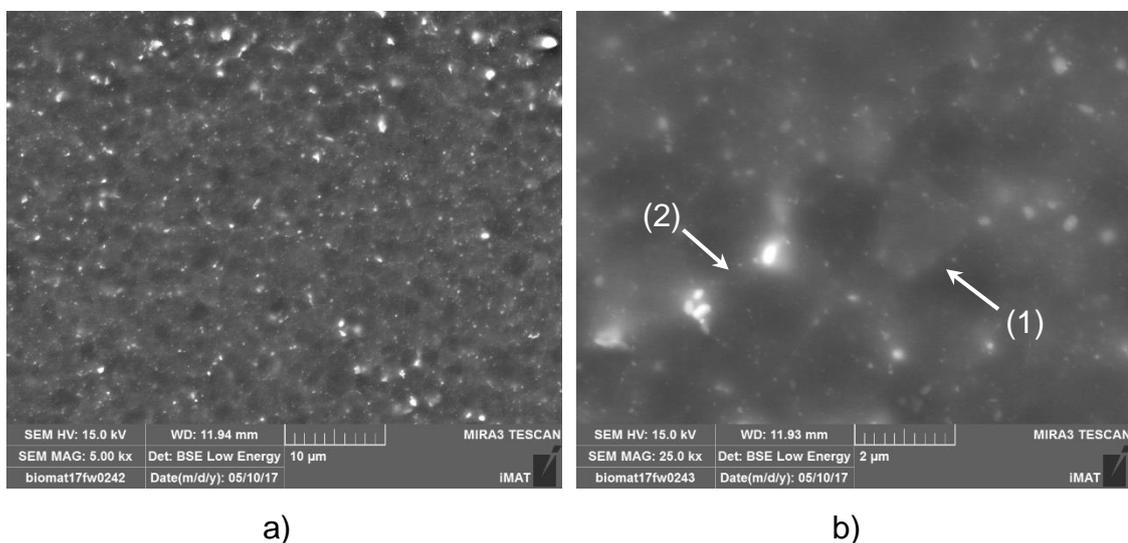


Abbildung 38: REM Aufnahmen der SZ von test-24 bei a) 5k-facher und b) 25k-facher Vergrößerung

4.4 Wärmebehandlungen verformter Proben

4.4.1 Rekristallisationsglühen

Abbildung 39 a) bis d) zeigt den Vergleich der Stir Zone aus test-24 ohne Wärmebehandlung mit den rekristallisationsgeglühten Proben bei 300°C für eine, zehn und 60 Minuten Glühdauer.

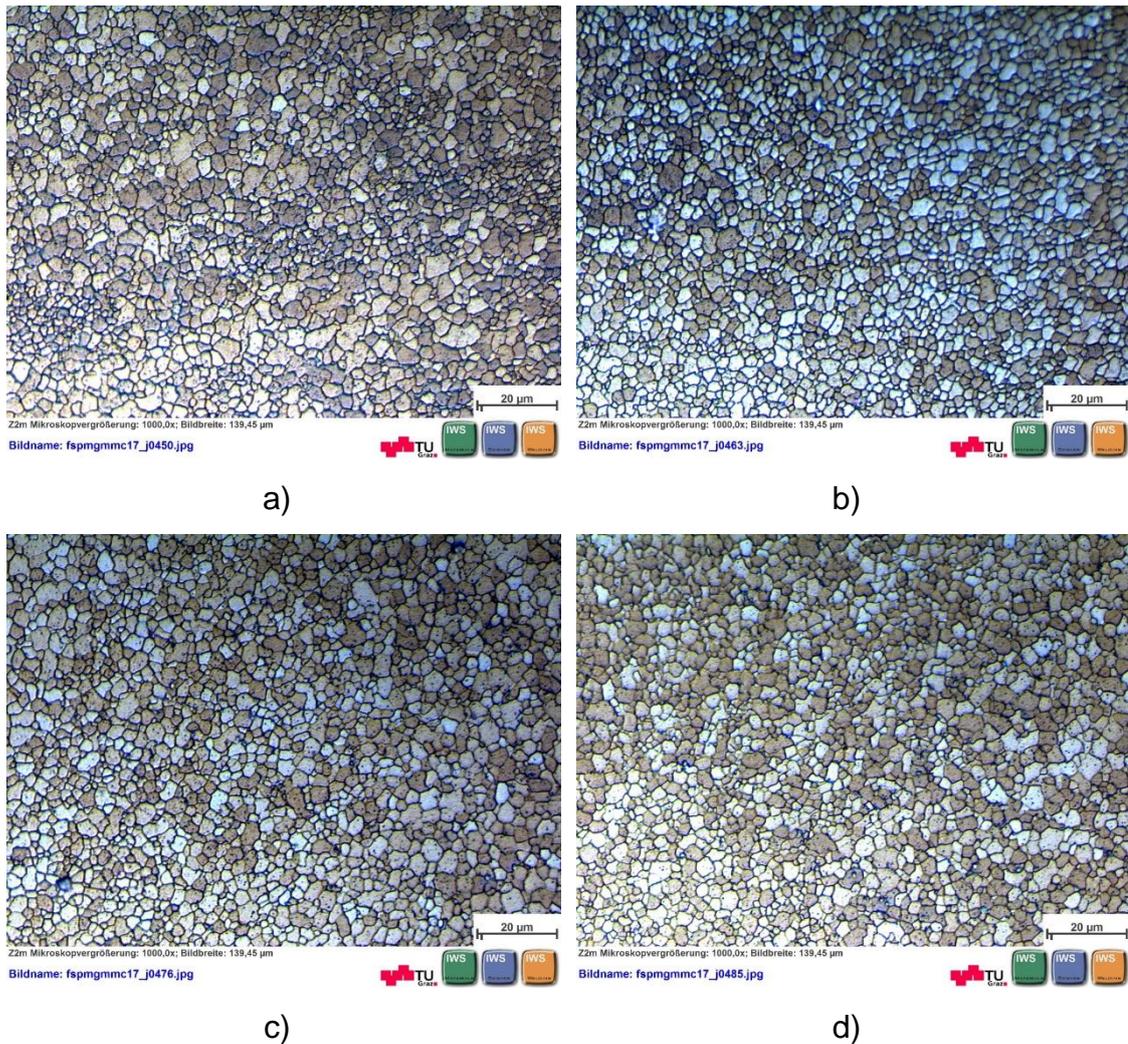


Abbildung 39: Vergleich der SZ aus test-24 a) ohne Wärmebehandlung mit den rekristallisationsgeglühten Proben bei 300°C für b) 1min (HT13), c) 10min (HT14) und d) 60min (HT15)

Optisch erscheinen die geglühten Proben homogener, auch wenn sich dies durch die Ergebnisse der Bildanalyse nicht untermauern lässt. Die Korngrößen der Proben HT13 (300°C, 1min), HT14 (300°C, 10min) und HT15 (300°C, 60min) bewegen sich etwa in der Schwankungsbreite der nicht wärmebehandelten Probe aus test-24 und die Standardabweichungen reduzieren sich nur minimal.

Abbildung 40 a) bis d) zeigt analog den Vergleich der bei 380°C geglühten Proben für eine, zehn und 60 Minuten mit dem nicht wärmebehandelten Gefüge aus test-24. Für eine bessere Darstellung der Körner nach der Wärmebehandlung wurde für diesen Vergleich auf Bilder mit einer 200fachen Vergrößerung zurückgegriffen, eine detailliertere Darstellung des Gefüges der SZ aus test-24 bietet Abbildung 39 a).

