

# Grenzflächenthermodynamik und Kinetik von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen

---

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät

der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Ingenieur Martin Buchmann

geboren am 03.08.1977 in Lindenfels

**Gutachter:**

- 1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr,  
Friedrich-Schiller-Universität Jena**
- 2. Prof. Dr. rer. nat. Dieter M. Herlach,  
Ruhr-Universität Bochum**
- 3. Prof. Dr. rer. nat. habil., Dipl. Phys. Andreas Ludwig,  
University of Leoben**

**Tag des Rigorosums: 08.12.2008**

**Tag der Verteidigung: 21.04.2009**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1	Die technologische Bedeutung des Schmelzens	3
2.2	Experimentelle Arbeiten zum Schmelzen	5
2.3	Umschmelzvorgänge	10
2.3.1	Temperatur-Gradienten-Zonen-Schmelzen	10
2.3.2	Wanderung flüssiger Filme	12
2.4	Thermodynamischer Zustand an der Phasengrenze	15
2.5	Zusammenfassung und Problemstellung	17
<b>3</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>18</b>
3.1	Experimentelles Vorgehen	19
3.1.1	Herstellung der Ausgangsproben	19
3.1.2	Einstellung der Ausgangsgefüge	20
3.1.3	Charakterisierung der Ausgangsproben	23
3.1.4	Aufschmelzexperimente im Induktionsofen	23
3.2	Ergebnisse	28
3.2.1	Charakterisierung der entstandenen Gefüge	28
3.2.2	Konzentrationsverteilung im Zweiphasengebiet	35
3.3	Diskussion	42
<b>4</b>	<b>Modellierung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen</b>	<b>49</b>
4.1	Grundlagen des Modells	50
4.1.1	Phasenumwandlungen im stationären Zustand	55
4.1.2	Transiente Phasenumwandlungen	56
4.2	Ergebnisse des Modells	61
4.2.1	Phasenumwandlungen im stationären Zustand	61
4.2.2	Transiente Phasenumwandlungen	70
4.3	Diskussion des Modells	82
4.3.1	Vergleich mit der Theorie der raschen Erstarrung	82
4.3.2	Die Kinetik von Erstarrung und Schmelzen	84
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>

# Einleitung

---

In der überwiegenden Zahl der Arbeiten, die sich mit Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen in metallischen Legierungen beschäftigen, wird davon ausgegangen, daß sich das Gefüge während des Erstarrens bildet und kaum durch vorangegangenes Aufschmelzen beeinflusst ist. In den einschlägigen Lehrwerken zu Phasenumwandlungen findet das Schmelzen deshalb kaum Beachtung. In den letzten Jahren fanden sich aber immer mehr Belege dafür, daß auch Schmelzvorgänge bei der Strukturbildung in vielen technischen Prozessen eine wichtige Rolle spielen können, da Schmelzen und Erstarren nicht immer zeitlich voneinander getrennt sind. Im Temperaturbereich, in dem feste und flüssige Phase in einer metallischen Legierung nebeneinander vorliegen („Mushy-Zone“) können beide Prozesse gleichzeitig ablaufen, auch wenn dem Material in der Summe Enthalpie entzogen wird. Bereits erstarrte Bereiche schmelzen lokal wieder auf und erstarren später erneut. Dies kann drastische Auswirkungen auf die Eigenschaften des Gußstücks haben. Dies wird besonders deutlich, wenn sich die Mushy-Zone einer Legierung in einem Temperaturgradienten befindet. Es kommt zu Schmelz- und Wiedererstarungsvorgängen, welche zur Bildung eines makroskopischen Konzentrationsgradienten und zu Änderungen der Gefügekenngößen führen können.

Thermodynamik und Kinetik des Aufschmelzens sind noch nicht vollständig verstanden. Für einige Aspekte der Thermodynamik und Kinetik der Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen fehlt bislang in der Literatur eine konsistente Beschreibung. So wird z. B. im Gegensatz zum Unterkühlen bei der Erstarrung ein Überhitzen von Festkörpern nur unter besonderen Bedingungen beobachtet. Überhitzen bedeutet, daß ein homogener Festkörper oberhalb seiner eigentlichen Solidustemperatur metastabil über eine endliche Zeit besteht. Wie ein Festkörper Überhitzungen beim Aufschmelzen vermeidet, muß noch geklärt werden.

Ein weiterer Aspekt, der in der Literatur noch nicht ausreichend beschrieben ist, ist der Einfluß von Nichtgleichgewichtseffekten auf die Grenzflächengeschwindigkeit und Konzentrationsverteilung. Dieser Einfluß kann bislang noch nicht auf einfache und allgemeingültige Art und Weise beschrieben werden. Die existierenden Modelle, z. B. aus der Theorie der raschen Erstarrung, beschränken sich oftmals auf einen stationären

## 1 Einleitung

Zustand, d. h. vernachlässigen Diffusion in der wachsenden Phase oder führen spezielle analytische Näherungen für das Erstarren in die Beschreibung der Triebkräfte ein. Dadurch ist eine einfache Übertragung dieser Modelle auf das Schmelzen nicht möglich.

Auch experimentell sind Schmelzvorgänge deutlich schwieriger zu beobachten als Erstarrungsvorgänge, da metallische Proben nur im festen Zustand einer Untersuchung leicht zugänglich sind. Abschrecken einer (teilweise) flüssigen Legierung führt zu Artefakten, die das Gefüge wesentlich verändern können. In der vorliegenden Arbeit werden Schmelzprozesse theoretisch und experimentell untersucht. Über Umschmelzvorgänge, d. h. gleichzeitiges, aber räumlich getrenntes Schmelzen und Erstarren in einem steilen Temperaturgradienten werden Gefüge und Konzentrationsverteilungen erzeugt, anhand derer Rückschlüsse auf das Schmelzverhalten gezogen werden können. Hierzu werden an Proben einphasiger Al-Cu-Legierungen Schmelz- und Wiedererstarungsexperimente durchgeführt und die Gefüge- und Konzentrationsveränderungen sowie der Abbau von Übersättigungen untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll ein Modell entwickelt und implementiert werden, welches es ermöglicht, die Gleichgewichtseinstellung an Fest-Flüssig-Phasengrenzen beim Schmelzen und Erstarren quantitativ zu beschreiben. Dazu wird die Kinetik der einzelnen Prozesse an der Phasengrenze identifiziert und konsistent mit der Thermodynamik gekoppelt. Eine kürzlich entwickelte Erweiterung der thermodynamischen Beschreibungen von Phasenumwandlungen erlaubt die Identifikation der individuellen Triebkräfte in den realen G-X-Kurven. Dadurch kann auf analytische Näherungen verzichtet und können physikalisch unsinnige Grenzflächenkonzentrationen ausgeschlossen werden. Die Unterschiede zwischen Erstarren und Schmelzen in der Thermodynamik und Kinetik können somit quantitativ untersucht werden.

# Stand des Wissens

---

Um die Bedeutung des Schmelzens auf die Entwicklung metallischer Gefüge darzustellen, sollen zum einen die in der Literatur vorhandenen Untersuchungen zur technologischen Bedeutung des Schmelzens und zum anderen die wichtigsten experimentellen Arbeiten behandelt werden. Besonders wichtig hierbei sind Umschmelzvorgänge, d. h. Vorgänge bei denen Schmelzen und Erstarren gleichzeitig stattfinden, ohne daß es zu einer nennenswerten Änderung des Festkörperanteils kommt. In der Literatur werden als wichtigste das Temperatur-Gradienten-Zonen-Schmelzen (TGZS) und die Wanderung flüssiger Filme (Liquid Film Migration – LFM) beschrieben.

Weiterhin soll der aktuelle Stand des Wissens bezüglich der thermodynamischen Beschreibung des Ungleichgewichts an der Fest-Flüssig-Phasengrenze dargestellt werden; da es für eine korrekte Beschreibung der Kinetik des Schmelzens notwendig ist, die Kontaktbedingungen an der Phasengrenze physikalisch konsistent zu modellieren.

## 2.1 Die technologische Bedeutung des Schmelzens

In zahlreichen technologischen Anwendungen wie dem Stranggießen (EMLEY, 1976), dem Schmelzen von Stahlschrott (SZEKELY et al., 1972) oder der Einkristallzucht (DEN BOGAERT und DUPERT, 1996) treten lokale Umschmelzprozesse auf. Bei der dendritischen Erstarrung von metallischen Legierungen können sich im Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet Dendritenarme durch Rückschmelzen ablösen und in der Schmelze als Keime für neue Körner dienen (HELLAWELL et al., 1997; SCHNEIDER et al., 1997; PARADIES et al., 1997; LI et al., 1998; HERLACH et al., 2001).

Untersuchungen von PANKIN et al. (1996) an hochlegierten Ni-Legierungen zeigen, daß eine temporäre Umkehrung der Erstarrungsgeschwindigkeit eine Stabilisierung der Erstarrungsfront zur Folge hat. Durch das zeitweilige Aufschmelzen des bereits erstarrten Bereichs wird eine Homogenisierung der Legierungskonzentration an der ehemaligen Fest-Flüssig-Grenzfläche erreicht.

In einem Übersichtsartikel über Stranggußverfahren berichtet EMLEY (1976) von Oberflächendefekten bei Gußstücken, die durch Rückschmelzvorgänge verursacht wer-

den. Durch einen Luftspalt zwischen Gußform und Gußstück wird die Wärmeabfuhr behindert und es kann zum erneuten Aufschmelzen der Gußstückoberfläche kommen. Dies wirkt sich negativ auf die Oberflächenqualität aus.

Das vorzeitige Aufschmelzen von Eisen in geschmolzenem Stahlschrott haben SZEKELY et al. (1972) untersucht. Bei diesem für die Stahlherstellung wichtigen Prozeß kommt es zu Schmelzvorgängen, die aufgrund unterschiedlicher Kohlenstoffkonzentrationen in den verschiedenen Stahlsorten ausgelöst werden.

DEN BOGAERT und DUPERT (1996) haben den Einfluß von Schmelzvorgängen während der Einkristallzucht im Czochralski-Verfahren untersucht. Am Tripelpunkt von Schmelze, Festkörper und Atmosphäre kann es zu Rückschmelzvorgängen kommen, die sich negativ auf die Eigenschaften des Einkristalls auswirken.

Zum ersten Mal wird von HELLAWEEL et al. (1997) ausführlich diskutiert, daß abgeschmolzene Dendritenarme als Keime für neue globulare Körner in gerichtet erstarrten Strukturen dienen können. An organischen Legierungen (Succinonitril/Wasser) durchgeführte Experimente zeigen dies deutlich und erlauben eine Quantifizierung des Abschmelzens.

SCHNEIDER et al. (1997) zeigen, daß Fragmente von Dendritenarmen für die sogenannten Freckle-Defekte bei einkristallinen Nickel-Basis-Superlegierungen verantwortlich sind. Durch Simulationsrechnungen ist die Zahl und Form der Defekte vorhersagbar. Die Bildung von Makroseigerungen in Nickel-Basis-Superlegierungen führen SCHNEIDER et al. (1997) ebenfalls auf Dendritenarmfragmente zurück und bestätigen diese Vorstellung durch Simulationen.

An transparenten Succinonitril-Aceton-Legierungen ist das Ablösen der Dendritenarme direkt sichtbar (PARADIES et al., 1997). So kann der Mechanismus von HELLAWEEL et al. (1997) bestätigt und ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Ablösungsrate und der Geschwindigkeit des Schmelzestroms zwischen den Dendriten angegeben werden.

Im Gegensatz zu späteren Arbeiten geben HELLAWEEL et al. (1997) nur Abschmelzen als Ursache für das Ablösen von Dendritenarmen an und berufen sich auf Abschätzungen der mechanischen Biegefestigkeit der Dendritenarme, die einem Abbrechen durch Schmelzströmungen widersprechen. LI et al. (1998) und HERLACH et al. (2001) haben den Einfluß der Dendritenarmfragmente auf die Gefügeentwicklung bei Ni-Cu-Legierungen untersucht und geben zwei Ursachen für das Ablösen an: konstitutionelles Abschmelzen von Dendritenarmen für geringe Unterkühlungen und Abbrechen von Dendritenarmen aufgrund mechanischer Spannungen für hohe Unterkühlungen. Diese Unterscheidung ist jedoch noch nicht allgemein akzeptiert.

Diese Beispiele zeigen, daß Umschmelzvorgänge in einer Reihe von praktischen Anwendungen auftreten und die Kenntnis ihrer Mechanismen für die Weiterentwicklung und Verbesserung der jeweiligen Anwendung nötig ist. Auch für die korrekte Simulation von Gieß- und Erstarrungsvorgängen ist eine richtige Behandlung des Umschmelzens notwendig (RAPPAZ und VOLLER, 1990; CAMPBELL, 1995; COMBEAU et al., 1996). Die Frage, welche Konzentrationen an realen Fest-Flüssig-Grenzflächen auftreten können, ist für die Simulationen von großer Bedeutung. Eine Beschränkung auf Gleichgewichts-Phasendiagramme führt zu unrealistischen Ergebnissen.

## 2.2 Experimentelle Arbeiten zum Schmelzen

Mit gerichteten Schmelzexperimente wurde versucht, eine Beschreibung für das Schmelzen herzuleiten, wie es durch ähnliche Experimente beim Erstarren gelungen ist. Analog zu MULLINS und SEKERKA (1964) haben WOODRUFF und FORTY (1967) und WOODRUFF (1968) die Stabilität einer ebenen Grenzfläche beim Schmelzen einer binären Legierung untersucht. Unter Berücksichtigung der Diffusion im Festkörper konnte zum ersten Mal ein Stabilitätskriterium für das Schmelzen angegeben werden (WOODRUFF, 1968). CHEN und JACKSON (1971) greifen dieses Stabilitätskriterium in einer späteren Arbeit auf und führen Untersuchungen an transparenten organischen Legierungen durch. CHEN und JACKSON zeigen, daß die Wellenlänge der Instabilität in weiten Bereichen unabhängig von der Konzentration ist und daß die Diffusion in der Schmelze die Kinetik bestimmt.

VERHOEVEN und HEIMES (1971) haben den Konzentrationsverlauf der Legierungsatome beim gerichteten Schmelzen aus den Diffusionsgleichungen berechnet. In späteren Experimenten haben VERHOEVEN und GIBSON (1971a,b) dies an Sn-Sb und Sn-Bi-Legierungen untersucht. VERHOEVEN und GIBSON gehen in Analogie des unterkühlten Bereichs bei der Erstarrung von der Bildung eines überhitzten Bereichs an der Fest-Flüssig-Grenzfläche aus. Für hohe Temperaturgradienten ist diese Grenzfläche stabil, wie es von den Stabilitätskriterien vorhergesagt wird. Für niedrige Temperaturgradienten hingegen wird die Grenzfläche instabil. VERHOEVEN und GIBSON (1971a) geben als Ursache hierfür ein heterogenes Schmelzen im überhitzten Bereich an. In einer späteren Arbeit untersucht GORBUNOV (1992) die Entstehung von Schmelzdendriten in NaCl. Die Krümmung an der Dendritenspitze, die Geschwindigkeit und der Abstand der Verzweigungen werden quantifiziert und mit typischen Werten für Erstarrungsdendriten verglichen.

KUCHARENKO (1975) zeigt, daß ein übersättigter Festkörper das Gleichgewicht durch Umschmelzvorgänge erreichen kann. Eine Schmelzschicht wandert von der Korngrenze durch das übersättigte Korn und ein neues Korn mit der Gleichgewichtskonzentration erstarrt.

Für die Vorstellung, daß Schmelzen einfach als inverses Erstarren zu behandeln ist, finden sich in der Literatur immer wieder Arbeiten, die sie widerlegen. Vor allem die Tatsache, daß eine Überhitzung in der Praxis nicht beobachtet wird, spricht gegen diese Vorstellung. In verschiedenen Arbeiten konnte eine Überhitzung direkt oder indirekt nachgewiesen werden, allerdings nur für spezielle Systeme und Experimente mit gezieltem und erheblichem Aufwand (KÄSS und MAGUN, 1961; ABBASCHIAN und RAVITZ, 1975; DAEGES et al., 1986; ALLEN et al., 1989; BASAK et al., 1999; GOSWAMI und CHATTOPADHYAY, 1993, 1995b).

Schon FRANK (1939) hat versucht, aus theoretischen Überlegungen einen Unterschied zwischen Schmelzen und Erstarren herzuleiten und zu erklären, warum ein Überhitzen eines Festkörpers in der Praxis nicht beobachtet wird. KÄSS und MAGUN (1961) diskutieren später allgemein, warum Überhitzungen von Kristallen experimentell schwer zu



erreichen sind. Durch induktives Aufheizen von Eis weisen sie Überhitzungen von Eis um 0,3 K nach.

Durch Molekular-Dynamik-Simulationen an Lennard-Jones-Kristallen ohne Oberfläche haben JIN et al. (2001) den Mechanismus der homogenen Schmelzkeimbildung untersucht. Als Ergebnis der Simulation können Aussagen über die kritische Größe homogener Schmelzkeime getroffen und die Kriterien von LINDEMANN (1910) und BORN (1939), wann ein Kristall theoretisch schmilzt, überprüft werden.

BORN (1939) entwirft ein Gesetz, wann ein Festkörper schmilzt, indem er die Scherspannungen der Gitterschwingungen betrachtet und dabei auf Ergebnisse von LINDEMANN (1910) zurückgreift. Über Berechnungen der Keimbildungsrate erhalten LU und LI (1998) Aussagen über die maximale Überhitzung, bevor es zur homogenen Keimbildung von Schmelze kommt. Als theoretisches Maximum wird eine Temperatur von  $1,2T_m$  angegeben.

ABBASCHIAN und RAVITZ (1975) haben die Schmelzkinetik von Ga-Einkristallen untersucht. Die Schmelzrate wurde abhängig von der kristallographischen Orientierung ermittelt. Analog zu VOLMER und SCHMIDT (1937) können Überhitzungen von 0,1 K in den verwendeten Ga-Proben – 0,5 mm dicke Kapillare – über die Widerstandsänderung einer Wheatstone-Brücke gemessen werden. ABBASCHIAN und RAVITZ geben eine quantitative Beziehung zwischen der Schmelzgeschwindigkeit und der Überhitzung an und diskutieren einen versetzungsabhängigen Schmelzmechanismus für ihre Proben.

DELOGU (2006a,b) untersucht den Zusammenhang zwischen Schwingungsunordnung im Kristall und Topologischer Unordnung an Oberflächen mittels Molekular-Dynamik-Simulationen. Ein Mechanismus für defektinduziertes Schmelzen wird abgeleitet, d. h. Keimbildung von Schmelze an Defekten im Kristall. Schon früher wurde der Einfluß von Defekten und Oberflächen auf das Schmelzen untersucht (SHEWMON, 1957; McLEAN, 1957; CAHN, 1978, 1986; MADDOX, 1987; VAN DER VEEN, 1999; FAN und GONG, 2005; SORKIN et al., 2006).

DAEGES et al. (1986) berichten von Überhitzungen bis zu 25 K für einige Minuten, die bei Untersuchungen an einkristallinen Ag-Kugeln (120–160  $\mu\text{m}$  Durchmesser) auftreten. Die Ag-Kugeln wurden galvanisch mit Au beschichtet (Schichtdicke 11  $\mu\text{m}$ ) und einem Temperaturzyklus unterzogen. Danach wurden die Au-Konzentration in den Ag-Kugeln und das Gefüge untersucht. Für eine kleine Anzahl von Kugeln, die nicht näher quantifiziert wird, kann kein Aufschmelzen des Ag-Kerns beobachtet werden, d. h. die Konzentrationsprofile innerhalb der Ag-Kugeln nach der Wärmebehandlung entsprechen denen reiner Festkörperdiffusion. Damit weisen DAEGES et al. nach, daß diese Teilchen während des Temperaturzyklus als überhitzte Festkörper existiert haben.

DASH (1989) zeigt in einem Übersichtsartikel, daß in zahlreichen experimentellen Arbeiten für Eis nachgewiesen werden konnte, daß ein Festkörper auch schon knapp unterhalb seiner Schmelztemperatur von seiner eigenen Schmelze benetzt ist. Als Begründung wird die Verminderung der Oberflächenspannung zwischen der festen Phase und der Gasphase angeführt; eine Idee, die schon Faraday im 19ten Jahrhundert hatte. Dieses als „Premelting“ bezeichnete Phänomen ist eine mögliche Ursache, warum unter praktischen Bedingungen keine Überhitzung beobachtet werden kann.

Die Auswirkung der Heizrate auf das Schmelzen von Sn-Bi-Teilchen (Durchmesser 5–20  $\mu\text{m}$ ) haben ALLEN et al. (1989) untersucht. Bei Heizraten von 0,05 K/s bis 50 K/s wurden Temperaturverläufe durch DSC-Messungen aufgenommen. Mit Hilfe dieser Daten kann die Temperatur  $T_0$  abgeschätzt werden. Bei  $T_0$  haben Festkörper und Schmelze die gleiche freie Enthalpie  $G$  (Abbildung 2.1). Bei dieser Temperatur ist es thermodynamisch möglich, daß ein Festkörper ohne Konzentrationsänderungen schmilzt. Für verschiedene Heizraten wurde eine Überhitzung in den Teilchen festgestellt, d. h. der Festkörper beginnt nicht bei  $T_S$  zu schmelzen, sondern bei höheren Temperaturen bis zu  $T_0$  (Abbildung 2.2).

BASAK et al. (1999) haben Experimente an Nb-Ti-Drähten durchgeführt und neben dem Einfluß der Heizrate auch den Einfluß der Ausgangskorngröße untersucht. Die Drähte erlauben hohe Heizraten von  $10^2$  bis  $10^4$  K/s durch Widerstandsheizung. BASAK et al. geben die höchste Schmelzgeschwindigkeit mit 0,2 cm/s an und gehen davon aus, daß das Gleichgewicht an der Grenzfläche erhalten bleibt.

KANG et al. (1995) haben das erneute Aufschmelzen von rasch erstarrten Sn-Pb-Legierungen untersucht. Die lokale Konzentrationsänderung durch thermisches Schmelzen und anschließendes Wiedererstarren wurden modelliert und experimentell untersucht. Aufgrund zahlreicher Vereinfachungen bei der Modellierung der Wärmeleitung kann die Geschwindigkeit der Fest-Flüssig-Phasengrenze nur in einem kleinen, zentralen Teil der Proben korrekt beschrieben werden. Aussagen über ein Abweichen der Grenzflächenkonzentrationen vom lokalen Gleichgewicht werden nicht getroffen.

Durch Konvektion während des Erstarrens kann übersättigte Schmelze in Kontakt mit bereits erstarrtem Festkörper kommen. HAN und HELLAWELL (1997) beobachten deshalb zwei Bereiche von Schmelzgeschwindigkeiten, die durch zwei unterschiedliche Mechanismen entstehen: Zum einen durch Auflösen aufgrund einer zu hohen Konzentration von Legierungsatomen und zum anderen durch thermisch kontrolliertes Schmelzen.

Den Einfluß von Konvektion und exothermer Mischungsenthalpie auf Schmelzvorgänge haben HU und ARGYROPOULOS (1997) untersucht. Es wurde ein Modell für die Stoff- und Wärmetransportvorgänge entwickelt und Simulationsrechnungen durchgeführt. Das Modell wird durch Experimente in zwei Temperaturbereichen bestätigt: Mit Eis-Schwefelsäure für niedrige Temperaturen und mit Eisen-Silizium-Legierungen für hohe Temperaturen.

WAN et al. (1998) haben den Einfluß des Diffusionsstroms auf das Schmelzen bzw. Auflösen einer ebenen Front bei konstanter Temperatur untersucht. Neben der Lösung der Diffusionsgleichungen werden die Ergebnisse auch durch Experimente an organischen Legierungen bestätigt.

RETTENMAYR et al. (1997) geben eine Methode an, die es ermöglicht, die Konzentrationen an einer schmelzenden Fest-Flüssig-Grenzfläche halbquantitativ zu bestimmen und somit die Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht abzuschätzen. Eine übersättigte Al-Mg-Schmelze wurde in Kontakt mit reinem Al gebracht und die Konzentrationen an der Grenzfläche nach Abschrecken der Probe durch EDX-Messungen bestimmt. Die Schmelzgeschwindigkeit der Grenzfläche wurde sowohl

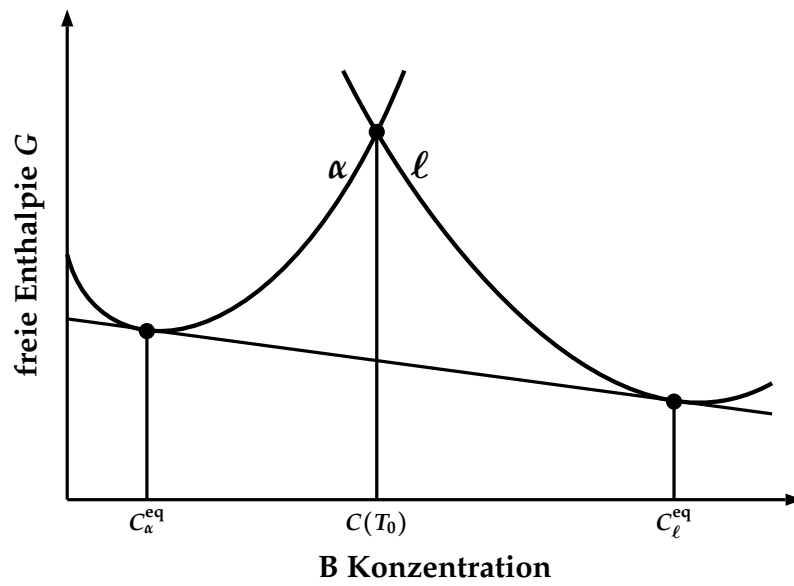


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der  $G$ - $X$ -Kurven einer festen und flüssigen Phase mit den Gleichgewichtskonzentrationen

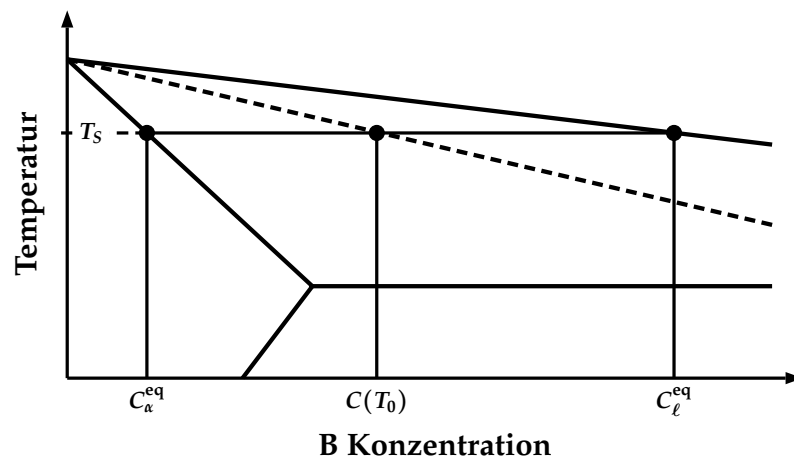


Abb. 2.2: Schematisches Phasendiagramm mit  $T_0$ -Kurve

geometrisch als auch über eine Wärmebilanzrechnung berechnet; die beiden Werte zeigen gute Übereinstimmung. Trotz der geringen Schmelzgeschwindigkeit von ca.  $30 \mu\text{m/s}$  kann eine deutliche Abweichung von den Gleichgewichtskonzentrationen von bis zu 50 % beobachtet werden.

DUTTA und RETTENMAYR (2000) haben mit ähnlichen Experimenten die Kinetik des Schmelzens, d. h. den Einfluß von Temperatur und Konzentrationsunterschied auf die Grenzflächengeschwindigkeit während des Schmelzens untersucht. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den geometrischen Geschwindigkeiten und den aus der Wärmebilanz berechneten Werten. Die quantitativen Zusammenhänge zwischen der Temperatur, der Übersättigung und der Schmelzgeschwindigkeit werden angegeben. In einer umfangreichen Simulationsarbeit haben RETTENMAYR et al. (2001) diese quantitative Beschreibung in die Berechnung der Schmelzgeschwindigkeit miteinbezogen. Dadurch ist eine gute Vorhersage der Schmelzgeschwindigkeiten möglich, und es wird geschlossen, daß der Verlust des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts auch schon für geringe Schmelzgeschwindigkeiten auftreten kann.

Die thermodynamischen Details des Schmelzprozesses unter dem Einfluß von Konzentrationsunterschieden werden von HILLERT und RETTENMAYR (2003) ausführlich diskutiert. Die Beschränkung der Grenzflächenkonzentrationen während des Schmelzens durch die Gleichgewichtskonzentrationen wird verworfen und Bedingungen, unter denen der Verlust des thermodynamischen Gleichgewichts an der Grenzfläche auftritt, werden diskutiert.

In eutektischen und peritektischen Systemen haben BRENER und TEMKIN (2007) analytisch die Kinetik des Schmelzens an Phasengrenzen untersucht. Für isotherme Bedingungen untersuchen sie, welche Geschwindigkeiten die Diffusionsgleichungen erfüllen, wenn die Grenzflächenkonzentrationen im Gleichgewicht sind.

Zum Schmelzen von Nanopartikeln gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten. Aufgrund der verschiedenen Orientierungsbeziehungen der Partikel zur sie umgebenden Matrix und der besonderen Verhältnisse von Oberfläche zu Volumen der Partikel, bieten diese Systeme experimentelle Möglichkeiten, die sie vom Schmelzen makroskopischer Proben unterscheiden.

GOSWAMI und CHATTOPADHYAY (1993, 1995b,a) haben das Schmelzen von Nanopartikeln in einer Matrix-Phase für verschiedene Systeme untersucht (Pb in Zn und Pb in Al, Cu und Ni). Es wird ein starker Einfluß der Partikelform auf die mögliche Überhitzung beschrieben. So sind die Oberflächenenergien der Begrenzungsflächen der Partikel und Defekte an diesen Grenzflächen entscheidende Größen für die Schmelztemperatur.

ZHONG et al. (2001b) untersuchen die Asymmetrie des Schmelzens und Erstarrens durch DSC-Messungen an Al-10Gew%In-Legierungen. Der Einfluß der Keimbildung der Schmelze auf eine mögliche Überhitzung von In-Nanopartikeln wird modelliert. Der Einfluß von semikohärenten Grenzflächen auf die Kinetik des Schmelzens wurde durch Molekular-Dynamik-Rechnungen untersucht (MEI et al., 2005). Der Kontaktwinkel und der Schubmodul wurden als wichtige Größen für eine Überhitzung von Nanopartikeln identifiziert.

ZHONG et al. (2001a) haben die Überhitzung von Ag-Nanopartikeln in einer Ni-Matrix untersucht. Durch DSC-Messungen wurden Überhitzungen bis zu 70 K bei Heizraten von 20 K/min beobachtet. Ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Schmelztemperatur wurde durch XRD-Messungen ermittelt: Für kleinere Partikel wird eine größere Überhitzung erreicht. Außerdem wurde ein thermodynamisches Modell entwickelt, welches den Einfluß der Partikel-Matrix-Grenzfläche auf das Schmelzen der Partikel beschreibt. Ein ähnliches Modell wurde auch von JIANG et al. (2000) entwickelt.

Den Unterschied in Kinetik und Thermodynamik zwischen Schmelzen und Erstarren bzw. Überhitzung und Unterkühlung haben BAI und LI (2005) mit Hilfe von MD-Simulationen untersucht. Der Einfluß der elastischen Energie und die Anisotropie von Schmelzen und Erstarren wurden untersucht. Es konnte bestätigt werden, daß die klassische Keimbildungstheorie beim Überhitzen nur eingeschränkt angewendet werden kann.

Die Schmelzkinetik von Pb-Nanofilmen wurden von ZHANG et al. (2006) untersucht. Durch DSC-Messungen an 6–27 nm dicken Pb-Filmen in einer Al-Matrix wurde der Einfluß der Schichtdicke und der Heizrate auf eine mögliche Überhitzung quantifiziert. Überhitzung bis zu 60 K konnten in 6 nm dicken Filmen nachgewiesen werden.

MOON et al. (2007) haben in einer theoretischen Arbeit mittels MD-Simulationen das Schmelzen von GaN Nanodrähten untersucht. Der Einfluß der Oberflächenenergie und des Durchmessers der Drähte auf den Schmelzpunkt werden quantifiziert und der Einfluß der Kristallstruktur untersucht.

## 2.3 Umschmelzvorgänge

### 2.3.1 Temperatur-Gradienten-Zonen-Schmelzen

In vielen Fällen, in denen Gefügebildung unter Einfluß eines äußeren Temperaturgradienten abläuft, kann ein Umschmelzvorgang auftreten, der in Literatur als Temperatur-Gradienten-Zonen-Schmelzen (TGZS) bzw. als „Temperature Gradient Zone Melting“ (TGZM) bezeichnet wird. Durch Schmelzen am ihrem heißeren und Erstarren am ihrem kälteren Ende der flüssigen Zone wandern flüssige Zone durch den Festkörper und können ihre Größe ändern. Dieses Phänomen kann für verschiedene Anwendungen genutzt werden, z. B. die Dotierung von Halbleitern oder die Einkristallzucht (PFANN, 1955) oder die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in der Schmelze (WATSON und HUNT, 1977). TGZS wurde erstmals 1926 von WHITMAN im arktischen Packeis beobachtet. Die während des arktischen Sommers auftretende Reduzierung des Salzgehaltes im Packeis läßt sich auf die Wanderung von Salzwassertröpfchen im Temperaturgradienten zwischen der wärmeren Luft und dem arktischen Ozean zurückführen.

Die Wanderung einer flüssigen Zone durch einen Festkörper in einem Temperaturgradienten hat TILLER (1963a,b) untersucht. Abhängig von der Geometrie der Zone, der Konvektion und der Isotropie konnte ein Modell für die Kinetik der Wanderung entwickelt werden. Am System Ge-Al wurde das Modell experimentell bestätigt.

ANTHONY und CLINE (1971) haben die Wanderung von Flüssigkeitstropfen durch einen Festkörper an transparentem KCl untersucht. Dabei konnte ein Einfluß des Transports der Salzionen vom Festkörper in die Schmelze auf die Geschwindigkeit und die Form der Tropfen im Temperaturgradienten gezeigt werden. Für große Tropfen führt die Grenzflächenkinetik zu einem Zerfall des Tropfens. Die Geschwindigkeit der Tropfen nimmt mit abnehmender Ausdehnung der Tropfen in Richtung des Temperaturgradienten ab.

Der Einfluß eines elektrischen Stroms auf die Ausbildung und Wanderung von flüssigen Legierungszonen in verschiedenen Ge-Metall-Systemen wurde von HURLE et al. (1964) untersucht. Die Rolle des Temperaturgradienten, des Peltier- und Thompson-Effekts und der Ionenwanderung wurden diskutiert. Den Einfluß eines Gradienten im elektrischen Feld auf die Wanderung flüssiger Zonen hat TILLER (1963b) diskutiert.

LOGRASSO und HELLAWELL (1984) diskutieren den Einfluß von TGZS auf die Entstehung eines Konzentrationsgradienten im Zweiphasengebiet. Für zwei Ausgangskonzentrationen wurden durch Massenbilanzrechnungen die Konzentrationsverläufe berechnet. LOGRASSO und HELLAWELL gehen davon aus, daß sich nach der Trennung von flüssiger und fester Phase im Festkörper ein Konzentrationsgradient bildet, der durch Festkörperdiffusion abgebaut wird.

BEECH (1984) hat die Bildung von an Legierungsatomen verarmten Bereichen in Al-2Gew%Au-Legierungen untersucht. Mit Röntgenabsorptionsmessungen war eine direkte Beobachtung der Bildung dieser Bereiche im Temperaturgradienten möglich. Das Entstehen dieser Bereiche konnte durch Rückschmelzvorgänge erklärt werden, die eine Diffusion des Golds vom Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet in die Flüssigkeit verursachen.

Während der dendritischen Erstarrung einer Metallegierung kann es ebenfalls zu TGZS kommen. Legierungsatome diffundieren von einem Sekundärdendritenarm in einer kühleren Zone zu einem Arm in einer wärmeren Zone, wo eine niedrigere Konzentration an Legierungsatomen herrscht. Daraus resultiert ein Abschmelzen des Dendritenarms in der heißeren Zone und ein Wachsen des Dendritenarms in der kälteren Zone. Es kommt zu einer Wanderung von Dendritenarmen und einer Homogenisierung der dendritischen Struktur. Dieser Prozeß wird durch den Konzentrationsgradienten in der Schmelze ausgelöst.

WEINBERG und TEGHTSOONIAN (1972) haben für verschiedene Cu-Legierungen u.a. den Einfluß der Gießbedingungen auf die Konzentrationsverteilung dendritisch erstarrter Proben untersucht. Die beobachtete Asymmetrie in den Seigerungsprofilen zwischen sekundären Dendritenarmen im System Cu-Ni können nur teilweise durch Diffusions- oder Konvektionsvorgänge in der Schmelze erklärt werden und deuten auf ein Auftreten von TGZS hin.

Asymmetrische Konzentrationsprofile wurden ebenfalls in austenitischen Stählen von FREDRIKSSON (1972) und SCHMIDT und FREDRIKSSON (1975) und in Al-Cu-Mg-Legierungen von XIE et al. (1999) beobachtet.

ALLEN und HUNT (1976) konnten an organischen Legierungen das Umschmelzen von Sekundärdendritenarmen direkt beobachten und durch TGZS erklären. Auch

das Entstehen von asymmetrischen, „sägezahnähnlichen“ Konzentrationsprofilen, von denen WEINBERG und TEGHTSOONIAN (1972) und XIE et al. (1999) berichteten, ist auf Konzentrationsumlagerungen durch das Abschmelzen von Dendritenarmen zurückzuführen. Es kann weiterhin gezeigt werden, daß die Dendritenarme Strecken von bis zu vier Dendritenarmabständen zurücklegen können.

KRAFT et al. (1998) weisen nach, daß TGZS eine starke Auswirkung auf die Gefügeausbildung haben kann. Ein Temperaturgradient von 1 K/mm führt in Al-Cu-Legierungen bei einer Abkühlrate von 1 K/s zu einer Verringerung des eutektischen Volumenanteils um fast 10 % verglichen mit Berechnungen, die den Einfluß von TGZS vernachlässigen.

BENIELLI et al. (2002) haben an organischen Legierungen die Entstehung und Wanderung von flüssigen Tropfen im Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet im Temperaturgradienten in-situ untersucht. Der Einfluß von TGZS sowie anderer Mechanismen wird diskutiert und gezeigt, daß Schmelzen nicht als inverses Erstarren zu verstehen ist, da die Diffusion im Festkörper deutlich langsamer ist als in der flüssigen Phase.

NGUYEN-THI et al. (2003) haben die möglichen Einflüsse von TGZS auf die Bedingungen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze bzw. im Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet vor und während gerichteter Erstarrung untersucht. In Experimenten an Al-1,5Gew%Ni-Legierung konnte die Entstehung von Konzentrationsgradienten im ehemaligen Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet nachgewiesen werden. Der Einfluß der Konvektion auf den Konzentrationsgradienten wurde mit Hilfe von Weltraumexperimenten untersucht. Es konnten keine Unterschiede zwischen Experimenten in normaler Gravitation (1 g) und verminderter Gravitation ( $\mu$ g) nachgewiesen werden.

Mittels Synchrotronstrahlung haben LI et al. (2006) den Einfluß von TGZS bei gerichteter Erstarrung auf die Dendritenmorphologie an Sn-13Gew%Bi-Legierungen in Echtzeit untersucht. Der Einfluß der Abkühlrate auf die Geschwindigkeit von TGZS wurde quantifiziert.

### 2.3.2 Wanderung flüssiger Filme

Die Wanderung flüssiger Filme durch metallische Festkörper ist in der Literatur als „Liquid Film Migration“ beschrieben (BRÉCHET und PURDY, 1988; RADHAKRISHNAN und THOMPSON, 1990; KUO und FOURNELLE, 1991; PURDY, 1991; BARKER und PURDY, 1998; MCPHEE et al., 2003).

Korngrenzen sind in metallischen Materialien bevorzugte Keimbildungsplätze für Schmelze (SHEWMON, 1957). Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes bildet sich ein flüssiger Film zwischen zwei Körnern. An den beiden Fest-Flüssig-Grenzflächen zwischen den Körnern und dem flüssigen Film stellen sich die Gleichgewichtskonzentrationen entsprechend dem Phasendiagramm ein. Sind diese Konzentrationen an den Grenzflächen aufgrund von Fluktuationen oder eines makroskopischen Konzentrationsgradienten verschieden, findet im flüssigen Film Diffusion statt und der Film beginnt zu wandern. An der Grenzfläche mit der niedrigeren Legierungskonzentration findet Schmelzen statt, während an der anderen durch diffusionsbedingte Verarmung

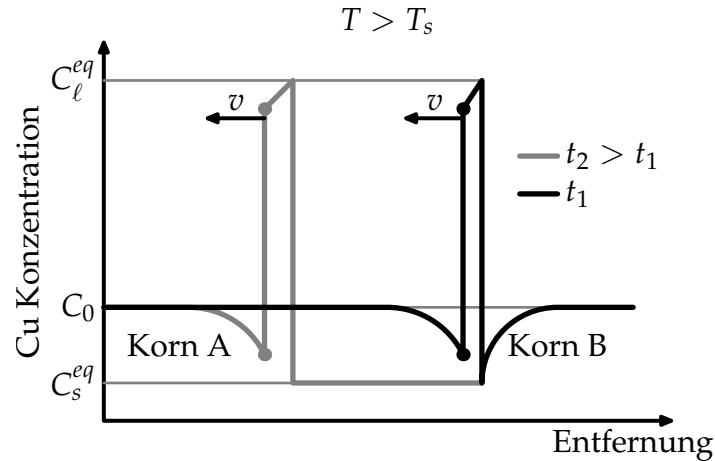


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Bewegung eines flüssigen Filmes ( $c_0$  – Ausgangskonzentration,  $c_\ell^{eq}$  – Liquiduskonzentration im Gleichgewicht,  $c_s^{eq}$  – Soliduskonzentration im Gleichgewicht)

an Legierungsatomen Erstarrung einsetzt. Der durchwanderte Bereich erstarrt mit der Gleichgewichtskonzentration bei der vorliegenden Temperatur. Liegt vorher eine Übersättigung vor, so werden die überschüssigen Legierungsatome im flüssigen Film gelöst und er verbreitert sich (PURDY, 1991). Der beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

Da die latente Wärme bei der Wanderung eines flüssigen Films gleichzeitig freigesetzt und aufgebraucht wird, besitzen die Filme eine sehr hohe Mobilität. Wie oben beschrieben, findet an der Grenzfläche mit der hohen Legierungskonzentration Schmelzen statt. Dabei handelt es sich nicht um einen Übergang in den flüssigen Zustand aufgrund einer Temperaturerhöhung, sondern um ein Auflösen des Festkörpers bei konstanter Temperatur, um die Grenzfläche in das thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Der Vorgang wird als solutales Schmelzen bezeichnet.

