

ZUSAMMENFASSUNG

Der Bericht fasst die Legierungsentwicklung der Stufe 1 (1. Projektjahr im Projekt REMAP) zusammen und gibt einen Einblick in die Methodik, die Legierungsauswahl und die Untersuchungsergebnisse der Laboruntersuchungen.

Legierungen

Im ersten Schritt wurden mit der Unterstützung von thermodynamischen Berechnungen sieben Legierungen definiert, welche für die Laboruntersuchungen im Frage kommen. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die chemischen Zusammensetzungen dieser Legierungen inklusive der Legierungstoleranzen. Die Benennung der Legierungen basiert auf dem ASTM-Standard, wobei die Buchstaben die Hauptlegierungselemente und die Zahlen deren Anteile in Gewichts-% (gerundet) darstellen.

Tabelle 1: Nominelle chemische Zusammensetzungen der Legierungen für die Laboruntersuchungen

Legierung	Mg	Al [Gew.%]	Ca [Gew.%]	Mn [Gew.%]	Zn [Gew.%]
AX22	Rest	2.2 – 2.4	2.1 – 2.4	~ 0.4	0
AX11	Rest	10 - 12	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	0.3 – 0.6
AX13	Rest	12 - 15	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	0.3 – 0.6
AXZ111	Rest	10 - 12	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	0.8 – 1.2
AXZ112	Rest	10 - 12	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	1.8 – 2.2
AXZ113	Rest	10 - 12	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	2.8 – 3.2
ZX32	Rest	0	1.5 – 2.5	0.15 - 0.5	2.5 – 3.5

Alle Legierungen beinhalten eine kleine Menge an Mn, welches die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen durch das Abbinden von schädlichen Schwermetallen (Fe, Ni, Cu) erhöht, ohne nachteilige Effekte hervorzurufen. Die Zugabe von Calcium soll die Oxidationsneigung der Legierungen reduzieren und so die additiven Fertigungsprozesse vereinfachen. Darüber hinaus verbessert die Zugabe von Ca die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen.

Legierungen für Strukturanwendungen

Die Legierung **AX22** basiert auf einer Strangpress-Legierung, welche am LKR in einem laufenden Forschungsprojekt (IWB 1.2.1) entwickelt wurde. Diese Legierung zeigte im stranggepressten Zustand ohne weitere Wärmebehandlung sehr gute mechanische Eigenschaften. Dies wird erreicht durch das günstige Al/Ca-Verhältnis von ~ 1, wodurch sich eine (Al,Mg)₂Ca-Phase auf der Basalebene ausbildet, welche ein Hindernis für die Versetzungsbewegung darstellen.

Durch die geringen Gesamtgehalte der Legierungselemente soll die Mischkristallhärtung weitgehend unterbunden werden. Da sich die angesprochenen (Al,Mg)₂Ca-Phasen nur an den Basalebenen ausbilden und keine weiteren Elemente vorhanden sind, welche Ausscheidungen an den Prismenebenen formen, können bei Umformtemperatur diese als zusätzliche Gleitebenen genutzt werden. Durch diese beiden Maßnahmen soll die Umformfähigkeit gewährleistet und somit die Drahtherstellung vereinfacht werden.

Nachfolgende thermodynamische Berechnungen stellen dieses Konzept deutlicher dar: Die linke Abbildung zeigt die Menge und Bildungstemperatur der Phasen in der Legierung AX22 im Gleichgewichtszustand. Die hexagonale Lavesphase C36 stellt dabei die bereits erwähnte (Al,Mg)₂Ca-Phase dar. In der rechten Abbildung kann der Anteil der im Mischkristall gelösten Elemente abgelesen

werden. Bei der Legierung AX22 lösen sich im Gleichgewichtszustand weniger als 1 Gew.% Al im Mischkristall, was deutlich geringer als die Zugabemenge an Al ist.