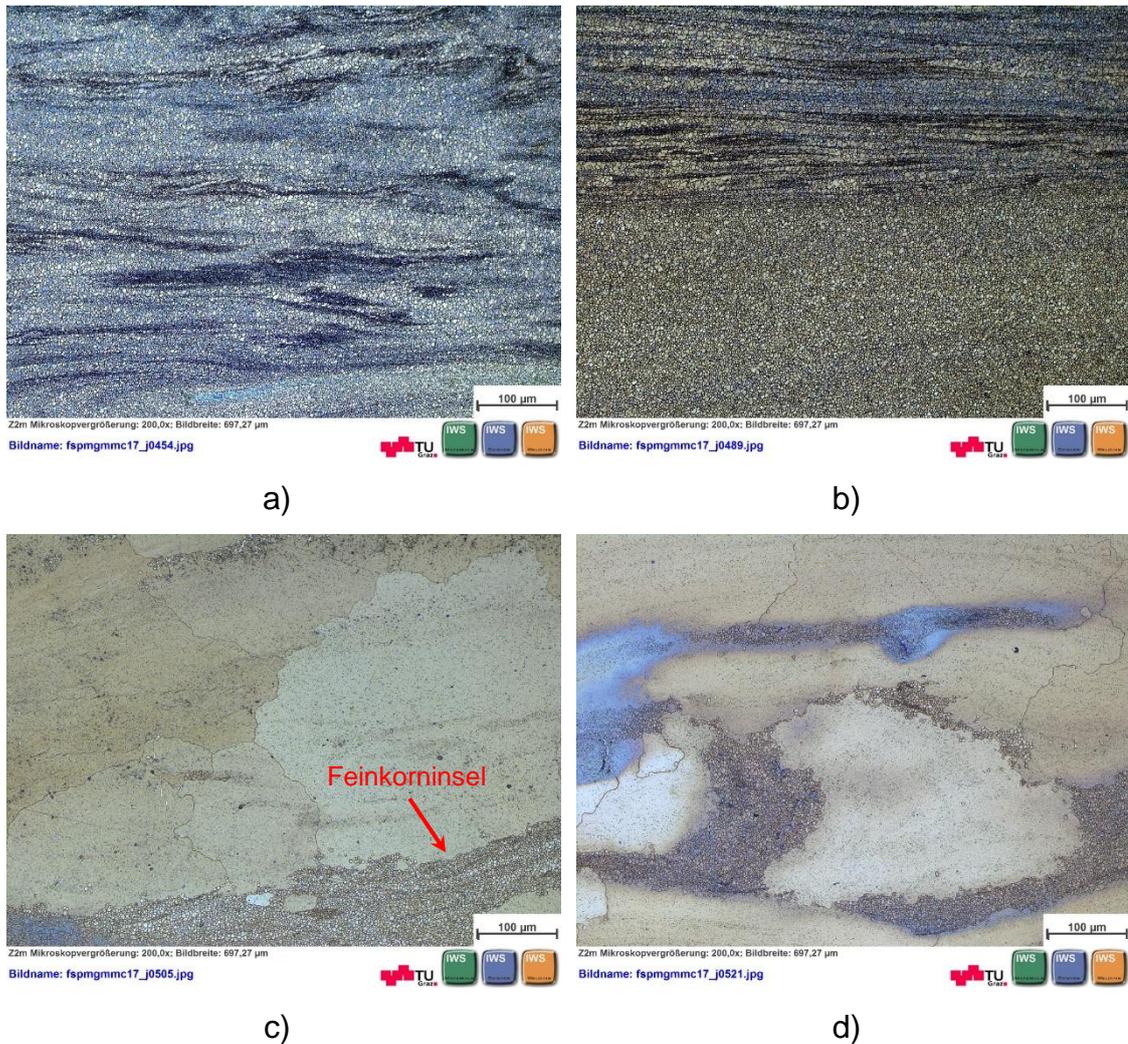


Abbildung 40: Vergleich der SZ aus test-24 a) ohne Wärmebehandlung mit den rekristallisationsgeglühten Proben bei 380°C für b) 1min (HT16), c) 10min (HT17) und d) 60min (HT18)

Bei 380°C kommt es nach zehn Minuten zu sekundärer Rekristallisation, auch abnormales Kornwachstum genannt. Eine durchschnittliche Korngröße lässt sich in dem Fall von HT17 (380°C, 10min) und HT18 (380°C, 60min) nicht mehr sinnvoll bestimmen, da Inseln von feinen Körnern zwischen einzelnen sehr großen Körnern eingebettet sind. Abbildung 41 a) zeigt ein Detail einer solchen Feinkorn-Insel beziehungsweise in b) ein gewachsenes Korn mit einer Messlinie zum Größenvergleich.

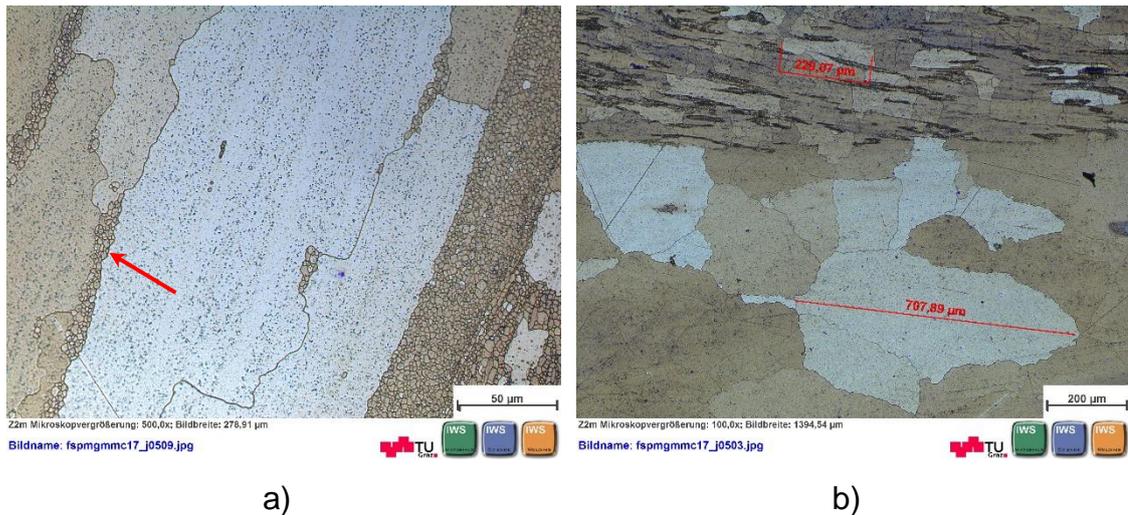


Abbildung 41: Details aus HT17 (380°C 10min) a) Insel von feinen Körnern b) ein gewachsenes Korn

Das Phänomen der sekundären Rekristallisation wird durch das Vorhandensein von Inhomogenitäten begünstigt:

- Einerseits durch eine ungleichmäßige Korngrößenverteilung, da Körner in Abhängigkeit der Anzahl ihrer Nachbarkörner wachsen. Große Körner wachsen dabei bevorzugt in Bereiche kleinerer Körner hinein, da so die Korngrenzfläche am wirkungsvollsten verringert werden kann und so ein energetisch günstigerer Zustand erlangt wird. Dies ist in Abbildung 42 dargestellt, die Zahl gibt die Anzahl der benachbarten Körner an, Korn 50 wächst hierbei sekundär [35].

