

# Untersuchung von frühen Stadien des Schmelzens in Al-Cu-Legierungen

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Physikalisch-Astronomische Fakultät



## Diplomarbeit

zur Erlangung des Akademischen Grades  
Diplom – Ingenieur (Dipl.-Ing.)

vorgelegt am 16.02.2012 von:

**Benjamin Bohne**

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Frank A. Müller

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr,  
Dipl.-Ing. Stephanie Fischer

eingereicht von: Benjamin Bohne

geboren am: 11.11.1986 in Halle/ an der Saale

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b> .....	<b>3</b>
2.1	Der Beginn des Schmelzprozesses.....	3
2.2	Schmelzen im Temperaturgradienten am Beispiel von Al-Cu- Legierungen.....	6
2.3	Bildung von Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln aus Schmelztröpfchen.....	7
2.4	Korrektur von 2-D Größenverteilungen.....	9
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b> .....	<b>11</b>
3.1	Probenherstellung .....	11
3.2	Temperaturgradienten-Experiment .....	12
3.3	Korrelation des Gefüges mit der Wärmebehandlung .....	14
3.3.1	<i>Charakterisierung des Gefüges nach dem Temperaturgradienten- Experiment</i> .....	14
3.3.2	<i>Bestimmung der Temperatur-Intensitäts-Kalibrierfunktion</i> .....	15
3.4	Charakterisierung von Schmelztröpfchen anhand der Größenverteilung von Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln .....	16
3.4.1	<i>Fertigung von Serienschnitten</i> .....	16
3.4.2	<i>Erzeugung der Elektronentransparenz</i> .....	18
3.4.3	<i>Charakterisierung mittels TEM</i> .....	19
3.4.4	<i>Herauslösen von sphärischen Al<sub>2</sub>Cu-Partikeln</i> .....	21
3.4.5	<i>Bestimmung von Größen von Schmelztröpfchen aus der Größenverteilung von sphärischen Al<sub>2</sub>Cu-Partikeln</i> .....	22
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>25</b>
4.1	Temperaturverlauf während des Temperaturgradienten- experimentes .....	25
4.1.1	<i>Kalibrierfunktion: Temperatur in Abhängigkeit der IR-Intensität</i> .....	25

4.1.2	<i>Korrelation von Gefüge und Temperaturverlauf</i>	27
4.2	„post-mortem“ Charakterisierung von Schmelztröpfchen	32
4.2.1	<i>Herauslösen von sphärischen Al<sub>2</sub>Cu-Partikeln</i>	32
4.2.2	<i>Binarisierung der TEM-Aufnahmen</i>	35
4.2.3	<i>Bestimmung der 2-D und 3-D Größenverteilungen</i>	36
4.2.4	<i>Facettierung von sphärischen Al<sub>2</sub>Cu-Partikeln</i>	47
4.2.5	<i>Konzentrationsverteilung um Al<sub>2</sub>Cu-Partikel</i>	48
4.3	Einfluss der Probenpräparation auf die Charakterisierung	51
4.3.1	<i>Erlangen von Elektronentransparenz</i>	51
4.3.2	<i>Bildung plättchenförmiger Ausscheidung</i>	52
4.3.3	<i>Gefüge-Charakterisierung von Al-Cu-Legierungen</i>	53
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>67</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>68</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>70</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>73</b>
	<b>Anhang</b>	<b>74</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>79</b>
	<b>Nutzung der Arbeit</b>	<b>79</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>80</b>