KUO und FOURNELLE (1991) führen den Rückgang der Wanderungsraten der flüssigen Filme in Al-2.07Gew%Cu-Legierungen mit fortschreitender Zeit auf eine Verminderung der Triebkraft zurück. Abschätzungen ergeben, daß der reine Abbau von Kohärenzspannungen nicht ausreicht, um flüssige Filme entgegen ihrer Krümmung wandern zu lassen. MCPHEE et al. (2003) untersuchen LFM beim Flüssigphasensintern von Al-Cu-Mg-Legierungen durch TEM-Untersuchungen. Konzentrationsunterschiede von Fe-Verunreinigungen führen zur Erniedrigung der Wanderungsgeschwindigkeit und zum Ablösen von flüssigen Tröpfchen, die hinter den Filmen zurückbleiben. Als Ursache hierfür werden lokale Unterschiede der Kohärenzspannungen durch unterschiedliche Fe-Konzentrationen vermutet.

Die stärkste treibende Kraft für die Wanderung von flüssigen Filmen durch den Festkörper ist chemischer Natur. Konzentrationsunterschiede in zwei verschiedenen Körnern wirken über die Grenzflächen hinweg und bewirken die Wanderung (HIL-



LERT, 1983; PURDY, 1991). Die Verzerrungsenergie der Kohärenzspannungen, welche oft als Haupttriebkraft für LFM und ähnliche Festkörperphänomene wie „Diffusion Induced Grain Boundary Migration“ (MICHAEL und WILLIAMS, 1986), „Chemically Induced Grain Boundary Migration“ (HILLERT und PURDY, 1978) oder diskontinuierliche Ausscheidung (HILLERT, 1972, 1983) diskutiert wird, wird in der Literatur auf eine höhere Konzentration an Legierungsatomen vor der wandernden Grenzfläche zurückgeführt (CHONGMO und HILLERT, 1982; BAIK und YOON, 1985; KUO und FOURNELLE, 1991; MCPHEE et al., 2003). Die höhere Konzentration an Fremdatomen bewirkt eine andere Gitterverzerrung als im wachsenden Korn und führt zu zusätzlichen Spannungen im Kristallgitter.

Neben den treibenden wirken auch zurückhaltende Kräfte. In erster Linie wirkt die Grenzflächenkrümmung der Wanderung entgegen. Sie wirkt bremsend, da sich die Grenzflächen schneller bewegen können als die Schnittlinien, an denen sie aufeinander treffen, und sich die Grenzflächen gegen den Krümmungsdruck in das benachbarte Korn bewegen. Dem Kornwachstum gegen die Krümmung der Grenzfläche, wie es bei LFM der Fall ist, liegt ein besonderer Mechanismus zugrunde. Die ersten Ergebnisse diesem Phänomen zugeschriebener Experimente wurden von HILLERT und PURDY (1978) diskutiert.

Der Einfluß von Temperaturänderungen auf die Wanderung flüssiger Filme in Mo-Ni-Legierungen wurde von BAIK und YOON (1985) untersucht. Hinter den gewanderten Filmen konnten durch konzentrationsempfindliches Ätzen Konzentrationsänderungen sichtbar gemacht werden. Die Löslichkeit von Nickel ist entsprechend dem Phasendiagramm von der Temperatur abhängig, so daß durch eine gezielte Auslagerung eine Übersättigung erzeugt werden kann, welche durch LFM abgebaut wird. Die meisten Filme wanderten gegen ihre Krümmung. Inzwischen gelten gegen ihre Krümmung wachsende Körner bzw. in zwei verschiedene Richtungen gekrümmte Grenzflächen in Gefügebildern als Nachweis für LFM (MCPHEE et al., 2003) und die wesentliche Rolle von LFM beim Flüssigphasensintern steht außer Frage.

BRENER und TEMKIN (2005) und TEMKIN (2005) untersuchen analytische Lösungen für die Diffusionsgleichungen der beiden gekoppelten Fest-Flüssig-Phasengrenzen während LFM. Unter zahlreichen Annahmen sind sie in der Lage, Lösungen für die Wanderung der Phasengrenzen im stationären Zustand zu finden. Allerdings erscheinen die Beschränkungen auf elastische Spannungen als Triebkräfte und die Annahme einer Temperaturdifferenz zwischen schmelzender und erstarrender Grenzfläche als fragwürdig.

## 2.4 Thermodynamischer Zustand an der Fest-Flüssig-Phasengrenze

Die Thermodynamik von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen wird in der Literatur schon über 100 Jahre behandelt (GIBBS, 1892; BAKER und CAHN, 1971; HILLERT und RETTENMAYR, 2003). Die Frage, welche Grenzflächenkonzentrationen möglich sind und unter welchen Bedingungen das thermodynamische Gleichgewicht an der Grenzfläche verloren geht, werden seit Jahren diskutiert. Für den Fall der Erstarrung gibt es zahlreiche Ansätze und Modelle, den Verlust des thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze zu beschreiben (AZIZ und KAPLAN, 1988; KURZ und FISCHER, 1989; CARRARD et al., 1992; CELESTINI und DEBIERRE, 2000; GALENKO, 2002; JACKSON et al., 2004; HERLACH und GALENKO, 2007).

Die theoretische Grundlage der Nichtgleichgewichtsthermodynamik der Erstarrung bildet die Arbeit von BAKER und CAHN (1971). Anhand der Konzentrationsabhängigkeit der Freien Enthalpie ( $G$ - $X$ -Kurven) wird gezeigt, welche in erster Näherung die minimalen und maximalen Festkörperkonzentrationen bei der Erstarrung sind. Allgemeine Formulierungen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik (ONSAGER, 1931; COLEMAN und TRUESDELL, 1960; KONDEPUDI und PRIGOGINE, 1998) und der chemischen Reaktionskinetik werden verwendet, um die Kinetik der Erstarrung und speziell der raschen Erstarrung mit der Thermodynamik, d. h. mit den Triebkräften für eine mögliche Phasenumwandlung zu verknüpfen.

HILLERT (1999) zeigt in einem Übersichtsartikel die Entwicklung auf, die die Beschreibung von Phasenumwandlungen in Materialien in den letzten 50 Jahren durchlaufen hat. Dabei wird vor allem auf Fest-Fest-Phasenumwandlungen, z. B. in Stählen  $\gamma$ -Fe in  $\alpha$ -Fe (HILLERT, 1957, 1969) oder Massivumwandlungen (KARLYN et al., 1969; HILLERT und SCHALIN, 2000), eingegangen. Diese Umwandlungen sind für die hier vorliegende Arbeit nicht weiter von Interesse. Allerdings können die verwendeten Modelle als Grundlage dienen, um eine Erweiterung auf Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen zu erreichen. HILLERT vergleicht weiterhin verschiedene Modelle, die Phasenumwandlungen mit Hilfe einer atomar scharfen Grenzfläche beschreiben (BAKER und CAHN, 1971; AZIZ, 1983; CAROLI et al., 1986; AZIZ und KAPLAN, 1988) und untersucht, inwieweit diese der formalen Beschreibung von (ONSAGER, 1931) folgen.

2003 zeigen Hillert und Rettenmayr nach einer längeren Diskussion (RETTENMAYR et al., 2001; HILLERT und ÅGREN, 2002; RETTENMAYR, 2003), wie eine allgemeine und konsistente Beschreibung der Thermodynamik von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen möglich ist. Die Triebkräfte für mögliche Grenzflächenreaktionen werden identifiziert und die möglichen Konzentrationsbereiche in der festen und flüssigen Phase schärfer als zuvor bei BAKER und CAHN (1971) definiert. Die Gesamttriebkraft  $\Delta G^{\text{tot}}$  wird in zwei Einzeltriebkräfte aufgeteilt:  $\Delta G^m$  für die Wanderung der Fest-Flüssig-Grenzfläche und  $\Delta G^f$  für die Umverteilung der Legierungsatome durch Diffusion über die Grenzfläche. Es wird gefordert, daß beide Triebkräfte positiv sein müssen.

Für die rasche Erstarrung, d. h. für Erstarrungsvorgänge bei Grenzflächengeschwindigkeiten  $v$  größer als die Diffusionsgeschwindigkeit  $v_D$  in der Phasengrenze, existieren zahlreiche Modelle, die den Verlust des lokalen Gleichgewichts an der Grenzfläche beschreiben, z. B. (WOOD et al., 1980; AZIZ, 1982; AZIZ und KAPLAN, 1988; AZIZ, 1994; SOBOLEV, 1995, 1998).

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist definiert als der Quotient aus dem Diffusionskoeffizienten in der Grenzfläche  $D_i$  und der Dicke der Grenzfläche  $a_0$ .

$$v_D = \frac{D_i}{a_0} \quad (2.1)$$

Diese beiden Größen sind experimentell nur schwer zugänglich und dienen in der Regel als anpaßbare Parameter der Modelle.

Bei Grenzflächengeschwindigkeiten oberhalb der Diffusionsgeschwindigkeit ist die Diffusion nicht mehr ausreichend, um für eine Umverteilung der Legierungsatome zu sorgen, und es kommt zu einer zusätzlichen Einlagerung von Legierungsatomen in den Festkörper (*solute trapping*), d. h. das Gleichgewicht an der Phasengrenze geht verloren (BAKER und CAHN, 1969). Der Verlust des Gleichgewichts wird durch einen geschwindigkeitsabhängigen Verteilungskoeffizienten  $k_v$  ausgedrückt.

Für den Fall der raschen Erstarrung strebt der Verteilungskoeffizient für hohe Geschwindigkeiten ( $v > v_D$ ) gegen 1, d. h. die Erstarrung findet ohne Konzentrationsänderung an der Phasengrenze statt. Einen Überblick über die verschiedenen Modelle der raschen Erstarrung bietet z. B. RETTENMAYR (2000).

In den wenigen experimentellen Arbeiten, die in der Literatur zu finden sind (SMITH und AZIZ, 1994; KITTL et al., 1994; AZIZ, 1997), wurden die Aussagen der Modelle überprüft. Vor allem das Modell von AZIZ und KAPLAN (1988) beschreibt die rasche Erstarrung von metallischen Legierungen ausreichend gut, ist aber nicht auf Schmelzen übertragbar. Die Wahl der Flüsse, die von AZIZ und KAPLAN (1988) getroffen wurde, wurde von HILLERT (1999) detailliert untersucht und erscheint formal fragwürdig. Die Wahl der Parameter zur Beschreibung der Grenzflächenkinetik von AZIZ und KAPLAN (1988) wurde aktuell kritisch hinterfragt (JACOT und RAPPAZ, 2002) und gibt weiteren Anlaß zur Kritik an diesem Modell.

BATTEZZATI et al. (2007) haben an der Mischungslücke im System Cu-Co den Einfluß von Entmischung in der Schmelze und rascher Erstarrung auf das Gefüge untersucht. Durch die Phasenseparation im flüssigen Zustand lassen sich bei gleichen Erstarrungsbedingungen verschiedene Gefüge von grob-globular bis fein-dendritisch abhängig von der Legierungskonzentration erzeugen.

In konzentrierten Fe-Ge-Legierungen haben BISWAS et al. (2007) den Einfluß der Nichtgleichgewichtserstarrung eines Peritektikums sowie Ordnungs-Unordnungs-Übergänge auf das Gefüge untersucht. Durch verschiedene Abschreckverfahren wurden die Erstarrungsbedingungen variiert und so der Einfluß der Unterkühlung auf die Keimbildungskinetik und Phasenauswahl untersucht.

Zahlreiche weitere Modellierungsmethoden sind in der Literatur zu finden, mit denen Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen und besonders die Erstarrung untersucht

wird. Monte-Carlo-Modelle (JACKSON et al., 1995) wurden eingesetzt, um rasche Erstarrung zu untersuchen und Einblicke in die atomistischen Vorgänge an der Fest-Flüssig-Phasengrenze zu erhalten. AZIZ (1997) stellt allerdings dar, daß Monte-Carlo-Modelle bislang daran scheitern, die stark gekoppelte Bewegung von unterschiedlichen Spezies über die Grenzfläche physikalisch konsistent zu beschreiben. Molekulardynamik-Simulationen (CELESTINI und DEBIERRE, 2000), Modelle basierend auf einer erweiterten irreversiblen Thermodynamik (GALENKO, 2002; HERLACH und GALENKO, 2007), die nicht nur lineare Terme, sondern auch komplexere Wechselwirkungen zwischen den Triebkräften und den Flüssen der Atome berücksichtigen, sowie Phasenfeldmodelle, z. B. AHMAD et al. (1998); DANILOV und NESTLER (2006) wurden entwickelt. Diese Modelle haben jeweils ihre eigenen Stärken und tragen zu neuen Erkenntnissen über die Legierungsatomumverteilung an der Grenzfläche bei. Andererseits sind diese Modelle sehr komplex und schwer für reale Vergleiche mit Experimenten zu implementieren, da sie hohe Anforderungen an die Rechenzeit stellen. Außerdem gehen z. B. die Phasenfeldmodelle von Prozessen in der Grenzfläche aus, die experimentell zur Zeit noch nicht untersucht werden können.

Für das Schmelzen gibt es in der Literatur bislang noch keinerlei Modell, das den Verlust des thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenze beschreibt. Die Neuerungen in der thermodynamischen Beschreibung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen, welche durch HILLERT und RETTENMAYR (2003) eingeführt wurden, finden in den Modellen der raschen Erstarrungstheorie noch keine Berücksichtigung.

### 2.5 Zusammenfassung und Problemstellung

Die verschiedenen Arbeiten in diesem Kapitel zeigen deutlich, daß trotz der Vielzahl der Experimente und Modellierungsversuche ein allgemeines Verständnis der physikalischen Vorgänge während des Schmelzens fehlt.

Dies liegt zum Teil daran, daß Schmelzprozesse experimentell schwer zu untersuchen sind, da metallische Proben immer abgeschreckt werden müssen, bevor sie einer Gefügeuntersuchung zugänglich sind. Dadurch kommt es immer wieder zu Artefakten, die nur schwer von den eigentlichen Schmelzvorgängen zu trennen sind. Durch lokales Umschmelzen, d. h. teilweises Schmelzen und gleichzeitiges Wiedererstarren in direkter Nachbarschaft, sollte es möglich sein, direkte Rückschlüsse auf Schmelzvorgänge aus den entstehenden Strukturen ziehen zu können und damit das Problem des Abschreckens zu umgehen.

Desweiteren fehlt bislang in der Literatur eine konsistente Beschreibung der Kinetik der Fest-Flüssig-Phasengrenze, die sowohl Erstarren als auch Schmelzen beschreibt. Aufbauend auf die thermodynamische Beschreibung von HILLERT und RETTENMAYR (2003) soll ein kinetisches Modell entwickelt werden, das es erlaubt, Schmelzvorgänge zu quantifizieren, d. h. Aussagen über mögliche Grenzflächenkonzentrationen und Geschwindigkeiten zu treffen.

## Lokale Gleichgewichtseinstellung und Gefügeentwicklung

---

Um den Einfluß von Schmelzen und Wiedererstarren auf das Gefüge einer binären metallischen Legierung zu untersuchen, wurden Experimente an Proben verschiedener Al-Cu-Legierungen durchgeführt. Die jeweilige Ausgangskonzentration und das Ausgangsgefüge richtete sich dabei nach der jeweiligen Fragestellung: Die Untersuchungen zur Einstellung des lokalen Gleichgewichtes wurden an Proben mit geringer Korngrenzendichte, d. h. einer sehr groben gerichteten Kornstruktur, durchgeführt, während die Untersuchungen der Vergrößerung an Proben mit feinkörnigem und gleichachsigem Gefüge, d. h. einer hohen Korngrenzendichte, durchgeführt wurden, siehe Tab. 3.1.

Das Vorgehen war bei allen Experimenten prinzipiell gleich: Nachdem die entsprechende Legierung erschmolzen wurde, wurden die Proben in Stangenform gegossen und wenn notwendig durch weitere Erstarrungsgänge das gewünschte Ausgangsgefüge eingestellt. Danach wurden die Proben im Induktionsofen in einem steilen Temperaturgradienten aufgeschmolzen und nach verschiedenen langen Haltezeiten wasserabgeschreckt.

Im Temperaturgradienten bildet sich zunächst in der Probe ein Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet aus. Dabei entsteht ein Gradient mit abnehmendem Festkörperanteil von

Tab. 3.1: Übersicht der verwendeten Proben

Probennummer	Ausgangsgefüge	Ausgangskonzentration Gew%	Haltezeiten min
①	gerichtet	1,7	10
②	gerichtet	1,3	15
③	gerichtet	1,9	60
④	gleichachsig	6,5	5
⑤	gleichachsig	5,0	10
⑥	gleichachsig	5,3	15

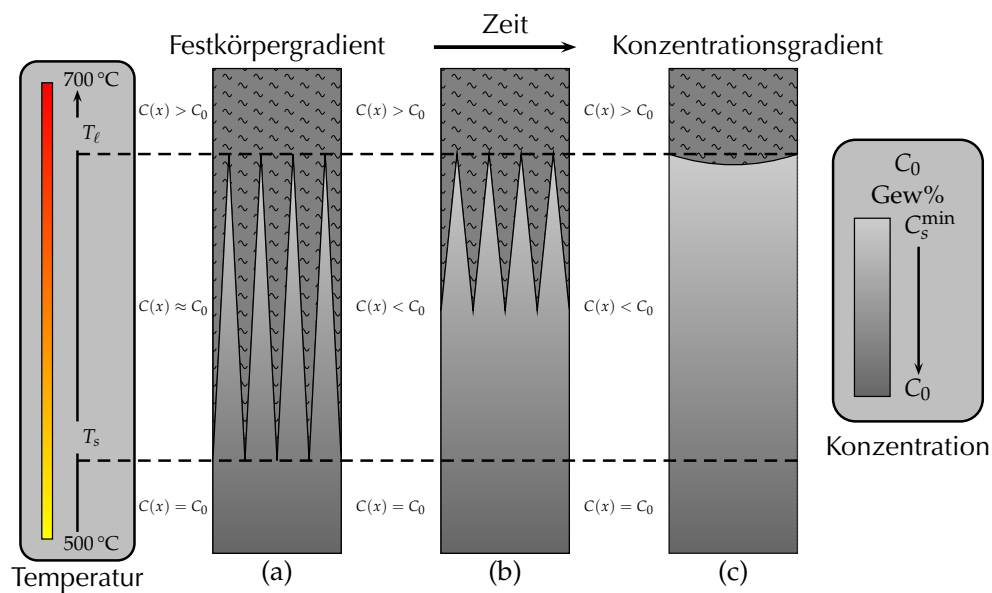


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Umwandlung des Festkörpergradienten in einen Konzentrationsgradienten

unten nach oben in der Probe (Abbildung 3.1). Lokal stellen sich die Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze entsprechend den Solidus- und Liquiduslinien im Phasendiagramm ein. Der ursprüngliche Festkörper liegt im Volumen mit höherer Konzentration als im Gleichgewicht vor, d. h. er ist lokal übersättigt bzw. überhitzt. Es existiert somit eine Triebkraft den Festkörper weiter aufzuschmelzen. Entlang der Phasengrenzen kommt es zur Bildung eines makroskopischen Konzentrationsgradienten sowohl im Festkörper als auch in der Schmelze. Stofftransportprozesse entlang dieses makroskopischen Konzentrationsgradienten führen zu einer graduellen Wiedererstarung der flüssigen Bereiche. Im Bereich des Zweiphasengebiets entsteht im Festkörper ein Konzentrationsgradient, welcher der Soliduslinie des Phasendiagramms folgt.

### 3.1 Experimentelles Vorgehen

#### 3.1.1 Herstellung der Ausgangsproben

Zur Herstellung der Ausgangslegierung wurde Aluminium (99,99 Gew%) in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel aufgeschmolzen und die gewünschte Menge Kupfer (99,7 Gew%) in die Schmelze gegeben. Alle Proben sollten einphasige Gefüge aufweisen, d. h. es wurden

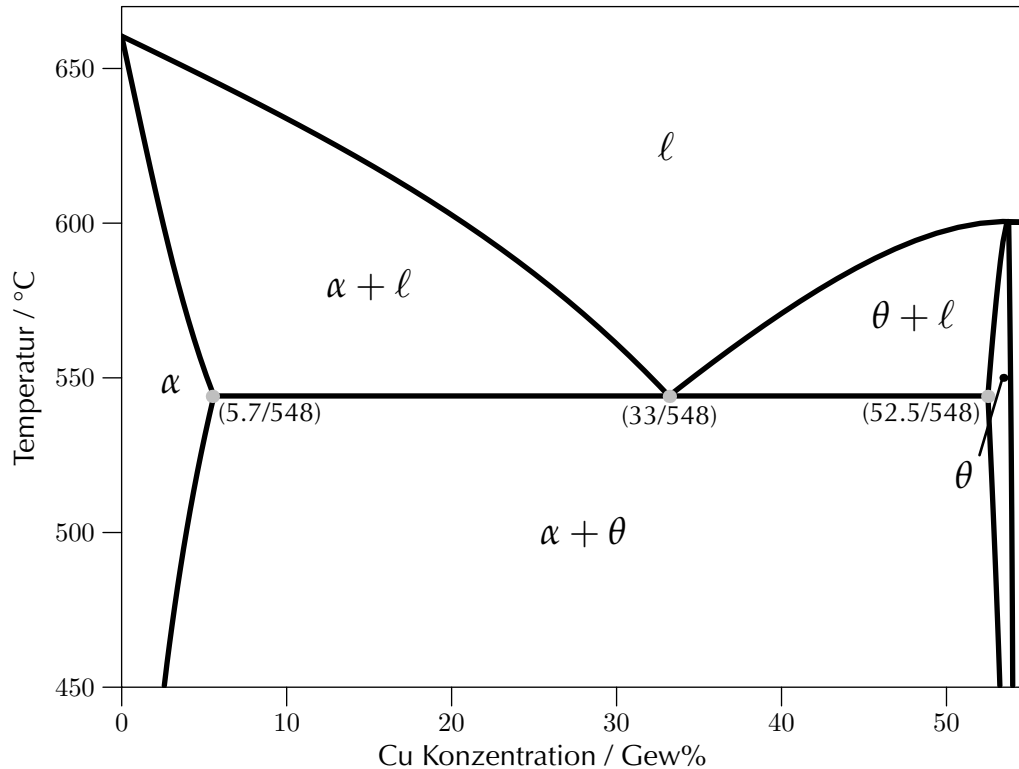


Abb. 3.2: Al-reiche Seite des binären Phasendiagramms Al-Cu

Cu-Konzentrationen kleiner 5,7 Gew% verwendet, s. Phasendiagramm in Abb. 3.2. Für die gerichtet zu erstarrenden Proben wurde eine Nominalkonzentration von 2,0 Gew% Cu angestrebt, um die Herstellung der eigentlichen Proben zu beschleunigen, s. Abschnitt 3.1.2.

Es wurden Stangen mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 30-35 cm gegossen. Ein Ende der Proben wurde mit einer Spitze versehen, um die Kontaktfläche zum Kühlwasser zu vergrößern ohne allzuviel Probenlänge zu verlieren (Abbildung 3.3a).

### 3.1.2 Einstellung der Ausgangsgefüge

Zur Untersuchung des Übersättigungsabbaus wurde ein möglichst grobes Gefüge angestrebt: Dazu wurden die Proben nach dem Gießen mehrfach in einem vertikalen Bridgman-Ofen gerichtet erstarrt. In vorangegangenen Experimenten wurde ein Keimkristall hergestellt, der ein grobes Ausgangsgefüge besaß (Abbildungen 3.5 bis 3.8). Dieser wurde verwendet, um das gewünschte Gefüge in nur einem Erstarrungsgang zu erreichen. Der Keimkristall war zweimal gerichtet erstarrt worden; einmal mit einer Erstarrungsgeschwindigkeit von  $1,0 \mu\text{m/s}$  und ein zweites Mal mit einer Erstar-

### 3 Experimentelle Untersuchungen

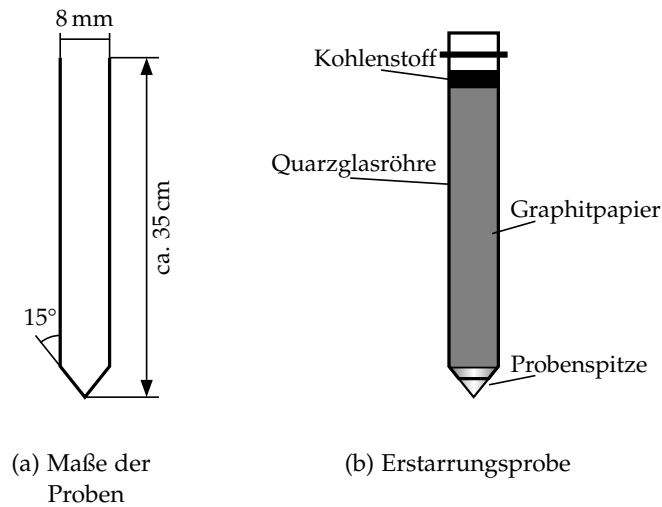


Abb. 3.3: Skizzen der Probe

zungsgeschwindigkeit von  $0,5 \mu\text{m/s}$  (Tabellen 3.2). Bei der verwendeten Anordnung konnte ein komplettes Anschmelzen der Probe an den Keimkristall jedoch nicht immer vollständig gewährleistet werden. Durch die Oxidschicht zwischen dem Keimkristall und der Probe werden die Verbindung und der Wärme fluß behindert. Diese Schicht entsteht während des Aufheizens jedesmal neu, so daß ein Polieren der Kontaktfläche nicht zu einer wesentlichen Verbesserung führt.

Zur Untersuchung der Gefügevergrößerung war eine so aufwendige Prozedur nicht vonnöten. Die Proben mit gleichachsigem Gefüge wurden nach dem Gießen homogenisiert (2 h bei  $540^\circ\text{C}$ ), um interdendritisches Eutektikum aufzulösen.

Die Proben wurden in Graphitpapier eingewickelt, um eine chemische Reaktion der Schmelze mit der Quarzglasröhre, welche die Probe im Ofen umgab, zu verhindern. Die untere Öffnung wurde mit Silikonpaste abgedichtet. Dadurch wurde ein Eindringen des Kühlwassers verhindert. Um die Oxidation zu verringern, wurde das obere Ende der Quarzglasröhre mit einem Kohlenstoffzylinder verschlossen (Abbildung 3.3b). Die kritische Erstarrungsgeschwindigkeit  $v_c$  für eine Erstarrung mit ebener Front wurde über das Kriterium der konstitutionellen Unterkühlung abgeschätzt (KURZ und FISCHER, 1989).

Während der gerichteten Erstarrung bildet sich entlang der Erstarrungsrichtung ein Konzentrationsprofil aus (Abbildung 3.4). Zu Beginn der Erstarrung erstarrt der Festkörper mit der Konzentration  $c_0k$ , wobei  $c_0$  die Ausgangskonzentration und  $k$  der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient ist. Nach einem Anfangsübergang, dessen Länge  $l_A$  mit Hilfe von Gleichung 3.1 (KURZ und FISCHER, 1989) abgeschätzt werden kann, folgt ein Bereich mit der Ausgangskonzentration  $c_0$ .

$$l_A = \frac{4Dl}{kv} \quad (3.1)$$



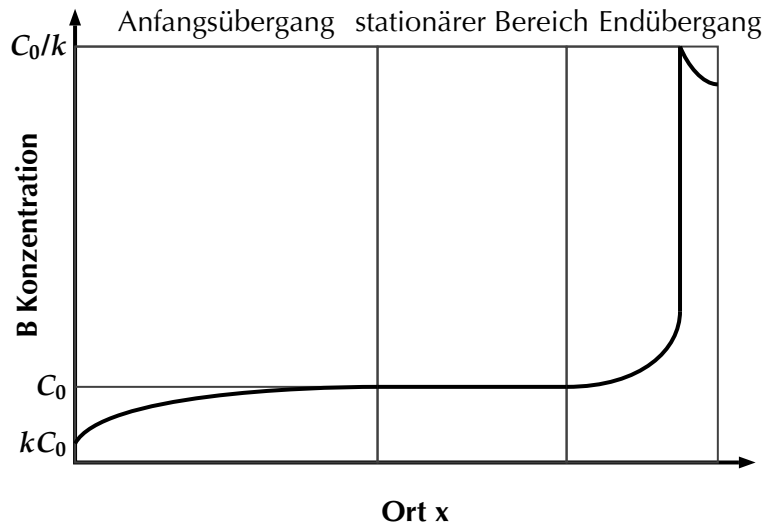


Abb. 3.4: Idealisierter Konzentrationsverlauf nach gerichteter Erstarrung

Tab. 3.2: Charakterisierung des Gefüges der gerichtet erstarrten Ausgangsproben

Art des Gefüges	Erstarrungs- geschwindigkeit $\mu\text{m/s}$	Korndurchmesser $\perp$ zur Erstarrungsrichtung in mm
gegossen		0,5
nach erstem Erstarren	1,0	1,4
nach zweitem Erstarren	0,5	4,0

An den Bereich konstanter Konzentration schließt sich ein Endübergang an. Er entsteht wenn die Länge der Konzentrationsschicht vor der Erstarrungsfront in die Größenordnung der verbliebenen Schmelze kommt. Damit läßt sich die Länge des Endübergangs  $l_E$  abschätzen:

$$l_E = \frac{2D_l}{v} \quad (3.2)$$

Aufgrund der geringen Erstarrungsgeschwindigkeit ( $v = 0,5 \text{ mm/s}$ ) erreicht der Anfangsübergang eine Länge von 17 cm. Bei einer Probenlänge von 30 – 35 cm bedeutet dies, daß weniger als die Hälfte der Probe mit konstanter Konzentration vorliegt, da der Endübergang circa 1,2 cm beträgt.

### 3.1.3 Charakterisierung der Ausgangsproben

Von den Ausgangsproben wurden zu Beginn metallographische Schliffe in Längs- und Querrichtung angefertigt. Dazu wurden die Proben entsprechend gesägt, mit Siliziumcarbidpapieren geschliffen (Körnung aufsteigend von 320 bis 4000) und mit Diamantkörnern (6 und 3  $\mu\text{m}$ ) poliert. Danach wurde das Gefüge angeätzt. Dazu wurde ein Farbätzverfahren (PETZOW, 1994) verwendet (100 ml destilliertes Wasser, 4 g  $\text{KMnO}_4$  und 1 g  $\text{NaOH}$ ), da Standardätzlösungen wie z. B. Kroll keine guten Resultate lieferten.

In Abbildung 3.5 ist das Gefüge der Ausgangsproben nach dem Gießen gezeigt. Im äußeren Bereich besteht es aus gestreckten Körnern, die dem Wärmefluß entgegen ins Innere der Probe gewachsen sind. Im Inneren der Probe liegen globulare Körner vor. Im Inneren der Körner ist deutlich die dendritische Struktur zu erkennen. Diese Art von Gußgefügen ist typisch und wird in der Standardliteratur so beschrieben (z. B. FLEMINGS, 1974). Nach dem ersten gerichteten Erstarren ist das Gefüge deutlich gröber. Außerdem treten aufgrund der niedrigen Erstarrungsgeschwindigkeit keine Dendriten mehr auf (Abbildung 3.6). Die dunklen Bereiche links oben und unten im Querschliff zeigen den Rand der Probe. Klar zu sehen sind die drei Korngrenzen, die sich als gerade Linien in der Mitte treffen und Winkel zwischen  $110^\circ$  und  $130^\circ$  einschließen. Ein Längsschliff des ersten Keims ist in Abbildung 3.7 zu sehen. In der Mitte der Probe ist eine Korngrenze deutlich zu erkennen.

In Abbildung 3.8 ist ein Querschliff des Keims nach dem zweiten gerichteten Erstarren gezeigt. Deutlich ist am Rand ein oxidiertes Bereich zu erkennen. Im Inneren der Probe sind keine Korngrenzen zu erkennen; allerdings treten am Rand der Probe verschiedene Ätzeffekte auf, welche wahrscheinlich durch die äußere Oxidschicht verursacht werden.

### 3.1.4 Aufschmelzexperimente im Induktionsofen

Für die Experimente zur Untersuchung der Gefüge- und Konzentrationsveränderung wurde ein Induktionsofen verwendet (für die gerichtet erstarrten Proben *Modell TIG 10/300, Firma Hüttinger*, für die späteren Experimente mit den gleichachsigen Proben *Modell AXIO 10/450, Firma Hüttinger*). Die jeweilige Spule war bei 6 Wicklungen 12 cm lang und hatte einen Innendurchmesser von 2 cm. Durch die erzwungene Konvektion im Magnetfeld der Induktionsspule wird eine gute Durchmischung der Schmelze gewährleistet und ein schnelleres Aufheizen als in Widerstandsöfen ermöglicht.

Die Temperatur der Proben wurde entweder über ein Strahlungs-pyrometer (*Typ KT 15D, Firma Heitronics*) oder ein Mantelthermoelement (*Typ K*) gemessen und an einen PID-Regler (*Typ 902P, Firma Eurotherm*) zur Ofensteuerung weitergegeben (Abbildung 3.9). Dadurch war eine Regelung der Temperatur möglich. Der Zusammenhang zwischen der vom Pyrometer gemessenen Temperatur  $T_P$  und der wirklich in der Probe vorhandenen Temperatur  $T_w$  ergibt sich aus Kalibrationsversuchen (ZHAO, 2004).

$$T_w = T_P \times 1,11 \quad (3.3)$$

### 3 Experimentelle Untersuchungen

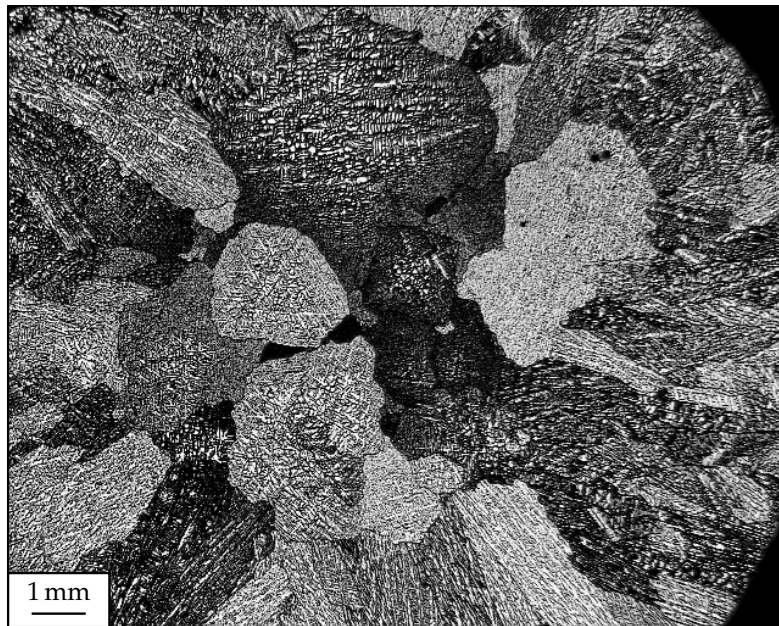


Abb. 3.5: Querschliff direkt nach dem Gießen

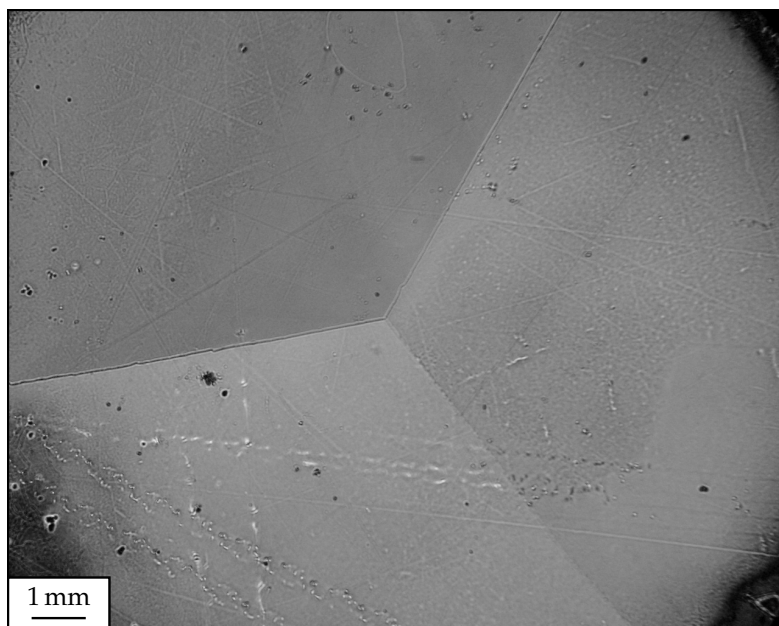


Abb. 3.6: Querschliff des Keimkristalls nach der ersten Erstarrung

### 3 Experimentelle Untersuchungen

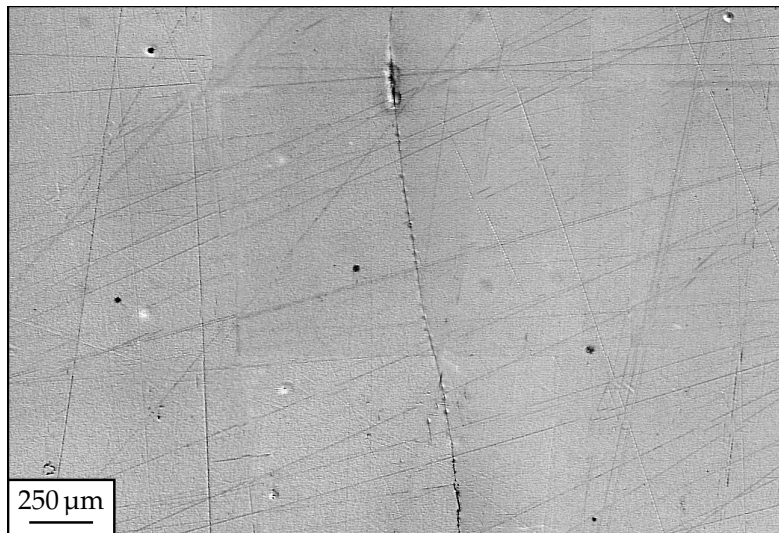


Abb. 3.7: Längsschliff des Keimkristalls nach der ersten Erstarrung

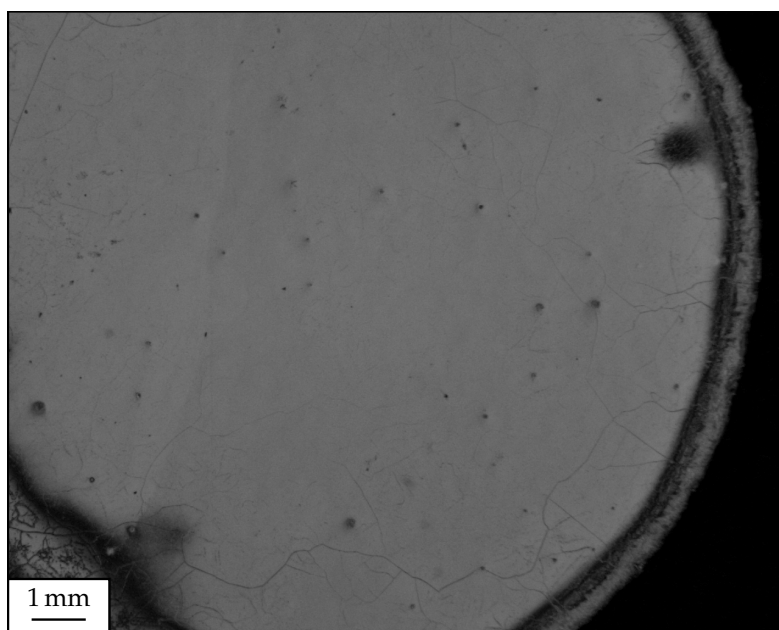


Abb. 3.8: Querschliff des Keimkristalls nach der zweiten Erstarrung

### 3 Experimentelle Untersuchungen

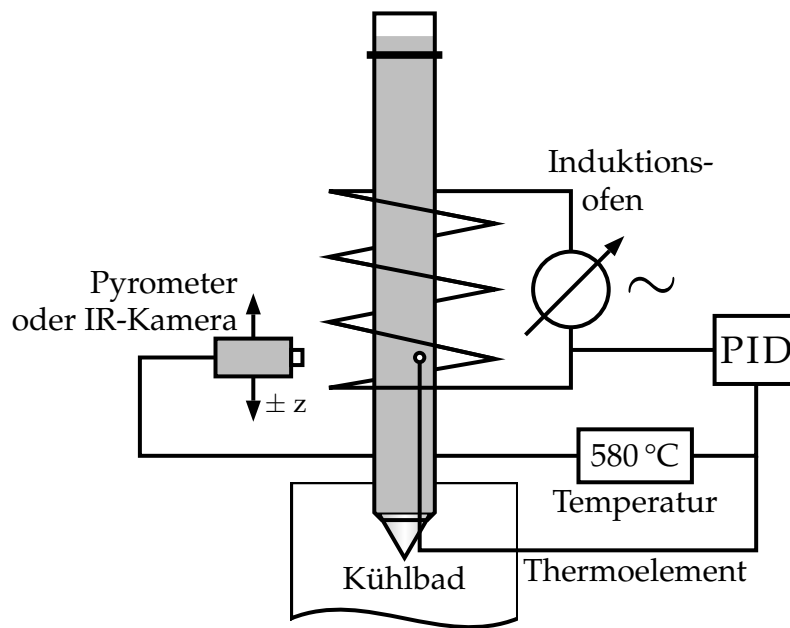


Abb. 3.9: Skizze des Induktionsofens

Bei den Experimenten an den gleichachsigen Proben konnte der Temperaturverlauf über das Zweiphasengebiet zusätzlich mit einer IR-CCD-Zeilenkamera erfasst werden. Dazu wurde die Intensität der Wärmestrahlung der Probe gemessen und anschließend rechnergestützt in Temperaturwerte umgerechnet (BÖSENBERG, 2005). Die Proben wurden wie während des Herstellungsprozesses in Graphitpapier eingewickelt und in Quarzglasröhren verpackt.