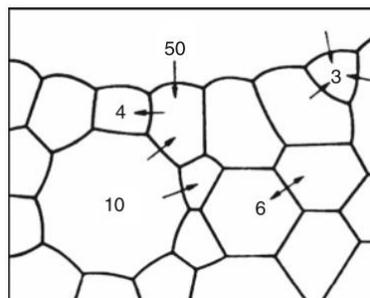


Abbildung 42: Kornwachstum in Abhängigkeit der Anzahl der benachbarten Körner [35]

- Andererseits durch eine ungleichmäßige Verteilung der intermetallischen Phasen, da es in Bereichen, die arm an intermetallischen Phasen sind oder diese sehr fein verteilt vorliegen, zu einer schnelleren Auflösung von diesen kommt. Dadurch wird ein Pinnen der Korngrenzen verhindert und

die Körner können nahezu unbehindert wachsen. Durch diesen Wachstumsvorsprung zehren sie die kleineren benachbarten Körner auf [35] [70] [44].

Da es bei 300°C zu keiner sekundären Rekristallisation kommt, kann geschlussfolgert werden, dass in der vorliegenden Legierung vor allem die Phase $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ für ein effektives Korngrenzen-Pinning verantwortlich ist, da sich diese, laut der Simulation von Hänzi et al., erst bei Temperaturen über 360°C (bzw. 550°C) auflösen, wodurch eine Behinderung des Kornwachstums bei Glüh-temperaturen darüber nicht mehr möglich ist [41].

Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind in Tabelle 21 und Abbildung 43 zusammengefasst. Dazu müssen folgenden Anmerkungen gemacht werden: durch das Auftreten der sekundären Rekristallisation und des damit verbundenen inhomogenen Erscheinungsbilds des Gefüges war, ein Bestimmen der durchschnittlichen Korngröße nicht mehr sinnvoll möglich. Der Verlauf der Korngröße bei 380°C für Glühzeiten über einer Minute ist daher nur als schematische Andeutung zu verstehen.

Tabelle 21: Zusammenfassung Korngröße Rekristallisationsglühen bei 300°C und 380°C

Probe	FSP		Wärmebehandlung		Korngröße	
	ω [rpm]	v [mm/min]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	M [μm]	σ ± [μm]
test-24	500	200	-	-	2,27	0,24
HT13	500	200	300	1	2,05	0,18
HT14	500	200	300	10	2,57	0,14
HT15	500	200	300	60	2,39	0,10
HT16	500	200	380	1	2,56	0,21
HT17	500	200	380	10	-	-
HT18	500	200	380	60	-	-

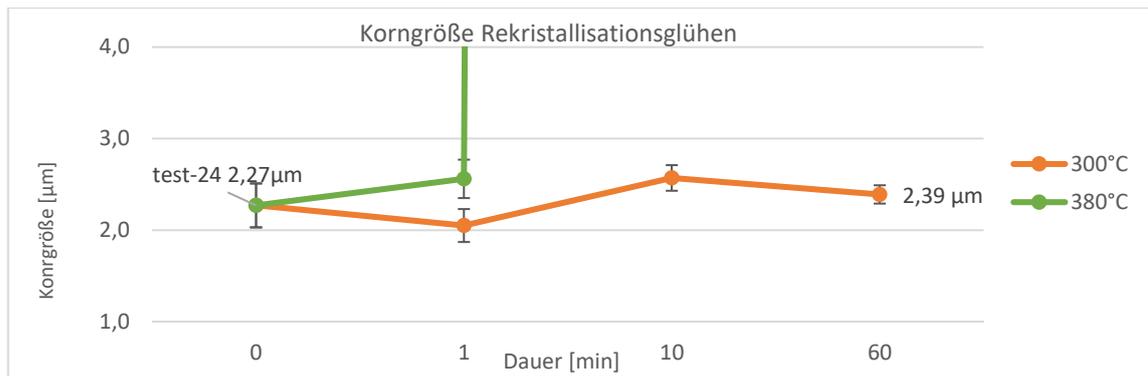


Abbildung 43: Korngröße der rekristallisationsgeglühten Proben

Die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen sind in Tabelle 22 und Abbildung 44 zusammengefasst. Die Abnahme der Härte in den bei 300°C geblühten Proben auf ~80HV_{0,1} steht offensichtlich nicht in Korrelation mit einer Veränderung der Korngröße, da diese über die gesamte Glühdauer annähernd konstant bleibt und muss daher auf einen anderen Prozess zurückzuführen sein.

Des Weiteren handelt es sich bei den Mikrohärtmessungen für HT17 (380°C, 10min) und HT18 (380°C, 60min) um Messungen im Matrixmaterial der gewachsenen Körner, alle anderen Härtemessungen erfassen mehrere Körner, wie in Abbildung 37 ersichtlich. Dies erklärt die starke Reduktion der Härte von HT17 und HT18 auf 63,2HV_{0,1} beziehungsweise 67HV_{0,1}.

Tabelle 22: Zusammenfassung Mikrohärtprüfung Rekristallisationsglühen

Probe	FSP		Wärmebehandlung		Mikrohärte	
	ω [rpm]	v [mm/min]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	M [HV _{0,1}]	σ ± [HV _{0,1}]
test-24	500	200	-	-	94,6	0,55
HT13	500	200	300	1	83,6	1,34
HT14	500	200	300	10	81,6	0,89
HT15	500	200	300	60	80,4	3,94
HT16	500	200	380	1	88,8	0,45
HT17	500	200	380	10	63,2	3,11
HT18	500	200	380	60	67,0	1,22

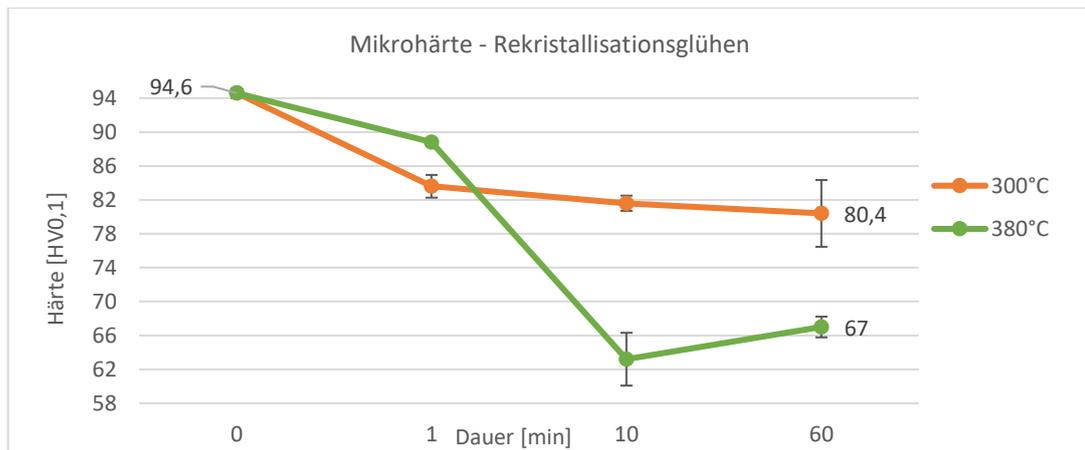
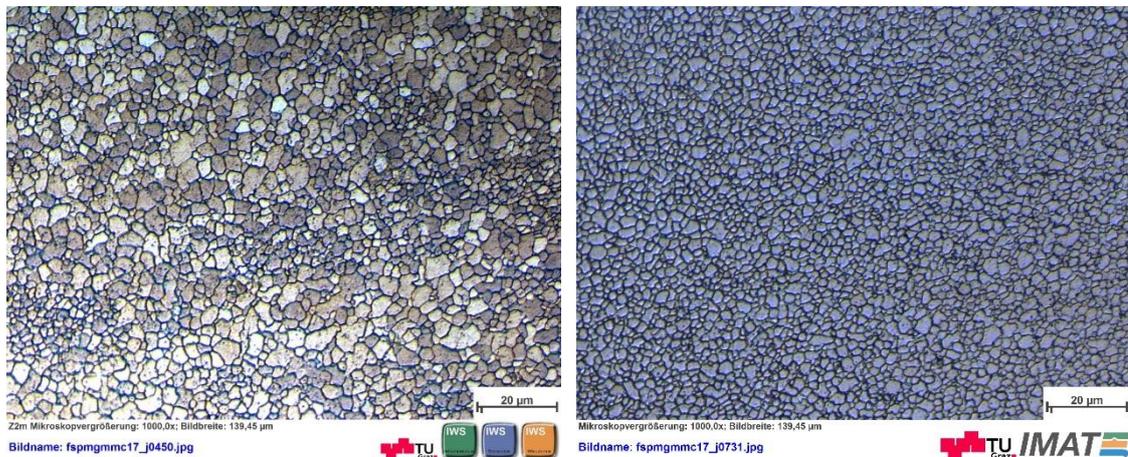