## Verzeichnis relevanter Abkürzungen und Variablen

TEM	—	Transmissionselektronenmikroskopie
REM	—	Rasterelektronenmikroskopie
EDX-Analyse	—	energiedispersive Röntgenanalyse
WB	—	Wärmebehandlung; in der vorliegenden Arbeit bei 540 °C
IR-Kamera	—	Infrarot-Kamera, zur Messung der Intensität der Wärmestrahlung
$c_0$	—	Ausgangskonzentration von Cu im binären Al-Cu-Phasendiagramm
$T_S$	—	Solidustemperatur für die Ausgangskonzentration $c_0$
$T_L$	—	Liquidustemperatur für die Ausgangskonzentration $c_0$
$T_m$	—	Schmelztemperatur
$T^*$	—	beliebige Temperatur im Intervall $T_L > T^* > T_S$ im binären Phasendiagramm
$T_{end}$	—	End-Temperatur; maximal erreichte Temperatur einer Probenstelle vor dem Abschrecken
$\Delta c_{\ddot{u}}$	—	Differenz aus der Ausgangskonzentration $c_0$ und der Gleichgewichtskonzentration des Festkörpers $c_S^*$ ; Übersättigung des Festkörpers bei der Temperatur $T^*$
$c_S^*$	—	Gleichgewichtskonzentration an Cu des Festkörpers bei der Temperatur $T^*$ in einem „Zweiphasengebiet fest/flüssig“
$c_L^*$	—	Gleichgewichtskonzentration an Cu der Liquidusphase bei der Temperatur $T^*$ in einem „Zweiphasengebiet fest/flüssig“
$c_S^m$	—	maximale Löslichkeitskonzentration des Festkörpers an Cu im „Zweiphasengebiet fest/flüssig“ von „ $\alpha + L$ “
$d_S$	—	Durchmesser eines Schmelztröpfchens
$d_{Al_2Cu}$	—	Durchmesser eines $Al_2Cu$ -Partikels
$\sigma$	—	Standardabweichung der statistischen Erwartungswerte im Durchmesser von Größenverteilungen der $Al_2Cu$ -Partikel

# 1 Einleitung

Der Schmelzvorgang von Kristallen ist ein alltäglicher Prozess, welcher in der Wissenschaft trotzdem noch viele Fragen aufwirft. Gerade die „frühen Stadien“ des Schmelzens sind nicht vollständig verstanden. Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis vom Beginn des Schmelzens geleistet werden. Eingeleitet wird der Schmelzprozess durch die Bildung von flüssigen Keimen im Nanometerbereich. Eine direkte Untersuchung dieses ersten Stadiums des Schmelzens in Metallen ist während des Prozesses auch mit hohem experimentellem Aufwand bisher nicht möglich. Die vorrangigen Gründe, welche eine direkte Untersuchung mit einem durchstrahlenden Verfahren verbieten, sind die geringe Größe der Schmelzkeime verbunden mit der kleinen Zeitskala, in der die ersten Schmelzprozesse ablaufen. Einer nachträglichen Untersuchung vom Beginn des Schmelzens im abgeschreckten Gefüge steht der Sachverhalt im Weg, dass in einem nur teilweise aufgeschmolzenen Gefüge wiedererstartete Bereiche im Nachhinein nur schwer zu detektieren sind. Einzig unter extremen Bedingungen, wie beispielsweise sehr steilen Temperaturgradienten, scheint es möglich, experimentellen Zugang zum Beginn des Schmelzens zu erlangen. Durch den stetigen Wärmefluss im Temperaturgradienten können gezielt Schmelzkeime im Inneren einer Probe erzeugt und durch rasches Abkühlen eingefroren werden. Damit ist ein methodischer Ansatz vorhanden, um Aspekte des Schmelzvorgangs in seinen Anfangsstadien zu untersuchen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht in der gezielten Erzeugung von Schmelzrückständen im Gefüge einer im Temperaturgradienten wärmebehandelten Al-Cu-Legierung. Da eine direkte Untersuchung während der Keimbildung von Schmelze in der hohen Auflösung, die nanometergroße Keime erfordern, nicht möglich ist, soll die Charakterisierung ehemals flüssiger Bereiche durch die Analyse des abgeschreckten Gefüges erfolgen. Dazu sollen in der einphasigen Al-Cu-Legierungen, durch das Auslagern im Temperaturgradienten, Schmelzkeime im Korninneren erzeugt werden, die schnell zu Schmelztröpfchen wachsen und im abgeschreckten Zustand als  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel vorliegen. Durch die Bestimmung der temperaturabhängigen Größenverteilung

dieser Schmelzrückstände mittels Transmissionselektronenmikroskopie sollen neue Erkenntnisse über die Keimbildung der Schmelzphase in Abhängigkeit der Wachstumszeit erzielt werden.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Der Beginn des Schmelzprozesses