Der Temperaturgradient im Induktionsofen wurde durch Verschieben des Pyrometers bzw. über die IR-CCD-Zeilenkamera bestimmt. Je nach Leistung des Ofens lassen sich mit den verwendeten Al-Legierungen Temperaturgradienten  $G_T$  bis zu 12 K/mm realisieren (BUCHMANN, 2002). Aufgrund des kurzen Erstarrungsintervalls  $\Delta T_0 = 32$  K für die verwendete Al-2Gew%Cu-Legierung wurde bei den Proben mit gerichtetem Ausgangsgefüge ein Gradient von 4 K/mm verwendet. Das Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet war dann idealerweise 8 mm lang und konnte im späteren metallographischen Schliff gut untersucht werden. Bei 5 Gew% Cu beträgt das Erstarrungsintervall ca. 100 K, deshalb wurde bei den gleichachsigen Proben ein Temperaturgradient von 10 K/mm verwendet.

Die Proben wurden im Induktionsofen aufgeschmolzen und nach verschiedenen Haltezeiten von 5 min bis 60 min in Wasser abgeschreckt. Der Temperaturgradient während der Aufschmelzexperimente war, nach der Aufheizphase, nahezu konstant. Die maximale Temperaturschwankung betrug lokal 1 K (Abbildung 3.10). Nach dem Abschrecken wurden die Proben wie im Abschnitt 3.1.3 beschrieben präpariert.

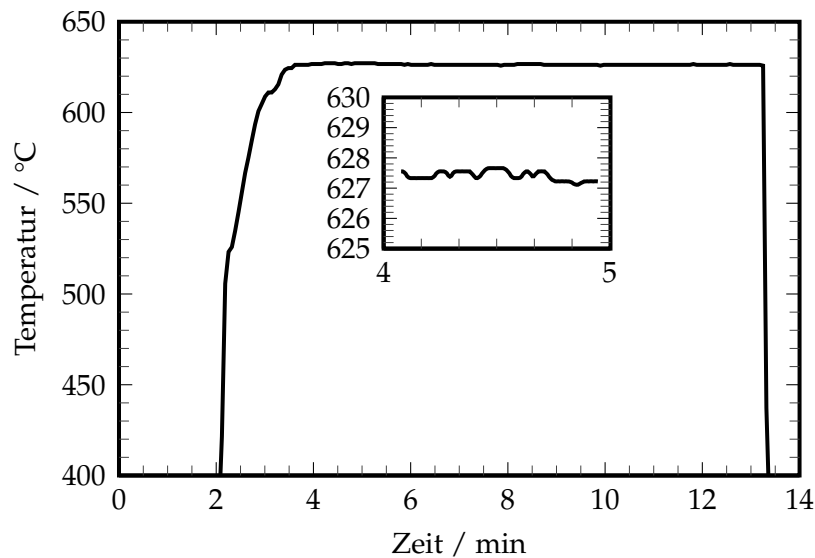


Abb. 3.10: Gesamter Temperaturverlauf des ersten Experimentes am unteren Ende des Zweiphasengebiets

Mit Hilfe des verwendeten Aufbaus kann eine Schmelz- oder Erstarrungsfront nicht direkt beobachtet werden. Da keine Unterschiede zwischen dem Ausgangsgefüge, dem Zweiphasengebiet und der Schmelze in den Temperaturdaten der IR-Kamera zu erkennen sind, ist die Bestimmung der Position des Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets schwierig.

Zur Auswertung der Experimente wurde die Position der Unterkante der Induktionsspule mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mm aus den erfaßten Intensitätswerten ermittelt und dem entsprechenden Sensorpixel zugeordnet. Das Thermoelement wurde  $15 \pm 1$  mm unterhalb der untersten Spulenwindung positioniert. Eine Zuordnung des entsprechenden Sensorpixels erfolgte unter Berücksichtigung der Kameraauflösung. Aus den angefertigten Längsschliffen wurde die Position der Phasengrenze abgeschätzt und aus dieser mit Hilfe der Kameraauflösung die Lage der Phasengrenze in den Intensitätswerten bestimmt. Mit Hilfe der Konzentrationsmessung wurde die lokale Temperatur an der Phasengrenze ermittelt.

Dieser umständliche Prozeß kann zu großen Fehlern in der Temperaturbestimmung führen. Geringe Abweichungen der Positionen der Phasengrenze und des Thermoelementes haben aufgrund des steilen Temperaturgradienten große Auswirkungen auf die Temperaturberechnung. Abgeschätzt ergibt sich eine Unsicherheit der Temperatur von  $\pm 20$  K. Dieser Fehler ergibt sich nur aus den Unsicherheiten bei der Positionierung und berücksichtigt noch keine Intensitätsschwankungen der Wärmestrahlung.

Die Ergebnisse dieser Prozedur zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessener und errechneter Konzentration. Da die lokalen Soliduskonzentrationen über das Phasendiagramm aus den Kameraintensitäten berechnet werden, läßt sich

eine korrekte Temperaturerfassung annehmen. Für kürzere Haltezeiten konnten sich noch nicht überall im Zweiphasengebiet die lokalen Gleichgewichtskonzentrationen einstellen, so daß die Abweichung der gemessenen und errechneten Konzentrationen nicht auf Fehler in der Temperaturerfassung schließen läßt.

## 3.2 Ergebnisse

### 3.2.1 Charakterisierung der entstandenen Gefüge

#### Grobe Gefüge

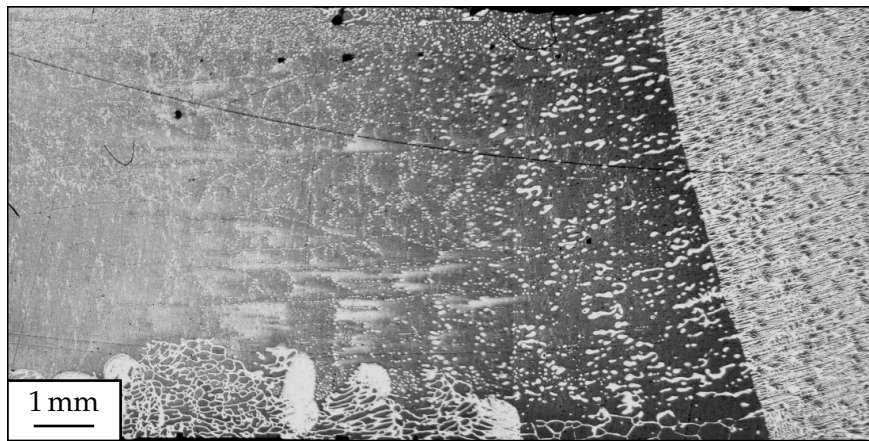
Die Abbildungen 3.11a bis 3.11c zeigen Längsschliffe parallel zur Erstarrungsrichtung der einzelnen Proben nach den Aufschmelzexperimenten für verschiedene Haltezeiten. Am jeweils linken Ende der Schliffe ist das homogene Ausgangsgefüge zu erkennen. Im jeweils rechten Teil der Längsschliffe ist ein feindendritisches Gefüge zu erkennen. Hier waren die Proben komplett aufgeschmolzen und erstarrten beim Abschrecken am Ende der Experimente dendritisch.

Die Krümmung der Grenzfläche zwischen Zweiphasengebiet und Schmelze im Gefüge der ersten und zweiten Probe (Abbildung 3.11a und 3.11b) kommt durch Konvektionswirbel in der Schmelze zustande. Dies wird z. B. von SIBER (1999) beschrieben. Die hellen Bereiche im Gefüge sind Cu-reich, wie im BSE-Bild zu erkennen ist (Abbildung 3.12a). In EDX-Messungen wird hier die eutektische Konzentration nachgewiesen. Am unteren Rand ist ebenfalls eine dendritische Struktur zu erkennen. TRIVEDI et al. (2001) berichten von ähnlichen Effekten, die durch radiale Temperaturgradienten und hierdurch verursachte Konvektion zustande kommen.

Im Lichtmikroskop erscheinen die hellen Bereiche größer als im BSE-Bild. Abbildung 3.13 zeigt, daß sich durch die Ätzung um den eigentlichen Cu-reichen Bereich eine heller Saum bildet. Dadurch erscheinen die Bereiche im Lichtmikroskop größer. Aufgrund der relativ niedrigen Cu-Konzentration konnte dies aber nicht durch kürzeres Ätzen vermieden werden, da die Ätzung sonst nicht verlässlich funktioniert hätte.

Abbildung 3.11b zeigt einen Längsschliff der zweiten Probe. Die hellen Anteile im Bild sind wieder Cu-reich. Auffällig ist der gezackte Verlauf der hellen Linien. Die zellulären Bereiche, die in beiden Aufnahmen sichtbar sind, deuten auf eine lokal höhere Erstarrungsgeschwindigkeit hin. Im Längsschliff der dritten Probe (Haltezeit 60 min, Abbildung 3.11c) sind keine Inhomogenitäten zu erkennen. Auch das BSE-Bild zeigt keine Bereiche mit erhöhter Cu-Konzentration, Abbildung 3.12b.

### 3 Experimentelle Untersuchungen



(a) Nach 10 min



(b) Nach 15 min



(c) Nach 60 min

Abb. 3.11: Längsschliffe der Proben nach verschiedenen Haltezeiten



### 3 Experimentelle Untersuchungen

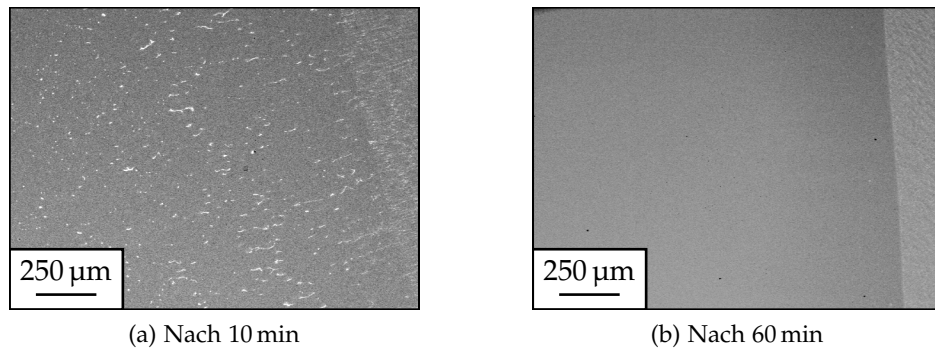


Abb. 3.12: Vergleich der ehemaligen Zweiphasengebiete im BSE-Bild nach 10 und 60 min Haltezeit

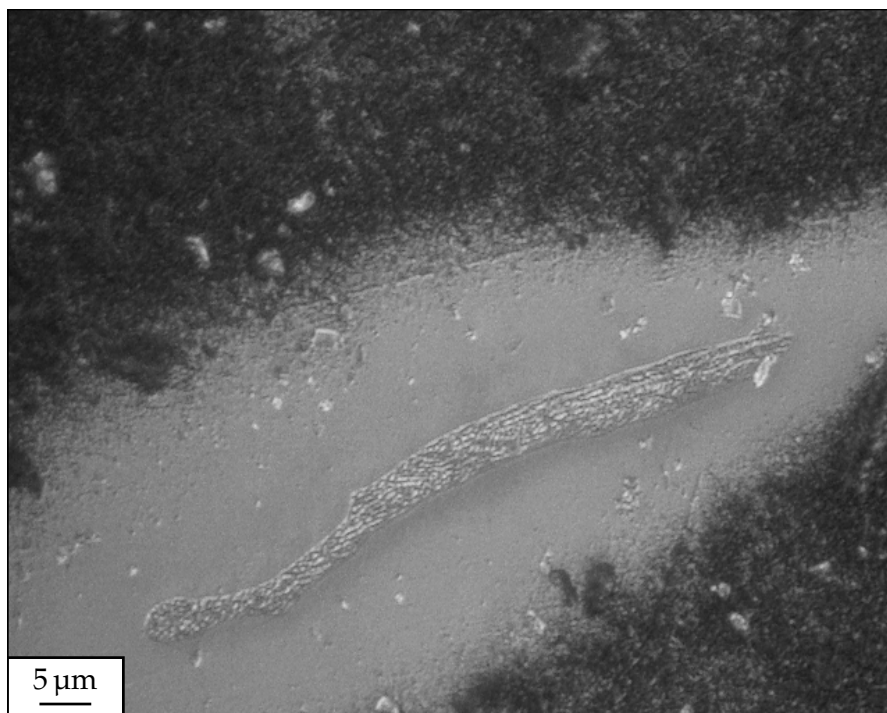


Abb. 3.13: Eutektischer Bereich in der ersten Probe (Haltezeit 10 min).

#### Feine Gefüge

Durch metallographische Präparation von Schlifflen längs und quer zum Temperaturgradienten in den Proben wurde das lokale Gefüge sichtbar gemacht, um den Einfluß des Temperaturgradienten auf das Gefüge zu erfassen. Zunächst wurde ein Längsschliff über das ehemalige Zweiphasengebiet präpariert, um einen Überblick über die Gefügeentwicklung in diesem Bereich zu erhalten. Die Präparation erfolgte über einen mehrstufigen Schleif- und Poliervorgang und eine anschließende Ätzung (vergl. Abschnitt 3.1.3). Über die Längsschliffe wurde eine Analyse der Legierungskonzentration durchgeführt mittels WDX.

Um die Gefügeveränderungen über den Verlauf des ehemaligen Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bestimmen, wurden im Abstand von ca. 1 mm Querschliffe angefertigt. Aus den Gefügebildern der Querschliffe wurde mittels Linearanalyse die mittlere Korngröße bestimmt.

In Abbildung 3.14 sind die Abfolge der Gefügemorphologien in der Probe, der Konzentrationsverlauf im ehemaligen Zweiphasengebiet für den Gleichgewichtsfall und der angelegte Temperaturverlauf schematisch dargestellt.  $C_0$  entspricht der Ausgangskonzentration.  $C_s^{\min}$  entspricht der Soliduskonzentration bei der Liquidustemperatur der Ausgangskonzentration. Durch Anlegen eines Temperaturgradienten bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Im Gleichgewicht folgt der Konzentrationsverlauf der Soliduslinie des Phasendiagramms. Diffusion von Legierungsatomen aus dem Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet führt zu einer geringfügigen Konzentrationserhöhung in der Schmelze.

Im linken Teil der Abbildung 3.14 ist die Einteilung des ehemaligen Zweiphasengebiets in fünf Bereiche zu sehen, wie sie aus den Längsschliffen abgeleitet werden kann. In Abbildung 3.15 sind die Längsschliffe über das Zweiphasengebiet dargestellt. Aus den Gefügebildern der Längsschliffe (Abbildungen 3.15a bis 3.15c) geht eindeutig hervor, daß das Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet für alle Haltezeiten starken Veränderungen unterlegen ist. Oben in den Abbildungen 3.15a bis 3.15c ist der Bereich der ehemaligen Schmelze (E) zu sehen, welcher durch das Abschrecken in Wasser dendritisch erstarrt ist.

Am unteren Rand der Längsschliffe ist das jeweilige Ausgangsgefüge (A) zu erkennen, welches durch die Wärmebehandlung nicht beeinflußt wurde. Im darüber liegenden Bereich (B) ist eine deutliche Kornstreckung in Richtung des Temperaturgradienten zu beobachten. Für die kurzen Versuchszeiten (Abbildung 3.15a, im Bereich von Millimeter 9 bis Millimeter 8) ist der Übergangsbereich deutlich kürzer und die Kornstreckung deutlich kleiner als für die längeren Versuchszeiten, wie es zum Beispiel in Abbildung 3.15c im Bereich von Millimeter 9 bis Millimeter 8 sichtbar ist. Der mittlere Bereich (C) besteht aus globulitischen Körnern, die deutlich durch eine zweite Phase getrennt sind. Dies ist zum Beispiel in Abbildung 3.15c im Bereich von Millimeter 6 bis Millimeter 4 zu sehen. Darüber liegt eine Zone (D), in der sich für die langen Versuchszeiten alle ehemaligen Körner aufgelöst haben. Wenige ehemalige Schmelzkanäle sind als zweite Phase, zum Beispiel in Abbildung 3.15c im Bereich

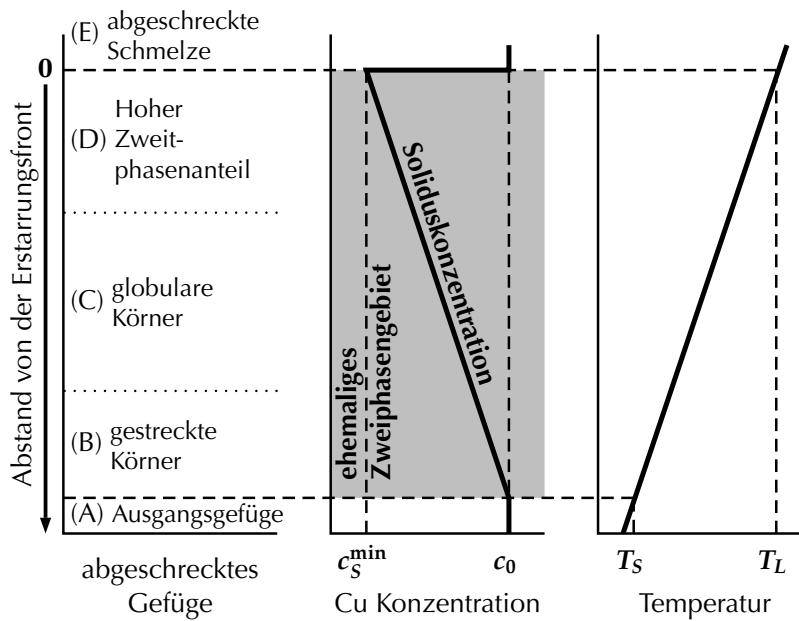


Abb. 3.14: Schematische Darstellung des Temperatur- und Konzentrationsverlaufes über das Zweiphasengebiet sowie die Abfolge der Gefügemorphologie im abgeschreckten Zustand

von Millimeter 2 bis zur Phasengrenze der abgeschreckten Schmelze auf der linken Bildseite, zu erkennen. In diesem Bereich betrug der Flüssigphasenanteil über 50 % (siehe Abbildung 3.16).

Der Flüssigphasenanteil wird im Gleichgewichtsfall nach dem Hebelgesetz mit folgender Beziehung bestimmt:

$$f_l = \frac{c_0 - k \cdot c_l}{c_l \cdot (1 - k)} \quad (3.4)$$

Dabei sind  $c_0$  die Ausgangskonzentration,  $k = c_s/c_l$  der Verteilungskoeffizient und  $c_l$  die Konzentration in der Schmelze. Im Bereich tiefer Temperaturen steigt der Flüssiganteil (siehe Abbildung 3.16) nur langsam, so daß nur im obersten Bereich (D) die Körner vollständig durch Schmelze voneinander getrennt sind und durch Konvektion in der Schmelze verteilt werden können. Dies bewirkt ein schnelles Auflösen der Körner. Außerdem herrschen in diesem Bereich auch die steilsten Konzentrationsgradienten in der Probe, so daß die Wiedererstarrung durch Diffusion in der Schmelze schnell sein sollte. Die einphasigen, festen Bereiche sind in diesem Gebiet langgestreckt. Der Flüssigphasenanteil bildet sich für jede Ausgangskonzentration der Probe etwas unterschiedlich aus. Proben mit höherer Cu-Konzentration haben bei gleicher Temperatur einen größeren Flüssigphasenanteil als Legierungen mit weniger Cu. Der Bereich (D) enthält viele Poren, deren allgemeine Ursache Gasblasen in der Schmelze während der

### 3 Experimentelle Untersuchungen

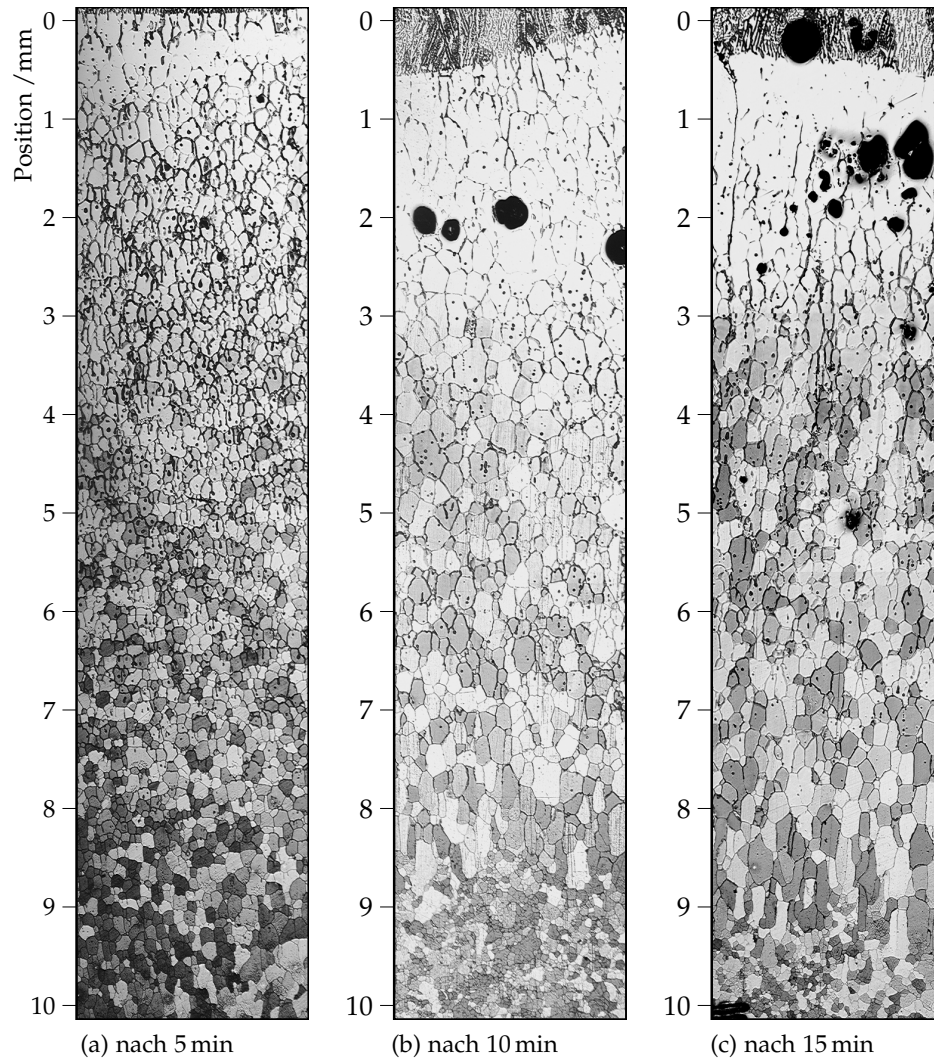


Abb. 3.15: Längsschliffe nach 5, 10 und 15 min Haltezeit mit gleichachsigem Ausgangsgefüge

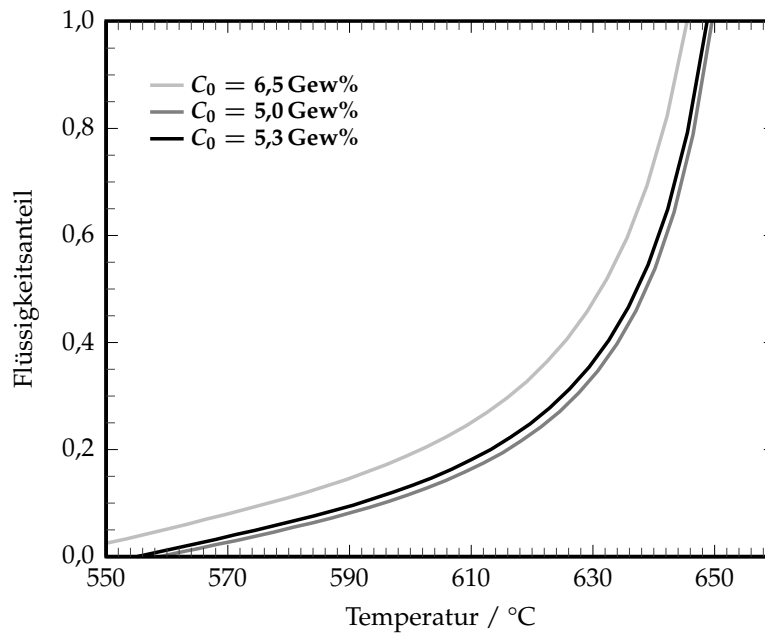


Abb. 3.16: Flüssigphasenanteil als Funktion der Temperatur und der Ausgangskonzentration

Erstarrung sind (CAMPBELL, 1991). Eine mögliche Ursache für das häufige Auftreten von Poren in genau diesem Bereich (zum Beispiel 3.15c) könnte sein, daß eine sehr schnelle Erstarrung im oberen Bereich des Zweiphasengebiets das Nachfließen von Schmelze aus dem Bereich (E) verhindert. Ein Entweichen des beim Erstarren freierwerdenden Gases ist dadurch nicht mehr möglich und es kommt zur Bildung von Poren. Im oberen Bereich (E) ist die ehemalige Schmelze durch das Abschrecken dendritisch erstarrt.

Zur Quantifizierung der Kornstreckung sind die Kornstreckungsverhältnisse ermittelt worden. Sie sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Es liegt kein konstanter Gradient im Kornstreckungsverhältnis über die Länge des Zweiphasengebiets vor, wie es WASMUND et al. (2001) beobachtet haben. Die Körner im mittleren Bereich (C) sind weniger stark gestreckt. Zur Ermittlung der Kornstreckungsgrade wird das Verhältnis aus der Ausdehnung der Körner in Richtung des Temperaturgradienten und der Ausdehnung der Körner quer zum Temperaturgradienten gebildet. Die Kornstreckungsgrade wurden für jede Probe in den Bereichen B, C und D ermittelt. Einige Körner im unteren Bereich (B) weisen ein deutlich höheres Kornstreckungsverhältnis auf, sie befinden sich jedoch zwischen kleineren Körnern, die bei der Erfassung des mittleren Kornstreckungsgrades mit berücksichtigt werden.

Tab. 3.3: Kornstreckungsgrade in den verschiedenen Regionen des ehemaligen Zweiphasengebiets für verschiedene Haltezeiten

Haltezeit min	Kornstreckungsgrad		
	Bereich (B)	Bereich (C)	Bereich (D)
5	1,6	1,2	2,1
10	1,9	1,4	2,0
15	2,5	2,0	2,6

### 3.2.2 Konzentrationsverteilung im ehemaligen Zweiphasengebiet

Im REM wurde der Konzentrationsverlauf über die Länge des ehemaligen Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) an den Längsschliffen bestimmt. Da die EDX-Messungen bei den Proben mit einer niedrigen Cu-Konzentration eine starke Streuung aufweisen, wurde zusätzlich an einer Probe (15 min Haltezeit) eine wellenlängendispersive Röntgenanalyse (WDX) durchgeführt, um auch dort Informationen über die Konzentrationsverteilung im ehemaligen Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet zu erhalten.

Es wurden an 150 Meßpunkten mit einem Abstand von 67  $\mu\text{m}$  über das ehemalige Zweiphasengebiet auf einer Länge von 10 mm quantitative Konzentrationsmessungen durchgeführt. Im Mittel wurde pro Meßpunkt 200 s lang gemessen. Die Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Gewichtsprozent erfolgte über den Ordnungszahl-Absorption-Fluoreszenz (ZAF) Algorithmus. Die Ausgangskonzentration der Proben in Tabelle 3.1 wurde aus einer Mittelwertbildung über die Konzentrationen im Ausgangsgefüge bestimmt.

Abbildung 3.17 zeigt das Ergebnis der WDX-Messung am Längsschliff der zweiten Probe nach 15 min Haltezeit im Temperaturgradienten. Im linken Teil des Diagramms ist die Konzentrationsverteilung im ehemals komplett aufgeschmolzenen Probenteil dargestellt. Durch das feindendritische Gefüge in diesem Bereich streut die Cu-Konzentration hier stärker als in anderen, homogeneren Probenbereichen. Im rechten Teil ist die Konzentrationsverteilung im Ausgangsgefüge aufgetragen. In diesem Bereich war die Probe während des gesamten Experiments fest. Zwischen dem komplett festen und komplett flüssigen Probenbereich ist die Konzentrationsverteilung im ehemaligen Zweiphasengebiet zu erkennen. In diesem Bereich zeigt die Cu-Konzentration einen näherungsweise linearen Gradienten.

Um Informationen über die lokale Temperatur im Zweiphasengebiet zu erhalten und somit die lokale Gleichgewichtskonzentration besser bestimmen zu können, wurde bei den Experimenten mit gleichachsigem Ausgangsgefüge zusätzlich eine IR-Kamera installiert. Aus den Intensitätswerten der IR-Kamera können Rückschlüsse bezüglich des Temperaturverlaufes sowohl über den Ort als auch über die Zeit gezogen werden. Für die Proben mit einer Haltezeit von 5 min und 10 min liegt ein nahezu linearer Temperaturgradient über der Probe vor. Bei der Probe mit 15 min Haltezeit zeigt der

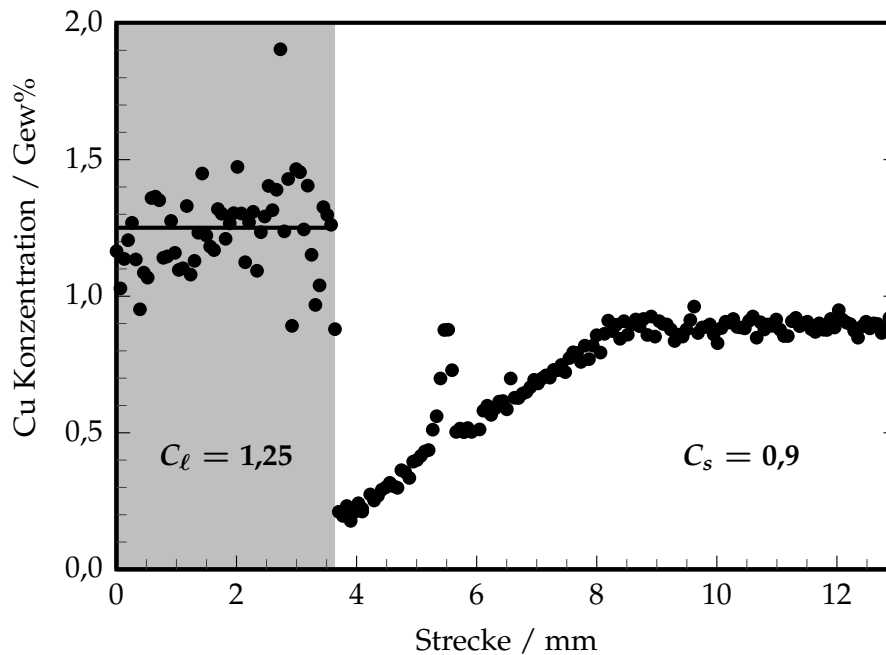


Abb. 3.17: WDX-Messung der zweiten Probe (Haltezeit 15 min), grau dargestellt ist die ehemals komplett aufgeschmolzene Zone

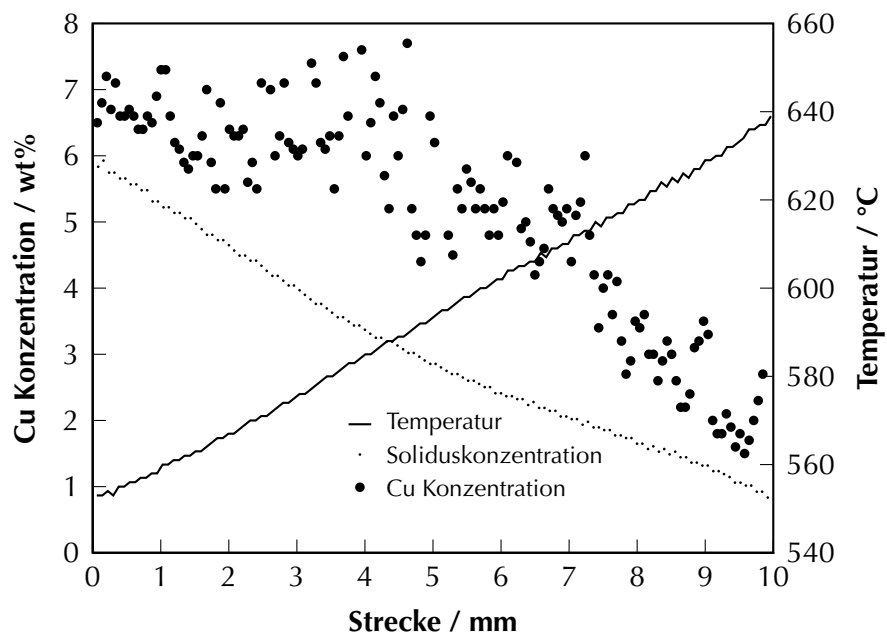
Temperaturgradient leichte Abweichungen vom linearen Verlauf, der vermutlich auf eine lokal veränderte Wärmeleitung aufgrund der großen Poren zurückzuführen ist (Abbildungen 3.18a bis 3.18c).

Um eine Abhängigkeit der Korngröße von der gemessenen Temperatur und Konzentration zu überprüfen, sind diese Parameter in den folgenden Diagrammen 3.18a bis 3.18c jeweils für die einzelnen Haltezeiten im Temperaturgradienten dargestellt. Zusätzlich ist die Soliduskonzentration aus dem Phasendiagramm für die gemessenen Temperaturen aufgetragen um festzustellen, ob die Übersättigung während der Haltezeit im Temperaturgradienten vollständig abgebaut wurde.

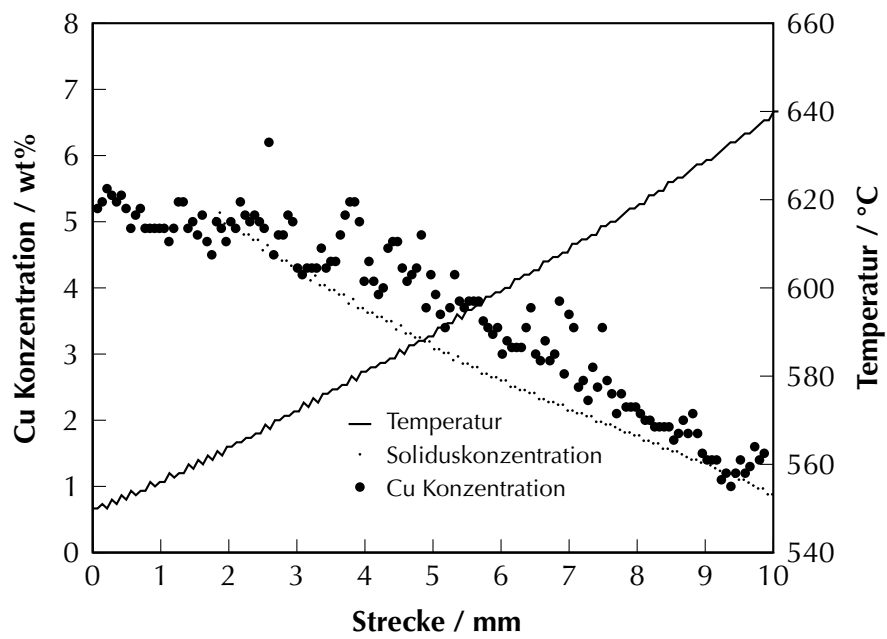
Da viele der Körner durch die intermetallische Phase  $Al_2Cu$  bzw. Eutektikum voneinander getrennt sind und die Konzentrationsmessungen für diskrete Punkte erfolgten, liegt eine starke Streuung der ermittelten Cu-Konzentration vor. Cu-Konzentrationen oberhalb der Ausgangskonzentration können gemessen werden, wenn Cu-Atome aus den Bereichen der Zweitphase teilweise mit angeregt werden. Dies ist besonders für das feinkörnige Gefüge der Proben mit kurzen Haltezeiten im Temperaturgradienten der Fall (siehe Abbildung 3.15a).

Nach einer Haltezeit von 5 min (Abbildung 3.18a) im Temperaturgradienten ist bereits ein deutlicher Abbau der Übersättigung im heißen Teil des Zweiphasengebiets zu beobachten, ohne daß die den gemessenen Temperaturen entsprechende Gleichgewichtskonzentration erreicht wird. Auch nach einer Haltezeit von 10 min ist der

### 3 Experimentelle Untersuchungen



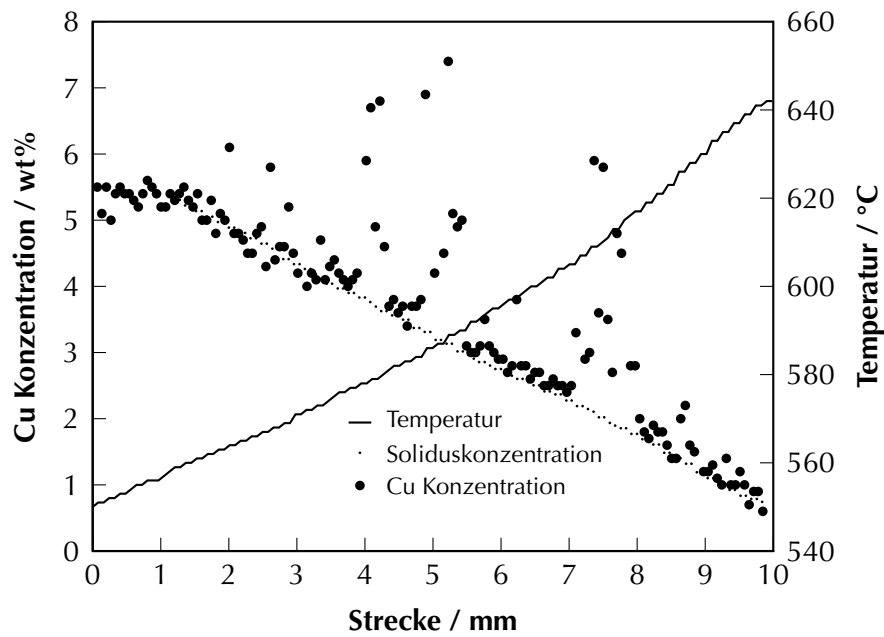
(a) nach 5 min Haltezeit



(b) nach 10 min Haltezeit

Abb. 3.18: Lokale Konzentration und Solidustemperatur im ehemaligen Zweiphasengebiet für verschiedene Haltezeiten





(c) nach 15 min Haltezeit

Abb. 3.18: Lokale Konzentration und Solidustemperatur im ehemaligen Zweiphasengebiet für verschiedene Haltezeiten

Abbau der Übersättigung über den gesamten Bereich des Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets noch nicht abgeschlossen. Die gemessenen Konzentrationen haben sich den Gleichgewichtskonzentrationen für die jeweiligen Temperaturen deutlich angenähert (Abbildung 3.18b). Im oberen Bereich, in welchem der Flüssigphasenanteil am höchsten und damit der Transport von Legierungsatomen am schnellsten ist, ist keine Übersättigung mehr vorhanden. Nach 15 min Haltezeit im Temperaturgradienten liegen im gesamten betrachteten Bereich im Festkörper die Gleichgewichtskonzentrationen für die entsprechenden Temperaturen vor (Abbildung 3.18c).

Die Korngröße wurde aus Querschliffen durch das ehemalige Zweiphasengebiet bestimmt (Abbildung 3.19). Die Korngröße nimmt tendenziell mit höheren Temperaturen im Temperaturgradienten und mit zunehmender Haltezeit zu. Die Korngröße der Ausgangsgefüge der einzelnen Proben variiert, so daß die Änderung der Korngröße und nicht deren absoluter Wert beurteilt wird. Bemerkenswert ist die starke Vergrößerung innerhalb kurzer Haltezeiten. Die Korngröße verdreifacht sich bei Temperaturen kurz unterhalb der Schmelztemperatur innerhalb von 10 min. Selbst nach 5 min ist eine deutliche Vergrößerung im heißen Teil der Probe zu beobachten.

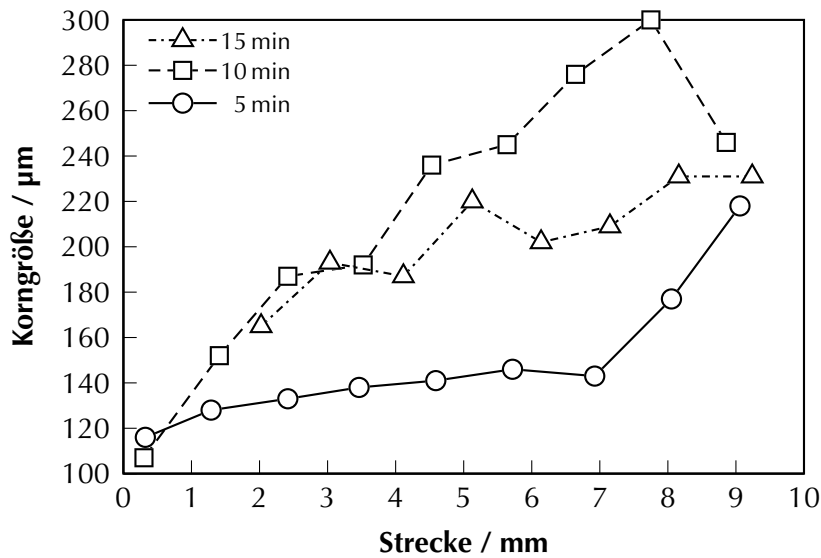


Abb. 3.19: Mittlere lokale Korngröße im ehemaligen Zweiphasengebiet

#### Konzentrationsverlauf über gekrümmte Korngrenzen

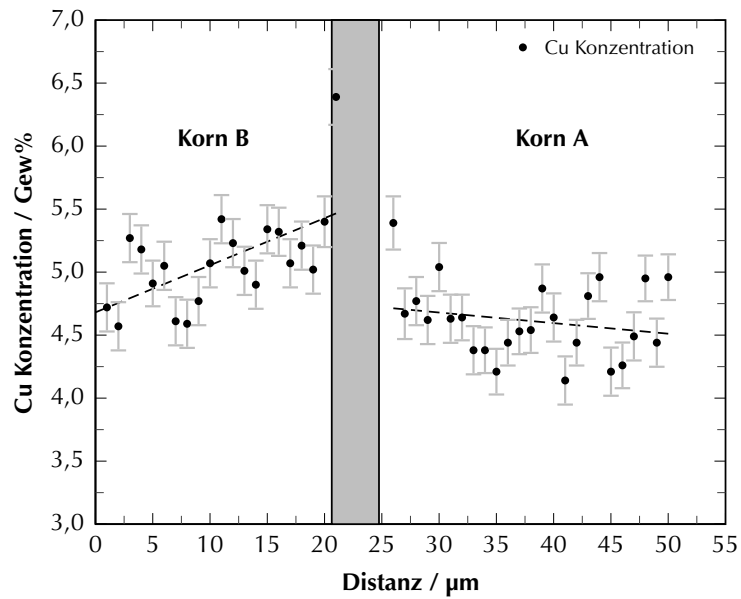
Durch die Bestimmung des Konzentrationsverlaufes über eine entgegen dem Krümmungsdruck gewachsene Korngrenze wird versucht, weitere Einblicke in den Mechanismus der hier vorliegenden Fest-Flüssig-Phasenumwandlung zu erhalten.