Abbildung 44: Mikrohärte der rekristallisationsgeglühten Proben

4.4.2 Warmauslagern

Abbildung 45 zeigt den Vergleich der unbehandelten Stir Zone von test-24 mit den warmausgelagerten Proben bei 160°C beziehungsweise 180°C für vier und 24 Stunden.



a)

b)

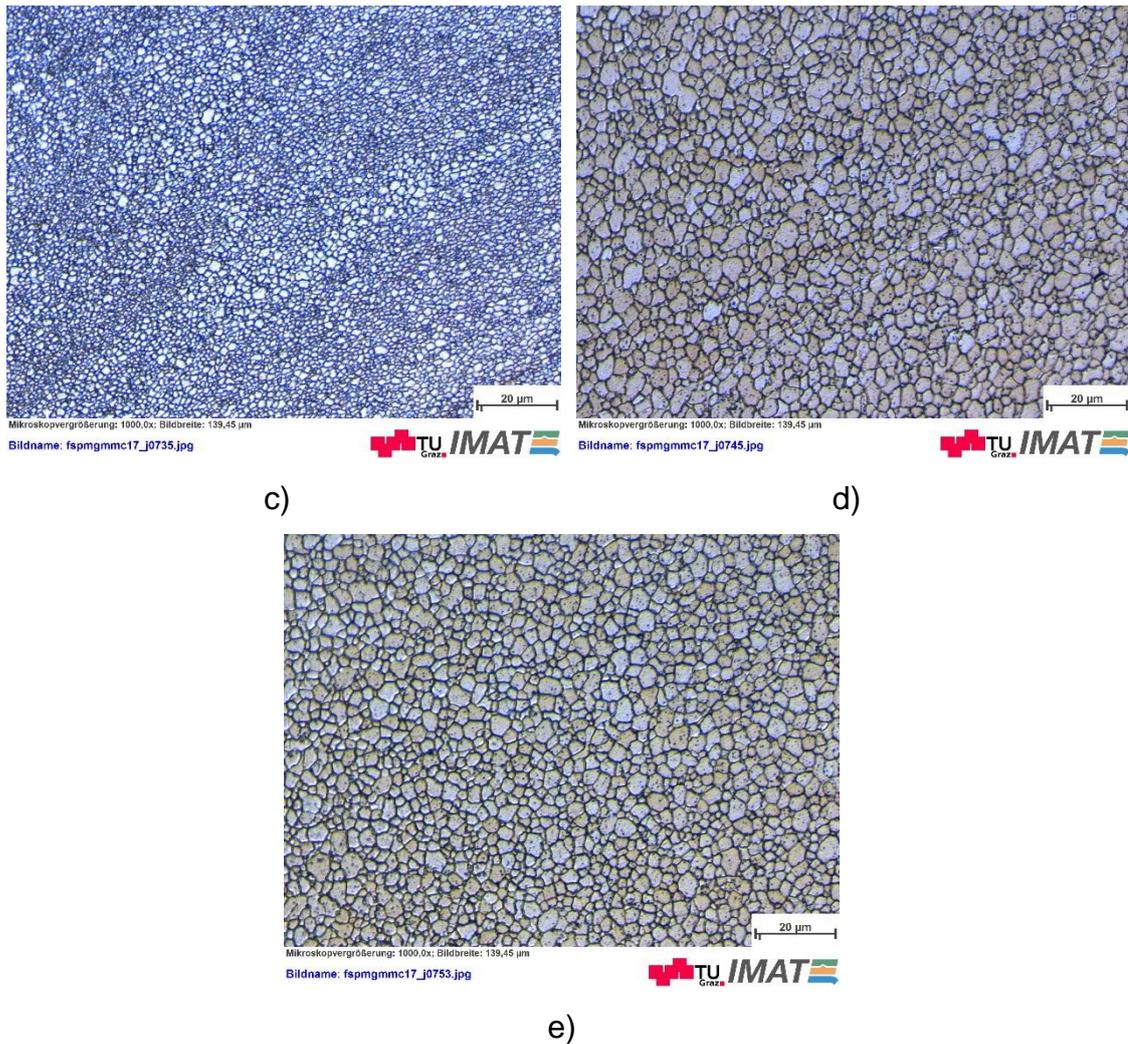


Abbildung 45: Vergleich der warmausgelagerten Proben: a) test-24, b) HT20 (160°C 4h), c) HT21 (160°C 24h), d) HT22 (180°C 4h) und e) HT23 (180°C 24H)

Während die durchschnittliche Korngröße der bei 160°C ausgelagerten Proben minimal abnimmt beziehungsweise fast in der Schwankungsbreite von test-24 bleibt, wächst die durchschnittliche Korngröße bei 180°C nach vier Stunden auf ~3,4 µm an und bleibt dann annähernd konstant. Unklar ist warum dieser Effekt bei 180°C auftritt, bei 300°C jedoch nicht zu beobachten ist (vgl. auch Abbildung 43).

Tabelle 23: Zusammenfassung Korngröße Warmauslagern der verformten Proben

Probe	FSP		Wärmebehandlung		Korngröße	
	ω [rpm]	v [mm/min]	Temperatur [°C]	Dauer [h]	M [μm]	σ ± [μm]
test-24	500	200	-	-	2,27	0,24
HT19	500	200	160	1	1,71	0,08
HT20	500	200	160	4	1,77	0,14
HT21	500	200	160	24	1,61	0,16
HT22	500	200	180	4	3,44	0,06
HT23	500	200	180	24	3,31	0,20

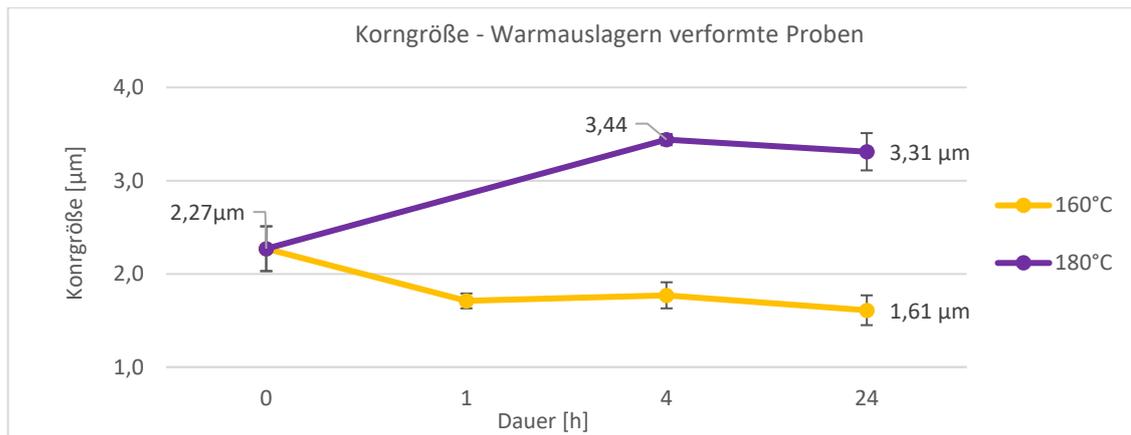


Abbildung 46: Korngröße der warmausgelagerten verformten Proben

Noch deutlicher fällt der Unterschied bei den Ergebnissen der Härtemessungen aus. Während die Härte durch ein Auslagern bei 160°C nach 24 Stunden auf 105 HV0,1 gesteigert werden konnte, fällt die Härte bei den mit 180°C behandelten Proben schon nach vier Stunden auf ~80 HV0,1 ab und bleibt dann annähernd konstant. Die Zunahme der Härte durch Warmauslagern bei 160°C kann wiederum, laut Hänzi et al., mit der Ausscheidung von binären MgZn in Verbindung gebracht werden [41].