Der Schmelzprozess ist experimentell nur schwer zugänglich und im Vergleich zur Erstarrung kaum untersucht worden. So ist der gesamte Prozess des Schmelzens als eine Phasenumwandlung definiert, welche den Übergang von einer festen Phase in eine flüssige Phase darstellt. Generell wird angenommen, dass ein Festkörper zu schmelzen beginnt, wenn beim Aufheizen die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) oder bei Legierungen die Solidustemperatur ( $T_S$ ) erreicht wird.

Hsieh et. al.<sup>[1]</sup> haben in experimentellen Studien im TEM mit „Hot-Stage“ Korngrenzen aufgeschmolzen aber bis zu einer Temperatur von  $T = 0,999 \cdot T_m$  keine Schmelzphase an 2-D Defekten vorgefunden. Erst bei weiterem Temperaturzuwachs unterhalb von  $T_m$  wurde das Aufschmelzen von 2-D Defekten beobachtet. Dieses Phänomen wird als „pre-melting“ bezeichnet.

In einem Review zum Schmelzen<sup>[2]</sup> haben Mei et. al. unter anderem zusammengefasst, dass die Grenzflächenenergie von Fest- zur Gasphase geringer ist, als die Summe der Grenzflächenenergien von Fest- zur Flüssigphase und Flüssig- zur Gasphase. Im Zusammenhang mit dem Effekt vom „pre-melting“ kann die perfekte Benetzung einer Schmelze mit ihrem „eigenen“ Festkörper als Grund für die Schmelzpunkterniedrigung gesehen werden.

Eine Überhitzung des Festkörpers, sodass trotz Temperaturen größer als  $T_m$  keine Schmelzphase vorliegt, findet praktisch nicht statt. Im Gegensatz zum „pre-melting“ kann die Überhitzung nur unter extremen Bedingungen erreicht werden. So haben Daeges et. al.<sup>[3]</sup> durch Beschichtung von Au auf Ag-Partikeln und hohen Heizraten eine Überhitzung einzelner Partikel von 25 K erreicht. Dies war nur möglich, weil der Keimbildungsmechanismus an der Oberfläche des Ag durch Beschichtung von höher schmelzendem Au unterdrückt wurde. Generell ist aber davon auszugehen, dass ein Festkörper in der Regel nicht überhitzt und der Beginn des Schmelzens bei  $T_m$ , bzw. vernachlässigbar kurz unterhalb der Schmelztemperatur stattfindet.

Der Beginn des Schmelzprozesses wird durch die Bildung von Schmelzkeimen eingeleitet. Die Keimbildung der Schmelze unterliegt einer gewissen Hierarchie und beginnt zuerst an 2-D Kristalldefekten, wie z.B. an Korngrenzen oder inneren Grenzflächen. Normalerweise findet ein Wachstum der flüssigen Keime statt, die sich zu flüssigen Filmen entwickeln und sich im Festkörper weiter ausdehnen, bis der Festkörper aufgeschmolzen ist.

Dass der Keimbildungsmechanismus auch an Versetzungen und Leerstellen ablaufen kann, wurde in der Literatur<sup>[4-8]</sup> bereits nachgewiesen. Unter extremen Bedingungen ist dann möglich, dass mit steigender Temperatur Schmelzkeime an Versetzungen (1-D Defekte) und auch an Fehlstellen (0-D Defekte) beobachtet werden, die zu Schmelztröpfchen wachsen können.