Diese Untersuchungen wurden an einer Probe nach 30 min Haltezeit durchgeführt. Der betrachtete Querschliff ist 9 mm von der Erstarrungsfront entfernt. Es wurden auf einer Linie in Wachstumsrichtung des Kornes im Abstand von 1 μm Punktmessungen mit EDX im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Pro Meßpunkt wurde 150 s bei einem Strahlstrom von 300 pA gemessen und das bestimmte Spektrum mit einem ZAF-Algorithmus ausgewertet.

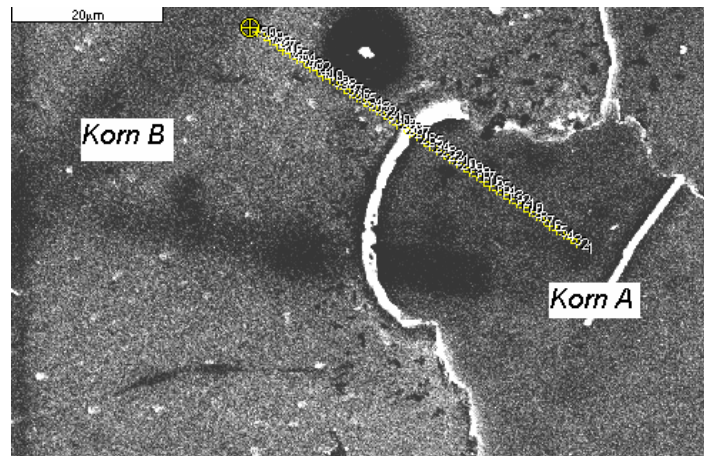
Auf der markierten Linie in Abbildung 3.20 wurde in Schritten von 1 μm Konzentrationsmessungen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Anregungsbirnen der einzelnen Messungen überlagern sich. Der Konzentrationsanstieg zur Grenzfläche in Korn B ist vermutlich auf eine verstärkte Anregung von Cu-Atomen aus der Zweitphase zurückzuführen, deren Verlauf unterhalb der Schliffebene in Korn B nicht bekannt ist.

Deutlich sind der Konzentrationssprung am ehemals flüssigen Film und die Konzentrationsunterschiede zwischen den Körnern zu erkennen (siehe Abbildung 3.20). Die Konzentration im wachsenden Korn A beträgt 4,5 Gew% Cu. Im schrumpfenden Korn B wird eine Konzentration von ca. 5,0 Gew% Cu gemessen. Eine Gleichgewichtskonzentration von 4,5 Gew% Cu entspräche einer Temperatur an dieser Stelle während des Experiments von circa 580 °C.

### 3 Experimentelle Untersuchungen



(a) Konzentrationsverlauf von Cu über eine gekrümmte Korngrenze; 30 min Haltezeit, 9 mm unterhalb der Erstarrungsfront; die Korngrenze ist im Diagramm grau markiert



(b) Entsprechende REM-Aufnahme zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufes über eine gekrümmte Korngrenze; 30 min Haltezeit, 9 mm unterhalb der Erstarrungsfront

Abb. 3.20: Konzentrationsverlauf über eine gekrümmte Korngrenze

#### Besonderheiten des Gefüges

In den Gefügebildern der Querschliffe können etliche Strukturen beobachtet werden, die auf einen Zustand weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht hindeuten. Hier ist eine kurze Auswahl der wichtigsten Phänomene gezeigt.

Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, weisen viele Korngrenzen eine ausgeprägte Krümmung auf. Die schattenhaften Linien, („ghost boundaries“) wie in Abbildung 3.21 und Abbildung 3.22 zu sehen, sind insbesondere bei den Experimenten mit Haltezeiten von 5 und 10 min zu beobachten. Es liegt nahe, sie als Ausgangsposition der wandernden flüssigen Filme zu betrachten, wie es auch in der Literatur (HILLERT und PURDY, 1978; KUO und FOURNELLE, 1991; LILLO et al., 1991) beschrieben wird. Dies ist ein Nachweis für LFM während des Umschmelzens im Temperaturgradienten.

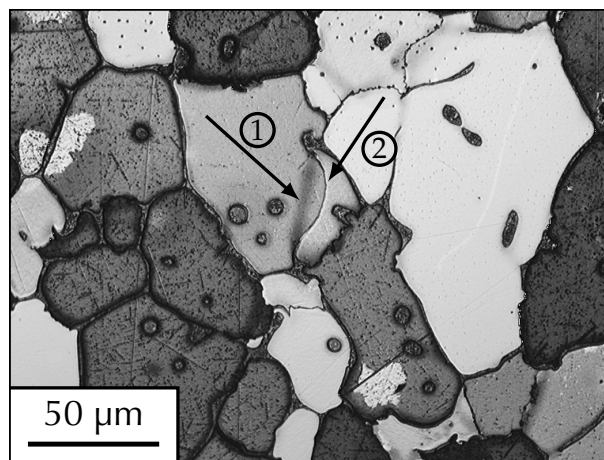


Abb. 3.21: Gegen die Krümmung wandernde Korngrenze (2), eventuell schattenhaft erkennbare Ausgangslage der Korngrenze (1); nach 5 min Haltezeit, 7 mm unterhalb der Erstarrungsfront

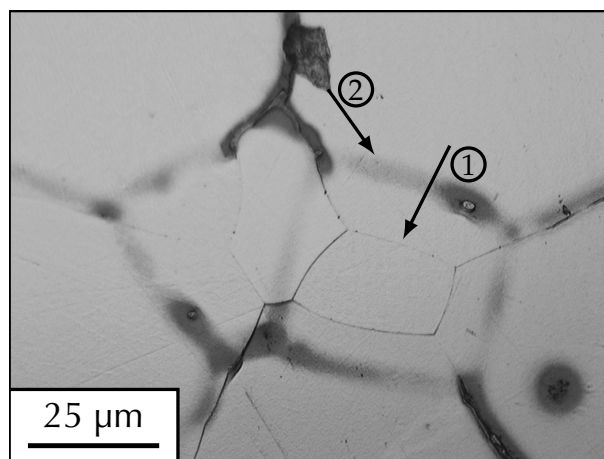


Abb. 3.22: Schattenhafte Linien (2) als Ausgangsposition der wandernden Korngrenzen (1); nach 10 min Haltezeit, 2,5 mm unterhalb der Erstarrungsfront

### 3.3 Diskussion der Konzentrations- und Gefügeveränderung

Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.2 zeigen deutlich, daß im Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet einer metallischen Legierung im stationären Temperaturgradienten komplexe Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen stattfinden. Durch Umschmelzen von übersättigtem Festkörper ändern sich sowohl die lokalen Konzentrationen als auch das Gefüge. Die Konzentrationsverteilung der Legierungselemente weist nach dem Abschrecken einen signifikanten Gradienten im Bereich des ehemaligen Zweiphasengebiets auf. Die lokale Konzentration nähert sich der Gleichgewichtskonzentration an, so daß nach weniger als 1 h der Konzentrationsverlauf im Festkörper der Soliduslinie des Phasendiagramms entspricht.

Das Gefüge zeigt eine deutliche Vergrößerung und abhängig vom lokalen Flüssigkeitsanteil eine Änderung der Kornform. Diese Änderungen des Gefüges sind abhängig von der Haltezeit im Temperaturgradienten und führen selbst bei kurzen Haltezeiten von wenigen Minuten zu deutlichen Vergrößerungen, so daß sich die mittleren Korngröße im Querschliff lokal mehr als verdoppelt.

Aus der Literatur ist bekannt, daß das Schmelzen metallischer Proben bevorzugt an Korngrenzen beginnt (SHEWMON, 1957; CAHN, 1978, 1986). In den Proben mit sehr groben Gefügen existieren nur wenige solcher Keimbildungsplätze für die Schmelze. Beim raschen Aufheizen kann der Schmelzprozeß deshalb nur an wenigen Stellen einsetzen. In Bereichen, die von inneren und äußeren Grenzflächen entfernt sind, sollten aufgrund der langsamen Festkörperdiffusion an Cu übersättigte Bereiche entstehen.

Im realen Gefüge haben die flüssigen Bereiche im Zweiphasengebiet nicht die idealisierte Form von Abbildung 3.1. Langgestreckte Strukturen formen sich ein, um die Grenzflächenenergie zu minimieren, d. h. es bilden sich abgeschlossene Schmelzbereiche. Wird die Probe abgeschreckt bevor die Wiedererstarrung im Zweiphasengebiet abgeschlossen ist, entstehen aus diesen Flüssigkeitstaschen die Cu-reichen Bereiche, die in den Schliffbildern nach 10 und 15 min Haltezeit zu sehen sind (Abbildungen 3.11b und 3.11c). Wenn die lokale Cu-Konzentration 5,7 Gew% erreicht oder überschreitet, entsteht beim Erstarren Eutektikum ( $\alpha$ -Al und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , Abb. 3.2).

Nach einer Stunde Haltezeit waren bei Proben mit grobem Ausgangsgefüge Erstarrung und Diffusionsausgleich im ehemaligen Zweiphasengebiet abgeschlossen (Abbildung 3.11c). Es kam nicht zur Bildung von Eutektikum. Das Auftreten der im Schliffbild sichtbaren Zellen nach 15 min Haltezeit deutet auf lokale Ausbildung von flüssigen Kanälen entlang des Temperaturgradienten hin (Abbildung 3.11b). Die Ursache hierfür und inwieweit dies ein einmaliger Effekt war, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die ESMA-Messung läßt keine Übersättigung erkennen. Dies läßt vermuten, daß die Probe komplett umgeschmolzen war.

Obwohl die Proben ein viel gröberes Ausgangsgefüge besaßen, entsprechen die Konzentrationsverläufe in den Proben mit grobem Ausgangsgefüge qualitativ denen in den Proben mit deutlich feinerem Ausgangsgefüge (Abschnitt 3.2.2). Auch in früheren

### 3 Experimentelle Untersuchungen

Arbeiten (WASMUND et al., 2001) wurde gezeigt, daß sich im Bereich des ehemaligen Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets die Festkörperkonzentration lokal jeweils der Soliduskonzentration annähert.

Im Gefüge selbst konnten neben den eutektischen Einschlüssen keine weitere Veränderung beobachtet werden, d. h. es sind z. B. keine neuen Körner entstanden. Das Wiedererstarren des Festkörpers erfolgt also auf bereits vorhandenen Oberflächen.

Bei einem Temperaturgradienten von 4 K/mm sollte das Zweiphasengebiet idealerweise eine Länge von 8 mm besitzen. In den EDX- und ESMA-Messungen wird allerdings nur ein kürzerer Übergangsbereich von etwa 4 – 6 mm beobachtet. Dafür gibt es zwei mögliche Gründe:

1. Der in Abschnitt 3.1.2 diskutierte Endübergang kann dazu geführt haben, daß die Cu-Konzentration im aufgeschmolzenen Bereich höher war als die Ausgangskonzentration der Probe im Festkörper, z. B. bei Probe 3. Dies führt zu einer niedrigeren Liquidustemperatur der Schmelze und verkürzt dadurch das Zweiphasengebiet in Richtung niedriger Temperaturen im Temperaturgradienten.
2. Aufgrund des Induktionsfeldes kommt es in der Schmelze zu erzwungener Konvektion. Dies führt dazu, daß im Bereich höherer Flüssigphasenanteile Schmelze mit höherer Temperatur in Kontakt mit dem Festkörper kommt. So kommt es zum Abschmelzen und zur weiteren Verkürzung des Zweiphasengebiets.

Der Konzentrationsverlauf im Zweiphasengebiet ist nahezu linear. Dies ist bei einem linearen Temperaturgradienten und der Soliduslinie des Al-Cu-Phasendiagramms zu erwarten. Die Erhöhung der Cu-Konzentration in der Schmelze kann für die verwendeten Proben auf 0,1 Gew% abgeschätzt werden und ist nahezu vernachlässigbar. Eine Übersättigung ist im Konzentrationsverlauf nicht zu erkennen. Dies zeigt, daß nach 15 Minuten die Übersättigungen in der Probe abgebaut wurden. Festkörperdiffusion allein reicht nicht aus, um die Legierungsatome aus dem Korninneren in die flüssige Phase zu transportieren. Die charakteristische Länge  $x$  der Diffusion in einem Zeitraum von  $t = 15$  min beträgt

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (3.5)$$

Mit einem Diffusionskoeffizienten von  $D = 5,17 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  bei 600 °C im Festkörper (Roósz et al., 1985) sind dies 30  $\mu\text{m}$ . Die Ausgangskorngröße in den Proben mit grobem Gefüge liegt lateral in der Größenordnung von Millimetern. In den verwendeten Proben mit feinem Gefüge beträgt die Ausgangskorngröße zwischen 100 und 150  $\mu\text{m}$ . Das bedeutet, daß Legierungsatome in diesem Zeitraum nur aus dem Randbereich und nicht aus der Mitte der Körner in die umgebende Schmelze diffundieren können.

Um einen besseren Einblick in Rolle der Flüssigkeitsdiffusion beim Transport der Legierungsatome aus dem Zweiphasengebiet zu bekommen, wurden die Konzentrationsprofile durch explizite Finite-Differenzen berechnet (20 Knoten,  $\Delta x = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$ ,  $\Delta t = 2 \text{ s}$ ,  $D_\ell = \text{const.} = 4,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Abbildung 3.23 zeigt die resultierenden

### 3 Experimentelle Untersuchungen

Konzentrationsprofile nach 15 min (offene und gefüllte Kreise). Der Einfachheit halber wurde der Diffusionskoeffizient konstant gesetzt. Dadurch wurde die Diffusion in Regionen mit hoher Temperatur etwas unterschätzt, in Regionen mit niedriger Temperatur etwas überschätzt. Ein anderer Einflußfaktor wurde allerdings berücksichtigt: Der Flüssigkeitsanteil steigt gemäß der Hebelregel von niedrigen zu hohen Temperaturen an (Abbildung 3.23, Dreiecke). Der Vergleich der Berechnungen mit und ohne Berücksichtigung des sinkenden Flüssigkeitsanteils zeigt, daß der Massentransport aus dem Zweiphasengebiet durch den sinkenden Flüssigkeitsanteil erniedrigt wird. Insgesamt ist deutlich zu erkennen, daß reine Diffusion in der flüssigen Phase nicht ausreicht, um alle überschüssigen Legierungsatome aus dem Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet zu transportieren. Andere Mechanismen müssen beteiligt sein, um die Übersättigungen abzubauen.

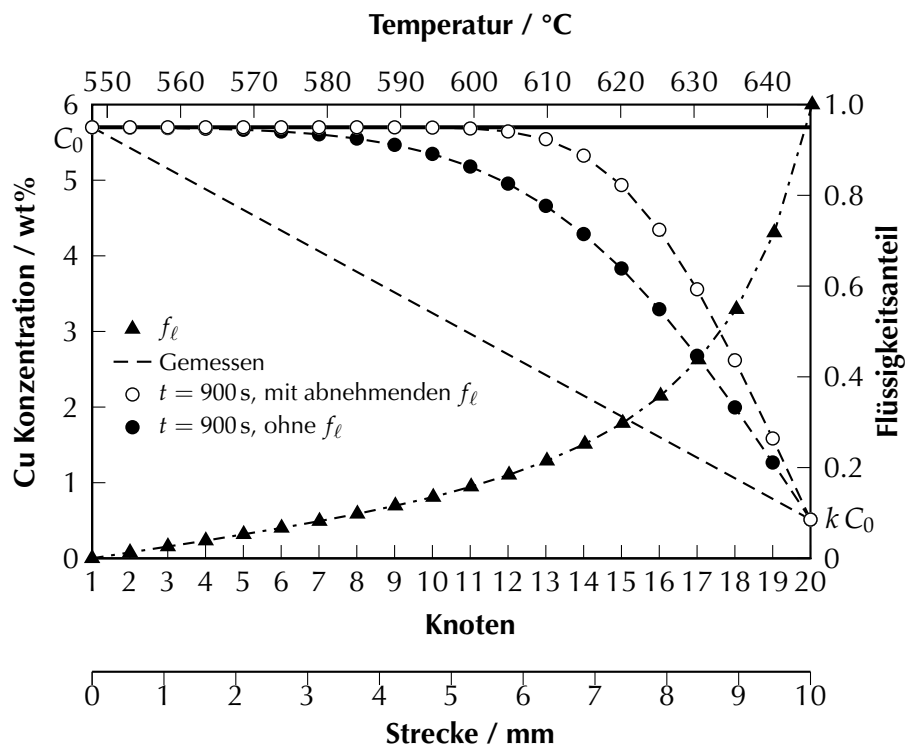


Abb. 3.23: Konzentrationsprofile im Zweiphasengebiet wenn ausschließlich Diffusion in der flüssigen Phase berücksichtigt wird

Durch die Induktionsheizung der Proben wird im komplett aufgeschmolzenen Bereich der Proben erzwungene Konvektion verursacht. Diese kann den Massentransport aus dem Zweiphasengebiet heraus erhöhen und zu einer Verringerung der Legierungskonzentration führen. Umschmelzmechanismen wie TGZM und LFM können Schmelzen von übersättigtem Festkörper begünstigen und zur Erstarrung mit der

lokalen Gleichgewichtskonzentration und somit zur Umverteilung von Legierungsatomen und zur Vergrößerung des Gefüges führen. Der Einfluß weiterer Mechanismen wie Konvektion durch Marangonikräfte in Bereichen hohen Flüssigkeitsanteils oder Thermomigration auf den Massentransport können nur sehr schwer quantifiziert werden, spielen aber wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle. Die Ausbildung von Instabilitäten im Zweiphasengebiet während des Schmelzens und Wiedererstarrens wie von KUCHERENKO (1973) beschrieben, konnte nicht beobachtet werden.

In Bereichen des Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets mit einem hohen Flüssigkeitsanteil (höher als 80 %) ist ein Eindringen von Schmelze aus Bereichen höherer Temperatur durch Konvektion möglich. Dies kann zum kompletten Rückschmelzen des Festkörpers und damit zur Verkürzung des Zweiphasengebiets führen. Allerdings herrschen hier auch die steilsten Konzentrationsgradienten, so daß die Treibkraft für Diffusion in der Schmelze am größten ist und die Erstarrung als sehr schnell angenommen werden kann. In Bereichen mit einem niedrigeren Flüssigkeitsanteil, d. h. in Bereichen niedriger Temperatur des Zweiphasengebiets, ist die Permeabilität gering (SCHNEIDER und BECKERMANN, 1995; HUANG et al., 1996) und Konvektion wird sicherlich eine vernachlässigbare Rolle spielen.

Nachdem sich das Zweiphasengebiet ausgebildet hat, beginnt die Schmelze (mit höherer Konzentration als  $c_0$ ) zu erstarren. Um die dadurch verursachte Erstarrungsschrumpfung zu kompensieren, wird Schmelze (mit der Ausgangskonzentration  $c_0$ ) aus höheren Bereichen in das Zweiphasengebiet fließen und somit zu einer Verringerung der Legierungskonzentration im Zweiphasengebiet führen. Dieser Effekt unterstützt auf die beschriebene Art und Weise den makroskopischen Massentransport aus dem Zweiphasengebiet.

Entlang des Temperaturgradienten tritt TGZM (PFANN, 1955) auf und führt zur Wanderung von Flüssigkeitströpfchen (WATSON und HUNT, 1977) im Festen oder Dendritenarmen (ALLEN und HUNT, 1976) in der Schmelze von Bereichen niedriger Temperatur zu Bereichen höherer Temperatur. Durch den räumlichen Zusammenhang der flüssigen Phase entlang des Netzwerkes der ehemaligen Korngrenzen unterscheiden sich die hier durchgeführten Experimente von der Wanderung von Flüssigkeitströpfchen, wie sie in der Literatur untersucht wurde (BENIELLI et al., 2002; NGUYEN-THI et al., 2003). Der grundlegende Mechanismus für TGZM ist Diffusion von Legierungsatomen in der flüssigen Phase, Abb. 3.25. Deshalb wird die Kinetik ähnlich sein wie für den reinen Massentransport durch Flüssigphasendiffusion, der oben diskutiert wurde. TGZM allein wird also nicht ausreichen, um den beobachteten makroskopischen Massentransport zu verursachen.

Ein möglicher Mechanismus zum Erreichen des lokalen Gleichgewichts durch Abbau der Übersättigungen kann ein Umschmelzprozeß sein. In isothermen Experimenten konnte gezeigt werden, daß Übersättigungen durch LFM abgebaut werden (BAIK und YOON, 1985; KUO und FOURNELLE, 1991). An der Oberfläche oder zwischen den Körnern bildet sich eine dünne Schmelzschicht. Gemäß dem Phasendiagramm stellen sich in der Schmelze die lokale Liquiduskonzentration  $c_l^{eq}$  und im direkt angrenzenden



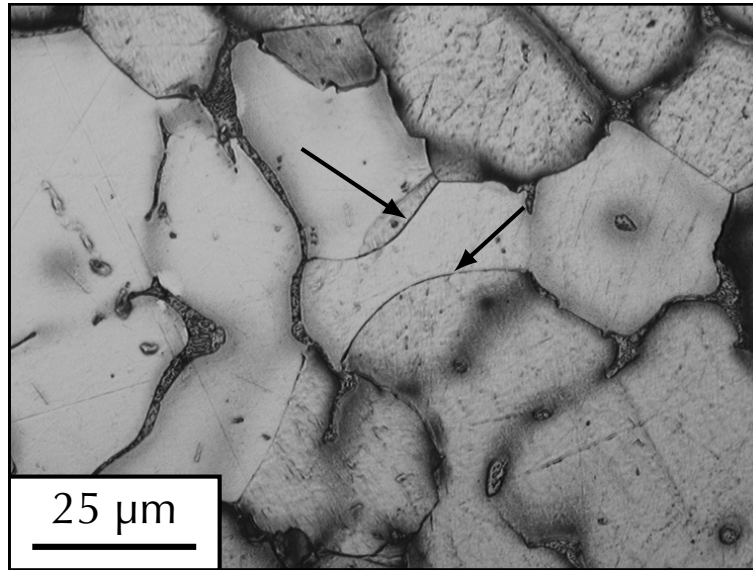


Abb. 3.24: Kornwachstum während LFM; Haltezeit 5 min, 3 mm unterhalb des oberen Endes des Zweiphasengebiets

Festkörper die lokale Soliduskonzentration  $c_s^{eq}$  ein. Durch lokale Fluktuationen in lateraler Richtung kommt es zur Bildung eines Konzentrationsgradienten und damit zur Diffusion über die Dicke des flüssigen Films.

Diffusion von Legierungsatomen weg von der Phasengrenzfläche führt zur Erstarrung, während an der benachbarten Fest-Flüssig-Grenzfläche Schmelzen einsetzt. So beginnen die flüssigen Bereiche, durch den Festkörper zu wandern: Festkörper mit der Ausgangskonzentration  $c_0$  schmilzt und erstarrt mit  $c_s^{eq}$  (Abbildung 2.3). Es findet also gleichzeitiges Schmelzen und Erstarren statt, d. h. die Schmelz- bzw. Erstarrungswärme wird nahezu gleichzeitig und in direkter Nachbarschaft benötigt bzw. frei. Die flüssigen Bereiche sollten also eine hohe Mobilität besitzen.

Die stark gekrümmten Grenzflächen in den Querschliffen der Proben mit feinem Ausgangsgefüge (Abschnitt 3.2.2) deuten auf einen der LFM ähnlichen Mechanismus hin. In Kombination mit den gemessenen Konzentrationsprofilen über die gekrümmten Korngrenzen (Abbildungen 3.20) ist ein Umschmelzprozeß nachgewiesen. Wie Abbildung 3.24 zeigt, bewirkt die Wanderung von flüssigen Filmen ein Kornwachstum. Ist der Schmelzfilm in Bewegung geraten, hinterläßt er die lokale Gleichgewichtskonzentration und bewegt sich in ein benachbartes Korn; dadurch wird das Ausgangskorn größer. Der Nachweis für einen LFM-ähnlichen Mechanismus schließt das Vorkommen eines TGZM-ähnlichen Mechanismus nicht aus. In lateraler Richtung wirkt ein LFM-verwandter Mechanismus, der durch die longitudinale Diffusion in der Schmelze einen zusätzlichen Abbau der Übersättigung erfährt. In longitudinaler Richtung wirken also LFM und TGZM kombiniert.

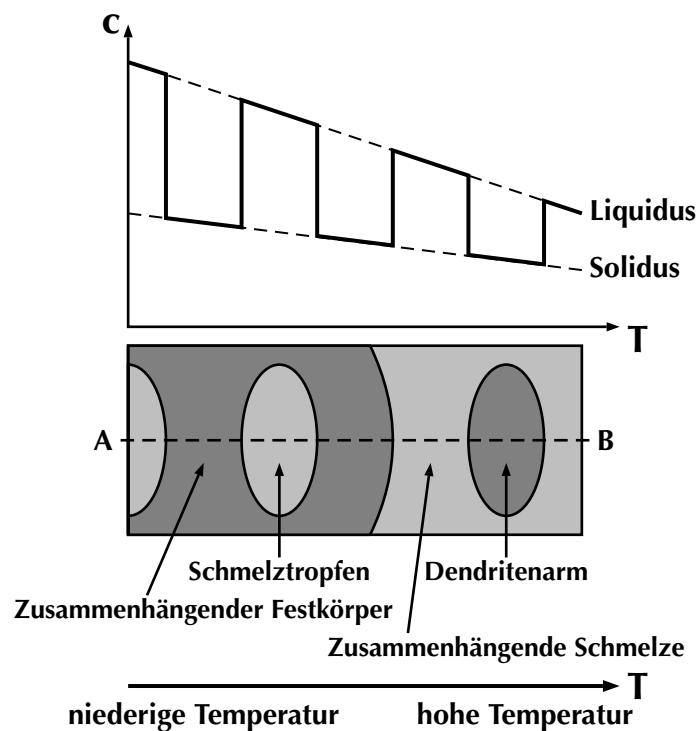


Abb. 3.25: Schematische Darstellung des Temperaturgradienten-Zonenschmelzen (TGZS) im Zweiphasengebiet

Die Dauer der Umverteilung der Legierungsatome kann zur Zeit nur nach dem Experiment anhand der Konzentrationsverläufe abgeschätzt werden, da die Wiedereerstarrung der flüssigen Bereiche im Zweiphasengebiet mit dem derzeitigen Aufbau nicht beobachtet werden kann.

Die aus früheren Arbeiten (WASMUND et al., 2001) erwartete Zunahme der Korngröße in Richtung des Temperaturgradienten kann bestätigt werden. Die Ursache für die Zunahme der Korngröße liegt in der größeren Triebkraft, die Übersättigung abzubauen, weil die Konzentrationsdifferenz zwischen Ausgangskonzentration und Gleichgewichtskonzentration hier größer als im Bereich des Zweiphasengebiets mit niedrigerer Temperatur ist. Der Flüssigphasenanteil ist im oberen Bereich größer, so daß die Körner zunächst kleiner sind und die Legierungsatome schneller in die Schmelze gelangen, in welcher sie abtransportiert werden. Die Zunahme der Korngröße und des Kornstreckungsgrades mit der Haltezeit zeigen eine Zeitabhängigkeit der Prozesse.

Überraschenderweise bildet sich in der Mitte des ehemaligen Zweiphasengebiets ein Bereich mit globulitischem Gefüge, während sich unter- und oberhalb dieses Bereiches sehr stark gestreckte Körner im Längsschliff beobachten lassen. Die Ursachen für das unterschiedliche Wachstumsverhalten konnten nicht endgültig geklärt werden. In

### 3 Experimentelle Untersuchungen

diesem Bereich existiert wohl über längere Zeit ein hoher Schmelzanteil, so daß die benachbarten Fest-Flüssig-Grenzflächen zu weit von einander entfernt sind, um einen Wanderung der flüssigen Bereiche über LFM zu ermöglichen.

Aus den Diagrammen 3.18a bis 3.18c läßt sich der zeitliche Verlauf der Vergrößerung in drei Stufen einteilen. Bei einer Haltezeit von 5 min (Abbildung 3.18a) findet nur im heißen Bereich des Zweiphasengebiets signifikantes Kornwachstum statt. Gekrümmte Korngrenzen als Nachweis eines Umschmelzprozesses werden auch im kühlen Teil des Zweiphasengebiets, in dem nur geringes Kornwachstum stattgefunden hat, gefunden. Zwischen 10 und 15 min Haltezeit im Temperaturgradienten nimmt die lokale Korngröße rapide zu. Dies deutet darauf hin, daß das starke Kornwachstum mit dem Umschmelzmechanismus zum Konzentrationsausgleich verbunden ist. Mit dem abgeschlossenen Umschmelzprozeß findet nur noch eine deutlich langsamere grenzflächenkontrollierte Vergrößerung und TGZM statt.

Eindeutige quantitative Zusammenhänge zwischen Konzentration, Temperatur und Korngröße können mit den durchgeführten Experimenten nicht abgeleitet werden. Das Auftreten von Umschmelzprozessen im Temperaturgradienten und ihr Einfluß auf das Kornwachstum ist mit den Strukturen in den Gefügebildern eindeutig nachgewiesen (siehe Abbildung 3.24).

Daß die Ausgangspositionen der Grenzflächen in den Querschliffen sichtbar sind, ist deswegen überraschend, weil sich Verunreinigungen in der flüssigen Phase besser lösen und im flüssigen Film mitbewegen sollten. Es wurden an diesen Proben keine Untersuchungen zur Herkunft und Art dieser Linien durchgeführt. Die Vermutungen zu den Besonderheiten des Gefüges bedürfen weiterer klärender Untersuchungen.

Mit der realisierten lokalen Temperaturmessung stellen die durchgeführten Experimente trotz der Meßunsicherheit einen großen Fortschritt dar. Die quantitative Auswertung der Kornstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Temperaturerfassung erst ermöglicht. Weiterhin ist die Temperaturerfassung eine Voraussetzung für ein besseres Verständnis der Umschmelzmechanismen. Die qualitativen und zum Teil undetaillierten Vorstellungen aus früheren Arbeiten konnten präzisiert werden.

# Modellierung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen

---

Aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit (Abschnitt 3) geht hervor, daß bei allen Vorteilen der Gradientenexperimenten eine lokale Erfassung der Grenzflächenkonzentrationen und Geschwindigkeiten nicht möglich ist. Um den Einfluß von Schmelz- und Umschmelzvorgängen auf die Entstehung metallischer Gefüge korrekt zu beschreiben, ist es allerdings notwendig, diese zu quantifizieren, d. h. die Abhängigkeit von Grenzflächenkonzentrationen und Geschwindigkeiten zu erfassen. In dieser Arbeit wird das Schmelzen einer metallischen Legierung modelliert und somit der Grundstein für die zukünftige Modellierung von Umschmelzvorgängen gelegt.

Wie in Abschnitt 2.4 dargestellt, fehlt in der Literatur bislang ein Modell, welches eine konsistente Beschreibung der Kinetik sowohl von Fest-Flüssig- als auch Flüssig-Fest-Phasenumwandlungen erlaubt. In der vorliegenden Arbeit wird die theoretische Beschreibung der Thermodynamik der Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen von HILBERT und RETTENMAYR (2003) umgesetzt und erstmals auf reale Systeme angewandt. Die konsistente Kopplung von Triebkräften (Thermodynamik) und Teilchenströmen über eine Phasengrenze (Kinetik) wird in einem Computerprogramm implementiert und zur Untersuchung von Erstarren und Schmelzen verwendet.

Abhängig von den vorliegenden Konzentrationen an der Grenzfläche und den Gradienten in den angrenzenden Phasen ist die Grenzflächengeschwindigkeit eindeutig bestimmt. In der Umkehrung sind bei einer gegebenen Geschwindigkeit und gegebenem Konzentrationsprofil die Grenzflächenkonzentrationen eindeutig bestimmt. Durch die Verwendung der realistischen Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie  $G$  für binäre Al-Legierungen wird auf analytische Näherungen verzichtet. Thermodynamisch unmögliche Grenzflächenkonzentrationen werden so ausgeschlossen. Das in dieser Arbeit implementierte Modell zeigt, daß es möglich ist, komplexe Phasenumwandlungen auf einfache und dennoch konsistente Art und Weise zu beschreiben.

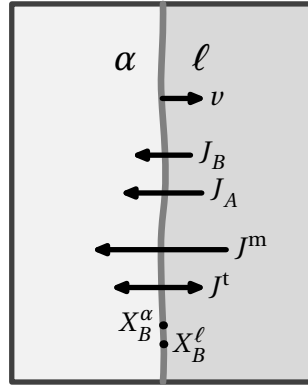


Abb. 4.1: Definition der Flüsse an der Fest-Flüssig-Phasengrenze für den Fall der Erstarrung.

## 4.1 Grundlagen des Modells

Ein feste Phase  $\alpha$  und eine flüssige Phase  $\ell$  sind durch eine scharfe Grenzfläche getrennt, Abbildung 4.1. Bewegt sich die Grenzfläche mit der Geschwindigkeit  $v$ , kann der Fluß der Atome, die in den Festkörper eingebaut werden, in einem Bezugssystem relativ zur Grenzfläche für ein binäres System wie folgt beschrieben werden (BAKER und CAHN, 1971).

$$J^m = \frac{v}{V_m} = J_A + J_B \quad (4.1)$$

mit:  $J_A = \frac{v}{V_m} \cdot X_A^i$ ,  $J_B = \frac{v}{V_m} \cdot X_B^i$

Dabei ist  $V_m$  das molare Volumen, welches der Einfachheit halber als gleich und konstant in beiden Phasen angenommen wird.  $J_k$  ist der Fluß der Komponente  $k = A, B$  über die Grenzfläche, und  $X_k^i$  ist der Molenbruch der Komponente  $k$ , welche in den Festkörper eingebaut wird. In binären Systemen sind  $X_A^i$  und  $X_B^i$  nicht unabhängig, sondern durch  $X_A^i = 1 - X_B^i$  miteinander verknüpft. Aus Gründen der Lesbarkeit wird im folgenden auf den Index bei Konzentrationsangaben verzichtet. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Konzentrationen auf das Legierungselement, d. h. auf die Spezies  $B$ .

In einem binären System mit den Komponenten A und B kann es aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der wachsenden und der schrumpfenden Phase zur Umverteilung von Legierungsatomen über die Grenzfläche kommen. Dieser Prozeß wird in der Literatur als *trans-interface diffusion* bezeichnet (HILLERT, 1999) und der entsprechende Fluß  $J^t$  ist durch die Massenbilanz definiert.

$$J^t = J^m (X^\ell - X^\alpha) . \quad (4.2)$$

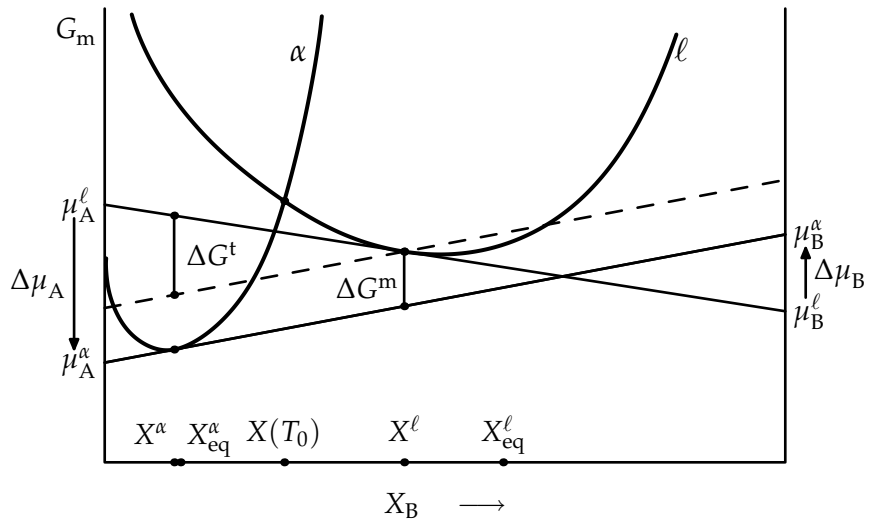


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Definition der einzelnen Triebkräfte in den G-X-Kurven für den Fall der Erstarrung anhand der Tangentenkonstruktion nach HILLERT und RETTENMAYR (2003)

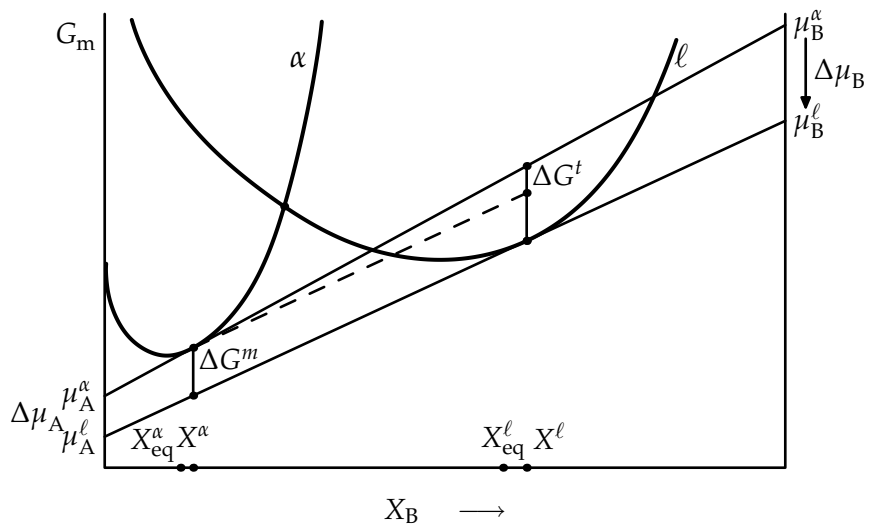


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Definition der einzelnen Triebkräfte in den G-X-Kurven für den Fall des Schmelzens anhand der Tangentenkonstruktion nach HILLERT und RETTENMAYR (2003)

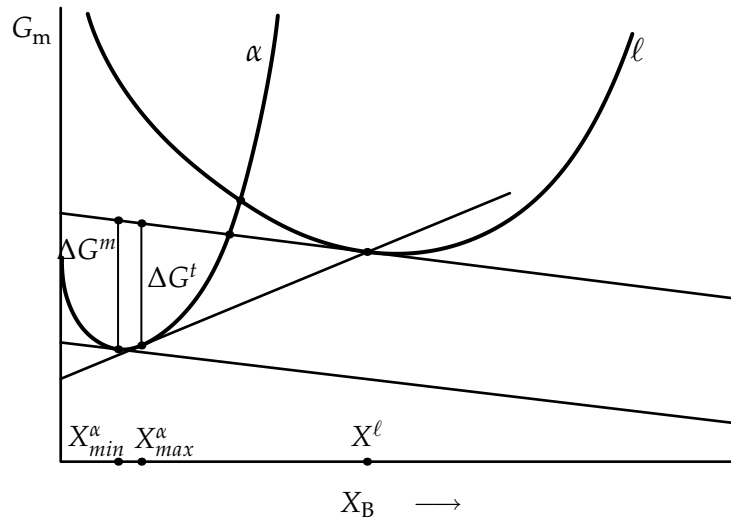


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Bereichs möglicher Festkörperkonzentrationen während der Erstarrung

Befindet sich die Grenzfläche nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. weichen die Grenzflächenkonzentrationen von ihren jeweiligen Gleichgewichtswerten ab, existiert eine Triebkraft zur Phasenumwandlung, um das System wieder ins – zumindest lokale – Gleichgewicht zu bringen. Diese Triebkraft wird an der Grenzfläche dissipiert, d. h. so umgewandelt, daß die Phasengrenze dem Zustand des lokalen Gleichgewichts näher kommt. Wenn beide Prozesse, d. h. die Wanderung der Grenzfläche und die Umverteilung von Legierungsatomen, einen Teil der Gesamttriebkraft dissipieren, werden zwei positive Triebkräfte benötigt (HILLERT, 1999). Diese Forderung schränkt den Bereich von möglichen Zusammensetzungen, z. B. des erstarrenden Festkörpers für eine gegebene Zusammensetzung der Schmelze ein (HILLERT und RETTENMAYR, 2003). Die Verknüpfung der Triebkräfte mit den Flüssen der einzelnen Prozesse geschieht mittels folgender kinetischer Gleichungen.

$$J^m = \frac{M}{V_m} \Delta G^m \quad (4.3)$$

$$J^t = \frac{L}{V_m} \Delta G^t \quad (4.4)$$

Dabei werden hier die kinetischen Gleichungen auf lineare Zusammenhänge zwischen den Triebkräften  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^t$  und den Teilchenströmen  $J^m$  und  $J^t$  beschränkt. Dies entspricht einer Reihenentwicklung des allgemeinen exponentiellen Ansatzes zwischen Triebkraft und Teilchenstrom, welche nach dem ersten Glied abgebrochen wird. Terme höherer Ordnung werden in der Literatur (ONSAGER, 1931; BAKER und CAHN, 1971) als vernachlässigbar angesehen.  $M$  ist die Mobilität der Grenzfläche und

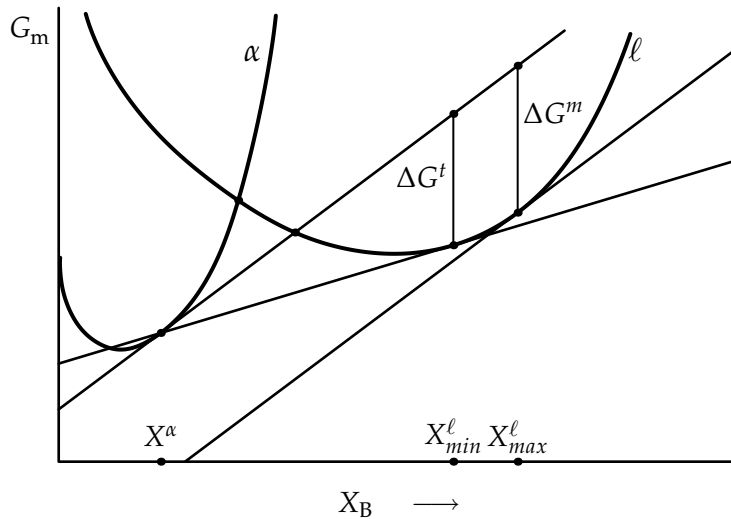


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Bereichs möglicher Schmelzkonzentrationen während des Schmelzens

$L$  ist der kinetische Koeffizient der Umverteilung. Ein Vergleich von Gleichung (4.3) mit Gleichung (4.1) zeigt, daß die Mobilität  $M$  ebenfalls die Proportionalitätskonstante zwischen der Geschwindigkeit der Grenzfläche und der Triebkraft für die Wanderung ist.

$$v = M\Delta G^m \quad (4.5)$$

Die Mobilität  $M$  kann von der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_0$  abgeleitet werden, welche üblicherweise für Metalle in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit des Festkörpers liegt und hier als temperaturunabhängig angesehen wird. (CARRARD et al., 1992; ASCARELLI, 1968). Die Einheit der Mobilität ergibt sich aus Gleichung (4.3) und (4.5) zu  $(\text{mol m})/(\text{J s})$ . GAMSJÄGER et al. (2007) verwenden für die Mobilität die Einheit  $\text{m}^2 \text{s}/\text{kg}$ , welche durch Division mit dem molaren Volumen  $V_m$  aus der hier verwendeten Einheit hervorgeht. Anschaulich kann die Mobilität als Verhältnis der Geschwindigkeit einer Grenzfläche  $v$  zu dem auf sie wirkenden Druck  $p$  verstanden werden.

$$M = \frac{v_0}{RT} \quad (4.6)$$

Es existieren verschiedene Ansätze in der Literatur für die Festkörperdiffusion, um den kinetischen Koeffizienten  $L$  mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  zu verknüpfen, z. B. HARTMANN et al. (2005). Für Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen wurde in der Literatur kein einfacher Zusammenhang gefunden. Im vorliegenden Modell wird die Beziehung zwischen  $L$  und  $D$  analog zu Gleichung (4.6) durch die charakteristische Geschwindigkeit der Grenzflächendiffusion  $v_D$  ausgedrückt, z. B. AZIZ und KAPLAN (1988).  $v_D$  ist die Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. das Verhältnis zwischen dem Diffusi-



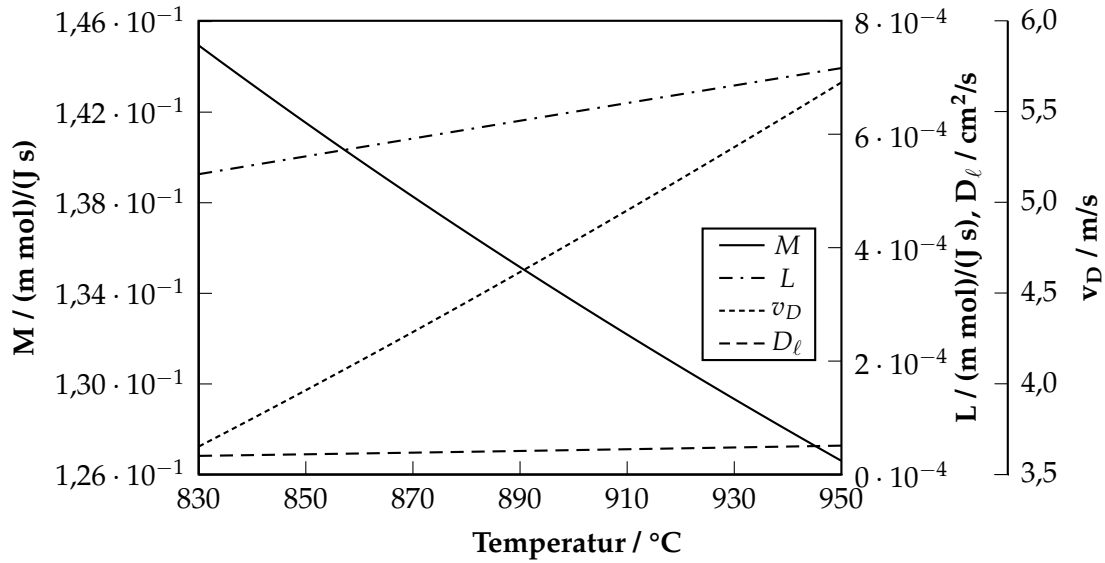


Abb. 4.6: Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenmobilität  $M$ , des kinetischen Koeffizienten  $L$ , der Diffusionsgeschwindigkeit  $v_D$  und des Diffusionskoeffizienten  $D_\ell$  im System Al-Cu, vergleiche Tabelle 4.2

onskoeffizienten in der Grenzfläche  $D_i$  und der Dicke der Grenzfläche  $a_0$ , welche die feste von der flüssigen Phase trennt.

$$L = \frac{v_D}{RT} \quad \text{mit:} \quad v_D = \frac{D_i}{a_0} \quad (4.7)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten sind im Modell durch die übliche Arrhenius-Beziehung berücksichtigt. Analog zu früheren Arbeiten, z. B. AZIZ und KAPLAN (1988) wird angenommen, daß der Diffusionskoeffizient der flüssigen Phase auch in der Grenzfläche gilt.

$$D_\alpha = D_{\alpha,0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_{\alpha,0}}{RT}\right) \quad (4.8)$$

$$D_i \approx D_\ell = D_{\ell,0} \cdot \exp\left(-\frac{Q_{\ell,0}}{RT}\right) \quad (4.9)$$

Durch die Gleichungen (4.6) und (4.7) wird die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten in das Modell eingeführt (Abbildung 4.6).