Tabelle 24: Zusammenfassung Mikrohärtigkeit Warmauslagern verformte Proben

Probe	FSP		Wärmebehandlung		Mikrohärte	
	ω [rpm]	v [mm/min]	Temperatur [°C]	Dauer [h]	M [HV0,1]	σ ± [HV0,1]
test-24	500	200	-	-	94,6	0,55
HT19	500	200	160	1	93,4	1,95
HT20	500	200	160	4	97,6	0,55
HT21	500	200	160	24	105,4	2,07
HT22	500	200	180	4	84,2	1,30
HT23	500	200	180	24	84,6	1,14

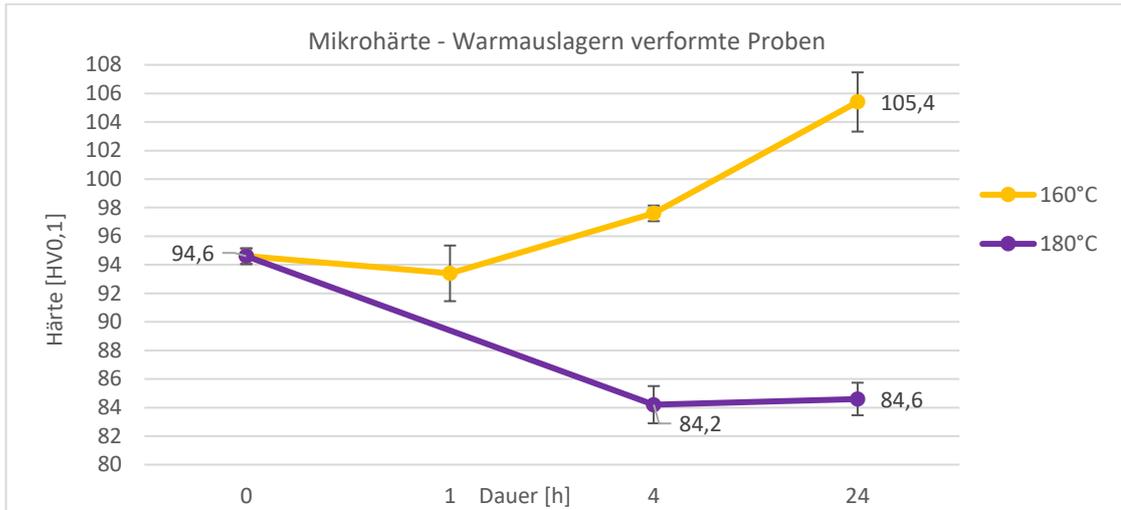


Abbildung 47: Mikrohärtigkeit der warmausgelagerten verformten Proben

Bei der Interpretation der Ergebnisse stellt sich die Frage, wodurch der deutliche Unterschied in der Mikrohärtigkeit zwischen den beiden Proben nach 24 Stunden Warmauslagern bei 160°C beziehungsweise 180°C, begründet liegt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Zunahme der Korngröße dazu führt, beschrieben durch die Hall Petch Beziehung. Ob der Unterschied in der Korngröße ausreicht um den ermittelten Härteunterschied hervorzurufen, soll mit Hilfe einer Plausibilitätsrechnung abgeschätzt werden:

Die Hall Petch Beziehung ist gegeben durch:

$$\tau = \tau_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Formel 8: Hall-Petch Beziehung

Daraus ergibt sich:

$$\tau_2 - \tau_1 = \Delta\tau = k * \left(\frac{1}{\sqrt{d_2}} - \frac{1}{\sqrt{d_1}} \right)$$

Die Differenz der Streckgrenze ist bei Kornverfeinerung somit gegeben, durch eine Konstante k , sowie durch die Korngrößen d_1 und d_2 selbst. Laut Hänni et al. gilt für feinkörnige Magnesiumlegierungen $k=5$ [MPamm^{0,5}]. [41] Dadurch lässt sich die theoretische Differenz der Streckgrenze für die beiden Proben HT23 (180°C, 24 h, $d_1=3,31 \mu\text{m}$, 84,6 HV0,1) und HT21 (160°C, 24 h, $d_2=1,61 \mu\text{m}$, 105,4 HV0,1) berechnen:

$$\Delta\tau = 5 * \left(\frac{1}{\sqrt{0,00161}} - \frac{1}{\sqrt{0,00331}} \right) \approx 40 \text{ [MPa]}$$

Ausgehend von einer Streckgrenze in der Größenordnung von 200 [MPa] (ZKX50 mit $4 \mu\text{m}$ Korngröße) entspricht dies einer Reduktion um etwa 20% [41].

Des Weiteren besteht laut Cáceres et al. ein linearer Zusammenhang zwischen der Härte (H) und der Streckgrenze (Y) der Form [72]:

$$H = c * Y$$

Formel 9: Zusammenhang zwischen der Härte und der Streckgrenze

$c=0,3$ für die Vickershärte. Somit würde eine Reduktion der Härte von

$$\Delta H = 105,4 - 84,6 = 20,8 \text{ [HV0,1]}$$

einer Reduktion der Streckgrenze um ~20% (19,73%) entsprechen.

Aus dieser Abschätzung kann gefolgert werden, dass die Abnahme der Härte im Effekt des Kornwachstums begründet liegt und es keinen weiteren entfestigenden Mechanismus, zum Beispiel Überalterung geben muss, um die Abnahme der Härte zu erklären.

5. Zusammenfassung

Bei dem untersuchten Material handelte es sich um eine Magnesiumlegierung mit folgender Zusammensetzung: 5,23 wt% Zn, 0,21 wt% Zr, 0,13 wt% Ca, und 0,09 wt% Mn. Der Lieferzustand entsprach einem Gussgefüge mit einer durchschnittlichen Korngröße von $67,4 \mu\text{m} \pm 2,4 \mu\text{m}$ und einem Anteil der intermetallischen Phasen von $3,15\% \pm 0,17\%$, welche sich hauptsächlich an den Korngrenzen anlagerten. Die Mikrohärtigkeit der Matrix betrug dabei $61,6 \text{HV}_{0,1} \pm 1,5 \text{HV}_{0,1}$.