Aus den Betrachtungen des frühen 20. Jahrhunderts bildete sich die gegenwärtig bekannte klassische Keimbildungstheorie<sup>[9-10]</sup>. Die klassische Keimbildungstheorie beschreibt die Keimbildung aus einer übersättigten Gasphase, indem die Keimbildungsarbeit aufgebracht wird. Volmer et. al.<sup>[9]</sup> lieferten eine quantitative thermodynamische Betrachtung des Kondensationsprozesses. Danach wird die Kondensation einer Gasphase durch das Erreichen eines kritischen Keimradius eingeleitet. Die Triebkraft zur Bildung eines kritischen Keimes wächst proportional zum Grad der Übersättigung und Unterkühlung der Phase. Durch die Betrachtung der freien Enthalpie aus Oberfläche und Volumen eines Keimes wird mit wachsendem Keimradius ein Maximum der freien Enthalpie erreicht, welches gleichzeitig die Keimbildungsarbeit darstellt. Die Keimbildungsarbeit wird durch vorhandene Grenzflächen verändert. Somit findet durch Grenzflächen, welche der sich bildenden Spezies ähnlich sind, eine Reduzierung der Grenzflächenenergie statt. Dieser Vorgang wird als heterogene Keimbildung bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird eine homogene Keimbildung angenommen, wenn keine Grenzflächen anderer Phasen an der Keimbildung beteiligt sind. Allerdings weisen reale Festkörper immer Defekte auf, wodurch eine homogene Keimbildung einer Schmelzphase unwahrscheinlich ist.

In jüngsten Studien an Stickstoff und Argon <sup>[11]</sup> wird gezeigt, dass im Vergleich zur klassischen Keimbildungstheorie Keimbildungsraten vorhergesagt werden, die für Argon 16 bis 26 Größenordnungen und für Stickstoff 9 bis 19 Größenordnungen unter den Keimbildungsraten der experimentellen Ergebnisse liegen.

Für Metalle lässt sich die Keimbildung im Inneren des Kristalls nicht direkt beobachten. Einen Ansatz dazu liefern durchstrahlende Verfahren. Arnberg et al. <sup>[12]</sup> haben eine Studie zur Erstarrung von Dendriten an Al-Cu-Legierungen mittels Synchrotronstrahlung durchgeführt. Bei einer zeitlichen Auflösung von 0,15 s konnten Strukturen bis zu 1,5 µm Größe aufgelöst werden. Eine höhere Auflösung ist nur bei längerer Belichtungszeit möglich. Aufgrund dieser Begrenzung für Metalle ist eine Untersuchung der Keimbildung der Schmelzphase am Ort des Prozesses, also „in situ“, auch unter extremen Bedingungen nicht möglich. Deswegen wird in der vorliegenden Arbeit auf die Charakterisierung von Schmelzrückständen der abgeschreckten Schmelzphase zurückgegriffen und im Folgenden als „post-mortem“-Charakterisierung bezeichnet. Trotzdem gestalten sich auch „post-mortem“-Untersuchungen bei Schmelzvorgängen als äußerst schwierig, da ein teilweise aufgeschmolzenes Gefüge in der Regel in der gleichen Form wieder erstarrt, wie es vor dem Aufschmelzen vorlag und eine Unterscheidung zwischen beiden Zuständen äußerst schwierig ist.

In Veröffentlichungen wurde von Fischer et al. <sup>[13-14]</sup> wird gezeigt, dass Rückstände von ehemaliger Schmelzphase in einem „Zweiphasengebiet fest/flüssig“ nach dem Abschrecken sichtbar werden, wenn die Probe in einem Temperaturgradienten erhitzt wurde. Im Korninneren werden sphärische Al<sub>2</sub>Cu-Partikel gefunden und als Rückstände von flüssigen Schmelztröpfchen interpretiert. Die Al<sub>2</sub>Cu-Partikel haben sich aus der wiedererstarrenden Schmelzphase gebildet. Somit ist eine Möglichkeit gegeben, das Wachstum der Schmelzphase von ehemals gewachsenen Schmelztröpfchen aus flüssigen Keimen „post-mortem“ zu charakterisieren. Im nachfolgenden Kapitel wird anhand von Al-Cu-Legierungen gezeigt, wie sich im Temperaturgradienten

flüssige Keime bilden und zu Schmelztröpfchen wachsen, die sich bei der Erstarrung als  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase ausbilden können.