Für eine gegebene Kombination von Grenzflächenkonzentrationen im festen  $X_B^\alpha$  und im flüssigen  $X_B^\ell$  berechnen sich die Triebkräfte aus den G-X-Kurven (Abbildungen 4.2 und 4.3), wie von HILLERT und RETTENMAYR (2003) gezeigt. Dazu werden die Tangenten an die G-X-Kurven für die jeweiligen Grenzflächenkonzentrationen angelegt und im

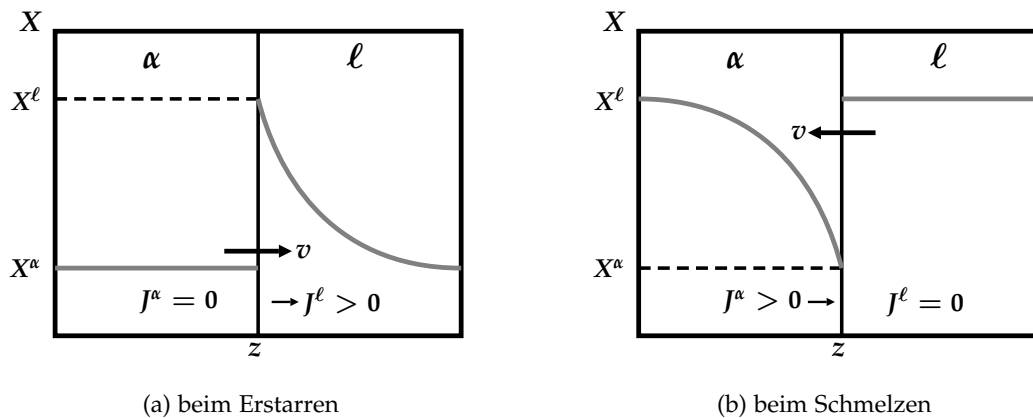


Abb. 4.7: Schematische Konzentrationsprofile in den beiden Phasen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze im stationären Zustand

Falle der Erstarrung (Abbildung 4.2) durch die vertikale Differenz zwischen der G-X-Kurve der flüssigen Phase und der Tangente an die G-X-Kurve der festen Phase  $\Delta G^m$  definiert.  $\Delta G^t$  ergibt sich durch ein vertikales Verschieben der Tangente an die G-X-Kurve der festen Phase, bis die verschobene Tangente die G-X-Kurve der flüssigen Phase schneidet. Aus der vertikalen Differenz bei  $X^\alpha$  der Tangente an die flüssige Phase und der verschobenen Tangente ergibt sich  $\Delta G^t$ . Analytisch berechnen sich die Triebkräfte aus den chemischen Potentials.

$$\Delta G^m = (1 - X^\ell)(\mu_A^\ell - \mu_A^\alpha) + X^\ell(\mu_B^\ell - \mu_B^\alpha) \quad (4.10)$$

$$\Delta G^t = (X^\ell - X^\alpha)(\mu_A^\ell - \mu_A^\alpha - \mu_B^\ell + \mu_B^\alpha) \quad (4.11)$$

### 4.1.1 Phasenumwandlungen im stationären Zustand

Im stationären Zustand existiert kein Konzentrationsgradient in der wachsenden Phase, d. h. es findet im Falle der Erstarrung keine Diffusion in der festen Phase  $\alpha$  statt. Die Atome der Komponente B, die nicht in den Festkörper eingebaut werden, werden in die flüssige Phase zurückgeworfen und diffundieren dort von der Grenzfläche weg. Gemäß der Definition von HILLERT (1999) ist der sogenannte *trans-interface diffusion* Teilchenstrom, d. h. der Fluß der Atome über die Grenzfläche gleicht dem Diffusionsfluß in der flüssigen Phase  $\ell$ . Daraus folgt, daß die Zusammensetzung des Materials, welches über die Grenzfläche tritt, gleich der Zusammensetzung der festen Phase ist,  $X^i = X^\alpha$ , vergleiche Abschnitt 4.1.2.

Einen stationären Zustand voraussetzend werden die Grenzflächenkonzentrationen als Funktion der Grenzflächengeschwindigkeit im isothermen Fall berechnet. Für jede Grenzflächengeschwindigkeit müssen die Grenzflächenkonzentrationen so gewählt

werden, daß die beiden Teile der Triebkräfte  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^t$  (Abbildung 4.2) sowie die korrespondierenden Flüsse für die Wanderung der Grenzfläche und die Umverteilung der Atome die entsprechenden kinetischen Gleichungen (4.3) und (4.4) erfüllen.

Bei bekannter Mobilität der Grenzfläche  $M$  ergibt sich die notwendige Triebkraft  $\Delta G^m$  für die Wanderung der Grenzfläche bei einer gegebenen Geschwindigkeit aus Gleichung (4.5). Dieses  $\Delta G^m$  wird für verschiedene Kombinationen von  $X^\ell$  und  $X^\alpha$  in den G-X-Kurven gefunden, aber nur eine dieser Kombinationen erfüllt beide kinetischen Gleichungen (4.3) und (4.4).

Hierauf aufbauend werden die möglichen Grenzflächenkonzentrationen bei einer gegebenen Temperatur  $T$  und Geschwindigkeit  $v$  durch folgende Prozedur berechnet:

1. Berechnung der kinetischen Koeffizienten  $M$  und  $L$  aus Gleichung (4.6) und (4.7)
2. Berechnung der notwendigen Triebkraft  $\Delta G^m$  bei einer gegebenen Geschwindigkeit  $v$  mittels Gleichung (4.5)
3. Bestimmen der möglichen Kombinationen von Grenzflächenkonzentrationen, welche  $\Delta G^m$  liefern
4. Finden der einen Kombination von  $X^\alpha$  und  $X^\ell$ , welche die passende Triebkraft  $\Delta G^t$  liefert, um Gleichung (4.4) zu erfüllen

Punkt 3 wird durch einen Newton-Raphson-Algorithmus (WELLER, 1996; CHAPMAN, 1998) implementiert, welcher für ein gegebenes  $X^\ell$  ein  $X^\alpha$  findet, so daß diese Kombination genau die notwendige Triebkraft  $\Delta G^m$  liefert. Für diese Kombination von Grenzflächenkonzentrationen wird die zweite Triebkraft  $\Delta G^t$  aus den G-X-Kurven berechnet. Durch Einsetzen dieser Triebkraft in Gleichung (4.4) kann der Diffusionsfluß über die Grenzfläche  $J^t$  berechnet werden. Die Differenz  $\epsilon$  zwischen diesem Fluß und dem Fluß, wie er aus der Massenbilanz berechnet wird, Gleichung (4.2), wird als Kriterium für die Konsistenz der jeweiligen Kombination von Grenzflächenkonzentrationen verwendet.

$$\epsilon = \frac{L}{V_m} \Delta G^t - \frac{v}{V_m} (X^\ell - X^\alpha) \quad (4.12)$$

Durch einen Halbierungsalgorithmus (WELLER, 1996; CHAPMAN, 1998) wird das Intervall der möglichen Zusammensetzungen in der flüssigen Phase verkleinert, bis  $\epsilon$  minimal wird, Abbildung 4.8. Bei den hier gezeigten Ergebnissen ist  $|\epsilon|$  in der Größenordnung von  $10^{-5}$ , d. h. das Verhältnis von  $|\epsilon|$  zu  $J^t$  liegt in der Größenordnung von  $10^{-9}$ .

#### 4.1.2 Transiente Phasenumwandlungen mit Konzentrationsgradienten in der wachsenden Phase

Existieren in beiden Phasen Konzentrationsgradienten, kann nicht mehr auf analytische Lösungen zurückgegriffen werden, um die Konzentrationsprofile in den Phasen zu

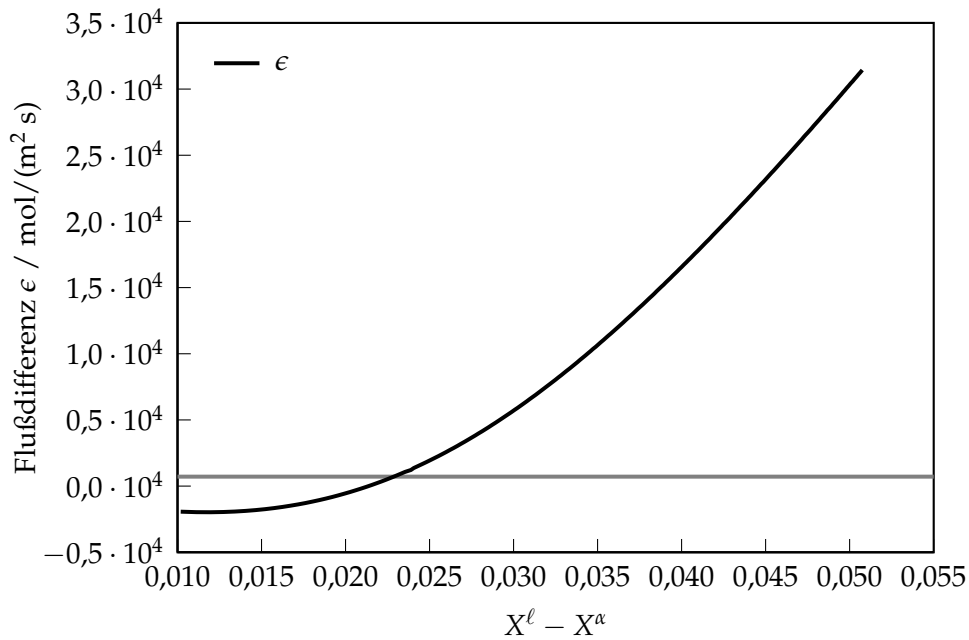


Abb. 4.8: Flußdifferenz  $\epsilon$  als Funktion der Konzentrationsdifferenz an der Grenzfläche für den Fall der Erstarrung im stationären Zustand im System Al-Cu

beschreiben. Die Diffusionsgleichungen müssen in beiden Phasen gelöst und die differentielle Massenbilanz an der Phasengrenze, Gleichung (4.13), korrekt beschrieben werden.

$$D_s \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z^*} - D_\ell \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z^*} = (c_\ell^* - c_s^*) \cdot v \quad (4.13)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde ein impliziter Finite-Differenzen-Algorithmus (FDM) (CROFT und LILLEY, 1977; WELLER, 1996) verwendet, um das Stefan-Problem (STEFAN, 1889; HILL, 1987) der bewegten Grenzfläche zu lösen. Die Massenbilanz an der Grenzfläche (Gleichung (4.13)) wurde analog zu früheren Arbeiten (Roósz et al., 1985; RETTENMAYR, 1990) in finiten Differenzen formuliert. Aus Platzgründen wird hier auf eine Wiederholung verzichtet und auf die detaillierte Darstellung bei z. B. RETTENMAYR (1990) verwiesen. Um die Gradienten an der Phasengrenze bei akzeptabler Rechenzeit möglichst gut auflösen zu können, wurde ein FDM-Netz mit variabler Maschenweite verwendet (Abbildung 4.9). Die feinste Maschenweite wurde so gewählt, daß die steilen Konzentrationsgradienten in den angrenzenden Phasen aufgelöst werden konnten. Von der Phasengrenze weg wurde die Maschenweite pro Masche um 10% erhöht. Dies erlaubte in der Praxis von der Maschenweite unabhängige Diffusionsströme an der Grenzfläche bei einer insgesamt moderaten Knotenzahl.

Abhängig von den Diffusionsflüssen in den Phasen ändert sich die Zusammenset-

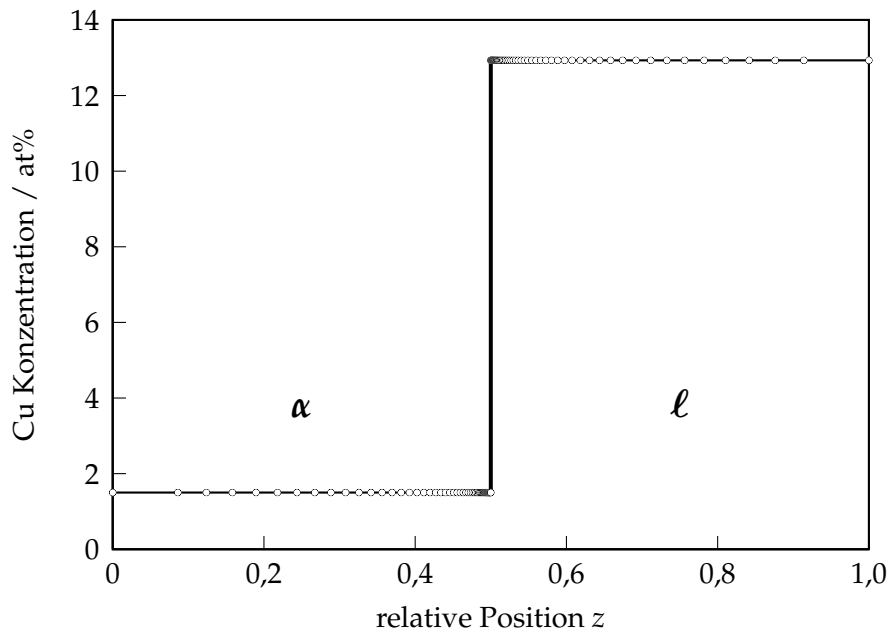


Abb. 4.9: Beispiel für ein Finite-Differenzen-Netz mit variabler Maschenweite, d. h. engerem Knotenabstand in der Nähe der Grenzfläche

zung des Materials, welches über die Grenzfläche tritt, Gleichung (4.14).  $X^i$  hängt also von den Grenzflächenkonzentrationen und von der Differenz der Diffusionsflüsse ab.

$$X^i = \frac{X^\alpha J^\ell - X^\ell J^\alpha}{J^\ell - J^\alpha} \quad (4.14)$$

HILLERT et al. (2004) und GAMSJÄGER (2007) leiten für den binären Fall folgende Beziehung für  $X^i$  her, die sich durch einfache Umformungen in Gleichung (4.14) überführen lassen. Diese Darstellung ist gut geeignet, um den möglichen Bereich, in dem  $X^i$  liegen kann, abzuschätzen.

$$X^i = X^\alpha - \frac{X^\alpha - X^\ell}{J^\alpha - J^\ell} \cdot J^\alpha = X^\ell - \frac{X^\alpha - X^\ell}{J^\alpha - J^\ell} \cdot J^\ell \quad (4.15)$$

Abbildungung 4.11 zeigt schematisch zwei Beispiele für mögliche Konzentrationsprofile während des Schmelzens bzw. des Erstarrens. Im gewählten Koordinatensystem zählen alle Flüsse von links nach rechts positiv und umgekehrt, d. h. im Beispiel 4.11a ist der Fluß in der festen Phase  $J^\alpha$  negativ und der Fluß in der flüssigen Phase  $J^\ell$  positiv. In den hier betrachteten Systemen ist  $X^\ell$  immer größer als  $X^\alpha$ , d. h. der Zähler des zweiten Terms in Gleichung (4.15) ist für den Fall der Erstarrung immer negativ. Daraus folgt, daß der gesamte zweite Term negativ ist und somit  $X^i$  größer als  $X^\alpha$ , aber kleiner als  $X^\ell$  sein muß. Für das Beispiel des Schmelzens gilt diese Überlegung umgekehrt

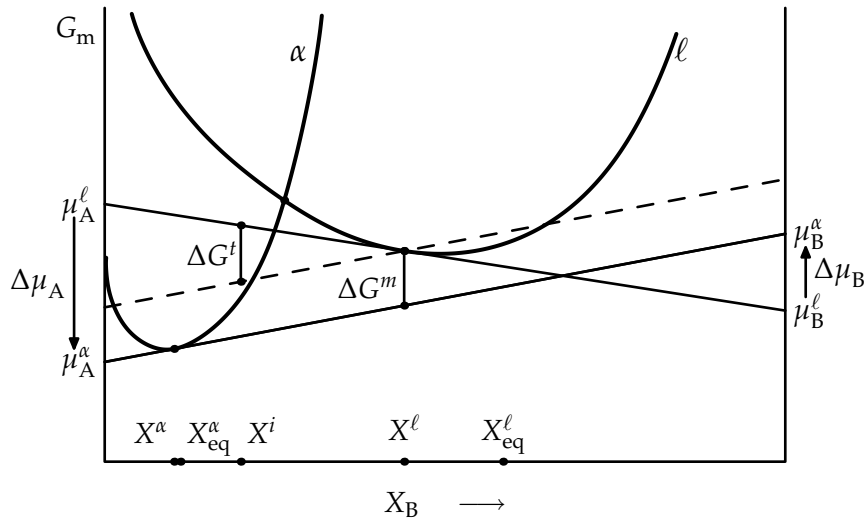


Abb. 4.10: Schematische Darstellung der Triebkräfte in Abhängigkeit von  $X^i$  für den Fall der Erstarrung mit Diffusion in der festen Phase  $\alpha$

und analog. Sofern die Diffusionsflüsse unterschiedliche Vorzeichen besitzen, liegt  $X^i$  immer zwischen den Zusammensetzungen der beiden Phasen.

Über die Massenbilanz an der Grenzfläche läßt sich aus den Konzentrationen und Flüssen auch die Grenzflächengeschwindigkeit  $v_{mb}$  berechnen. Diese Geschwindigkeit muß mit der Geschwindigkeit aus der entsprechenden kinetischen Gleichung (4.3) übereinstimmen.

$$v_{mb} = \frac{(J^\ell - J^\alpha) V_m}{X^\ell - X^\alpha} \quad (4.16)$$

Gleichzeitig muß die Menge der umverteilten Legierungsatome, wie sie sich aus der Massenbilanz (4.13) bzw. (4.2) ergibt, mit der entsprechenden kinetischen Gleichung (4.4) übereinstimmen.

Damit ergeben sich folgende zwei Bedingungen, die zu erfüllen sind, wenn die Grenzflächenkonzentrationen korrekt gewählt wurden.

$$\Delta v = M \cdot \Delta G^m - \frac{J^\ell - J^\alpha}{X^\ell - X^\alpha} \cdot V_m \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.17)$$

$$\Delta J^t = L \cdot \Delta G^t - \frac{v}{V_m} \cdot (X^\ell - X^\alpha) \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.18)$$

Um die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung an der Fest-Flüssig-Phasengrenze zu untersuchen, wurden sowohl für den überhitzten Festkörper als auch für die unterkühlte Schmelze verschiedene Situationen untersucht. Dabei wurde anfänglich das lokale Gleichgewicht an der Phasengrenze gestört und die Wiedereinstellung des Gleichgewichts, d. h. der zeitliche Verlauf der Grenzflächengeschwindigkeit und Grenzflächenkonzentrationen, berechnet. Durch die gewählte Anfangskonfiguration

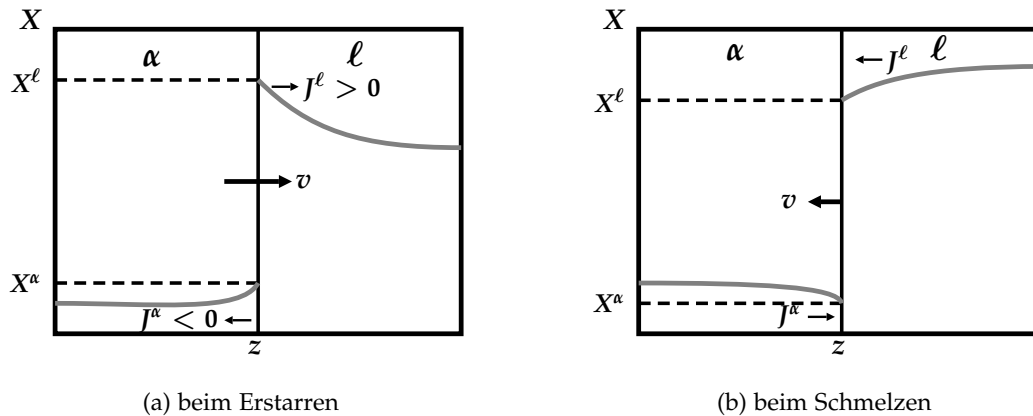


Abb. 4.11: Schematische Konzentrationsprofile in den beiden Phasen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze

Tab. 4.1: Verschiedene Anfangskonfigurationen der Nichtgleichgewichtsrechnungen

Situation	$X^\alpha$	$X^\ell$	Phasenumwandlung
①	$< X_{eq}^\alpha$	$< X_{eq}^\ell$	Erstarren
②	$= X_{eq}^\alpha$	$< X_{eq}^\ell$	Erstarren
③	$> X_{eq}^\alpha$	$> X_{eq}^\ell$	Schmelzen

(Abbildung 4.12) wird eine Triebkraft für die Bewegung der Phasengrenze vorgegeben, d. h. die Grenzfläche erstarzt oder schmilzt. Dies führt zu einer Reduktion der Triebkraft, weil sich die Grenzflächenkonzentrationen ihren Gleichgewichtswerten annähern.

Beim Gießen metallischer Legierungen können im Zweiphasengebiet z. B. durch Konvektion in der Schmelze verschiedene Situationen auftreten, in denen das lokale thermodynamische Gleichgewicht an der Grenzfläche verloren geht. Durch Stoff- und Wärmetransport ändern sich die lokale Temperatur und Konzentrationen an der Phasengrenze, so daß Nichtgleichgewichtskonfigurationen auftreten können. Im folgenden werden drei verschiedene Konfigurationen unterschieden, welche hierbei auftreten können, Tabelle 4.1. Im Falle der Erstarrung wird zum einen eine unterkühlte Schmelze im Kontakt mit einem Festkörper im Einphasengebiet untersucht ①. Dies entspricht einer plötzlichen Absenkung der Grenzflächentemperatur durch z. B. den Transport von kühlerer Schmelze zur Grenzfläche. Zum anderen wird eine unterkühlte Schmelze im Kontakt mit einem Festkörper mit Gleichgewichtskonzentration betrachtet ②. Dies entspricht einer Situation, in der Schmelze mit Grenzflächentemperatur aber niedrigerer Konzentration zur Grenzfläche transportiert wird.

Für den Fall des Schmelzens wird analog die Situation untersucht, in welcher ein überhitzter Festkörper in Kontakt mit Schmelze im Zweiphasengebiet kommt ③. Diese

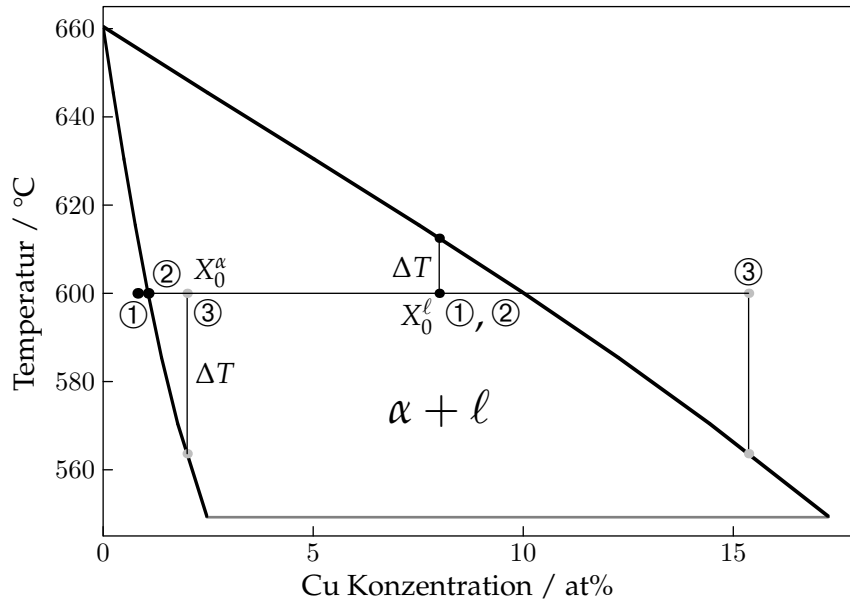


Abb. 4.12: Wahl der Ausgangskonzentrationen im Phasendiagramm für die Relaxationsrechnungen (schwarze Punkte) und Schmelzen (graue Punkte)

Situation kann durch den Transport von heißer Schmelze in die Nähe der Grenzfläche oder rasches Aufheizen der Probe verursacht werden, wobei die Grenzflächentemperatur plötzlich erhöht wird.

In allen Fällen wird die jeweilige Phasenumwandlung berechnet, bis die Grenzflächenkonzentrationen wieder ihre jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen erreicht haben. Sofern nicht anders angegeben, wird in allen Berechnungen Gleichgewicht angenommen, wenn die Differenz  $\delta$  der Grenzflächenkonzentrationen von ihren Gleichgewichtswerten, wie sie aus den G-X-Kurven bestimmt wurden, weniger als  $10^{-5}$  beträgt. Kleinere Werte für  $\delta$  wurden während verschiedener Testrechnungen verwendet und führten lediglich zu längeren Rechenzeiten, ohne weitere Einblicke zu ermöglichen.

## 4.2 Ergebnisse des Modells

### 4.2.1 Phasenumwandlungen im stationären Zustand

Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse dargestellt, die mit dem Modell für rasche Erstarrung und rasches Schmelzen im stationären Zustand berechnet wurden (Abschnitt 4.1.1). Als Legierungen wurden drei binäre Al-Legierungen (Tabelle 4.2) gewählt, deren G-X-Kurven der Datenbank des COST 507-Projektes (ANSARA et al., 1998) entnommen wurden.



Tab. 4.2: Verwendete physikalische Konstanten der Al-Legierungen

Legierungselement	Konstante	Wert	Referenz
Cu	$v_0$	1000 m/s	(CARRARD et al., 1992)
	$a_0$	0,5–0,9 nm	(SMITH und AZIZ, 1994)
	$D_{\ell,0}$	$1,05 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	(Roósz et al., 1985)
	$Q_{\ell,0}$	23,90 kJ/mol	(Roósz et al., 1985)
	$D_{\alpha,0}$	$6,47 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	LIDE (2007)
	$Q_{\alpha,0}$	135,34 kJ/mol	LIDE (2007)
Mg	$v_0$	1000 m/s	selbst angepaßt
	$a_0$	1,0 nm	selbst angepaßt
	$D_{\ell,0}$	$9,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	(KOVACOVA und GRMAN, 1979)
	$Q_{\ell,0}$	71,57 kJ/mol	(KOVACOVA und GRMAN, 1979)
	$D_{\alpha,0}$	$3,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	(LIDE, 2007)
	$Q_{\alpha,0}$	123,5 kJ/mol	(LIDE, 2007)
Sn	$v_0$	1000 m/s	selbst angepaßt
	$a_0$	1,0 nm	selbst angepaßt
	$D_{\ell,0}$	$1,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	(GUPTA, 1967)
	$Q_{\ell,0}$	23,8 kJ/mol	(GUPTA, 1967)
	$D_{\alpha,0}$	$0,245 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	(LIDE, 2007)
	$Q_{\alpha,0}$	119,3 kJ/mol	(LIDE, 2007)

### Erstarren

Alle Gleichungen dieses Modells wurden hergeleitet, ohne daß zusätzliche anpaßbare Parameter eingeführt worden sind. Das Modell enthält aber wie frühere Modelle zwei Parameter, die nicht exakt bekannt sind: Die Dicke der Fest-Flüssig-Grenzfläche  $a_0$  und die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit des Festkörpers  $v_0$ . Beide Parameter wurden bereits für das System Al-Cu publiziert (CARRARD et al., 1992), allerdings ohne genaue Angabe, wie sie angepaßt wurden. Experimentell sind die beiden Parameter kaum zugänglich. Aus früheren Arbeiten geht hervor, daß beide Größen auf einen sinnvollen Bereich beschränkt werden müssen und können. Die Dicke der Phasengrenze wird als 2 bis 3 Atomlagen dick angenommen, d. h. in der Größenordnung von 1 nm. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit liegt für reine Metalle in der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit (TURNBULL und BAGLEY, 1975), d. h. bei etwa 1000 m/s. Diese zweite Vermutung ist kürzlich kritisch hinterfragt worden (JACKSON, 2002). Molekulardynamik-Simulationen der Erstarrung reiner Materialien zeigen maximale Geschwindigkeiten, die niedriger sind als die Schallgeschwindigkeit.

Um einen tieferen Einblick in die Rolle dieser beiden Parameter zu bekommen, wurde exemplarisch für die Erstarrung im stationären Zustand im System Al-Cu eine Parameterstudie durchgeführt (Abbildung 4.13 und 4.14). Die Dicke der Grenzfläche  $a_0$

#### 4 Modellierung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen

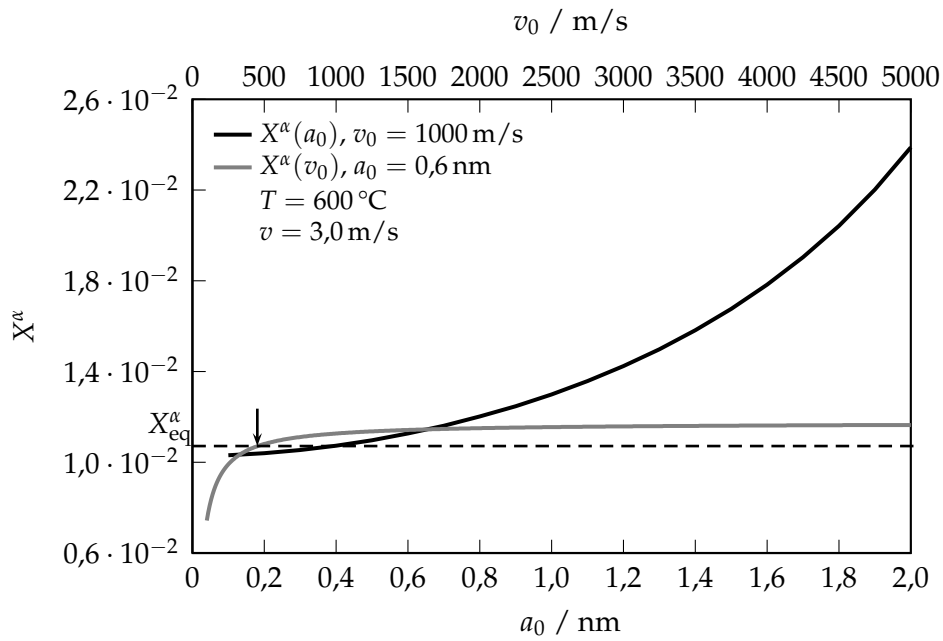


Abb. 4.13: Einfluß von  $a_0, L$  und  $v_0, M$  auf die Grenzflächenkonzentrationen in der festen Phase  $X^\alpha$  während der raschen Erstarrung im stationären Zustand, der Pfeil markiert den minimalen Wert von  $v_0$ , unterhalb dessen  $X^\alpha$  außerhalb des Zweiphasengebiets liegt

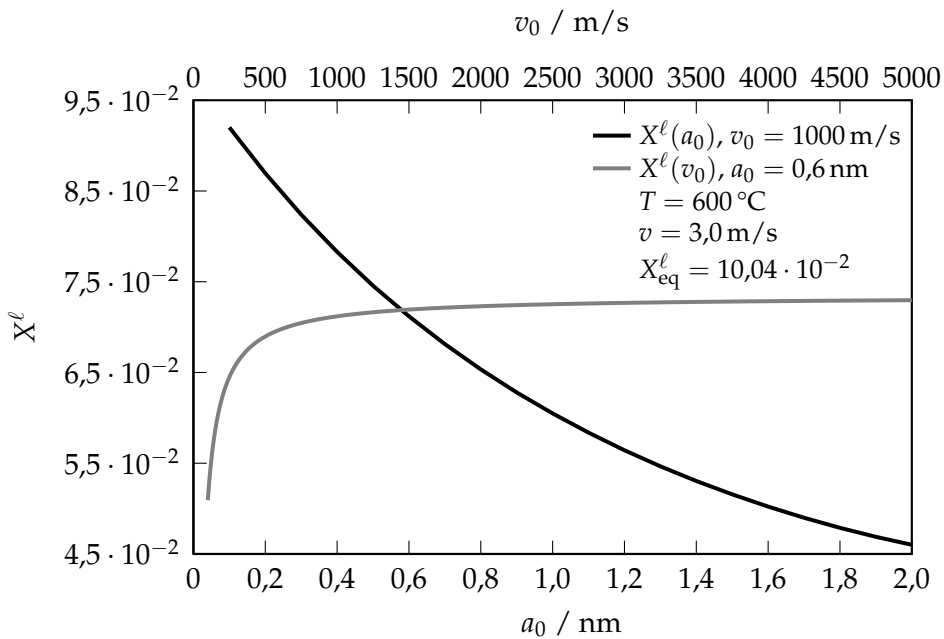


Abb. 4.14: Einfluß von  $a_0, L$  und  $v_0, M$  auf die Grenzflächenkonzentrationen in der flüssigen Phase  $X^\ell$  während der raschen Erstarrung im stationären Zustand

wurde zwischen 0,1 und 2,0 nm (bei konstanter maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_0$ ) variiert und  $v_0$  wurde zwischen 100 und 2000 m/s (bei konstantem  $a_0$ ) variiert. Der Einfluß der aus  $a_0$  und  $v_0$  abgeleiteten kinetischen Koeffizienten  $M$  und  $L$  auf die Grenzflächenkonzentrationen kann so untersucht werden. Bei einer Grenzflächengeschwindigkeit von 3,0 m/s und einer Temperatur von 600 °C wurde die Kombination der Grenzflächenkonzentrationen wie oben beschrieben berechnet.

Wie deutlich zu erkennen ist, ist der Einfluß von  $a_0$  signifikant größer als der von  $v_0$ , d. h. der Einfluß auf die Grenzflächenkonzentrationen ist größer für unterschiedliche Werte von  $a_0$ . Die Grenzflächenkonzentration der festen Phase  $X^\alpha$  steigt mit zunehmender Dicke der Grenzfläche an, während die Grenzflächenkonzentration der flüssigen Phase  $X^\ell$  abnimmt. Die Grenzflächenkonzentrationen bewegen sich also bei einer gegebenen Geschwindigkeit weiter ins Zweiphasengebiet hinein, d. h. die Differenz zwischen den Grenzflächenkonzentrationen wird geringer. Mit steigendem  $a_0$  wird der kinetische Koeffizient  $L$  kleiner, Gleichung (4.7). Wie aus der kinetischen Gleichung (4.4) hervorgeht, führt ein niedriger kinetischer Koeffizient  $L$  dazu, daß für einen gegebenen Teilchenstrom  $J^t$ , wie er sich aus der Massenbilanz, Gleichung (4.2), ergibt, eine höhere Triebkraft  $\Delta G^t$  vorhanden sein muß. In der Umkehrung wird der Teilchenstrom  $J^t$  bei einem gegebenen  $\Delta G^t$  kleiner, d. h. die Konzentrationsdifferenz an der Grenzfläche zwischen  $X^\ell$  und  $X^\alpha$  muß geringer werden.

Für die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_0$  existiert ein unterer kritischer Wert (In Abbildung 4.13 durch einen Pfeil markiert,  $v_0 \approx 450$  m/s), unterhalb dessen die Konzentration der festen Phase  $X^\alpha$  außerhalb des Zweiphasengebiets liegt, d. h. niedriger ist als die entsprechende Gleichgewichtskonzentration  $X_{\text{eq}}^\alpha$ . Dies ist aus den bekannten Experimenten zur raschen Erstarrung, z. B. bei SMITH und AZIZ (1994) nicht zu erwarten. Realistische Werte für  $v_0$  sollten deshalb größer sein als 450 m/s.

Die Abbildungen 4.15 bis 4.16 zeigen berechnete Grenzflächenkonzentrationen als Funktion der Grenzflächengeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen in den Systemen Al-Cu, Al-Mg und Al-Sn. Bei niedrigen Grenzflächengeschwindigkeiten ( $v < 0,01$  m/s) nähern sich die Grenzflächenkonzentrationen den Gleichgewichtswerten an. Mit steigender Geschwindigkeit können Diffusionsprozesse nicht mehr zur vollständigen Umverteilung der Legierungsatome führen. Überschüssige Atome der Komponente B werden in den Festkörper eingebaut. Dieser Effekt wird „solute trapping“ genannt und erstmals von BAKER und CAHN (1969) systematisch beschrieben. Dabei nimmt die Konzentration in der flüssigen Phase ab und in der festen Phase zu.

Das hier vorgestellte Modell beinhaltet keine weiteren Einschränkungen bezüglich der Grenzflächenkonzentrationen. So ist z. B. der Schnittpunkt der G-X-Kurven ( $T_0$ ) in keiner Weise als untere Grenze für mögliche Flüssigkeitskonzentrationen zu sehen, wie etwa bei BOETTINGER et al. (1986). Die gemeinsame Konzentration der Schmelze und des Festkörpers für hohe Grenzflächengeschwindigkeiten liegt stets unterhalb der  $T_0$ -Konzentration.

In der vorliegenden Arbeit ist der Bereich von möglichen Grenzflächenkonzentrationen lediglich durch die Triebkräfte  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^t$  beschränkt, welche immer positiv sein müssen. Des weiteren sind keinerlei geometrische Forderungen zur Verwendung

der G-X-Kurven, wie parallele oder horizontale Tangenten, notwendig (ANESTIEV und MALAKHOV, 2005).