1. Durch Lösungsglühen bei 380°C für 24 Stunden konnte der Anteil der intermetallischen Phasen auf $1,1\% \pm 0,29\%$ reduziert werden, was in einem Anstieg der Mikrohärtigkeit auf $73,2 \text{HV}_{0,1} \pm 2,77 \text{HV}_{0,1}$ resultierte. Die Analyse der Morphologie der IMP in den lösungsgeglühten Proben ergab, dass es bei hohen Temperaturen ($>340^\circ\text{C}$) zu einer Ostwaldreifung der IMPs kommt, wodurch deren Auflösung zunehmend verlangsamt wird. Daraus konnte geschlossen werden, dass ein Lösungsglühen in zwei Phasen von Vorteil wäre: beginnend mit einer Temperatur knapp unter 340°C um eine Ostwaldreifung zu verhindern, gefolgt von einer Stufe zwischen 380°C und 400°C , um auch die hochschmelzenden Bestandteile des Ca-Mg-Zn Systems zu lösen. Durch ein Warmauslagern bei 160°C für bis zu 24 Stunden konnte eine gute Aushärtbarkeit nachgewiesen werden, eine Overaging zone wurde in diesem Zeitraum noch nicht erreicht. Der Verlauf des Härteanstiegs im beobachteten Zeitraum lässt jedoch vermuten, dass ein Auslagern über 24 Stunden zu keinem signifikanten Anstieg der Härte mehr führt. Die Probe HT12 erreichte nach Lösungsglühen bei 400°C für vier Stunden, gefolgt von Warmauslagern bei 160°C für 24 Stunden, eine Mikrohärtigkeit von $77,6 \text{HV}_{0,1} \pm 2,30 \text{HV}_{0,1}$.
2. Durch die Optimierung der Parameter des FS-Prozesses konnte gezeigt werden, dass dieses Verfahren dazu geeignet ist eine wirkungsvolle Verfeinerung des Gefüges zu erreichen. Dem makroskopischen Fehler in test-24 (Riss auf der RS) sollte dabei kein allzu großes Gewicht beigemessen werden, da für eine Anwendung dieses Verfahrens in weiterer Folge nur Multipass Prozesse in Frage kommen, um eine ausreichend große Feinkornzone zu generieren. Dadurch können Risse auf einer Seite durch

Überlappen des folgenden Durchgangs eliminiert werden. Die Einschlüsse, die von der Reinigung des Werkzeuges herrühren, sind jedoch für die Anwendung als Implantat, aufgrund der schlechten Biokompatibilität von Aluminium nicht akzeptabel. Hier muss ein besserer Mechanismus für die Reinigung des Werkzeuges entwickelt werden. Zu den besten Ergebnissen führte ein Werkzeug mit einem Schulterdurchmesser von 18 mm, einem Pindurchmesser von 10,4 mm und einer Pinlänge von 3,3 mm. Der Pin verfügte über ein Linksgewinde sowie drei linksläufige Spiralnuten. Mit den optimierten Parametern von $\omega=500$ rpm und $v=200$ mm/min (r -Wert=2,5) konnte die Korngröße in der Stir Zone auf $2,27 \mu\text{m} \pm 0,24 \mu\text{m}$ reduziert werden. Die Mikrohärtigkeit in der SZ wurde dadurch auf $94,6 \text{HV}_{0,1} \pm 0,55 \text{HV}_{0,1}$ gesteigert.

3. Bei den rekristallisationsgeglühten FSP Proben kam es bei 380°C zu sekundärer Rekristallisation, wodurch bei Glühzeiten von zehn Minuten ein schlagartiger Anstieg der Korngröße beobachtet wurde. Dies wird der ungleichmäßigen Verteilung der IMP nach dem FS Prozess zugeschrieben, weshalb ein pinnen der Korngrenzen in gewissen, an IMP verarmten Bereichen, verhindert wird. Die Körner in diesen Bereichen wachsen dadurch unverhältnismäßig schnell und zehren die kleineren, umliegenden Körner auf. Zusätzlich werden die fein verteilten IMP in diesen Regionen schneller aufgelöst, was diesen Effekt noch verstärkt.
4. Durch ein Warmauslagern der verformten Proben bei 160°C für 24 Stunden konnte die Mikrohärtigkeit in der SZ sogar auf $105,4 \text{HV}_{0,1} \pm 2,07 \text{HV}_{0,1}$ gesteigert werden. Bei einer Temperatur von 180°C kam es nach vier Stunden zu Kornwachstum, die Körner erreichten nach weiteren 20 Stunden (insgesamt 24h) eine durchschnittliche Größe von $3,31 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$. Die Härte sank dabei auf $84,6 \text{HV}_{0,1} \pm 1,14 \text{HV}_{0,1}$, dies konnte in guter Näherung durch die Hall Petch Beziehung erklärt werden.

6. Ausblick

Um die vorhandene Legierung in einer biomedizinischen Anwendung zu nutzen, ist es noch ein weiter Weg. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass durch den FS-Prozess, sowie durch gezielte Wärmebehandlungen wirkungsvolle Methoden zur Verfügung stehen, um das Potential dieses Werkstoffes deutlich zu steigern. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen, wie eingangs bereits erwähnt, als Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen und keinesfalls als abgeschlossen verstanden werden. Deshalb wird an dieser Stelle auf die nicht beantworteten Fragen und eine mögliche weitere Vorgehensweise eingegangen:

Um die Auswirkungen eines biologisch abbaubaren Implantates auf den menschlichen Körper besser abschätzen zu können, müssen die Korrosionsprozesse in dem komplexen Umfeld eines lebenden Organismus verstanden, sowie die daraus resultierenden Produkte eingehen untersucht werden. Eine experimentelle Untersuchung der Korrosionsprozesse wurde in dieser Arbeit nicht behandelt, dies wäre aber unerlässlich, um die Verwendung von Magnesiumlegierungen in der Medizintechnik weiter voranzutreiben.

Mit den optimierten Parametern und der Werkzeugwahl konnte eine solide Basis für weitere FSP Versuchsreihen geschaffen werden. Um den Prozess für die angedachten Anwendungen zu adaptieren, müssten nun in weitere Folge Multipass Testreihen durchgeführt werden, um die gewünschte Feinkornzone (Stir Zone) zu vergrößern. Lediglich für die Reinigung des Werkzeuges zwischen den Durchgängen sollte ein besser geeignetes Verfahren gefunden werden. Außerdem bieten die gewonnenen Maschinendaten die nötigen Informationen um eine kraftgesteuerte Prozessführung zu entwickeln.

Durch die unterschiedlichen Wärmebehandlungen konnten die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes weiter positiv beeinflusst werden, wobei zur Evaluierung der Behandlungen die Ergebnisse der Mikrohärtemessung herangezogen wurden. Auch wenn es gute Belege für den Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Härte eines Materials gibt, so kann in der Re-

gel die Härtemessung keinen Ersatz für andere Prüfverfahren darstellen. Zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten zur Validierung der gewonnenen Erkenntnisse weitere zerstörende Prüfverfahren miteinbeziehen.

Auf dem Gebiet der Wärmebehandlungen blieben jedoch einige Fragen unbeantwortet. So konnte vor allem der Effekt des Kornwachstums durch die Wärmebehandlung bei 180°C nicht geklärt werden. Auch die Ausscheidungseffekte und welche Phasen daran maßgeblich beteiligt sind, konnten nicht vollständig beschrieben werden. Hier wurde auf Simulationen für ähnliche Werkstoffe, die sich in der Literatur finden lassen, zurückgegriffen. In diesem Bereich müssten also weitere Anstrengungen unternommen werden, um die auftretenden Phänomene der Ausscheidungskinetik besser zu dokumentieren und zu charakterisieren, da dies mit den verwendeten Methoden (REM und EDX), vermutlich aufgrund der sehr geringen Partikelgröße (wenige Nanometer), nicht vollständig gelungen ist.