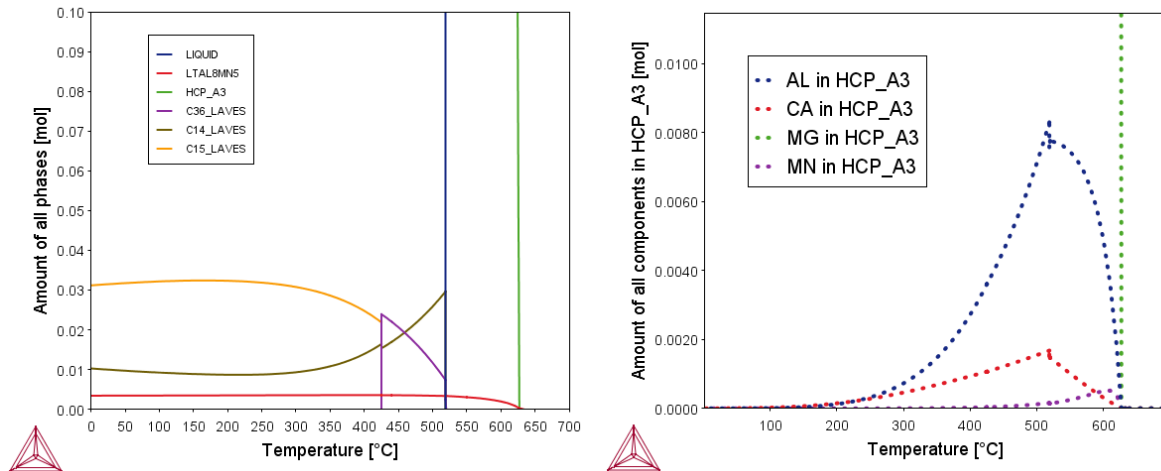


Abbildung 1: Thermodynamische Berechnungen der Legierung AX22 im Gleichgewicht. Links: Phasengleichgewicht; Rechts: Anteile der Legierungselemente Al, Ca und Mn gelöst im Mg-Mischkristall.

Die Legierung **AX11** ist eine Abwandlung der klassischen AZ91 (Mg-Al9-Zn1), welche den Standard der Mg-Gusslegierungen bildet. Die Modifikation umfasst einen höheren Al-Gehalt (Im Mittel 11 Gew.% im Vergleich zu 9 Gew.% bei AZ91), um die rasche Abkühlgeschwindigkeit der additiven Fertigungsprozesse möglichst auszunutzen. Ziel ist es, möglichst viel der eutektischen Mg-Al-Phase auszubilden, was zu hohen Festigkeiten führen soll. Durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit wird gewährleistet, dass sich diese Phase fein ausbildet bzw. durch eine gezielte Wärmebehandlung (Warmauslagerung) fein verteilt ausscheiden lässt. Eine weitere Modifikation stellt die Zugabe von Ca dar.

Die Legierungen **AXZ111**, **AXZ112** und **AXZ113** basieren auf der AX11, verfügen jedoch über einen erhöhten Zn-Gehalt (bis zu 3.2 Gew.%), wodurch die Festigkeit gesteigert werden soll. Wie in den nachfolgenden Berechnungen (AZX113 mit 3 Gew.% Zn) dargestellt, bewirkt das Zn eine geringe Mischkristallverfestigung, wesentlich entscheidender hingegen ist zum einen die Bildung neuer Phasen, zum anderen aber auch die Modifikation bereits vorhandener Phasen, insbesondere der eutektischen Phase $Mg_{17}Al_{12}$ und der C36 Laves Phase. Durch die systematische Erhöhung des Zn-Gehaltes soll der Einfluss dieser Effekte experimentell ermittelt werden.