Abhängig von der Temperatur existiert eine kritische Geschwindigkeit, z. B. 12,7 m/s bei  $T = 600\text{ °C}$  im System Al-Cu, oberhalb der keine Kombination von Grenzflächenkonzentrationen gefunden werden kann, welche beide kinetischen Gleichungen (4.3) und (4.4) erfüllt. Ein möglicher Grund kann sein, daß die lineare Näherung in den kinetischen Gleichungen (4.3) und (4.4) nicht mehr gültig ist und erweiterte Ansätze benötigt werden, um die Kinetik ausreichend zu beschreiben, z. B. JOU et al. (1999); GALENKO (2002). Wahrscheinlicher scheint allerdings, daß es bei der gewählten Temperatur keine ausreichende Unterkühlung für so hohe Grenzflächengeschwindigkeiten existiert. Bei niedrigeren Geschwindigkeiten ist die numerische Prozedur immer konvergent und führt zu einer eindeutigen Lösung, Abbildung 4.8.

Abbildung 4.16 zeigt jeweils ein Beispiel für berechnete Grenzflächenkonzentrationen bei rascher Erstarrung im System Al-Cu, Al-Mg bzw. Al-Sn. Abhängig von der Thermodynamik, d. h. der G-X-Kurven des jeweiligen Legierungssystems, und der Kinetik, d. h. der Parameter  $M$  und  $L$  sowie der Diffusionskoeffizienten in den angrenzenden Phasen und der Grenzfläche, ergeben sich quantitative Unterschiede zu den Rechnungen im System Al-Cu, ohne qualitativ zu neuen Erkenntnissen zu führen. Dies zeigt, daß das Modell nicht speziell auf ein Legierungssystem optimiert wurde.

### Schmelzen

Die Grenzflächenkonzentrationen während des Schmelzens im stationären Zustand, Abbildung 4.7b, wurden gemäß dem Vorgehen aus Abschnitt 4.1.1 berechnet. Bei gegebener Temperatur  $T$  und Grenzflächengeschwindigkeit  $v$  wurden die Grenzflächenkonzentrationen so gewählt, daß die jeweiligen kinetischen Gleichungen erfüllt sind.

Analog der Parameterstudie für die rasche Erstarrung im stationären Zustand wurde der Einfluß von  $a_0$  und  $v_0$  auch für das Schmelzen im stationären Zustand untersucht (Abbildungen 4.17 und 4.18). Die Dicke der Grenzfläche  $a_0$  wurde wieder zwischen 0,1 und 2,0 nm (bei konstanter maximaler Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_0$ ) variiert und  $v_0$  wurde zwischen 100 und 2000 m/s (bei konstantem  $a_0$ ) variiert. Dies entspricht einer Variation der kinetischen Koeffizienten  $M$  und  $L$  und erlaubt, deren Einfluß auf die Grenzflächenkonzentrationen beim Schmelzen zu untersuchen. Bei einer Grenzflächengeschwindigkeit von 3,0 m/s und einer Temperatur von 600 °C wurde die Kombination der Grenzflächenkonzentrationen wie oben beschrieben berechnet.

Wieder ist deutlich zu erkennen, daß der Einfluß von  $a_0$  prinzipiell signifikant größer ist als der von  $v_0$ , d. h. der Unterschied in den Grenzflächenkonzentrationen ist größer für unterschiedliche Werte von  $a_0$ . Die Grenzflächenkonzentration der festen Phase  $X^s$  steigt mit zunehmender Dicke der Grenzfläche an, während die Grenzflächenkonzentration der flüssigen Phase  $X^l$  abnimmt. Beide Konzentrationen bewegen sich also bei einer gegebenen Grenzflächengeschwindigkeit für einen höheren Wert von  $a_0$  weiter ins Zweiphasengebiet hinein. Die Differenz der beiden wird geringer, d. h. die

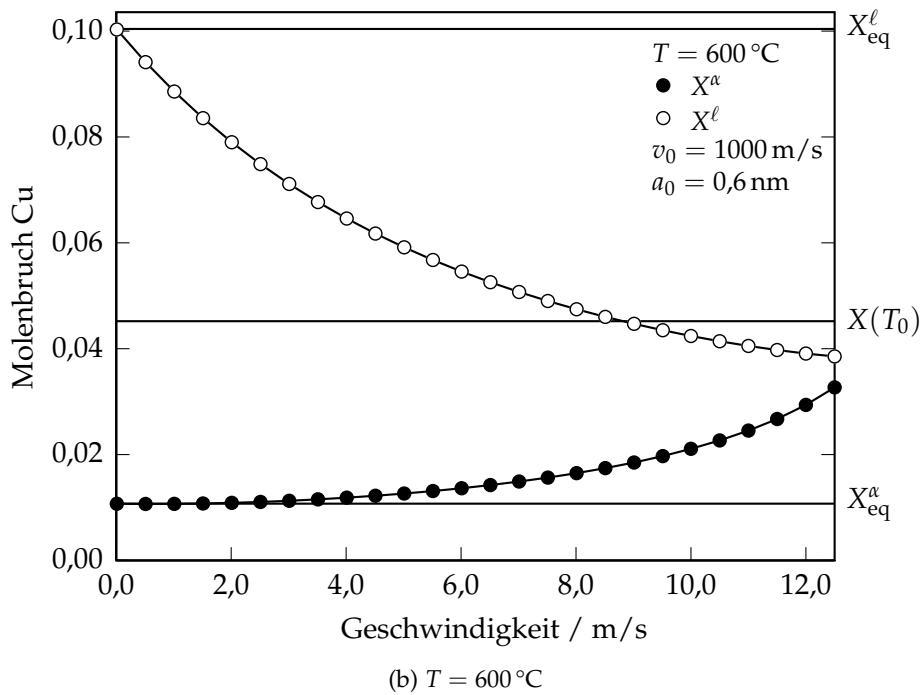
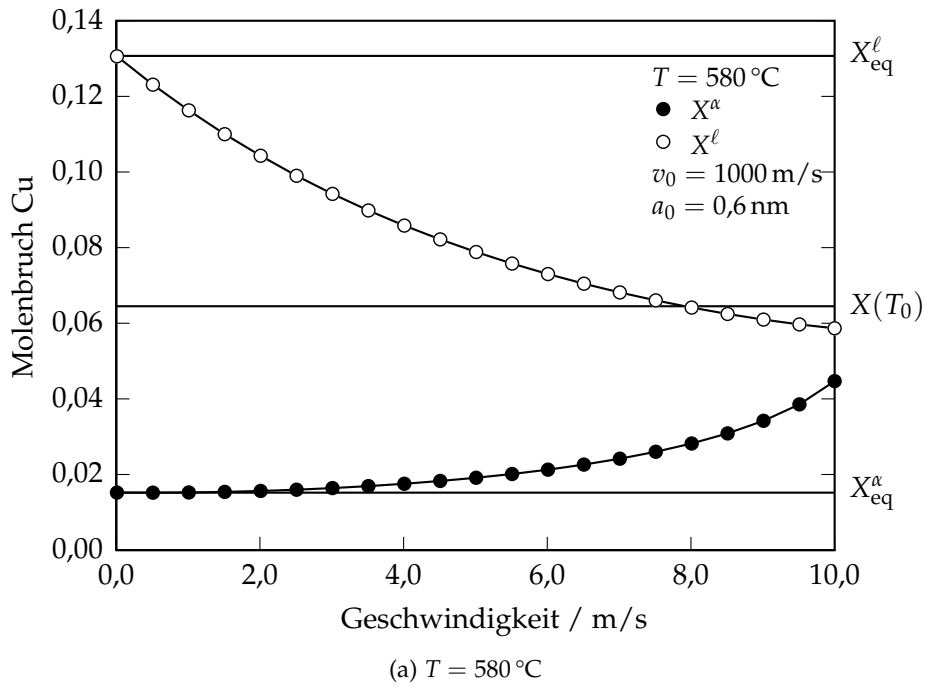


Abb. 4.15: Geschwindigkeitsabhängige Grenzflächenkonzentrationen während des Erstarrens bei verschiedenen Temperaturen im System Al-Cu

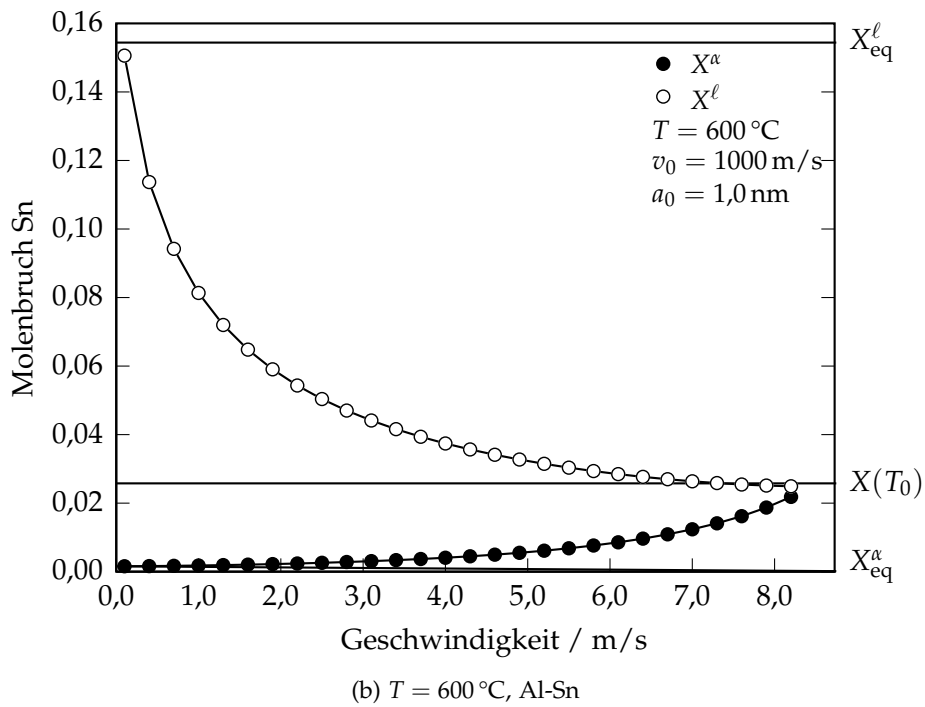
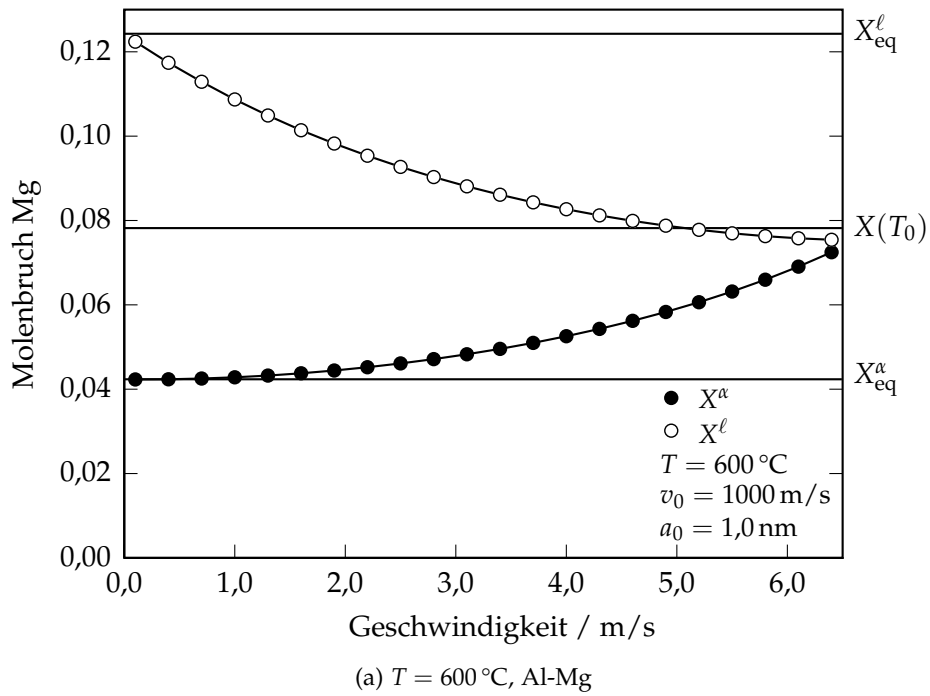


Abb. 4.16: Geschwindigkeitsabhängige Grenzflächenkonzentrationen während des Erstarrens bei  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Al-Mg und Al-Sn

#### 4 Modellierung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen

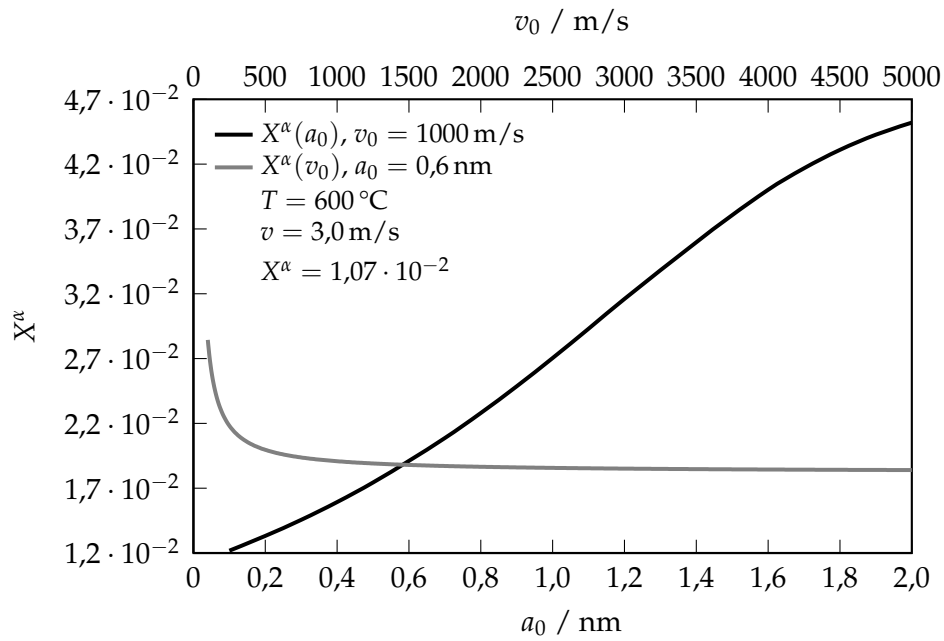


Abb. 4.17: Der Einfluß von  $a_0$  und  $v_0$  auf die Grenzflächenkonzentrationen in der festen Phase  $X^\alpha$  während des Schmelzens im stationären Zustand

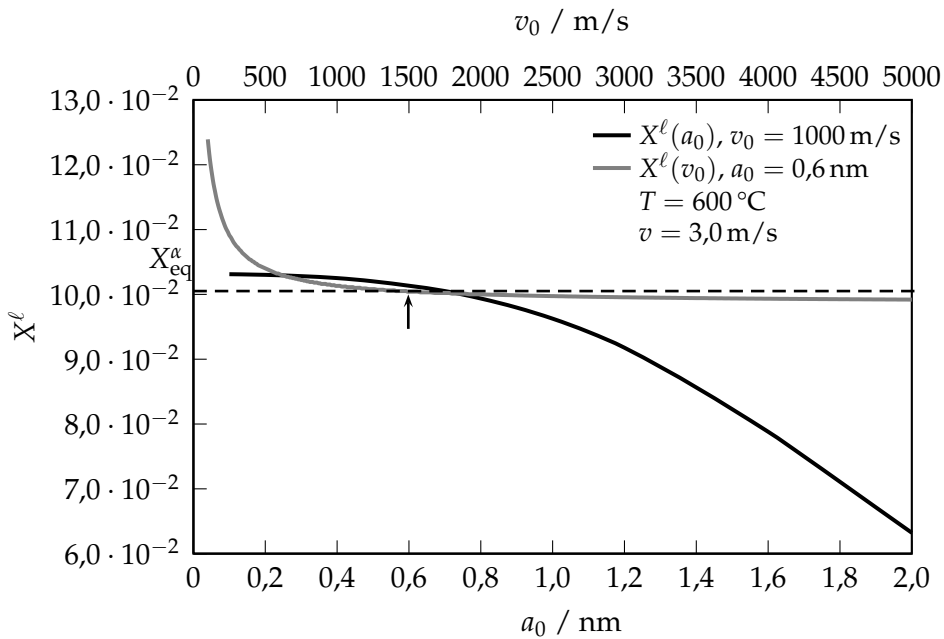


Abb. 4.18: Der Einfluß von  $a_0$  und  $v_0$  auf die Grenzflächenkonzentrationen in der flüssigen Phase  $X^\ell$  während des Schmelzens im stationären Zustand, der Pfeil markiert den minimalen Wert von  $v_0$ , unterhalb dessen  $X^\ell$  außerhalb des Zweiphasengebiets liegt

Abweichung von den Gleichgewichtswerten größer. Analog zum Erstarren gilt, daß mit steigendem  $a_0$  der kinetische Koeffizient  $L$  kleiner wird, Gleichung (4.7), d. h. es wird bei gegebenem  $f$  eine höhere Triebkraft benötigt, um eine konsistente Lösung zu finden. Der Einfluß von  $a_0$  und damit von  $L$  auf die Grenzflächenkonzentrationen scheint beim Schmelzen größer zu sein, da bei gleicher Variation von  $a_0$  die Auswirkung auf die Grenzflächenkonzentrationen größer ist, Abbildungen 4.13, 4.14 und 4.17, 4.18.

Wie schon beim Erstarren beobachtet, existiert für die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit  $v_0$  ein unterer kritischer Wert (in Abbildung 4.18 durch einen Pfeil markiert,  $v_0 \approx 1500$  m/s). Unterhalb dieses Wertes liegt die Konzentration der flüssigen Phase  $X^\ell$  außerhalb des Zweiphasengebiets, d. h. ist höher als die entsprechende Gleichgewichtskonzentration  $X_{eq}^\ell$ .

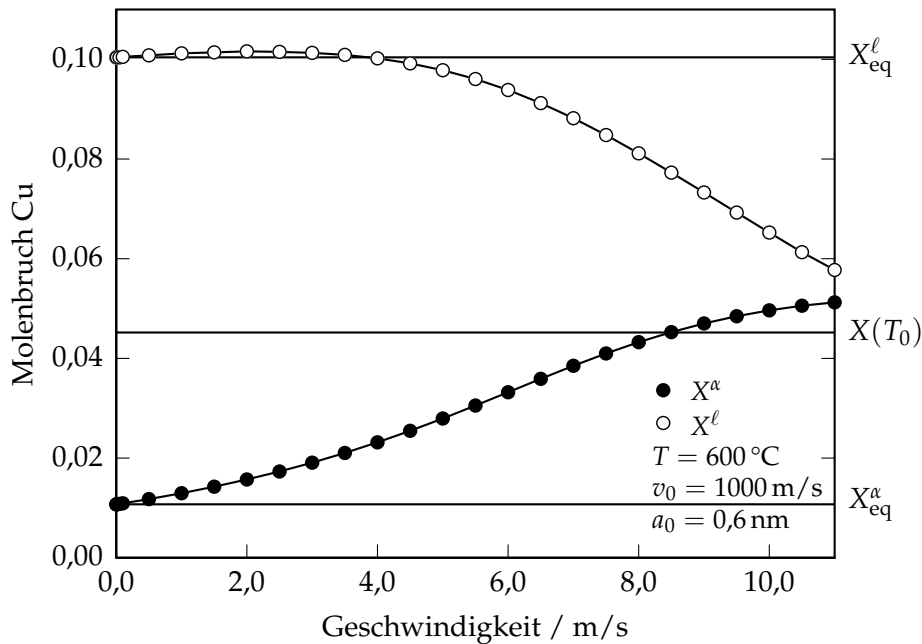


Abb. 4.19: Geschwindigkeitsabhängige Grenzflächenkonzentrationen während des Schmelzens bei 600 °C in Al-Cu für  $v_0 = 1000$  m/s

In Abbildung 4.19 sind die Grenzflächenkonzentrationen als Funktion der Grenzflächengeschwindigkeit während des Schmelzens im stationären Zustand dargestellt. Bei niedrigen Grenzflächengeschwindigkeiten befindet sich die Grenzfläche im lokalen Gleichgewicht. Mit steigender Grenzflächengeschwindigkeit geht dieses verloren, d. h. die Grenzflächenkonzentrationen bewegen sich ins Zweiphasengebiet hinein aufeinander zu. Die Diffusion in der festen Phase  $\alpha$  ist bei diesen Geschwindigkeiten zu langsam, um genügend Legierungsatome zur Grenzfläche zu transportieren. Dies führt zu einem Absinken der Liquidkonzentration und zu einem Ansteigen der Soliduskonzentration.

Abhängig von der Mobilität der schmelzenden Grenzfläche  $M$  bzw. der kritischen Geschwindigkeit  $v_0$  existiert beim Schmelzen ein Bereich von Grenzflächengeschwin-



digkeiten, in dem die Liquidkonzentration außerhalb des Zweiphasengebiets liegt, d. h.  $X^\ell$  höher ist als  $X_{eq}^\ell$ , vergl. Abbildung 4.18. Dies deutet auf ein unterschiedliches Verhalten der Grenzflächenmobilität hin, wie in Abschnitt 4.3 diskutiert wird.

Ähnlich den Rechnungen für die rasche Erstarrung im stationären Zustand existiert eine maximale Grenzflächengeschwindigkeit, oberhalb derer keine Lösung berechnet werden kann, weil entweder die linearen Näherungen hier versagen oder die Überhitzung nicht ausreicht bzw. andere Effekte die Grenzflächenkinetik bestimmen wie z. B. kinetische Überhitzung.

#### 4.2.2 Abweichung von stationären Zustand – Transiente Phasenumwandlungen

Liegt kein stationärer Zustand vor, sondern existiert in der wachsenden Phase ein Konzentrationsgradient, kommt es in beiden Phasen zu Diffusion. Der Fluß der Legierungselementumverteilung  $J^t$  setzt sich also aus zwei Teilen zusammen. Im hier gewählten Koordinatensystem ergibt sich folgender Ausdruck (HILLERT, 1999).

$$J^t = J^\ell - J^\alpha \quad (4.19)$$

Wie in Abschnitt 4.1.2 dargestellt, ist die Zusammensetzung des Materials, welches über die Grenzfläche tritt,  $X^i$  nun nicht mehr gleich der Konzentration der wachsenden Phase. Hierdurch verändert sich die Triebkraft  $\Delta G^t$  und somit die Gesamtsituation an der Grenzfläche.

Abbildung 4.20 stellt die Grenzflächenkonzentrationen sowie  $X^i$  als Funktion des Flusses in der festen Phase  $J^\alpha$  für den Fall des Erstarrens dar. Der Gesamtteilchenstrom über die Grenzfläche  $J^t$  ist hierbei konstant gehalten. Ein negativer Fluß, d. h. ein Fluß weg von der Grenzfläche, bewirkt eine Erhöhung der Grenzflächenkonzentrationen, während  $X^i$  sinkt. Umgekehrt ergibt ein Fluß zur Grenzfläche niedrigere Grenzflächenkonzentrationen und ein höheres  $X^i$ .

Für den Fall des Schmelzens ist dieser Zusammenhang analog in Abbildung 4.21 dargestellt. Hier bewirkt ein Fluß von Legierungsatomen in der Schmelze hin zur Grenzfläche ( $J^\ell < 0$ ) ein Absinken von  $X^\alpha$ , aber ein Ansteigen von  $X^\ell$  und  $X^i$ .

Wie in Abschnitt 4.1 dargestellt, kann mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell für eine Phasenumwandlung der Bereich möglicher Konzentrationen der wachsenden Phase aus den G-X-Kurven berechnet werden. Dieser Bereich ist lediglich durch die Forderung beschränkt, daß die beiden Triebkräfte  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^t$  positiv sein müssen. Abbildung 4.22 zeigt diesen Bereich exemplarisch für die Erstarrung im System Al-Cu für verschiedene Unterkühlungen, d. h. Temperaturen nahe der Gleichgewichtsliquidustemperatur, läuft der Bereich in der Gleichgewichtskonzentration zusammen. Je höher die Unterkühlung an der Grenzfläche ist, desto größer wird der Bereich möglicher Festkörperkonzentrationen, wobei die Form des Bereichs von der Thermodynamik, d. h. den G-X-Kurven des jeweiligen Legierungssystems abhängt.

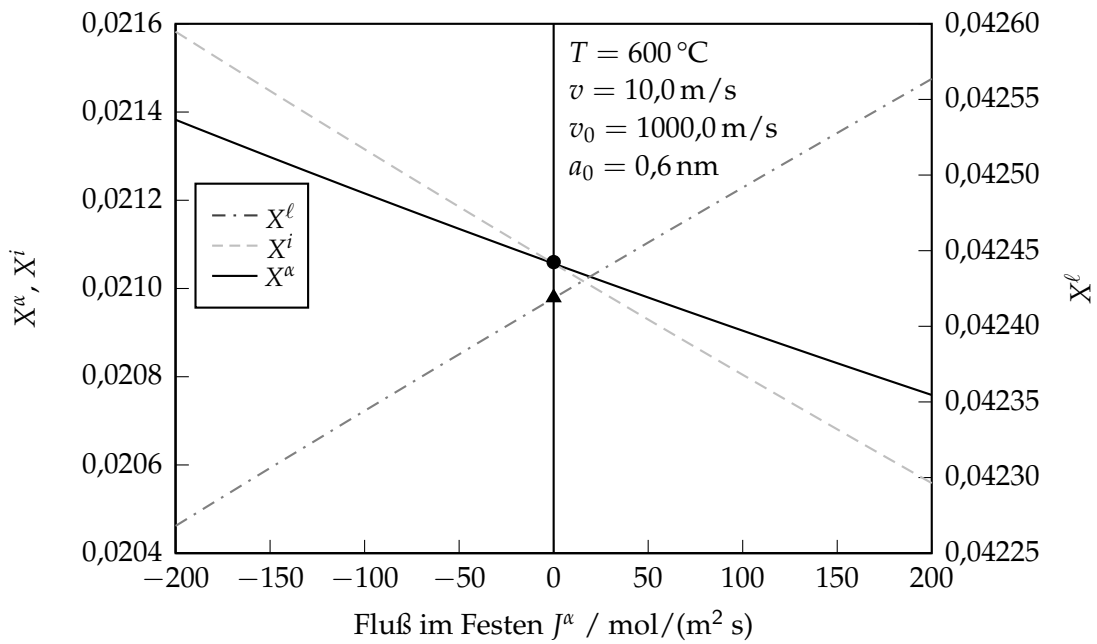


Abb. 4.20: Einfluß eines Gradienten in der festen Phase auf die Grenzflächenkonzentrationen während des Erstarrens

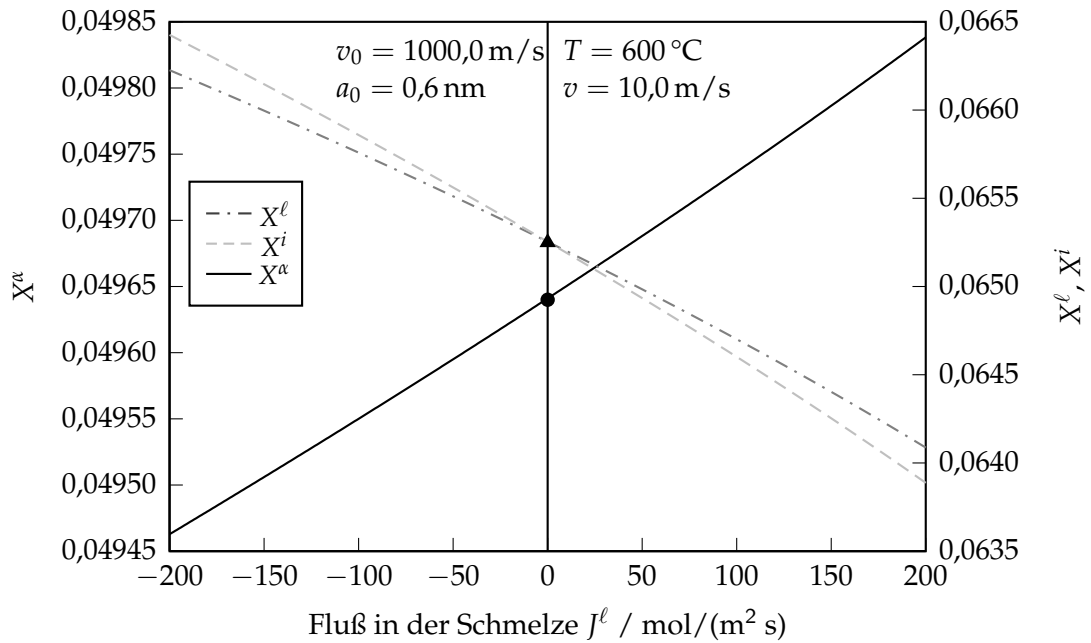


Abb. 4.21: Einfluß eines Gradienten in der flüssigen Phase auf die Grenzflächenkonzentrationen während des Schmelzens

4 Modellierung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen

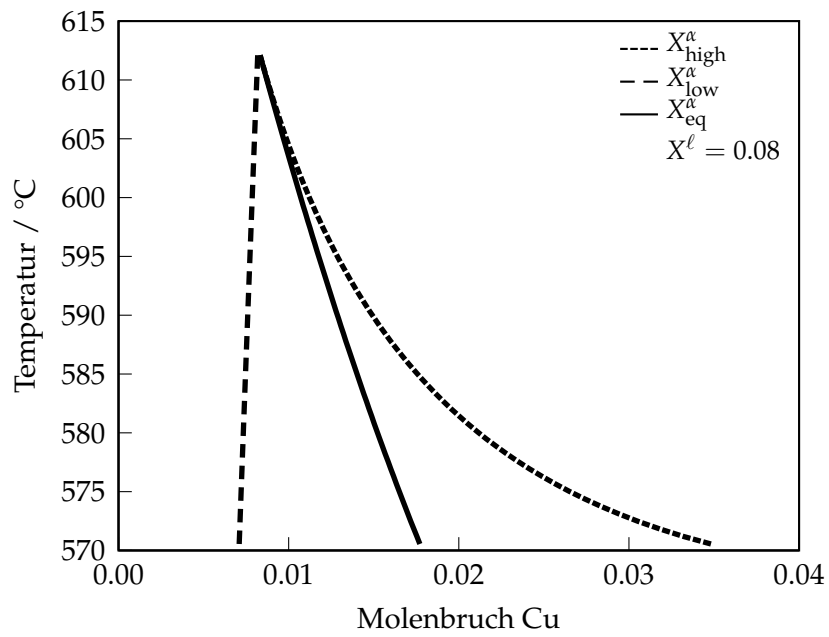


Abb. 4.22: Berechneter Bereich möglicher Festkörperkonzentration bei einer gegebenen Schmelzkonzentration ( $X^l = 0.08$ ) im System Al-Cu für verschiedene Temperaturen

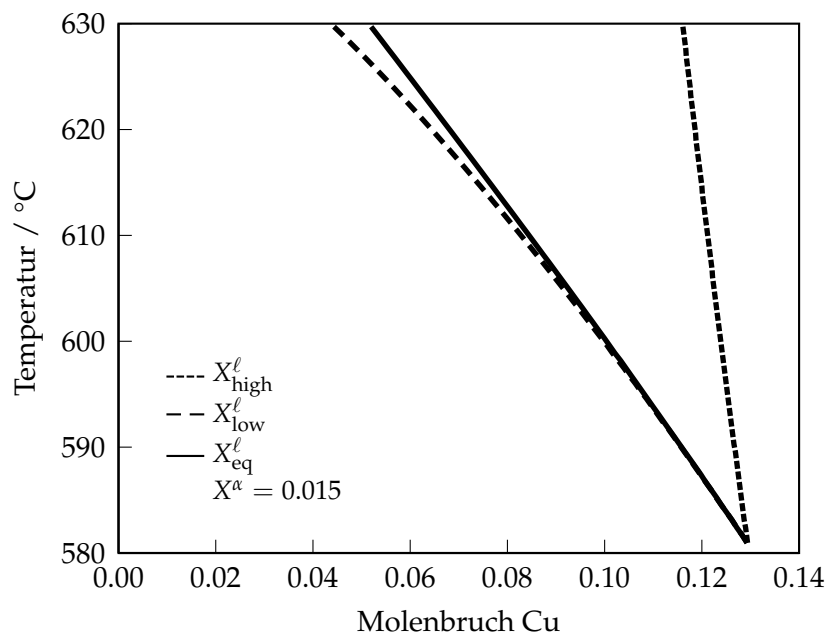


Abb. 4.23: Berechneter Bereich möglicher Schmelzkonzentration bei einer gegebenen Festkörperkonzentration ( $X^{\alpha} = 0.015$ ) im System Al-Cu für verschiedene Temperaturen

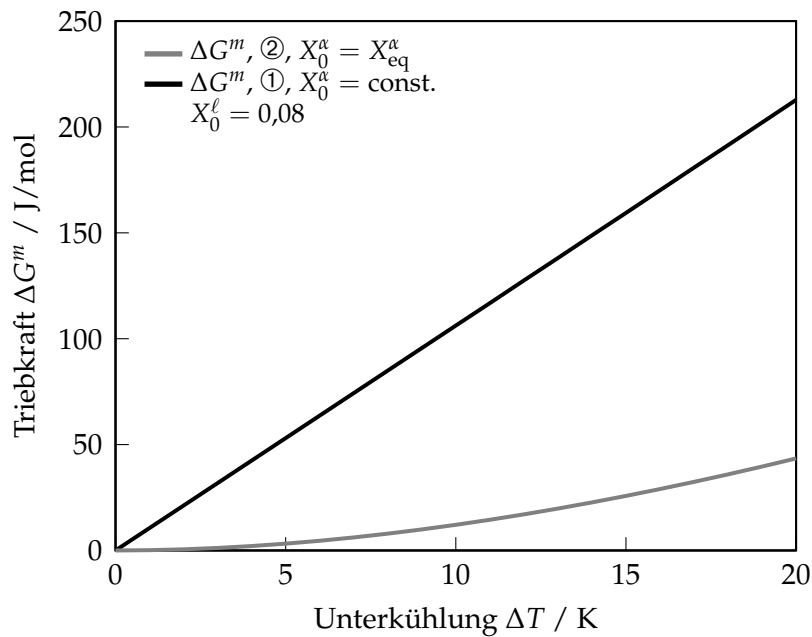


Abb. 4.24: Anfangstriebkraft für die Wanderung der Grenzfläche  $\Delta G^m$  während der Erstarrung als Funktion der Unterkühlung  $\Delta T$

Analog hierzu kann für das Schmelzen der Bereich möglicher Schmelzkonzentrationen berechnet werden, Abbildung 4.23. Für ansteigende Überhitzungen wird der Bereich möglicher Schmelzkonzentrationen immer breiter. Bei der Solidustemperatur läuft der Bereich in der Gleichgewichtskonzentration zusammen.

### Erstarren

Die erste Triebkraft  $\Delta G^m$ , die auf die Phasengrenze wirkt, und damit die erste Grenzflächengeschwindigkeit  $v$ , Gleichung (4.5), ist über die ersten Grenzflächenkonzentrationen bzw. die Anfangsunterkühlung oder -überhitzung  $\Delta T$  definiert.

Abbildung 4.24 zeigt den Verlauf für die beiden Fälle der Erstarrung (① und ②, s. Tabelle 4.1). Mit steigender Unterkühlung steigt die Triebkraft für die Wanderung der Grenzfläche, also auch die Geschwindigkeit der Grenzfläche. Liegt die Festkörperkonzentration innerhalb des jeweiligen Einphasengebiets, führt dies zu einer zusätzlichen Triebkraft und damit verbunden zu einem steilen Anstieg der Triebkraft mit steigender Unterkühlung.

Obwohl die Anfangstriebkraft in Situation ① deutlich höher ist als im Fall des Festkörpers mit Gleichgewichtskonzentration ②, unterscheiden sich die Grenzflächengeschwindigkeiten nur in einem sehr kurzen Intervall zu Beginn der Erstarrung, Abbildung 4.25. Schon nach nur  $0,5 \cdot 10^{-10}$  s unterscheiden sich die Grenzflächengeschwindigkeiten nicht mehr erkennbar. Mit der ersten Schicht des neu erstarrten Festkörpers nähert

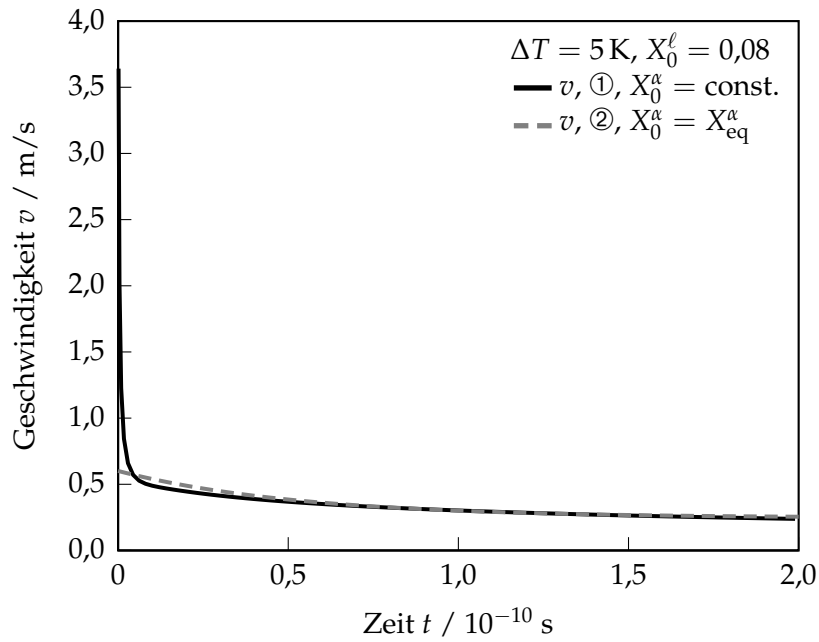


Abb. 4.25: Vergleich der Grenzflächengeschwindigkeit  $v$  für die beiden unterschiedlichen Anfangssituationen ( $T = 607,74 \text{ }^\circ\text{C}$ , das entspricht einer Anfangsunterkühlung von  $\Delta T$  von 5 K bei  $X^\ell = 0,08$ )

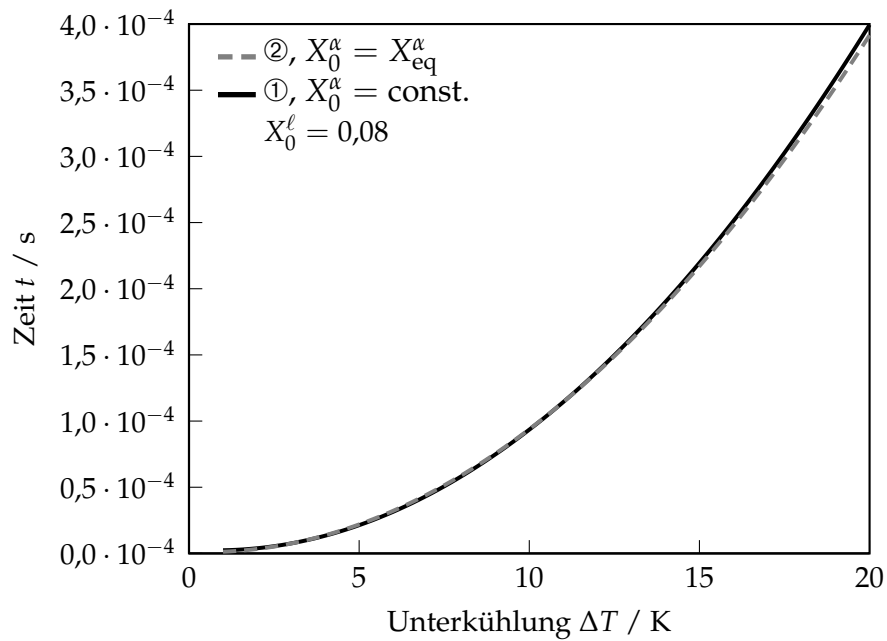


Abb. 4.26: Einfluß der Unterkühlung  $\Delta T$  auf die Zeit, bis sich das Gleichgewicht an der Phasengrenze wieder eingestellt hat ( $\delta = 1,0 \cdot 10^{-5}$ ) für die beiden unterschiedlichen Anfangssituationen

sich die Festkörperkonzentration  $X^\alpha$  bereits so sehr dem Gleichgewichtswert  $X_{\text{eq}}^\alpha$  an, daß die Anfangstriebskraft deutlich verringert wird.

Abbildung 4.26 stellt die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts ( $\delta < 1,0 \cdot 10^{-5}$ ) als Funktion der Unterkühlung dar. Die Zeit steigt mit zunehmender Unterkühlung an, da die Differenz  $\Delta c$  zwischen der Anfangskonzentration und dem jeweiligen Gleichgewichtswert mit der Unterkühlung ansteigt. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Anfangszuständen ist auch hier kaum von der Linienstärke zu trennen. Es ist leicht einsichtig, daß die Grenzfläche bei einer größeren Abweichung vom Gleichgewicht länger braucht, bis sich die Gleichgewichtskonzentrationen wieder eingestellt haben.

Wegen des steilen Abfalls der Grenzflächengeschwindigkeit in Situation ① erstarrt nur sehr wenig Material in dieser kurzen Zeit. Die Abweichung vom Gleichgewicht ist deshalb in beiden Situationen nach nahezu identischer Zeit abgebaut und lediglich für große Unterkühlungen ( $\Delta T > 10 \text{ K}$ ) zu unterscheiden. Nachdem die Grenzflächenkonzentrationen ihre Gleichgewichtswerte erreicht haben, läuft die Erstarrung diffusionskontrolliert weiter, d. h. die Grenzflächengeschwindigkeit ist nur durch die Diffusion in den Phasen und nicht mehr durch die Kinetik an der Grenzfläche bestimmt.

Die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung  $X^i$  des Materials, welches über die Grenzfläche tritt, ist in Abbildung 4.27 dargestellt.  $X^i$  ist eine Funktion der Grenzflächenkonzentrationen und der Ströme in der festen und in der flüssigen Phase, Gleichung (4.14). Anfänglich sind die Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche sehr steil. Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, liegt  $X^i$  zwischen den beiden Grenzflächenkonzentrationen. Mit fortschreitender Erstarrung und Annäherung an die Gleichgewichtskonzentrationen wird der Gradient in der festen Phase flacher und  $X^i$  nähert sich  $X^\alpha$  an.

Abbildung 4.28 zeigt ein typisches Beispiel für die Entwicklung der Grenzflächenkonzentrationen über die Erstarrungsdauer ( $\Delta T = 5 \text{ K}$ ,  $X^\ell = 0,08$ ,  $X_0^\alpha = \text{konstant}$ ). Beide Grenzflächenkonzentrationen nähern sich den jeweiligen Gleichgewichtswerten an und sind schon nach ca.  $0,25 \mu\text{s}$  kaum mehr von diesen zu unterscheiden. Die Bedingung, daß  $\delta$  kleiner ist als  $1,0 \cdot 10^{-5}$ , ist im gezeigten Beispiel nach etwa  $25 \mu\text{s}$  erfüllt (Abbildung 4.26).