Literaturverzeichnis

- [1] F. O. Riemelmoser, M. Kühlein, H. Kilian, M. Kettner, A. C. Hänzi, and P. J. Uggowitzer, "Micro-alloyed wrought magnesium for room-temperature forming," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 799–802, 2007.
- [2] F. Witte, "Reprint of: The history of biodegradable magnesium implants: A review," *Acta Biomater.*, vol. 23, no. S, pp. S28–S40, 2015.
- [3] L. Tan, X. Yu, P. Wan, and K. Yang, "Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 503–513, 2013.
- [4] Y. C. Lee, a. K. Dahle, and D. H. StJohn, "The role of solute in grain refinement of magnesium," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. 11, pp. 2895–2906, 2000.
- [5] M. C. De Stefano, M. J. Montes-sancho, and T. Busch, "A natural resource-based view of climate change: Innovation challenges in the automobile industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 139, pp. 1436–1448, 2016.
- [6] P. Gunde, A. C. Hänzi, A. S. Sologubenko, and P. J. Uggowitzer, "High-strength magnesium alloys for degradable implant applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1047–1054, 2011.
- [7] M. Gupta and W. L. E. Wong, "Materials Characterization Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future," *Mater. Charact.*, vol. 105, pp. 30–46, 2015.
- [8] "Magnesium, Mg;" [Online]. Available: <http://www.matweb.com>. [Accessed: 01-May-2017].
- [9] R. Neugebauer, *Hydro-Umformung*. 2007.
- [10] H. Somekawa and T. Mukai, "Hall-Petch relation for deformation twinning in solid solution magnesium alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 561, pp. 378–385, 2013.

- [11] Y. Ding, C. Wen, P. Hodgson, and Y. Li, "Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 14, pp. 1912–1933, 2014.
- [12] Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [13] A. Atrens, M. Liu, and N. I. Zainal Abidin, "Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 20, pp. 1609–1636, 2011.
- [14] S. Izumi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, "Relation between corrosion behavior and microstructure of Mg-Zn-Y alloys prepared by rapid solidification at various cooling rates," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 395–402, 2009.
- [15] D. F. Williams, "On the nature of biomaterials," *Biomaterials*, vol. 30, no. 30, pp. 5897–5909, 2009.
- [16] T. Kraus, S. F. Fischerauer, A. C. Hännzi, P. J. Uggowitzner, J. F. Löffler, and A. M. Weinberg, "Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1230–1238, 2012.
- [17] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, "Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review~!2009-12-22~!2010-01-20~!2010-05-25~!," *Recent Patents Corros. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 40–54, 2010.
- [18] G. Song, "Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1696–1701, 2007.
- [19] D. F. Williams, "On the mechanisms of biocompatibility," *Biomaterials*, vol. 29, no. 20, pp. 2941–2953, 2008.
- [20] D. F. Williams, "There is no such thing as a biocompatible material," *Biomaterials*, vol. 35, no. 38, pp. 10009–10014, 2014.

- [21] C. K. Yuen and W. Y. Ip, "Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1808–1812, 2010.
- [22] "Magnesium Elektron WE43 Alloy (UNS M18430)." [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9279>. [Accessed: 29-Jun-2017].
- [23] F. Witte *et al.*, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response," *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3557–3563, 2005.
- [24] "AZ31B Magnesium / Magnesium Alloy AZ31B." [Online]. Available: <http://www.aircraftmaterials.com/data/magnesium/az31b.html>. [Accessed: 29-Jun-2017].
- [25] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, and S. Jaiswal, "Biodegradable Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications: A Review on Corrosion, Biocompatibility and Surface Modifications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 68, pp. 948–963, 2016.
- [26] M. Thomann, C. Krause, D. Bormann, N. Von Der Höh, H. Windhagen, and A. Meyer-Lindenberg, "Comparison of the resorbable magnesium alloys LAE442 und MgCa0.8 concerning their mechanical properties, their progress of degradation and the bone-implant-contact after 12 months implantation duration in a rabbit model," *Materwiss. Werksttech.*, vol. 40, no. 1–2, pp. 82–87, 2009.
- [27] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review," *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734, 2006.
- [28] H. S. Brar, M. O. Platt, M. Sarntinoranont, P. I. Martin, and M. V. Manuel, "Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants," *Jom*, vol. 61, no. 9, pp. 31–34, 2009.
- [29] F. Amerstorfer *et al.*, "Long-term in vivo degradation behavior and near-

- implant distribution of resorbed elements for magnesium alloys WZ21 and ZX50,” *Acta Biomater.*, vol. 42, pp. 440–450, 2016.
- [30] X. N. Gu and Y. F. Zheng, “A review on magnesium alloys as biodegradable materials,” *Front. Mater. Sci. China*, vol. 4, no. 2, pp. 111–115, 2010.
- [31] M. Sumita and T. Hanawa, “Failure Processes in Biometallic Materials.”
- [32] J. Nagels, M. Stokdijk, and P. M. Rozing, “Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty,” *J. Shoulder Elb. Surg.*, vol. 12, no. 1, pp. 35–39, 2003.
- [33] D. J. Breen and D. J. Stoker, “Titanium lines: a manifestation of metallosis and tissue response to titanium alloy megaprotheses at the knee,” *Clin Radiol*, vol. 47, no. 4, pp. 274–277, 1993.
- [34] D. H. StJohn, M. Qian, M. A. Easton, P. Cao, and Z. Hildebrand, “Grain refinement of magnesium alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 1669–1679, 2005.
- [35] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. 2014.
- [36] Y. Kimura and D. P. Pope, “Ductility and toughness in intermetallics,” *Intermetallics*, vol. 6, no. 7–8, pp. 567–571, 1998.
- [37] J. Koike *et al.*, “The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 7, pp. 2055–2065, 2003.
- [38] G. R. Argade, S. K. Panigrahi, and R. S. Mishra, “Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium,” *Corros. Sci.*, vol. 58, pp. 145–151, 2012.
- [39] P. Taylor, A. C. Hänzi, F. H. D. Torre, A. S. Sologubenko, and P. Gunde, “Design strategy for microalloyed ultra- ductile magnesium alloys,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 89, no. April 2013, pp. 37–41, 2009.

- [40] C. I. Chang, X. H. Du, and J. C. Huang, "Achieving ultrafine grain size in Mg-Al-Zn alloy by friction stir processing," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 3, pp. 209–212, 2007.
- [41] A. C. Hänzi, A. S. Sologubenko, P. Gunde, M. Schinhammer, and P. J. Uggowitzer, "Design considerations for achieving simultaneously high-strength and highly ductile magnesium alloys," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 92, no. 9, pp. 417–427, 2012.
- [42] C. Song, Q. Han, and Q. Zhai, "Review of grain refinement methods for as-cast microstructure of magnesium alloy," *China Foundry*, vol. 6, no. 2, pp. 93–103, 2009.
- [43] P. a. Manohar, M. Ferry, and T. Chandra, "Five Decades of the Zener Equation.," *ISIJ Int.*, vol. 38, no. 9, pp. 913–924, 1998.
- [44] F. J. Humphreys and M. Hatherly, "Chapter 11 - Grain Growth Following Recrystallization," *Recryst. Relat. Annealing Phenom. (Second Ed.)*, pp. 333–378, 2004.
- [45] M. Bamberger, G. Levi, and J. B. Vander Sande, "Precipitation hardening in Mg-Ca-Zn alloys," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 481–487, 2006.
- [46] J. F. F. Nie and B. C. C. Muddle, "Precipitation hardening of Mg-Ca(-Zn) alloys," *Scr. Mater.*, vol. 37, no. 10, pp. 1475–1481, 1997.
- [47] K. Oh-ishi, C. L. Mendis, T. Homma, S. Kamado, T. Ohkubo, and K. Hono, "Bimodally grained microstructure development during hot extrusion of Mg-2.4 Zn-0.1 Ag-0.1 Ca-0.16 Zr (at.%) alloys," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 18, pp. 5593–5604, 2009.
- [48] Z. Y. Ma, "Friction Stir Processing Technology: A Review," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 39, no. 3, pp. 642–658, 2008.
- [49] R. S. Mishra and Z. Y. Ma, "Friction stir welding and processing," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 50, no. 1–2, 2005.