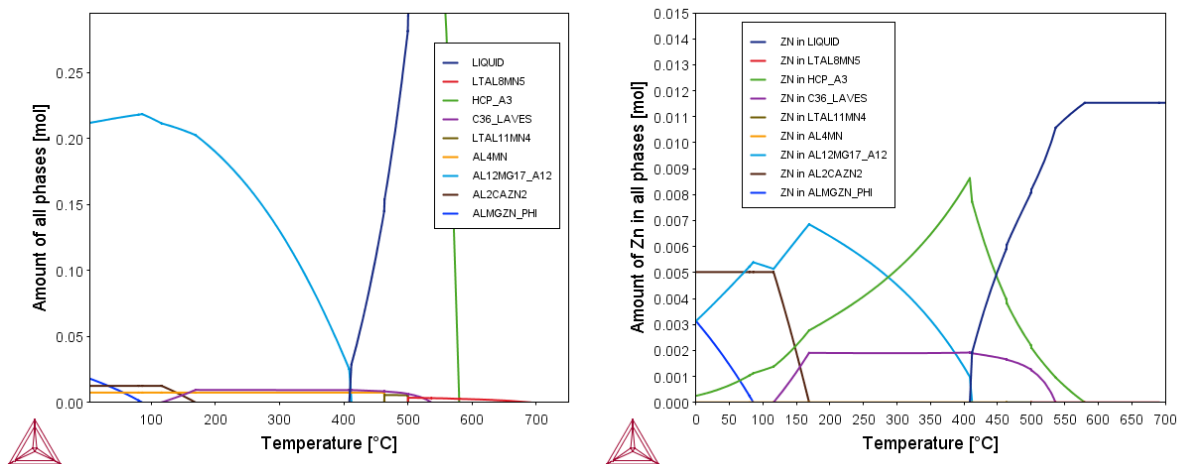


Abbildung 2: Thermodynamische Berechnung der Legierung AXZ113 mit 3 Gew. % Zn im Gleichgewicht. Links: Phasengleichgewicht, Rechts: Anteil an Zn in den jeweiligen Phasen.

Die Legierung **AX13** stellt ebenfalls eine Modifikation der Legierungen AZ91 bzw. AX11 dar. In dieser Legierung wurde der Al-Gehalt noch weiter erhöht (12-15 Gew. %), um den Effekt der verstärkten Formation von eutektischem $Mg_{17}Al_{12}$ zu untersuchen. Der positive Effekt der Al-Zugabe auf die Festigkeit von Mg-Legierungen ist bekannt. Einschränkungen gibt es jedoch durch die reduzierte Duktilität. Da die additiven Prozesse jedoch über hohe Abkühlgeschwindigkeiten verfügen, kann dieser nachteilige Effekt reduziert werden. Wie weit sich dies auswirkt, soll durch experimentelle Untersuchungen ermittelt werden.

Die nachfolgenden Berechnungen zeigen die Legierungen AX11 (links) und AX13 (rechts) im direkten Vergleich. Da die Elementgehalte mit Ausnahme des Aluminiumanteiles bei beiden Legierungen gleich sind, sind die AlMn- und AlCa-Phasen sowohl in Menge als auch Ausbildungstemperatur weitgehend ident. Große Unterschiede hingegen ergeben sich bei der Menge der eutektischen $Mg_{17}Al_{12}$. So besitzt die Legierung AX11 bei Raumtemperatur ca. 21.5 mol-% dieser Phase, während es bei der AX13 rund 27 mol-% sind. Auch bei der Phasenbildungstemperatur gibt es deutliche Unterschiede: Bei der AX11 bildet sich $Mg_{17}Al_{12}$ erst im festen Zustand, während sich bei der AX13 diese Phase bereits bei Solidustemperatur auszuschcheiden beginnt. Zu beachten ist jedoch, dass die beiden Berechnungen den Gleichgewichtszustand darstellen und eine reale Erstarrung nie diesen Bedingungen entspricht.