### Schmelzen

Analog der Gleichgewichtseinstellung während des Erstarrens wurde auch für das Schmelzen die Relaxation einer instantan ins Ungleichgewicht gesetzten Grenzfläche berechnet, siehe Tabelle 4.1 und Abbildung 4.12. Verglichen mit der Erstarrung ergeben sich in der Wahl der Ausgangssituation beim Schmelzen ähnliche Einschränkungen in der Wahl der möglichen Schmelzkonzentrationen. Wie in Abbildung 4.23 gezeigt ergibt sich aus der Forderung nach positiven Triebkräften eine Beschränkung des Bereichs möglicher Schmelzkonzentrationen. Der Einfachheit halber wird im folgenden nur eine Konfiguration untersucht, welche in Abbildung 4.12 mit ③ bezeichnet ist.

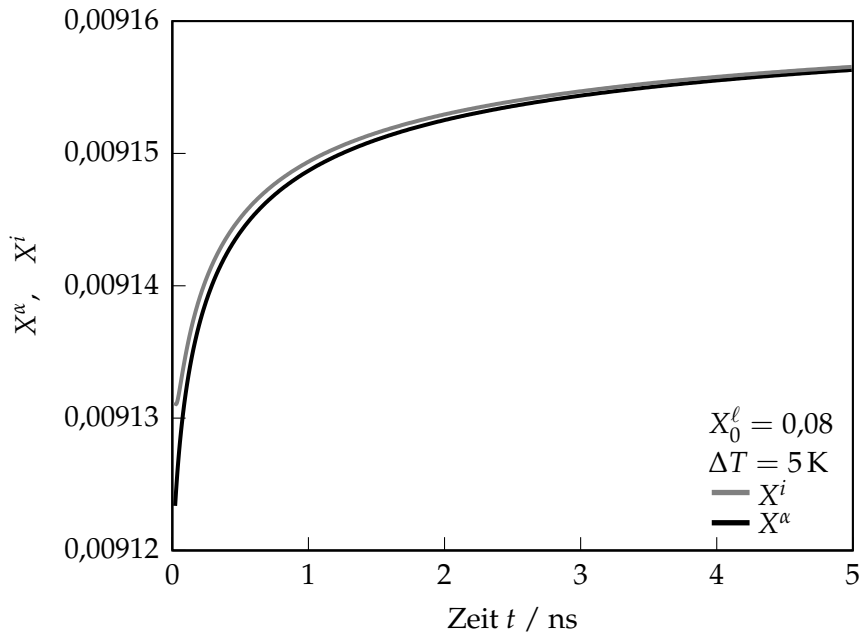


Abb. 4.27: Zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung des über die Grenzfläche tretenden Materials  $X^i$  während der Erstarrung

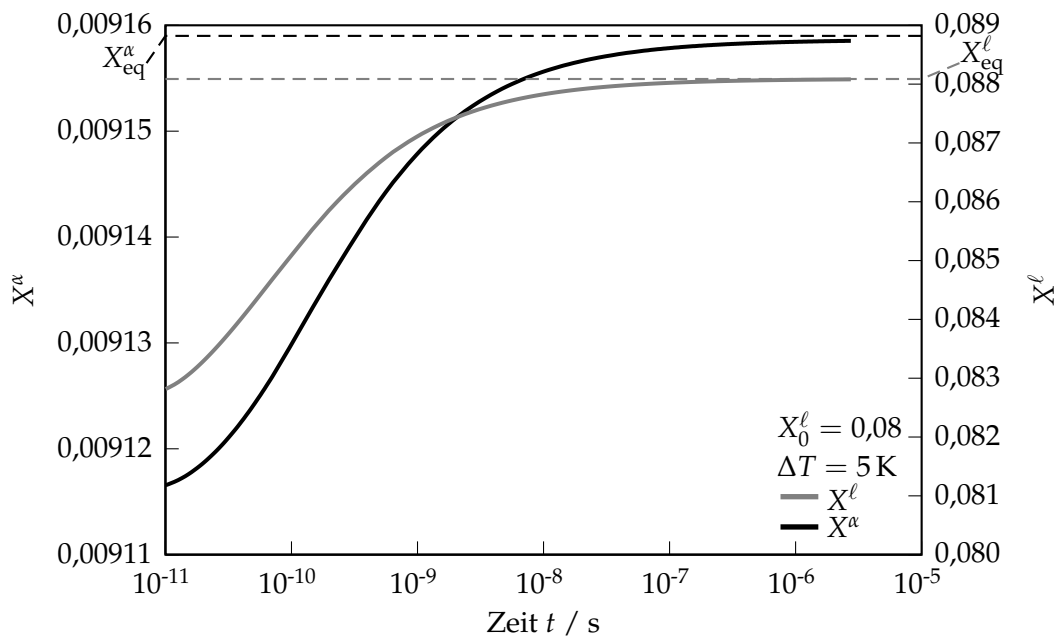


Abb. 4.28: Grenzflächenkonzentrationen als Funktion der Erstarrungszeit bei einer Anfangsunterkühlung  $\Delta T$  von 5 K und  $X^l = 0.08$ ,  $X_0^\alpha = \text{const.}$ , Situation ①

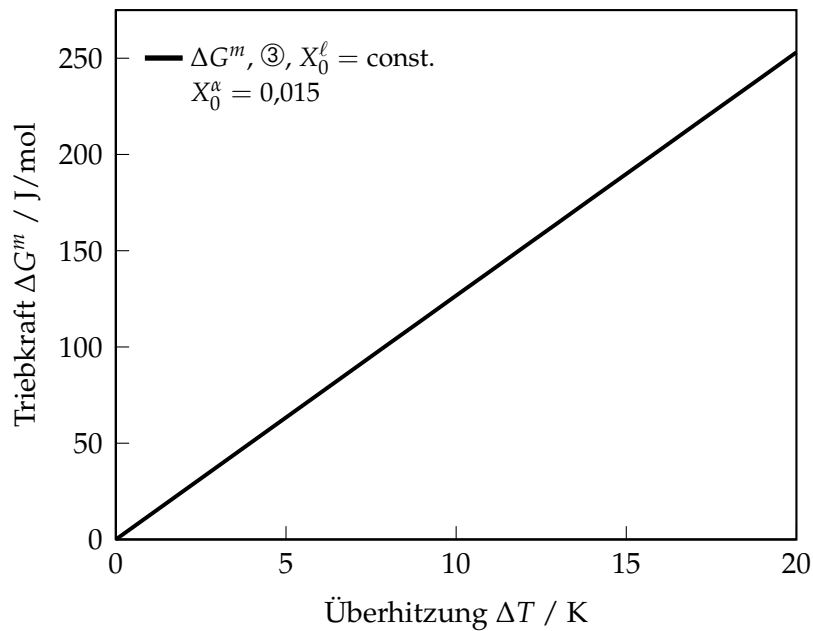


Abb. 4.29: Anfangstriebkraft für die Wanderung der Grenzfläche  $\Delta G^m$  während des Schmelzens als Funktion der Unterkühlung  $\Delta T$

Abbildung 4.29 zeigt die Triebkraft  $\Delta G^m$  für Schmelzen als Funktion der Unterkühlung  $\Delta T$ . Wie zu erwarten, führt eine höhere Unterkühlung, d. h. eine stärkere Abweichung vom Gleichgewicht, zu einer höheren Triebkraft für eine Phasenumwandlung. Der Vergleich mit Abbildung 4.24 zeigt, daß sich Schmelzen und Erstarren bei gleicher Unterkühlung nur geringfügig in der Anfangstriebkraft unterscheiden. Allerdings sind aufgrund der unterschiedlichen Steigungen der Solidus- und Liquiduslinien die Konzentrationsdifferenzen  $\Delta c_{\text{sol}}$  und  $\Delta c_{\text{liq}}$  zwischen den anfänglichen Grenzflächenkonzentrationen und den Gleichgewichtswerten sehr unterschiedlich.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Relaxationsrechnungen, d. h. eine einheitliche Temperatur und Anfangstriebkraft zu erreichen, wurden im folgenden alle Rechnungen bei  $600^\circ\text{C}$  durchgeführt und die Anfangskonzentrationen in den Fällen ① und ③ so gewählt, daß die erste Triebkraft  $100\text{ J/mol}$  beträgt. Die entsprechenden Unterkühlungen bzw. Überhitzungen und Konzentrationswerte sind in Tabelle 4.3 angegeben. Die Mobilität der Grenzfläche  $M$  wurde in den beiden Rechnungen als gleich angenommen, obwohl gemäß den Rechnungen im stationären Zustand für das Schmelzen eine höhere Mobilität zu erwarten ist JACKSON (2004); GAMSJÄGER et al. (2007). Dies gewährleistet eine bessere Vergleichbarkeit der Rechnungen.

Allerdings zeigt sich in den Rechnungen, daß sich die kinetische Konstante  $L$  für das Schmelzen stark von den durch Gleichung (4.7) abgeleiteten Werten unterscheiden muß, damit eine konsistente Lösung gefunden werden kann. Eine Auswertung der



Tab. 4.3: Konzentrationswerte der Vergleichsrechnungen von Erstarren und Schmelzen

Situation	$\Delta T / \text{K}$	$X^\alpha$	$X^\ell$	$X_{\text{eq}}^\alpha$	$X_{\text{eq}}^\ell$
①	9,47	0,008	0,085	0,010	0,100
③	8,02	0,012	0,113	0,010	0,100

zweiten Bedingung in Gleichung (4.18) ergibt, daß bei gleichem  $L$  keine Kombination von Grenzflächenkonzentrationen gefunden wird, die zu einer minimalen Differenz  $\Delta J^t$  führt, Abbildung 4.30. Der rechte Term in Gleichung (4.18), d. h. die kinetische Gleichung, ergibt für alle möglichen Festkörperkonzentrationen viel zu kleine Werte, daher ist die Flußdifferenz immer negativ. Ein Vergleich der Triebkräfte  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^t$  während des Erstarrens und Schmelzens (Abbildungen 4.31 und 4.32) zeigt, daß beim Erstarren ein weitaus größerer Anteil der Gesamttriebkraft für die Umverteilung der Legierungsatome aufgewendet wird.

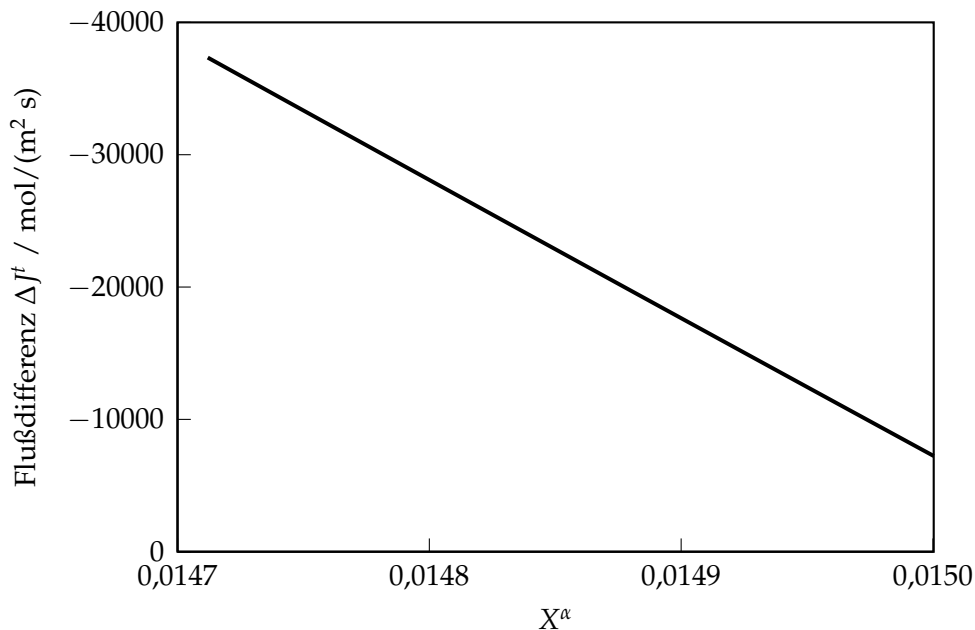


Abb. 4.30: Differenz zwischen dem Fluß  $J^t$  gemäß der kinetischen Gleichung (4.4) und gemäß der Massenbilanz als Funktion möglicher Grenzflächenkonzentrationen; jedes  $X^\alpha$  steht für eine Kombination von Grenzflächenkonzentrationen, welche Gleichung (4.17) erfüllt

Dies legt die Vermutung nahe, daß der kinetische Koeffizient  $L$  für Schmelzen und Erstarren nicht gleich ist. Nur eine Erhöhung des Koeffizienten  $L$  um den Faktor  $10^5$  ermöglicht die Berechnung von Grenzflächenkonzentrationen während des thermi-

schen Schmelzens. Diese drastische Erhöhung liegt außerhalb aller Variationen, die sich durch den  $L$  zugrundeliegenden Ansatz erklären lassen, Gleichung (4.7), was in Abschnitt 4.3.2 ausführlich diskutiert wird.

Abbildung 4.33 zeigt die Entwicklung der Grenzflächengeschwindigkeit während des thermischen Schmelzens, Situation ③ in Tabelle 4.1. Analog der Relaxation beim Erstarren nimmt die Grenzflächengeschwindigkeit sehr rasch ab. Die Triebkraft für das Schmelzen nimmt ab, je näher die Grenzflächenkonzentrationen ihren Gleichgewichtskonzentrationen kommen. Abbildung 4.34 zeigt den zeitlichen Verlauf der beiden Grenzflächenkonzentrationen  $X^a$  und  $X^l$ . Selbst bei gleicher Mobilität  $M$  der Grenzfläche und gleicher Ausgangstriebkraft erreicht die schmelzende Grenzfläche schneller das Gleichgewicht als die erstarrende Grenzfläche. Beim Schmelzen steht bei den gewählten kinetischen Konstanten ein größerer Anteil der Gesamttriebkraft für die Wanderung der Grenzfläche  $\Delta G^m$  zur Verfügung.

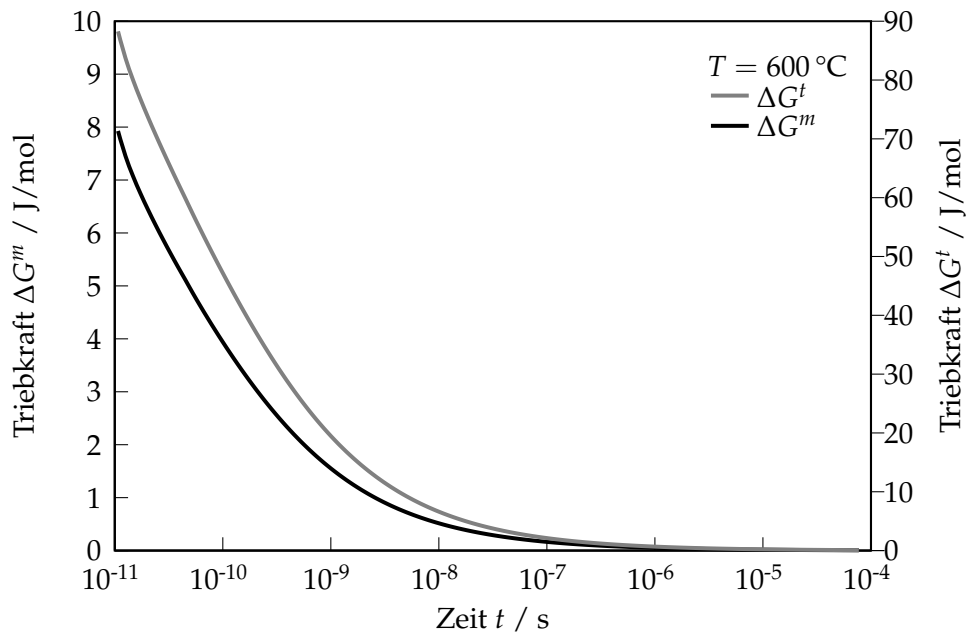


Abb. 4.31: Entwicklung der Triebkräfte während des Erstarrens

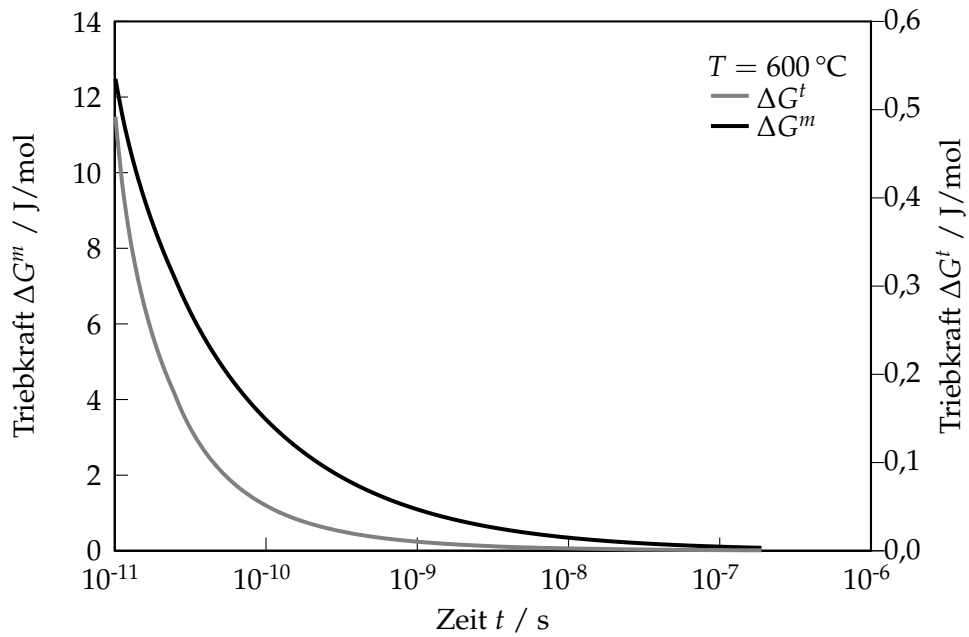


Abb. 4.32: Entwicklung der Triebkräfte während des Schmelzens

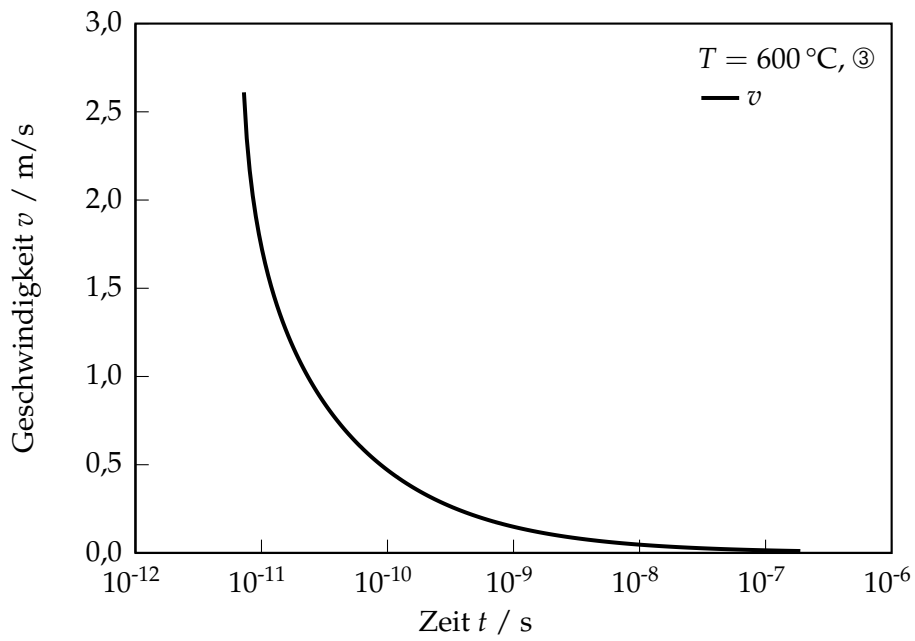


Abb. 4.33: Zeitliche Entwicklung der Grenzflächengeschwindigkeit  $v$  während des Schmelzens

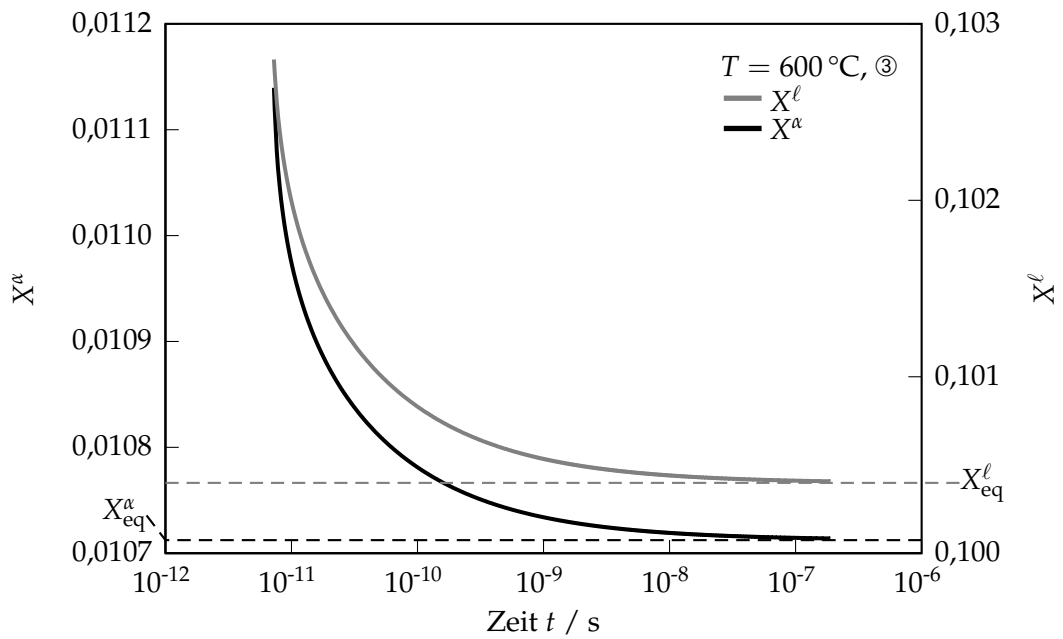


Abb. 4.34: Zeitliche Entwicklung der Grenzflächenkonzentrationen während des Schmelzens

## 4.3 Diskussion des Modells

### 4.3.1 Vergleich mit Ergebnissen aus der Theorie der raschen Erstarrung

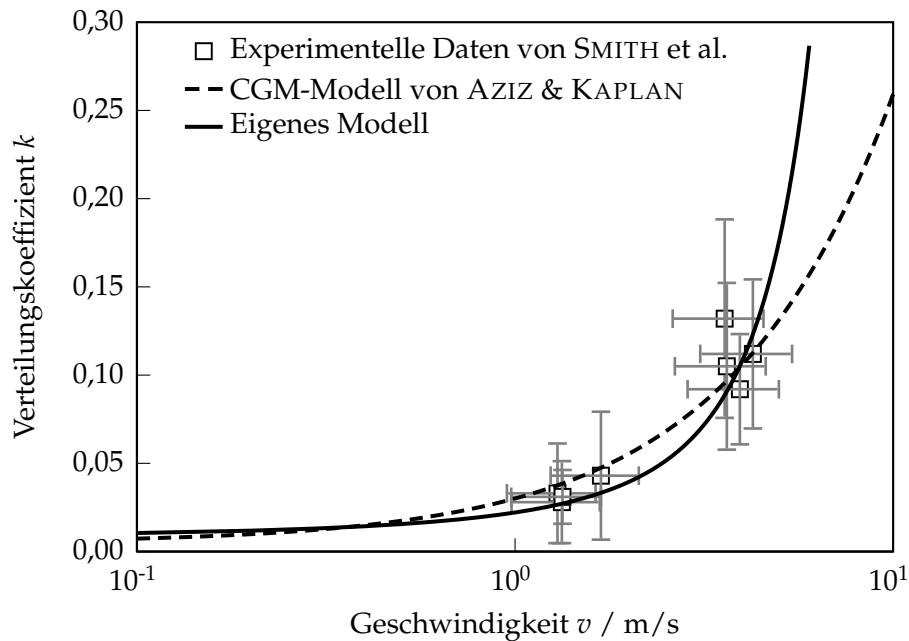


Abb. 4.35: Vergleich des hier entwickelten Modells mit experimentellen Daten (SMITH und AZIZ, 1994) und dem Modell nach AZIZ und KAPLAN (1988)

Das hier vorgestellte Modell wurde zunächst anhand von Vergleichen mit der Theorie der raschen Erstarrung überprüft, da sowohl Modellergebnisse als auch experimentelle Werte in der Literatur existieren. Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.1 zeigen, daß die konsistente Beschreibung der Grenzflächenkinetik geeignet ist, Aussagen über die geschwindigkeitsabhängigen Grenzflächenkonzentrationen zu treffen.

Ein Vergleich mit den wenigen veröffentlichten experimentellen Ergebnissen in metallischen Legierungen (SMITH und AZIZ, 1994) zeigt, daß eine gute Übereinstimmung erzielt werden kann, Abbildung 4.35. Da im System Al-Sn verlässliche experimentelle Ergebnisse veröffentlicht sind, wurden die Rechnungen hierfür wiederholt.

Direkte Messungen der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Grenzflächenkonzentrationen  $X^\alpha$  und  $X^\ell$  sind nicht veröffentlicht, so daß diese nicht zur Bewertung des Modells zur Verfügung stehen. In der Literatur wird lediglich das Verhältnis der Grenzflächenkonzentrationen  $X^\alpha$  zu  $X^\ell$ , der sogenannte Verteilungskoeffizient  $k$  angegeben.

Abbildung 4.35 zeigt die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $k$  im System Al-Sn, wie sie experimentell von SMITH und AZIZ (1994) bestimmt und

mittels des „continuous growth models“ (AZIZ und KAPLAN, 1988) berechnet wurde (gestrichelte Linie) im Vergleich mit den Ergebnissen des hier vorgestellten Modells (durchgezogene Linie). Im experimentell zugänglichen Bereich ( $1,0 \text{ m/s} < v < 6,0 \text{ m/s}$ ) beschreiben beide Modelle die Geschwindigkeitsabhängigkeit von  $k$  ähnlich gut. Aufgrund der großen experimentellen Streuung läßt sich keine Aussage treffen, ob ein Modell die Experimente besser beschreibt. Für höhere Geschwindigkeiten liegen keine experimentellen Daten vor, so daß es nicht möglich ist, diesen Bereich zur Bewertung der Modelle heranzuziehen. Für geringere Grenzflächengeschwindigkeiten ( $v < 1,0 \text{ m/s}$ ) nähern sich beide Modelle dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten von 0,0025 an, so daß dieser Bereich ebenfalls als von beiden Modellen zuverlässig beschrieben gelten kann. Außerdem müssten in diesem Geschwindigkeitsbereich sowieso andere Effekte, wie z. B. kinetische Unterkühlung berücksichtigt werden, um realistische Aussagen treffen zu können.

Der Schnittpunkt der G-X-Kurven ( $T_0$ ) ist im vorliegenden Modell keine untere Grenze für mögliche Flüssigkeitskonzentrationen während der raschen Erstarrung, wie etwa bei BOETTINGER et al. (1986) gefordert. Die gemeinsame Konzentration der Schmelze und des Festkörpers für hohe Grenzflächengeschwindigkeiten liegt stets unterhalb der  $T_0$ -Konzentration. Experimentell ist es sehr schwierig, dies zu belegen und von den Voraussagen älterer Modelle abzugrenzen. Die in der Literatur vorhandenen Daten für die rasche Erstarrung von metallischen Legierungen sind nicht aussagekräftig genug, um solche Unterscheidungen zu treffen (ECKLER et al., 1992; SMITH und AZIZ, 1994). Es soll hier betont werden, daß der Schnittpunkt der G-X-Kurven der zwei Phasen ein rein thermodynamisches Kriterium darstellt, welches die Gleichheit zweier Energien definiert. Informationen über kinetische Aspekte der Phasenumwandlung und der Dissipation von Energie sind nicht enthalten.

Festzuhalten bleibt, daß das vorliegende Modell die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Grenzflächenkonzentrationen qualitativ und soweit nachvollziehbar auch quantitativ richtig beschreibt. Somit läßt das vorliegende Modell Voraussagen über die Grenzflächenkinetik in einer einfachen und direkten Art und Weise zu. Außer der Abschätzung für die Grenzflächendicke  $a_0$  und den Diffusionskoeffizienten in der Grenzfläche  $D_i$  sowie  $v_0$  sind keine weiteren Annahmen nötig. Es ist offensichtlich, daß nur durch die Verwendung realistischer G-X-Kurven sinnvolle Aussagen getroffen und thermodynamisch unmögliche Grenzflächenkonzentrationen ausgeschlossen werden können.

Allerdings fehlen im vorliegenden Modell, wie auch im Modell von AZIZ und KAPLAN (1988), weitere Effekte wie z. B. die kinetische Unterkühlung oder der Einfluß der Grenzflächenkrümmung, welche gerade bei hohen Geschwindigkeiten nicht mehr vernachlässigbar sind. Prinzipiell besteht keine Einschränkung, welche einer späteren Erweiterung des hier erarbeiteten Modells widersprächen. Da dies nicht Inhalt der in der vorliegenden Arbeit behandelten Fragestellung war, wurde bislang darauf verzichtet.

### 4.3.2 Die Kinetik von Erstarrung und Schmelzen

Mit Hilfe des hier entwickelten Modells, welches im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Modellen auf einer konsistenten Beschreibung der Grenzflächenthermodynamik und -kinetik beruht und keine weiteren Annahmen über die Phasenumwandlung trifft, ist es möglich, Unterschiede in der Thermodynamik und Kinetik von Erstarren und Schmelzen quantitativ zu untersuchen. Die Kontaktbedingungen an der Grenzfläche, d. h. die möglichen Kombinationen von Grenzflächenkonzentrationen und Grenzflächengeschwindigkeit werden nicht getrennt von der Kinetik in den angrenzenden Phasen berechnet, sondern konsistent damit gekoppelt.

So ist es möglich, die Mobilität der Fest-Flüssig-Grenzfläche  $M$  während des Erstarrens und Schmelzens und ihren Einfluß auf mögliche Grenzflächenkonzentrationen zu untersuchen. Durch Rechnungen im stationären Zustand konnte gezeigt werden, daß beim Schmelzen teilweise Liquidkonzentrationen auftreten, die außerhalb des Zweiphasengebiets liegen, wenn die Mobilitäten der Grenzfläche beim Erstarren und Schmelzen als gleich groß angenommen werden. Grenzflächenkonzentrationen außerhalb des Zweiphasengebiets während der raschen Erstarrung oder des raschen Schmelzens sind in der Literatur nicht dokumentiert. Im Falle des Schmelzens sind Reibungseffekte an der Grenzfläche denkbar, die solche Grenzflächenkonzentrationen erlaubten.

Für das System Al-Cu konnte gezeigt werden, daß die maximale Geschwindigkeit der Grenzfläche  $v_0$ , welche im vorliegenden Modell als Maß für die Mobilität der Grenzfläche herangezogen wird, beim Schmelzen einen Wert von etwa 1500 m/s nicht unterschreiten sollte, um Grenzflächenkonzentrationen außerhalb des Zweiphasengebiets zu vermeiden. Für die Erstarrung liegt der minimale Wert für  $v_0$  der Grenzflächenkonzentrationen außerhalb des Zweiphasengebiets, bei sonst gleichen Bedingungen, vermeidet, etwa bei 500 m/s. Folgt man dem hier verwendeten Ansatz für  $M$ , Gleichung (4.6), ergibt sich damit eine um den Faktor drei höhere Mobilität für das Schmelzen, die Reibung vermeidet.

Aus der Literatur sind keine verlässlichen Angaben über die Mobilität einer schmelzenden Grenzfläche bekannt. Auch über möglicherweise unterschiedliche Mobilitäten zwischen Schmelzen und Erstarren finden sich keine fundierten Untersuchungen. GAMSJÄGER et al. (2007) argumentieren, daß ein Atom aus dem Festkörper immer in die Schmelze übertreten kann, sofern die nötige Energie bereit steht, wohingegen ein Atom aus der Schmelze nur in den Festkörper eingebaut werden kann, wenn es sich an der richtigen Position befindet. Aus dieser zusätzlichen Einschränkung läßt sich in Übereinstimmung mit JACKSON (2004) qualitativ ableiten, daß die Mobilität einer erstarrenden Grenzfläche niedriger sein muß als die Mobilität einer schmelzenden Grenzfläche. GAMSJÄGER et al. (2007) nehmen aufgrund einer einfachen Abschätzung im Vergleich mit Fest-Fest-Phasenumwandlungen für das Schmelzen eine um zwei Größenordnungen größere Mobilität der Grenzfläche als beim Erstarren an. Dieses Vorgehen erscheint aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse als zu qualitativ und die Wahl des Mobilitätswertes als zu groß.

Aus aktuellen Molekulardynamiksimulationen (BAI und LI, 2005) konnten Unterschiede hinsichtlich der Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren abgeleitet werden. Während die Keimbildung des Festkörpers in einer unterkühlten Schmelze der klassischen Keimbildungstheorie folgt, zeigen sich beim Schmelzen etliche Widersprüche zur Theorie. Die Mobilität der Grenzfläche, also die Kinetik der Phasenumwandlung, wurde bislang nicht in der Literatur dokumentiert.

Gleiches gilt für den kinetischen Koeffizienten der Legierungsatomverteilung an der Grenzfläche  $L$ . Weder in der grundlegenden Herleitung des hier verwendeten Modells (HILLERT und RETTENMAYR, 2003) noch in einem ähnlichen Ansatz für die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung in Stählen (ODQVIST et al., 2003) finden sich verwendbare Ansätze für den Koeffizienten  $L$  bei Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen. AZIZ und KAPLAN (1988) verwenden statt der zweiten Bedingung zur konsistenten Beschreibung der Grenzflächenkinetik, Gleichung (4.18), einen direkten Ansatz für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $k$  beim Erstarren, welcher nicht auf das Schmelzen übertragbar ist.

GAMJSÄGER et al. (2007) verwenden an Stelle eines auf Konsistenz basierenden Ansatzes das Extremalprinzip Onsagers (ONSAGER, 1931; SVOBODA et al., 2005; HILLERT und ÅGREN, 2006). Dieses aus der klassischen Mechanik stammende Prinzip, welches ein Maximum der Entropieproduktion fordert, kann als rein mathematisches Werkzeug auf irreversible Prozesse angewandt werden. Allerdings ist seine Anwendbarkeit auf Phasenumwandlungen und die Abgrenzung zu anderen Prinzipien, die teilweise widersprüchliche Aussagen liefern, noch nicht endgültig geklärt (KONDEPUDI und PRIGOGINE, 1998). Formal wird zwar der gleiche Zusammenhang für die Mobilität der Grenzfläche  $M$  eingeführt, aber dadurch, daß die Aufspaltung der gesamten chemischen Triebkraft in die Triebkräfte  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^l$  entfällt, ist die Vergleichbarkeit, wenn überhaupt, nur eingeschränkt möglich.

Mit Hilfe des hier entwickelten Modells lassen sich Relaxationen instantan ins Ungleichgewicht gesetzter Grenzflächen, d. h. das Wiedereinstellen des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts, berechnen. Allerdings ergeben sich für den Fall des Schmelzens Einschränkungen, da der kinetische Koeffizient  $L$  der Umverteilung nicht wie beim Erstarren beschreibbar ist. Eine Erhöhung des Koeffizienten  $L$  um fünf Größenordnungen erlaubt die konsistente Beschreibung des Schmelzens, ohne daß die Abweichung mittels der Ableitung von  $L$  erklärt werden können. Weder die Dicke der Grenzfläche  $a_0$  noch der Diffusionskoeffizient der Grenzfläche  $D_i$  lassen erkennen, warum  $L$  im Falle der Erstarrung so unterschiedlich sein soll. Weder über die Dicke der Grenzfläche  $a_0$  noch über deren Struktur und damit über die Diffusion innerhalb bzw. durch die Grenzfläche und deren Kinetik ( $D_i$ ) sind aus der Literatur für das hier erarbeitete Modell quantitative verwertbare Daten bekannt. Der Einfachheit halber wurde angenommen, daß die Struktur der Grenzfläche der der Schmelze ähnlich ist und deshalb  $D_i$  durch  $D_\ell$  angenähert werden kann. Aktuelle Untersuchungen an Pd-Schmelzen (GRIESCHE et al., 2007) zeigen allerdings, daß der Diffusionskoeffizient in der Schmelze eine andere Temperaturabhängigkeit zeigt, als dies aus der Festkörperdiffusion bekannt ist und eine Arrheniusbeziehung nur eingeschränkt gilt.



Der Einfluß von  $L$  auf die Grenzflächenkonzentrationen ist, wie in dieser Arbeit gezeigt, größer als der Einfluß der Mobilität  $M$ . Überschreitet  $M$  einen kritischen Wert, ändern sich die Grenzflächenkonzentrationen kaum noch durch eine Variation von  $M$ . Eine Variation von  $L$  führt zu einer stetigen Veränderung der Grenzflächenkonzentrationen in der festen und in der flüssigen Phase. Die Mobilität als einzigen Unterschied von Erstarren und Schmelzen zu definieren, wie z. B. von GAMSJÄGER et al. (2007) eingeführt, erscheint unrealistisch.

Die Zeit bis zum Erreichen des lokalen Gleichgewichts liegt für niedrige Unterkühlungen beim Erstarren in der Größenordnung von  $10 \mu\text{s}$ . In realen Situationen ist anzunehmen, daß die Störung des Gleichgewichts, z. B. durch Konvektion, nicht nur kurzzeitig vorliegt, sondern länger andauert. Die Grenzflächengeschwindigkeit wird dann in einem Maße beeinflußt, das nicht mehr zu vernachlässigen ist und Auswirkungen auf entstehende Gefüge haben kann. Im Fall einer schmelzenden Grenzfläche sind die Zeiten im Mittel zwei Größenordnungen kleiner, d. h. das lokale thermodynamische Gleichgewicht stellt sich schneller wieder ein. Dies ist die logische Konsequenz der höher angenommenen Werte für die kinetischen Koeffizienten  $M$  und  $L$  beim Schmelzen.

Aufgrund der allgemeingültigen Beschreibung der Thermodynamik und Kinetik von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen im hier vorliegenden Modell (Abschnitt 4.1) ist es möglich, sowohl das Erstarren als auch das Schmelzen zu modellieren. Die Berücksichtigung von Konzentrationsgradienten in den angrenzenden Phasen ist ebenso möglich wie das Verwenden von echten G-X-Kurven und damit die Beschreibung der Grenzflächenthermodynamik ohne idealisierende Näherungen. Somit ist es möglich, den Einfluß verschiedener Ausgangssituationen an der Fest-Flüssig-Phasengrenze auf die Grenzflächengeschwindigkeit und Grenzflächenkonzentrationen zu untersuchen und die Zeitdauer des Wiedereinstellens des Grenzflächengleichgewichts zu quantifizieren. Damit können Vorgänge quantifiziert werden, die im Experiment nur sehr indirekt zugänglich sind. Die Position einer Fest-Flüssig-Grenzfläche sowie die Konzentrationen an dieser sind in metallischen Legierungen in der Regel nur nach Abschrecken der Probe zu untersuchen. Durch das beim Abschrecken erfolgte Erstarren werden immer Artefakte erzeugt, die sich nicht ohne weiteres von den Vorgängen bei den eigentlichen Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen trennen lassen.

Der Einfluß der kinetischen Koeffizienten  $M$  und  $L$  bzw. die darin verborgenen Asymmetrien zwischen Erstarren und Schmelzen sollten in Zukunft geklärt werden, um weitere Einblicke in die konsistente Beschreibung von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen zu erhalten. Eine Erweiterung des hier entwickelten Modells auf das solutale Schmelzen, also das Auflösen einer festen Phase durch übersättigte Schmelze, sollte hierbei der erste Schritt sein.

Die Berücksichtigung weiterer Effekte wie die Ausbildung von geordneten Strukturen in der Schmelze oberhalb des Schmelzpunktes, z. B. WALKER et al. (2006), könnte Ansätze für eine korrekte Ableitung der kinetischen Koeffizienten liefern.

## Zusammenfassung

---

In der vorliegenden Arbeit wurden Schmelzvorgänge experimentell untersucht und mit einem numerischen Modell beschrieben. In den Experimenten konnte gezeigt werden, daß ein Umschmelzmechanismus, d. h. lokales Aufschmelzen und Wiedererstarren, für die Veränderung von Gefüge und Konzentrationsverteilung verantwortlich ist. Dieser Umschmelzmechanismus zeigt, daß Schmelzvorgänge neben der Erstarrung ebenfalls großen Einfluß auf die Gefügeentwicklung in metallischen Legierungen haben können. Es ist daher notwendig, die Kinetik sowohl des Erstarrens als auch des Schmelzens korrekt zu beschreiben, um quantitative Aussagen für Simulationen der Gefügeentstehung liefern zu können. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde dazu ein Phasenumwandlungsmodell entwickelt und implementiert, welches die Thermodynamik und Kinetik von Erstarren und Schmelzen beschreibt und somit erlaubt, die Grenzflächenkonzentrationen und Grenzflächengeschwindigkeiten quantitativ zu beschreiben.

An Proben einphasiger Al-Cu-Legierungen wurden Aufschmelzexperimente in einem Induktionsofen durchgeführt und das entstandene Gefüge nach Abschrecken durch Gefügeanalyse und WDX-Messungen an metallographischen Schliffen untersucht. Dabei wurden verschiedene Ausgangsgefüge und Haltezeiten der Proben im Temperaturgradienten miteinander verglichen. Im Temperaturgradienten treten Effekte auf unterschiedlichen Längenskalen auf. Makroskopisch bildet sich ein Konzentrationsgradient von tiefen zu hohen Temperaturen im ehemaligen Zweiphasengebiet. Mikroskopisch werden Übersättigungen durch einen Umschmelzmechanismus abgebaut. In Proben mit sehr grobem Ausgangsgefüge bilden sich im Anfangsstadium des Schmelzens an Cu übersättigte Bereiche. In diesen Bereichen liegt die Cu-Konzentration oberhalb der Soliduskonzentration. Über Umschmelzen können diese Übersättigungen wesentlich schneller abgebaut werden als durch reine Festkörperdiffusion. Übersättigungen wurden auch für kurze Haltezeiten in keiner der untersuchten Proben durch ESMA-Messungen nachgewiesen. Daraus kann gefolgert werden, daß der diskutierte Umschmelzmechanismus zu einem effektiven Abbau der Übersättigungen führt.