## 2.2 Schmelzen im Temperaturgradienten am Beispiel von Al-Cu-Legierungen

Im Folgenden wird erklärt, warum das Erhitzen eines Festkörpers im Temperaturgradienten für die „post-mortem“-Charakterisierung von Schmelztröpfchen wichtig ist. In Abbildung 1 ist ein skizzierter Ausschnitt des binären Phasendiagramms für Al und Cu zu sehen. Die Cu-Ausgangskonzentration ( $c_0$ ) definiert  $T_S$  und  $T_L$ . In diesem Ausschnitt ist das „Zweiphasengebiet fest/flüssig“ durch die Solidus- ( $T_S$ ) und Liquidustemperatur ( $T_L$ ) begrenzt. Oberhalb  $T_L$  ist alles flüssig, unterhalb  $T_S$  alles fest. Wird eine Al-Cu-Legierung mit einer Cu-Ausgangskonzentration von  $0 < c_0 < c_s^m$ , wobei  $c_s^m$  die maximale Löslichkeit von Cu im  $\alpha$ -Al-Mischkristall ist, in einem Temperaturgradienten erhitzt, so bewegt sich die Position der Isothermen  $T_S$  mit der Zeit. Das Schmelzen im Festkörper (I in Abbildung 1) beginnt, sobald eine Stelle  $T_S$  überschreitet. Damit stellt sich eine Übersättigung des Festkörpers mit Cu-Atomen (II) ein.