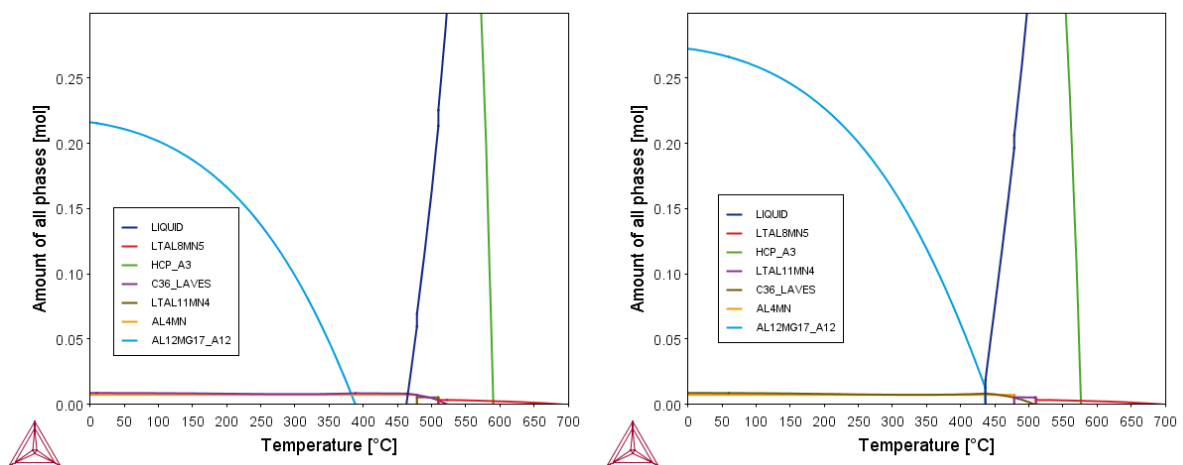


Abbildung 3: Thermodynamische Berechnungen (Gleichgewicht) der Legierungen AX11 und AX13. Die hellblaue Linie kennzeichnet die Menge an $Mg_{17}Al_{12}$, der Punkt an dem die dunkelblaue Linie die Abszisse trifft beschreibt die Solidustemperatur.

Betrachtet man die Berechnung nach Scheil (vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand und vollständige Unlöslichkeit im festen Zustand), so zeigt sich, dass sich die Phase $Mg_{17}Al_{12}$ bei beiden Legierungen schon während der Erstarrung ausbildet. Der einzige und entscheidende Unterschied ist also demnach die Menge des Eutektikums. Besonders interessant ist dieser Umstand bei eventuellen Wärmebehandlungsoperationen, bei denen die Phase zuerst (zum. teilweise) aufgelöst und in weiterer Folge fein verteilt wieder ausgeschieden werden kann.

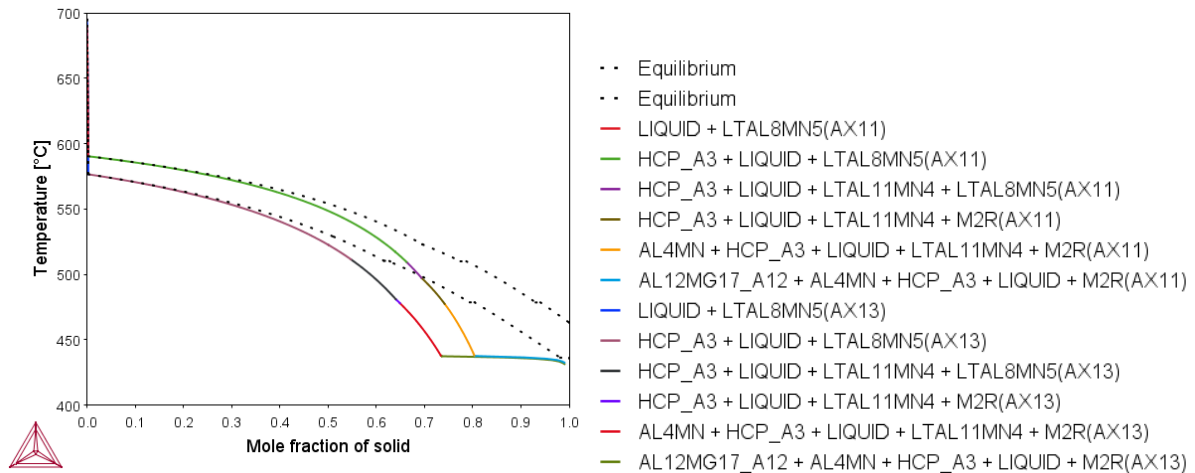


Abbildung 4: Thermodynamische Berechnungen nach Scheil der Legierungen AX11 und AX13. Die annähernd horizontale Linie am Ende der Erstarrung (hellblau) zeigt die Menge an $Mg_{17}Al_{12}$, welche sich während der Erstarrung ausbildet.

Legierungen für Anwendungen in der Medizintechnik (bioresorbierbar)

In der Medizin gibt es zum Teil widersprüchliche Diskussionen zum negativen Einfluss von Aluminium auf bestimmte Erkrankungen. So steht Al beispielsweise in Verdacht, Alzheimer auszulösen oder zumindest in Verbindung damit zu stehen. Aus diesem Grund sollen (bzw. dürfen) bioresorbierbare Legierungen, welche in der Humanmedizin eingesetzt werden sollen, kein Aluminium enthalten.