- [50] K. Kumar and S. V. Kailas, "The role of friction stir welding tool on material flow and weld formation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 485, no. 1–2, pp. 367–374, 2008.
- [51] R. Jain, S. K. Pal, and S. B. Singh, "A study on the variation of forces and temperature in a friction stir welding process: A finite element approach," *J. Manuf. Process.*, vol. 23, pp. 278–286, 2016.
- [52] S. Sattari, H. Bisadi, and M. Sajed, "Mechanical Properties and Temperature Distributions of Thin Friction Stir Welded Sheets of AA5083," *Int. J. Mech. Appl.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–6, 2012.
- [53] L. Wei and T. W. Nelson, "Correlation of Microstructures and Process Variables in FSW HSLA-65 Steel," *Weld. J.*, vol. 90, no. May, pp. 95–101, 2011.
- [54] J. Gandra, R. M. Miranda, and P. Vilaça, "Effect of overlapping direction in multipass friction stir processing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 16–17, pp. 5592–5599, 2011.
- [55] M. Vargas, S. Lathabai, P. Uggowitzer, Y. Qi, D. Orlov, and Y. Estrin, "Microstructure, crystallographic texture and mechanical behaviour of friction stir processed Mg-Zn-Ca-Zr alloy ZKX50," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 685, no. December 2015, pp. 253–264, 2017.
- [56] A. Hütter *et al.*, "Surface Modification of Pure Magnesium and Magnesium Alloy AZ91 by Friction Stir Processing," *Key Eng. Mater.*, vol. 651–653, pp. 796–801, 2015.
- [57] A. Alavi Nia, H. Omidvar, and S. H. Nourbakhsh, "Effects of an overlapping multi-pass friction stir process and rapid cooling on the mechanical properties and microstructure of AZ31 magnesium alloy," *Mater. Des.*, vol. 58, pp. 298–304, 2014.
- [58] X. hao DU and B. lin WU, "Using friction stir processing to produce ultrafine-grained microstructure in AZ61 magnesium alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 18, no. 3, pp. 562–565, 2008.

- [59] W. Mohamed and K. Seiji, "Welding of Magnesium Alloys," *Trans. JWRI*, vol. 41, no. 1, pp. 11–23, 2012.
- [60] "ImageJ." [Online]. Available: <https://imagej.net/Welcome>. [Accessed: 27-Jun-2017].
- [61] Astm Standard, "E112-12:Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," *ASTM Int.*, vol. E112-12, pp. 1–27, 2012.
- [62] "Plugins." [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/>. [Accessed: 27-Jun-2017].
- [63] W. W. Seidel and F. Hahn, "Werkstofftechnik Materialwissenschaft : Verbundwerkstoffe Zu Inhaltsverzeichnis," 2009.
- [64] R. S. Mishra and Z. Y. Ma, "Friction stir welding and processing," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 50, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.
- [65] P. Asadi and G. Faraji, "Producing of AZ91 / SiC composite by friction stir processing (FSP)," pp. 247–260, 2010.
- [66] Y. Mao, L. Ke, F. Liu, and C. Huang, "Effect of welding parameters on microstructure and mechanical properties of friction stir welded joints of 2060 aluminum lithium alloy," pp. 1419–1431, 2015.
- [67] E. P. Silva, L. F. Batista, B. Callegari, and V. Ferrinho, "Microstructure and Residual Stress Formation during Friction-Stir Welding of Semi-Solid Cast ZK60-RE Magnesium Alloy," vol. 922, pp. 688–693, 2014.
- [68] S. Gencalp Irizalp and N. Saklakoglu, "Effect of Fe-rich intermetallics on the microstructure and mechanical properties of thixoformed A380 aluminum alloy," *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 17, no. 2, pp. 58–62, 2014.
- [69] J. Zhang, Y. Liu, J. Liu, Y. Yu, and S. Wang, "The effect of Gd element and solution treatment on the microstructure of AZ31 magnesium alloy and its kinetic model," *J. Alloys Compd.*, vol. 663, pp. 610–616, 2016.

- [70] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Berlin Heidelberg New York Dienes, 2007.
- [71] Z. Zhang, Q. Wu, and H. W. Zhang, "Numerical studies of effect of tool sizes and pin shapes on friction stir welding of AA2024-T3 alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 10, pp. 3293–3301, 2014.
- [72] C. H. Cáceres, J. R. Griffiths, A. R. Pakdel, and C. J. Davidson, "Microhardness mapping and the hardness-yield strength relationship in high-pressure diecast magnesium alloy AZ91," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 402, no. 1–2, pp. 259–268, 2005.

Anhang 2: Zusammenfassung Korngrößenanalyse aller Proben

	Korngröße [μm]	Standardabweichung [μm]	Anmerkung
as cast	67,36	2,41	as cast
HT01	59,78	2,21	300°C, 1h, WQ
HT02	64,75	4,40	300°C, 4h, WQ
HT03	60,79	2,23	300°C, 24h, WQ
HT04	59,02	5,43	340°C, 1h, WQ
HT05	56,68	3,60	340°C, 4h, WQ
HT06	60,19	3,11	340°C, 24h, WQ
HT07	63,21	1,22	380°C, 1h, WQ
HT08	66,92	3,06	380°C, 4h, WQ
HT09	85,24	4,48	380°C, 24h, WQ
HT10	60,81	3,15	400°C, 4h, WQ
HT11	65,30	3,82	400°C, 4h, WQ + 160°C 4h, WQ
HT12	72,55	1,99	400°C, 4h, WQ + 160°C 24h, WQ
test-24	2,27	0,24	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min
HT13	2,05	0,18	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 300°C, 1min, WQ
HT14	2,57	0,14	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 300°C, 10min, WQ
HT15	2,39	0,10	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 300°C, 60min, WQ
HT16	2,56	0,21	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 380°C, 1min, WQ
HT17	500+	0,00	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 380°C, 10min, WQ
HT18	500+	0,00	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 380°C, 60min, WQ
HT19	1,71	0,08	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 160°C, 1h, WQ
HT20	1,77	0,14	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 160°C, 4h, WQ
HT21	1,61	0,16	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 160°C, 24h, WQ
HT22	3,44	0,06	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 180°C, 4h, WQ
HT23	3,31	0,20	FSP - stir zone: 500rpm, 200mm/min; HT: 180°C, 24h, WQ

Anhang 3: Zusammenfassung Mikrohärtemessung aller Proben

Parameter:	Belastung	100 [pond]
	Dauer	15 [s]
	Steigung	2 [pond/s]
Probe	Härte	
	M [HV0,1]	σ [HV0,1]
as cast	61,6	1,52
HT01	61	1,41
HT02	65,4	0,89
HT03	69,2	0,45
HT04	66,2	2,59
HT05	67,2	2,28
HT06	71,8	0,45
HT07	66,6	2,30
HT08	71,2	1,64
HT09	73,2	2,77
HT10	70,8	0,84
HT11	76,4	1,34
HT12	77,6	2,30
test 24	94,6	0,55
HT13	83,6	1,34
HT14	81,6	0,89
HT15	80,4	3,94
HT16	88,8	0,45
HT17	63,2	3,11
HT18	67	1,22
HT19	93,4	1,95
HT20	97,6	0,55
HT21	105,4	2,07
HT22	84,2	1,30
HT23	84,6	1,14