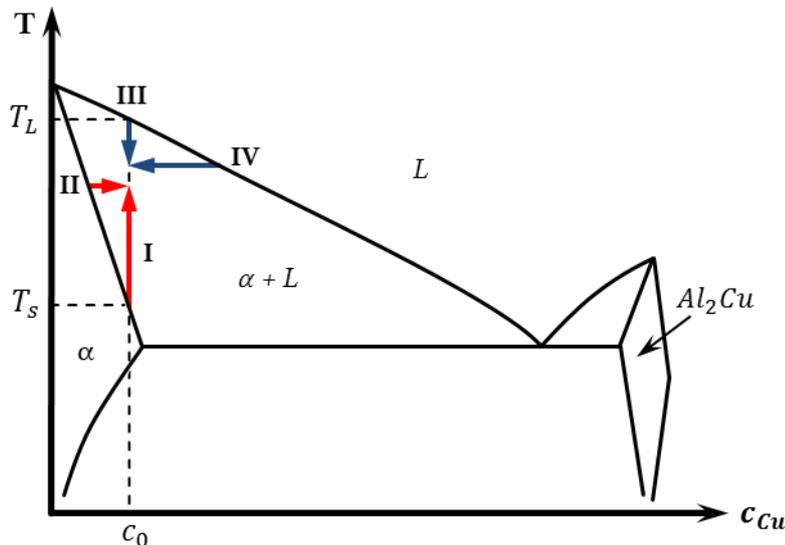


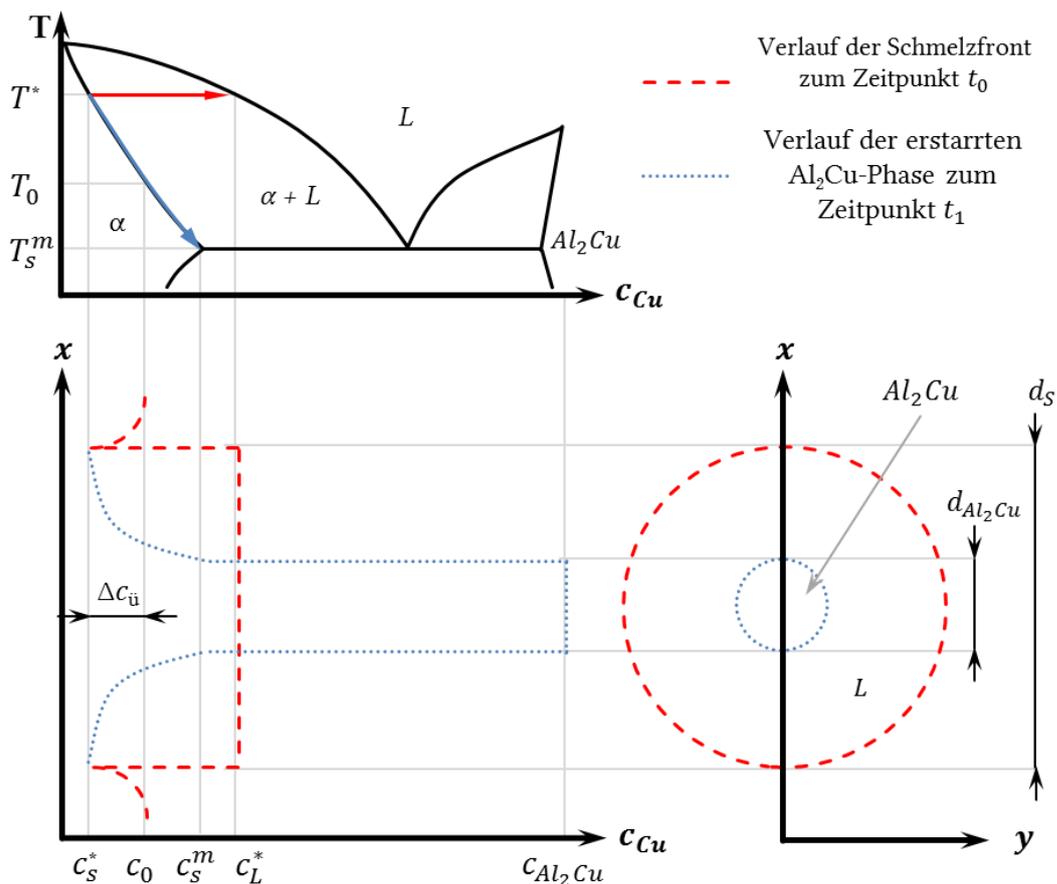
Abbildung 1: Skizzierter Ausschnitt des Al-Cu-Phasendiagramms. Dargestellt sind: Schmelzen (I), Cu-Übersättigung des Festkörpers (II), Unterkühlung (III) und Al-Übersättigung der Schmelze (IV).

Um die Übersättigung abzubauen, bilden sich flüssige Keime. Im weiteren Schmelzprozess wachsen mit der Zeit die flüssigen Keime zu Schmelztröpfchen. Wird im Gegensatz dazu eine Schmelze mit der Konzentration  $c_0$  langsam abgekühlt, so findet beim Unterschreiten der Liquidustemperatur ( $T_L$ ) eine Unterkühlung der Schmelze (III) statt, die mit einer Übersättigung der Schmelze mit Al-Atomen (IV) verbunden ist. Nach einer gewissen Unterkühlung kommt es zur Keimbildung des Festkörpers. In einem Review von Rettenmayr<sup>[15]</sup> werden asymmetrische Aspekte von Schmelz- zum Erstarrungsvorgang zusammengefasst. So wird im Gegensatz zur Unterkühlung beim Schmelzen keine messbare Überhitzung beobachtet. Für den Fall des Schmelzens treten Fest- und Flüssigphase in dem Temperaturintervall zwischen Liquidustemperatur und Solidustemperatur gleichzeitig auf. In einem Gefüge wird ein Gebiet, welches Fest- und Flüssigphase beinhaltet „mushy-zone“ genannt. Wird eine Probe aus dem Temperaturgradienten abgeschreckt, so erstarren die aufgeschmolzenen Bereiche.