Positive Ergebnisse wurden in den letzten Jahren mit Legierungen basierend auf dem System Mg-Zn-Ca (ZX) erzielt. Als Beispiel sei hier die Legierung ZX10 genannt, welche durch die geringen Elementgehalte über derart gute Umformfähigkeit verfügt, dass Stents damit erzeugt und erfolgreich angewendet werden können. Da Stents im Einsatz stark gedehnt werden müssen, ist diese hohe Umformfähigkeit notwendig. Damit einher geht jedoch immer ein Kompromiss bei der erreichbaren maximalen Festigkeit. Je höher die Festigkeit, umso geringer auch die Umformfähigkeit. Da das potentielle Anwendungsgebiet von additiv gefertigten Teilen in der Humanmedizin weniger Stents, sondern vielmehr Knochenschrauben und ähnliche stabilisierende Strukturen sind, ist eine derartige Duktilität nicht vonnöten. Viel mehr stehen die mechanische Stabilität und daher Eigenschaften wie Streckgrenze, Zugfestigkeit, Biegesteifigkeit und Druckstabilität im Vordergrund.

Aus diesem Grund wurde bei der Legierung **ZX32** das Konzept der bekannten ZX10 Legierung weiterverfolgt, jedoch wesentlich höhere Gehalte an Zn und Ca eingesetzt. Damit wird zum einen eine höhere Mischkristallverfestigung und zum anderen eine größere Menge an ausgeschiedenen intermetallischen Phasen erreicht. Beides soll die Festigkeit steigern. Wie bei den vorigen Legierungen wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt, um die optimale Menge an Legierungselementen zu ermitteln. Vergleicht man die Berechnungen der beiden Legierungen im Gleichgewicht, so sieht man, dass die gleichen Phasen auftreten, diese bei der ZX32 (rechts) jedoch in viel größerer Menge vorliegen als bei ZX10 (links). Weiters erkennt man, dass sich die Phasen bei der ZX10 durch eine gezielte Wärmebehandlung komplett vermeiden lassen können, während dies bei der ZX32 nicht der Fall ist. Bei der Umformlegierung ZX10 wird derartiges Verhalten benötigt, um die hohe Umformfähigkeit und ein feines Korn nach der Umformung zu gewährleisten. Im Fall der ZX32 ist dies nicht notwendig, da das Einsatzgebiet die additive Fertigung ist und das feine Korn nach der Umformung nicht benötigt wird.

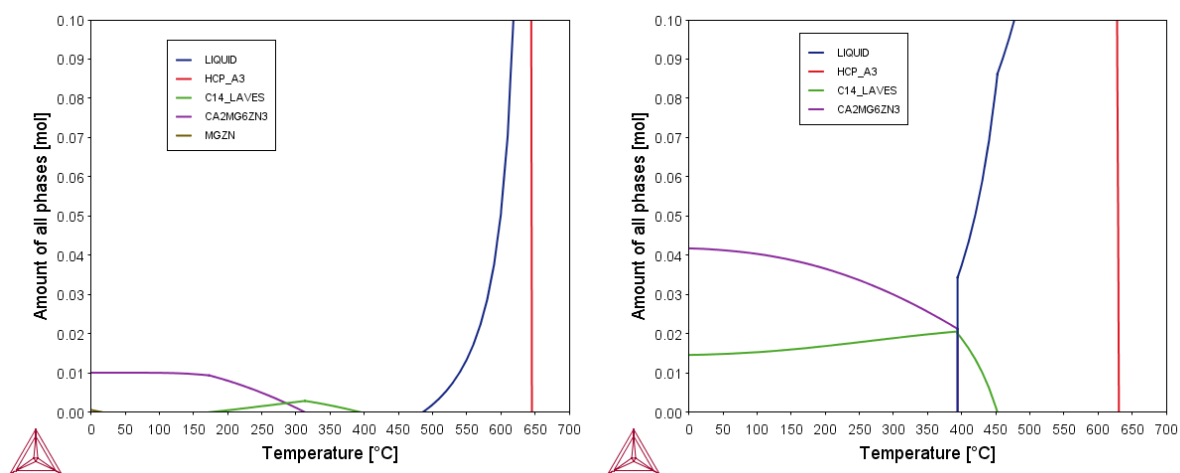


Abbildung 5: Thermodynamische Berechnungen der Legierungen ZX10 (links) und ZX32 (rechts) im Gleichgewichtszustand.