Die Schliff- und BSE-Bilder zeigen bei den Proben mit kurzen Haltezeiten (10 und 15 Minuten) Bereiche mit eutektischer Cu-Konzentration. Dies läßt auf die Bildung

von abgeschlossenen Flüssigkeitsbereichen im bereits erstarrten Festkörper schließen, die beim späteren Abschrecken unter Anreicherung von Cu in der Schmelze erstarren. Die Cu-Konzentration kann dabei trotz niedriger lokaler Bruttokonzentration von 2 bis 5 Gew% die eutektische Konzentration erreichen. Durch das Ausbilden dieser Flüssigkeitsbereiche wird das Erreichen des globalen Gleichgewichts verlangsamt. Lokal wird das Gleichgewicht früher erreicht, wie am Abbau der Übersättigungen zu sehen ist. Bei langer Haltezeit (eine Stunde) werden die Cu-reichen Bereiche nicht beobachtet. Die Erstarrung des Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets ist abgeschlossen; der Diffusionsausgleich hat sich über die makroskopische Längenskala eingestellt. In keiner der untersuchten Proben konnte überhitzter bzw. übersättigter Festkörper nachgewiesen werden. Durch das diskutierte Zusammenwirken verschiedener Mechanismen auf verschiedenen Längenskalen im Zweiphasengebiet kann der Abbau der Übersättigungen thermodynamisch konsistent und in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten erklärt werden.

Durch das in dieser Arbeit entwickelte Phasenumwandlungsmodell ist es möglich, die Kontaktbedingungen an Fest-Flüssig-Phasengrenzen zu untersuchen, d. h. die möglichen Grenzflächenkonzentrationen während des Erstarrens und Schmelzens zu berechnen. Dabei werden sowohl die Diffusion in den angrenzenden Phasen als auch die realistischen G-X-Kurven der beiden Phasen berücksichtigt. Analytische Näherungen für die Triebkräfte werden somit unnötig und Thermodynamik und Kinetik der Phasenumwandlung können konsistent beschrieben werden. Eine Einschränkung auf stationäre Zustände ist im Gegensatz zu früheren Modellen nicht mehr nötig. Dies erlaubt die quantitative Untersuchung von Relaxationen von Grenzflächen im Ungleichgewicht und damit quantitative Vergleiche von Erstarren und Schmelzen, insbesondere die Rolle der kinetischen Koeffizienten  $M$  für die Bewegung der Grenzfläche und  $L$  für die Diffusion über die Grenzfläche.

Im stationären Zustand zeigt ein Vergleich der Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentrationen von der Mobilität der Grenzfläche  $M$ , daß bei gleicher Mobilität Reibungseffekte an der Phasengrenze beim Schmelzen schon bei niedriger Grenzflächengeschwindigkeit auftreten. Die in der Literatur gelegentlich aufgeführte höhere Mobilität für das Schmelzen vermeidet solche Reibungseffekte. Mit Hilfe des entwickelten Modells kann gezeigt werden, daß schon eine um den Faktor 3 höhere Mobilität ausreicht, um Reibungseffekte zu vermeiden.

Ein Vergleich des kinetischen Koeffizienten  $L$  erlaubt Einblicke in die Natur der Phasengrenze, d. h. ihre Dicke  $a_0$  und über den Diffusionskoeffizienten in der Grenzfläche  $D_i$  in ihre Struktur. Damit ist es zum ersten Mal möglich, quantitative Aussagen über den Einfluß der Diffusion über die Grenzfläche auf die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung zu treffen.

In den hier vorgestellten Rechnungen zum thermischen Schmelzen erweist es sich allerdings als schwierig, den kinetischen Koeffizienten  $L$  so zu wählen, daß eine realistische Beschreibung des Schmelzens möglich ist. Im Gegensatz zum Erstarren kann  $L$  nicht einfach von der Dicke der Grenzfläche und dem Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden. Erst eine Erhöhung von  $L$  um mehrere Größenordnungen erlaubt eine

## 5 Zusammenfassung

konsistente Beschreibung des Schmelzens. Die Erhöhung läßt sich allerdings mit dem gewählten Ansatz nicht mehr auf sinnvolle Größen für die Dicke der Grenzfläche und den Diffusionskoeffizienten zurückführen. Durch eine Erhöhung der Mobilität  $M$  allein konnte keine Lösung gefunden werden. Ein quantitativer Vergleich der Triebkräfte  $\Delta G^m$  und  $\Delta G^t$  beim Erstarren und Schmelzen zeigt, daß beim Schmelzen ein wesentlich geringerer Anteil der Gesamtriebkraft für die Diffusion über die Grenzfläche aufgewendet werden muß, d. h. daß für die Wanderung der Grenzfläche mehr freie Enthalpie zur Verfügung steht und die Grenzfläche schneller ins Gleichgewicht kommt.

Somit lassen sich mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modells quantitative Aussagen zu Unterschieden zwischen Schmelzen und Erstarren treffen. Die Rolle der kinetischen Koeffizienten  $M$  und  $L$  und die Verteilung der Gesamtriebkraft auf die beiden an der Grenzfläche stattfindenden Prozesse kann berechnet werden. Damit wird es in Zukunft möglich sein, die Unterschiede in der Thermodynamik und Kinetik von Erstarren und Schmelzen gezielt zu untersuchen und auf weitere Fälle, wie z. B. das solutale Schmelzen, d. h. das Auflösen eines Festkörpers in Kontakt mit übersättigter Schmelze, auszuweiten.

# Literaturverzeichnis

---

- ABBASCHIAN, G.J.; RAVITZ, S. F. (1975): Melting Kinetics of Gallium Single Crystals. *Journal of Crystal Growth* **28**, 16–20
- AHMAD, N.A.; WHEELER, A.A.; BOETTINGER, W.J.; MCFADDEN, G.B. (1998): Solute trapping and solute drag in a phase-field model of rapid solidification. *Physical Review E* **58**, 3436–3450
- ALLEN, D.J.; HUNT, J.D. (1976): Melting During Solidification. *Metallurgical Transactions* **7A**, 767–770
- ALLEN, W.P.; FECHT, H.J.; PEREPEZKO, J.H. (1989): Melting Behavior of Sn-Bi Alloy Droplets During Continuous Heating. *Scripta Metallurgica* **23**, 643–648
- ANESTIEV, L.A.; MALAKHOV, D.V. (2005): An application of the molar Gibbs energy diagrams for determining the composition of a growing phase and of its rate of growth. *Journal of Crystal Growth* **285**, 162–167
- ANSARA, I.; DINSDALE, A.T.; RAND, M.H. (1998): *Thermochemical Database for Light Metal Alloys - COST 507*. Office for Official Publications of the European Communities
- ANTHONY, T.R.; CLINE, H.E. (1971): Thermal Migration of Liquid Droplets Through Solids. *Journal of Applied Physics* **42**, 3380–3387
- ASCARELLI, P. (1968): Velocity of Sound and Compressibility in Liquid Metals. *The Physical Review* **173**, 271–274
- AZIZ, M.J. (1982): Model for Solute Redistribution during Rapid Solidification. *Journal of Applied Physics* **53**, 1158–1168
- AZIZ, M.J. (1983): Dissipation-Theory Treatment of the Transition from Diffusion-Controlled to Diffusionless solidification. *Applied Physics Letters* **43**, 552–554
- AZIZ, M.J. (1994): Non-Equilibrium Interface Kinetics During Rapid Solidification. *Materials Science and Engineering* **178 A**, 167–170
- AZIZ, M.J. (1997): Experimental Constraints on Nonequilibrium Interface Kinetic Models. *Materials Science and Engineering* **A226-228**, 255–260
- AZIZ, M.J.; KAPLAN, T. (1988): Continuous Growth Model for Interface Motion During Alloy Solidification. *Acta Metallurgica* **36**, 2335–2347

- BAI, X.M.; LI, M. (2005): Differences between solid superheating and liquid supercooling. *The Journal of Chemical Physics* **123**, 151102
- BAIK, Y.J.; YOON, D.N. (1985): Migration of Liquid Film and Grain Boundary in Mo-Ni Induced by Temperature Change. *Acta Metallurgica* **33**, 1911–1917
- BAKER, J.C.; CAHN, J.W. (1969): Solute Trapping by Rapid Solidification. *Acta Metallurgica* **17**, 575–578
- BAKER, J.C.; CAHN, J.W. (1971): Thermodynamics of Solidification. In: *Solidification*. American Society for Metals, 23–58
- BARKER, S.W.; PURDY, G.R. (1998): On Liquid Film Migration in Aluminium-Copper Alloys. *Acta Materialia* **46**, 511–524
- BASAK, D.; BOETTINGER, W.J.; JOSELL, D.; CORIELL, S.R.; MCCLURE, J.L.; KRISHNAN, S.; CEZAIIRLIYAN, A. (1999): Effect of Heating Rate and Grain Size on the Melting Behaviour of the Alloy Nb-47 Mass% Ti in Pulse-Heating Experiments. *Acta Materialia* **47**, 3174–3158
- BATTEZZATI, L.; CURIOTTO, S.; JOHNSON, E.; PRYDS, N.H. (2007): Undercooling and demixing in rapidly solidified Cu–Co alloys. *Materials Science and Engineering A* **449-451**, 7–11
- BEECH, J. (1984): The Formation of Solute Depleted Bands in Aluminium-Gold Alloys. *Journal of Crystal Growth* **67**, 385–390
- BENIELLI, D.; BERGEON, N.; JAMAGOTCHIAN, H.; BILLIA, B.; VOGEL, Ph. (2002): Free Growth and Instability Morphologies in Directional Melting of Alloys. *Physical Review E* **65**, 1–10
- BISWAS, K.; PHANIKUMAR, G.; HERLACH, D.M.; CHATTOPADHYAY, K. (2007): Non-equilibrium solidification of concentrated Fe–Ge alloys. *Materials Science and Engineering A* **449-451**, 12–17
- BOETTINGER, W.J.; CORIELL, S.R.; MCCLURE, J.L. (1986): Microstructure Formation in Rapidly Solidified Alloys. In: SAHM, P.R.; JONES, H.; ADAM, C.M. (Hrsg.): *Science and Technology of the Undercooled Melt*. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1986, 81–108
- BOGAERT, N. V. den; DUPERT, F. (1996): Simulation of Back-Melting in Czochralski Growth. *Journal of Crystal Growth* **166**, 446–451
- BORN, Max (1939): Thermodynamics of Crystals and Melting. *Journal of Chemical Physics* **7**, 591–603
- BÖSENBERG, U. (2005): *Kornvergrößerung in Gegenwart von flüssigen Filmen an den Korngrenzen*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena
- BRÉCHET, Y.; PURDY, G.R. (1988): Comment on the process of Liquid Film Migration. *Scripta Metallurgica* **22**, 1629–1633
- BRENER, E.A.; TEMKIN, D.E. (2005): Velocity-Selection Problem for Combined Motion of Melting and Solidification Fronts. *Physical Review Letters* **94**, 1–4
- BRENER, E.A.; TEMKIN, D.E. (2007): Melting of Alloys along the Inter-phase Boundaries in Eutectic and Peritectic Systems. *Acta Materialia* **55**, 2785–2789

- BUCHMANN, M. (2002): *Gefügeentwicklung beim Schmelzen und Wiedererstarren*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt
- CAHN, R.W. (1978): Crystal Defects and Melting. *Nature (London)* **273**, 491–492
- CAHN, R.W. (1986): Melting and the surface. *Nature (London)* **323**, 668–669
- CAMPBELL, J. (1991): *Castings*. Butterworth-Heinemann, Oxford
- CAMPBELL, J. (1995): Review of Computer Simulation Versus Casting Reality. In: CROSS, M.; CAMPBELL, J. (Eds.): *Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Process VII*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 907–914
- CAROLI, B.; CAROLI, C.; ROULET, B. (1986): Interface Kinetics and Solidification of Alloys: a Discussion of some Phenomenological Models. *Acta Metallurgica* **34**, 1867–1877
- CARRARD, M.; GREMAUD, M.; ZIMMERMANN, M.; KURZ, W. (1992): About the Banded Structure in Rapidly Solidified Dendritic and Eutectic Alloys. *Acta Metallurgica Materialia* **40**, 983–996
- CELESTINI, F.; DEBIERRE, J.M. (2000): Nonequilibrium molecular dynamics simulation of rapid directional solidification. *Physical Review B* **62**, 14006–14011
- CHAPMAN, S.J. (1998): *Fortran 90/95 for scientists and engineers*. WCB/MacGraw-Hill
- CHEN, H.S.; JACKSON, K.A. (1971): Stability of a Melting Interface. *Journal of Crystal Growth* **8**, 184–190
- CHONGMO, Li; HILLERT, M. (1982): Diffusion Induced Grain Boundary Migration in Cu-Zn. *Acta Metallurgica* **30**, 1133–1145
- COLEMAN, B.D.; TRUESDELL, C. (1960): On the Reciprocal Relations of Onsager. *The Journal of Chemical Physics* **33**, 28–31
- COMBEAU, H.; DREZET, J.M.; MO, A.; RAPPAZ, M. (1996): Modeling of Microsegregation in Macroseggregation Computations. *Metallurgical and Materials Transactions* **27A**, 2314–2327
- CROFT, D.R.; LILLEY, D.G. (1977): *Heat Transfer Calculations Using Finite Difference Equations*. Applied Science Publishers Ltd., London
- DAEGES, J.; GLEITER, H.; PEREPEZKO, J.H. (1986): Superheating of Metal Crystals. *Physics Letters* **119A**, 79–82
- DANILOV, D.; NESTLER, B. (2006): Phase-field Modelling of Solute Trapping During Rapid Solidification of a Si-As alloy. *Acta Materialia* **54**, 4659–4664
- DASH, J.G. (1989): Surface Melting. *Contemporary Physics* **30**, Nr. 2, 89–100
- DELOGU, F. (2006): Clustering of topological defects in superheated metals. *Materials Science and Engineering* **416 A**, 33–39
- DELOGU, F. (2006): Mechanistic Aspects of Homogeneous and Heterogeneous Melting Processes. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 12645–12652

- DUTTA, B.; RETTENMAYR, M. (2000): An Experimental Investigation on the Kinetics of Solute Driven Remelting. *Metallurgical and Materials Transactions* **31A**, 2713–2720
- ECKLER, K.; COCHRANE, R.F.; HERLACH, D.M.; FEUERBACHER, B. (1992): Evidence for a transition from diffusion-controlled to thermally controlled solidification in metallic alloys. *Physical Review B* **45**, 5019–5023
- EMLEY, E.F. (1976): Continuous Casting of Aluminium. *International Metals Review* **21**, 75–115
- FAN, W.; GONG, X.G. (2005): Superheated melting of grain boundaries. *Physical Review B* **72**, 064121
- FLEMINGS, M.C. (1974): *Solidification Processing*. McGraw-Hill Book Company, New York (McGraw-Hill Series in Material Science and Engineering)
- FRANK, F.C. (1939): Melting as a Disorder Phenomenon. *Proceedings of the Royal Society of London* **170A**, 182–189
- FREDRIKSSON, H. (1972): The Solidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification. *Metallurgical Transactions* **3A**, 2989–2997
- GALENKO, P. (2002): Extended thermodynamical analysis of a motion of the solid-liquid interface in a rapidly solidifying alloy. *Physical Review B* **65**, 144103
- GAMJSJÄGER, E. (2007): A note on the contact conditions at migrating interfaces. *Acta Materialia* **55**, 4823–4833
- GAMJSJÄGER, E.; SVOBODA, J.; FISCHER, F.D.; RETTENMAYR, M. (2007): Kinetics of Solute Driven Melting and Solidification. *Acta Materialia* **55**, 2599–2607
- GIBBS, Josiah W. (1892) ; OSTWALD, W. (Hrsg.): *Thermodynamische Studien*. Engelmann
- GORBUNOV, A.V. (1992): Parameters of melting Dendrites in NaCl. *Acta Metallurgica Materialia* **40**, 513–517
- GOSWAMI, R.; CHATTOPADHYAY, K. (1993): The Superheating of Pb Embedded in a Zn Matrix – the Role of Interface Melting. *Philosophical Magazine Letters* **68**, 215–223
- GOSWAMI, R.; CHATTOPADHYAY, K. (1995): Heterogeneous Nucleation of Nanometre-Sized Bi Particles Embedded in a Zn Matrix. *Philosophical Magazine Letters* **72**, 411–416
- GOSWAMI, R.; CHATTOPADHYAY, K. (1995): The Superheating and the Crystallography of Embedded Pb Particles in F.c.c. Al, Cu and Ni Matrices. *Acta Materialia* **43**, 2837–2847
- GRIESCHE, A.; MACHT, M.-P.; SUZUKI, S.; KRAATZ, K.-H.; FROHBERG, G. (2007): Self-diffusion of Pd, Cu and Ni in Pd-based equilibrium melts. *Scripta Materialia* **57**, 477–480
- GUPTA, Y.P. (1967): Solute Diffusion in Liquid Metals. *Advances in Physics* **16**, 333–350
- HAN, Q.; HELLAWELL, A. (1997): Primary Particle Melting Rates and Equiaxed Grain Nucleation. *Metallurgical and Materials Transactions* **28B**, 169–173



- HARTMANN, M.A.; WEINKAMER, R.; FRATZL, P.; SVOBODA, J.; FISCHER, F.D. (2005): Onsager's coefficients and diffusion laws—a Monte Carlo study. *Philosophical Magazine* **85**, 1243–1260
- HELLAWELL, A.; LIU, S.; LU, S.Z. (1997): Dendrite Fragmentation and the Effects of Fluid Flow in Castings. *The Journal of Minerals, Metals & Materials* **49**, 18–20
- HERLACH, D.M.; ECKLER, K.; KARMA, A.; SCHWARZ, M. (2001): Grain Refinement Through Fragmentation of Dendrites in Undercooled Melts. *Materials Science and Engineering* **304-306A**, 20–25
- HERLACH, D.M.; GALENKO, P.K. (2007): Rapid solidification: in situ diagnostics and theoretical modelling. *Materials Science and Engineering A* **449-451**, 34–41
- HILL, J.M. (1987): *One-dimensional Stefan Problems*. Longman Scientific & Technical, Essex
- HILLERT, M. (1957): The Role of Interfacial Energy During Solid State Phase Transformations. *Jernkontorets Annaler* **141**, 757–789
- HILLERT, M. (1969): The Role of Interfaces in Phase Transformation. *Monograph and Report Series* **33**, 231–247
- HILLERT, M. (1972): On Theories of Growth During Discontinuous Precipitation. *Metallurgical Transactions* **3**, 2729–2741
- HILLERT, M. (1983): On the Driving Force For Diffusion Induced Grain Boundary Migration. *Scripta Metallurgica* **17**, 237–240
- HILLERT, M. (1999): Solute Drag, Solute Trapping and Diffusional Dissipation of Gibbs Energy. *Acta Materialia* **47**, 4481–4505
- HILLERT, M.; ÅGREN, J. (2002): Discussion on Local Equilibrium at Solid/Liquid Interfaces During Melting. *Scripta Materialia* **46**, 455–457
- HILLERT, M.; ÅGREN, J. (2006): Extremum principles for irreversible processes. *Acta Materialia* **54**, 2063–2066
- HILLERT, M.; ODQVIST, J.; ÅGREN, J. (2004): Interface Conditions During Diffusion-Controlled Phase Transformations. *Scripta Materialia* **50**, 547–550
- HILLERT, M.; PURDY, G.P. (1978): Chemically Induced Grain Boundary Migration. *Acta Metallurgica* **26**, 333–340
- HILLERT, M.; RETTENMAYR, M. (2003): Deviation from Local Equilibrium at Migrating Phase Interfaces. *Acta Materialia* **51**, 2803–2809
- HILLERT, M.; SCHALIN, M. (2000): Modeling of Solute Drag in the Massive Phase Transformation. *Acta Materialia* **48**, 461–468
- HU, H.; ARGYROPOULOS, S.A. (1997): Mathematical Simulation and Experimental Verification of Melting Resulting from the Coupled Effect of Natural Convection and Exothermic Heat of Mixing. *Metallurgical and Materials Transactions* **28B**, 135–148

- HUANG, H.W.; HEINRICH, J.C.; POIRIER, D. R. (1996): Simulation of directional solidification with steep thermal gradients. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **4**, Nr. 245-259
- HURLE, D.T.J.; MULLIN, J.B.; PIKE, E.R. (1964): The Motion of Liquid Alloy Zones Along a Bar under the Influence of an Electric Current. *Philosophical Magazine* **9**, 423–434
- JACKSON, K.A. (2002): The Interface Kinetics of Crystal Growth Processes. *Interface Science* **10**, 159–169
- JACKSON, K.A. (2004): *Kinetic Processes*. Wiley-VCH, Weinheim
- JACKSON, K.A.; BEATTY, K.M.; GUDGEL, K.A. (2004): An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization. *Journal of Crystal Growth* **271**, 481–494
- JACKSON, K.A.; GILMER, G.H.; TEMKIN, D.E. (1995): Monte Carlo Simulation of the Rapid Crystallization of Bismuth-Doped Silicon. *Physical Review Letters* **75**, 2530–2533
- JACOT, A.; RAPPAZ, M. (2002): A Pseudo-Front Tracking Technique for the Modelling of Solidification Microstructures in Multi-Component Alloys. *Acta Materialia* **50**, 1909–1926
- JIANG, Q.; ZHANG, Z.; LI, J.C. (2000): Melting Thermodynamics of Nanocrystals Embedded in a Matrix. *Acta Materialia* **48**, 4791–4795
- JIN, Z.H.; GUMBSCH, P.; K.LU; MA, E. (2001): Melting Mechanisms at the Limit of Superheating. *Physical Review Letters* **87**, 1–4
- JOU, D.; CASAS-VAZQUEZ, J.; LEBON, G. (1999): Extended irreversible thermodynamics revisited. *Reports on Progress in Physics* **62**, 1035–1152
- KANG, B.; WALDVOGEL, J.; POULIKAKOS, D. (1995): Remelting Phenomena in the Process of Splat Solidification. *Journal of Materials Science* Nr. 30, 4912–4925
- KARLYN, D.A.; CAHN, J.W.; COHEN, M. (1969): The Massive Transformation in Cu-Zn Alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*
- KÄSS, M.; MAGUN, S. (1961): Zur Überhitzung am Phasenübergang fest-flüssig. *Zeitschrift für Kristallographie* **116**, 354–370
- KITTL, J.A.; AZIZ, M.J.; BRUNCO, D.P.; THOMPSON, M.O. (1994): Absence of Solute Drag in Solidification. *Applied Physics Letters* **64**, 2359–2361
- KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. (1998): *Modern Thermodynamics*. John Wiley & Sons
- KOVACOVA, K.; GRMAN, D. (1979): Distribution of Liquid Magnesium at the Liquid-Solid Interface in binary Al-Mg Alloys. *Kovověřly – Metallic Materials* **17**, 144–151
- KRAFT, T.; POMPE, O.; EXNER, H.E. (1998): The Influence of Temperature Gradient Zone Melting on Microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions* **29A**, 359–365
- KUCHARENKO, Y.S. (1975): Discontinuous Decomposition with Precipitation of a Liquid Phase. *The Physics of Metals and Metallography* **39**, 815–820

- KUCHERENKO, E.S. (1973): Nucleation and Growth of the Liquid Phase when Melting Solid Solutions. *Russian Metallurgy* **6**, 67–73
- KUO, M.; FOURNELLE, R.A. (1991): Diffusion Induced Grain Boundary Migration (DIGM) and Liquid Film Migration (LFM) in an Al-2.07wt%Cu Alloy. *Acta Metallurgica Materialia* **39**, 2835–2845
- KURZ, W.; FISCHER, D.J. (1989): *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications Ltd., Aedermansdorf
- LI, B.; BRODY, H.D.; KAZIMIROV, A. (2006): Synchrotron Microradiography of Temperature Gradient Zone Melting in Directional Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions* **37**, 1039–1044
- LI, J.F.; LIU, Y.C.; LU, L.; YANG, G.C.; ZHOU, Y.H. (1998): Structural Evolution of Undercooled Ni-Cu Alloys. *Journal of Crystal Growth* **192**, 462–470
- LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87. Taylor and Francis, Boca Raton, FL
- LILLO, T.M.; HACKNEY, S.A.; PLICHTA, M.R. (1991): On the origins of Ghost Boundaries during in situ strain-induced Grain-Boundary Migration. *Ultramicroscopy* **37**, 294–309
- LINDEMANN, F.A. (1910): Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. *Physikalische Zeitschrift* **11**, 609–612
- LOGRASSO, T.A.; HELLAWELL, A. (1984): Temperature Gradient Zone Melting: Approach to Steady State. *Journal of Crystal Growth* **66**, 531–540
- LU, K.; LI, Y. (1998): Homogeneous Nucleation Catastrophe as a Kinetic Stability Limit for Superheated Crystal. *Physical Review Letters* **80**, 4474–4477
- MADDOX, J. (1987): Melting is merely skin-thick. *Nature (London)* **330**, 599
- MCLEAN, D. (1957): *Grain Boundaries in Metals*. Clarendon Press (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials)
- MCPHEE, W.A.G.; SCHAFFER, G.B.; DRENNAN, J (2003): The Effect of Iron on Liquid Film Migration and Sintering of an Al-Cu-Mg Alloy. *Acta Materialia* **51**, 3701–3712
- MEI, Q.S.; JIN, Z.H.; LU, K. (2005): The Kinetic Limit of Superheating Induced by Semicohesive Interfaces. *Philosophical Magazine Letters* **85**, 203–211
- MICHAEL, J.R.; WILLIAMS, D.B. (1986): Solute Profiles around Migrating Grain Boundaries in Al-4.7In: *Interface Migration and Control of Microstructure*, 1986, 73–81
- MOON, W.H.; KIM, H.J.; CHOI, C.H. (2007): Molecular Dynamics Simulation of Melting Behaviour of GaN Nanowires. *Scripta Materialia* **56**, 345–348
- MULLINS, W.W.; SEKERKA, R.F. (1964): Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. *Journal of Applied Physics* **35**, 444–451

- NGUYEN-THI, H.; DREVET, B.; DEBIERRE, J.M.; CAMEL, D.; DABO, Y.; BILLIA, B. (2003): Preparation of the Initial Solid-Liquid Interface and Melt in Directional Solidification. *Journal of Crystal Growth* **253**, 539–548
- ODQVIST, J.; SUNDMAN, B.; ÅGREN, J. (2003): A General Method for Calculating Deviation from Local Equilibrium at Phase Interfaces. *Acta Materialia* **51**, 1035–1043
- ONSAGER, L. (1931): Reciprocal Relations in Irreversible Processes I. *Physical Review* **37**, 405–426
- PANKIN, G.N.; ESIN, V.O.; PONOMAREV, V.V. (1996): Effect of Remelting on the Formation of Cellular-Dendritic Structure in Single-Crystal Nickel-Base Alloy. *The Physics of Metals and Metallography* **82**, 191–193
- PARADIES, C.J.; SMITH, R.N.; GLICKSMAN, M.E. (1997): The Influence of Convection During Solidification on Fragmentation of the Mushy Zone of a Model Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions* **28A**, 875–883
- PETZOW, G. (1994): *Materialkundlich-Technische Reihe. 1: Metallographisches Keramographisches Plastographisches Ätzen*. Gebrüder Borntraeger Verlag, Stuttgart
- PFANN, W.G. (1955): Temperature Gradient Zone Melting. *Transactions AIME* **203**, 961–964
- PURDY, G.R. (1991): Transformations Involving Interfacial Diffusion. In: HAASEN, P. (Hrsg.): *Phase Transformations in Materials* **5**. VCH-Verlag, Weinheim, book Transformations Involving Interfacial Diffusion, 305–338
- RADHAKRISHNAN, B.; THOMPSON, R.G. (1990): Liquid Film Migration (LFM) in the Weld Heat Affected Zone (HAZ) of a Ni-Base Superalloy. *Scripta Metallurgica et Materialia* **24**, 537–542
- RAPPAZ, M.; VOLLER, V. (1990): Modeling of Micro-Macroseggregation in Solidification Processes. *Metallurgical Transactions* **21A**, 749–753
- RETTENMAYR, M. (1990): *Numerisches Modell zur Beschreibung der Mikroseggregation in ternären Legierungen*. Stuttgart. Dissertation, MPI für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften
- RETTENMAYR, M. (2000): *Evolution of Microstructure and Segregation During Liquid/Solid Phase Transitions*. Habilitationsschrift, Technische Universität Darmstadt
- RETTENMAYR, M. (2003): Reply: Discussion on Local Equilibrium at Solid/Liquid Interfaces During Melting. *Scripta Materialia* **48**, 315–319
- RETTENMAYR, M.; WARKENTIN, O.; EXNER, H.E. (1997): Deviations from Equilibrium at Remelting Solid/Liquid Interfaces. *Zeitschrift für Metallkunde* **88**, 617–619
- RETTENMAYR, M.; WARKENTIN, O.; RAPPAZ, M.; EXNER, H.E. (2001): Simulation of Solutal Remelting. *Acta Materialia* **49**, 2499–2510
- ROÓSZ, A.; HALDER, E.; EXNER, H.E. (1985): Numerical Analysis of Solid and Liquid Diffusion in Microseggregation of Binary Alloys. *Materials Science and Technology* **1**, 1057–1062

- SCHMIDT, L.; FREDRIKSSON, H. (1975): Formation of Macrosegregation and Centreline Cracks in Continuously Cast Steel. *Ironmaking and Steelmaking* **1**, 61–67
- SCHNEIDER, M.C.; BECKERMANN, C. (1995): Formation of Macrosegregation by Multicomponent Thermosolutal Convection during the Solidification of Steel. *Metallurgical and Materials Transactions* **26A**, 2373–2388
- SCHNEIDER, M.C.; GU, J.P.; BECKERMANN, C.; BOETTINGER, W.J.; KATTNER, U.R. (1997): Modeling of Micro- and Macrosegregation and Freckle Formation in Single-Crystal Nickel-Base Superalloy Directional Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions* **28A**, 1517–1531
- SHEWMON, P. (1957): The Melting of Grain Boundaries. *Acta Metallurgica* **5**, 335–336
- SIBER, Bernd (1999): *Seigerungsbildung und Konvektion bei Gerichteter Erstarrung von Aluminiumlegierungen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt
- SMITH, P.M.; AZIZ, M.J. (1994): Solute Trapping in Aluminum Alloys. *Acta Metallurgica Materialia* **42**, 3515–3525
- SOBOLEV, S.L. (1995): Local-nonequilibrium model for rapid solidification of undercooled melts. *Physics Letters A* **199**, 383–386
- SOBOLEV, S.L. (1998): Influence of Local Nonequilibrium on the Rapid Solidification of Binary Alloys. *Technical Physics* **43**, 307–313
- SORKIN, V.; POLTURAK, E.; ADLER, J. (2006): Influence of boundaries on high-pressure melting experiments. *Europhysics Letters* **76**, 623–629
- STEFAN, J. (1889): Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften* **98**, 473–484
- SVOBODA, J.; TUREK, I.; FISCHER, F.D. (2005): Application of the Thermodynamic Extremal Principle to Modeling of Thermodynamic processes in Material Science. *Philosophical Magazine* **85**, 3699–3707
- SZEKELY, J.; CHUANG, Y.K.; HLINKA, J.W. (1972): The Melting and Dissolution of Low-Carbon Steels in Iron-Carbon Melts. *Metallurgical Transactions* **3A**, 2825–2833
- TEMKIN, D.E. (2005): Ivantsov parabolic solution for two combined moving interfaces. *Acta Materialia* **53**, 2733–2738
- TILLER, W.A. (1963): Migration of a Liquid Zone Through a Solid: Part I. *Journal of Applied Physics* **34**, 2757–2762
- TILLER, W.A. (1963): Migration of a Liquid Zone Through a Solid: Part II. *Journal of Applied Physics* **34**, 2763–2767
- TRIVEDI, R.; MIYAHARA, H.; MAZUMDER, P.; SIMEK, E.; TEWARI, S.N. (2001): Directional Solidification Microstructures in Diffusive and Convective Regimes. *Journal of Crystal Growth* **222**, 365–379

- TURNBULL, D.; BAGLEY, B.G. (1975): Transitions in Viscous Liquids and Glasses. In: HANNAY, N.B. (Hrsg.): *Treatise on Solid State Chemistry*. Plenum Press New York, Kap. 10, 513–554
- VEEN, J.F. van der (1999): Melting and freezing at surfaces. *Surface Science* **433-435**, 1–11
- VERHOEVEN, J.D.; GIBSON, E.D. (1971): Interface Stability of the Melting Solid-Liquid Interface I. Sn-Sb Alloys. *Journal of Crystal Growth* **11**, 29–38
- VERHOEVEN, J.D.; GIBSON, E.D. (1971): Interface Stability of the Melting Solid-Liquid Interface II. Sn-Bi Alloys. *Journal of Crystal Growth* **11**, 39–49
- VERHOEVEN, J.D.; HEIMES, K.A. (1971): The Initial Transient in Melting and Solidification Experiments. *Journal of Crystal Growth* **10**, 179–184
- VOLMER, M.; SCHMIDT, O. (1937): Über den Schmelzvorgang. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **35B**, 467–480
- WALKER, B.G.; MARZARI, N.; MOLteni, C. (2006): Layering at liquid metal surfaces: Friedel oscillations and confinement effects. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 269–275
- WAN, X.; HAN, Q.; HUNT, J.D. (1998): A Diffusion Solution for the Melting/Dissolution of a Solid at Constant Temperature and its Use for Measuring the Diffusion Coefficient in Liquids. *Metallurgical and Materials Transactions* **29A**, 751–755
- WASMUND, C.; RETTENMAYR, M.; POMPE, O. (2001): Formation of Concentration Gradients Due to Temperature Gradients in the Mushy Zone of Al-Cu-Alloys. In: MÜCKLICH, F. (Hrsg.): *Fortschritte in der Metallographie* **32**. Werkstoff Informationsgesellschaft, Frankfurt, 313–316
- WATSON, M.P.; HUNT, J.D. (1977): The Measurement of Liquid Diffusion Coefficients in the Al-Cu System Using Temperature Gradient Zone Melting. *Metallurgical Transactions* **8A**, 1793–1799
- WEINBERG, F.; TEGHTSOONIAN, E. (1972): Microsegregation in Unidirectionally Cast Copper Alloys. *Metallurgical Transactions* **3A**, 93–111
- WELLER, F. (1996): *Numerische Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Vieweg Verlag
- WHITMAN, W.G. (1926): Elimination of Salt from Sea-Water Ice. *American Journal of Science* **211**, 126–132
- WOOD, R.F.; WANG, J.C.; GILES, G.E.; KIRKPATRICK, J.R. (1980): Macroscopic Theory of Pulsed Laser Annealing. In: WHITE, C.W.; PEERCY, P.S. (Hrsg.): *Laser and Electron Beam Processing of Materials*. Academic Press, New York and London, 37–52
- WOODRUFF, D.P. (1968): The Stability of a Planar Interface During the Melting of a Binary Alloy. *Philosophical Magazine* **17**, 283–294
- WOODRUFF, D.P.; FORTY, A.J. (1967): A Pre-Melting Phenomenon in Sodium-Potassium Alloys. *Philosophical Magazine* **15**, 985–993
- XIE, F.-Y.; KRAFT, T.; ZUO, Y.; MOON, C.-H.; CHANG, Y.A. (1999): Microstructure and Microsegregation in Al Rich Al-Cu-Mg Alloys. *Acta Materialia* **47**, 489–500

- ZHANG, L.; ZHANG, L.H.; SUI, M.L.; TAN, J.; LU, K. (2006): Superheating and melting kinetics of confined thin films. *Acta Materialia* **54**, 3553–3560
- ZHAO, G. (2004): *Experimentelle und rechnerische Bestimmung von Gleichgewichten in hochkomponentigen Phasendiagrammen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt
- ZHONG, J.; JIN, Z.H.; LU, K (2001): Melting, Superheating and Freezing Behaviour of Indium Interpreted Using a Nucleation-and-Growth Model. *Journal of Physics: Condensed Mater* **13**, 11443–11452
- ZHONG, J.; ZHANG, L.H.; JIN, Z.H.; SUI, M.L.; LU, K. (2001): Superheating of Ag Nanoparticles Embedded in Ni Matrix. *Acta Materialia* **49**, 2897–2904

# Thesen

---

1. Neben dem Erstarren kann auch das Schmelzen eine wichtige Rolle bei der Gefügeentwicklung metallischer Legierungen spielen. Im Fest-Flüssig-Zweiphasengebiet metallischer Proben können beide Prozesse gleichzeitig ablaufen, auch wenn die Gesamtenthalpie abnimmt. Bereits erstarrte Bereiche können lokal wieder aufschmelzen und erstarren später erneut. Dies ist bislang in der Literatur noch nicht ausreichend berücksichtigt.
2. Anhand von Experimenten im Temperaturgradienten konnte gezeigt werden, daß Übersättigungen nicht ausschließlich durch diffusionskontrollierte Bewegung von Phasengrenzen abgebaut werden. Ein Umschmelzen des Gefüges bietet eine zusätzliche Möglichkeit, Übersättigungen abzubauen. Dies ist ein wichtiges Beispiel für den Einfluß des Schmelzens auf die Gefügeentwicklung.
3. Das Umschmelzen im Temperaturgradienten führt zur Vergrößerung des Gefüges und zu einer lokalen Konzentrationsänderung. Übersättigter Festkörper schmilzt und erstarrt mit der lokalen Gleichgewichtskonzentration. Über den Bereich des Zweiphasengebiets bildet sich deshalb ein Konzentrationsgradient aus, welcher der Soliduslinie des Phasendiagramms folgt.
4. Die Triebkraft für das Umschmelzen ist die Übersättigung, also chemischer Natur und somit größer als die reine Reduzierung der Oberflächenenergie. Gepaart mit der schnellen Kinetik aufgrund der hohen Mobilität der flüssigen Filme im Festkörper führt dies zu einer deutlich schnelleren Vergrößerung als bislang in der Literatur für isotherme Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen beschrieben ist.
5. Mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Modells ist es möglich, die Thermodynamik und Kinetik von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen konsistent zu beschreiben und somit eine wichtige Lücke in den Grundlagen der Simulation von Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen zu schließen.
6. Die Kontaktbedingungen an einer Fest-Flüssig-Phasengrenze, d. h. der Einfluß von Nichtgleichgewichtseffekten auf die Geschwindigkeit und Grenzflächenkonzentrationen, konnten in der Literatur für Fest-Flüssig-Phasenumwandlungen noch nicht zufriedenstellend beschrieben werden. Das implementierte Modell



erlaubt nun quantitative Untersuchungen, wann das lokale Gleichgewicht an der Phasengrenze verloren geht.

7. Die Asymmetrie von Erstarren und Schmelzen kann mit Hilfe des Modells erstmals beschrieben werden, d. h. Unterschiede in der Thermodynamik und Kinetik von Erstarren und Schmelzen können quantifiziert werden. Dabei wird der Einfluß der Grenzflächenmobilität und des kinetischen Koeffizienten für die Diffusion über die Grenzfläche systematisch untersucht. Beide Größen sind experimentell nicht zugänglich und können jetzt durch Rechnungen quantifiziert werden.
8. Die Quantifizierung der Unterschiede der Thermodynamik und Kinetik von Erstarren und Schmelzen ermöglicht Einblicke in die Natur der Grenzfläche. Das Ausbilden bzw. Lösen von atomaren Bindungen an der Grenzfläche bestimmt die Mobilität der Grenzfläche. Die Struktur und Dicke der Grenzfläche bestimmen die Kinetik der Diffusion durch die Grenzfläche.
9. Basierend auf dem hier vorgestellten Modell wird es in Zukunft möglich sein, auch solutales Schmelzen, d. h. das Auflösen eines Festkörpers in Kontakt mit einer übersättigten Schmelze, zu behandeln. Potentialsprünge über die Phasengrenze können dann konsistent beschrieben werden.

# Veröffentlichungsliste

---

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

- MARTIN BUCHMANN und MARKUS RETTENMAYR (2005): Microstructure evolution during melting and resolidification in a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth* **284**, 544–553.
- MARKUS RETTENMAYR und MARTIN BUCHMANN (2006): Solidification and Melting – Asymmetries and Consequences. *Materials Science Forum* **508**, 205–210.
- ULRIKE BÖSENBERG, MARTIN BUCHMANN und MARKUS RETTENMAYR (2007): Initial Transients during Solid/Liquid Phase Transformation in a Temperature Gradient. *Journal of Crystal Growth* **304**, 281–286.
- MARTIN BUCHMANN und MARKUS RETTENMAYR (2007): Rapid solidification theory revisited - A consistent model based on a sharp interface. *Scripta Materialia* **57**, 169–173.
- MARTIN BUCHMANN und MARKUS RETTENMAYR (2007): Non-equilibrium transients during solidification – a numerical study. *Scripta Materialia* **58**, 106–109.
- MARKUS RETTENMAYR und MARTIN BUCHMANN (2008): Modelling rapid liquid/solid and solid/liquid phase transformations in Al alloys. *International Journal of Materials Research* **99**, 613–617.
- MARTIN BUCHMANN und MARKUS RETTENMAYR (2008): Numerical study of steady state melting of a binary alloy. *Journal of Crystal Growth* **310**, 4623–4627.

# Wissenschaftlicher Lebenslauf

---

## Persönliche Daten

Martin Buchmann

geboren am 03.08.1977 in Lindenfels

verheiratet mit Dr. Stefanie Buchmann, deutsch

1 Kind (August, geboren am 01.07.2007)

## Aktuelle Beschäftigung

seit 12/2007      Prozessingenieur für Zelloptimierung bei der ersol  
Solar Energy AG, Erfurt

## Letzte Beschäftigungen

09/2004–11/2007    Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Metallische  
Werkstoffe am Institut für Materialwissenschaft und  
Werkstofftechnologie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

10/2002–08/2004    Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet für Physikalische  
Metallkunde am Institut für Materialwissenschaft der Technischen  
Universität Darmstadt

## Studium

10/1997–10/2001    Studium der Materialwissenschaft an der  
Technischen Universität Darmstadt

09/1999              Abschluss der Diplomvorprüfung (Note: Gut)

11/2001–05/2002    Diplomarbeit im Fachgebiet Physikalische Metallkunde  
(Note: Sehr Gut)

4. Mai 2009

# Ehrenwörtliche Erklärung

---

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen-Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt habe und nichts verschwiegen habe.

Jena, 4. Mai 2009

---