### 2.3 Bildung von $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln aus Schmelztröpfchen

Im Folgenden wird die Bildung von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln aus einer übersättigten Schmelze bei einer beliebigen Temperatur ( $T^*$ , mit:  $T_S < T^* < T_L$ ) betrachtet. In Abbildung 2 ist ein Schema zur Bildung und Erstarrung von Schmelztröpfchen über ein Konzentrationsprofil (links) und einen Querschnitt der Schmelzphase (rechts) skizziert. Wird ein Festkörper im Temperaturgradienten aufgeheizt, so findet oberhalb der Solidustemperatur die Keimbildung der Schmelze für ein sehr grobkörniges Gefüge auch im Korninneren statt. Die Gleichgewichtskonzentration an Cu in der Liquidusphase ( $c_L^*$ ) beschreibt die Cu-Konzentration, die sich in einem flüssigen Keim bei  $T^*$  im Gleichgewicht löst. Dabei reichert sich die Schmelzphase mit Cu an, indem die Übersättigung des umgebenden Festkörpers abgebaut wird. Die Übersättigung des zuvor homogenisierten  $\alpha$ -Al-Mischkristalls ist bei einer Temperatur  $T^*$  mit dem Konzentrationsunterschied ( $\Delta c_{\text{ü}}$ ), als Differenz aus der Ausgangskonzentration  $c_0$  und der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration des Festkörpers ( $c_S^*$ ) gegeben. Im weiteren Verlauf wächst das Schmelztröpfchen an der fest/flüssig-Grenzfläche mit den Gleichgewichtskonzentrationen, wobei durch das Lösen

von Cu aus dem Festkörper in die Schmelzphase eine Erhöhung der Cu-Konzentration in der Schmelzphase zur Folge hat. Zum Zeitpunkt direkt vor dem Abschrecken ( $t_0$ ) liegt eine Cu-Konzentration von  $c_L^*$  vor. Der Verlauf der Cu-Konzentration der Schmelzphase (rot, gestrichelt) kann im Querschnitt vom Festkörper durch eine Kreisfläche beschrieben werden. Die Kreisfläche des Schmelztröpfchens wird durch den Durchmesser des Schmelztröpfchens ( $d_S$ ) beschrieben. Während der Erstarrung steigt die Cu-Konzentration von  $c_S^*$  bis auf die maximale Löslichkeitskonzentration der Solidusphase ( $c_S^m$ ) an. Wird in der erstarrenden Schmelzphase eine Cu-Konzentration in Höhe der eutektischen Zusammensetzung erreicht, so bildet sich die  $Al_2Cu$ -Phase mit einer Cu-Konzentration von  $c_{Al_2Cu} = 53$  Gew.%. Zum Zeitpunkt direkt nach dem Abschrecken ( $t_1$ ) liegt der Bereich, mit der  $Al_2Cu$ -Phase erstarrt vor.



**Abbildung 2:** schematische Darstellung der Erstarrung eines  $Al_2Cu$ -Partikels im Konzentrationsprofil (links) und im Querschnitt (rechts) mit  $t_0 < t_1$  und ein Ausschnitt aus dem binären Al-Cu-Phasendiagramm.

Der Verlauf der Cu-Konzentration der Schmelzphase (blau, gepunktet) kann im Querschnitt vom Festkörper ebenfalls durch eine Kreisfläche beschrieben werden. Die Kreisfläche der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase wird durch den Durchmesser des  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikels ( $d_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ) beschrieben. Für eine spätere Betrachtung der Massenbilanz sei angemerkt, dass die Flächen unter den Verläufen der Cu-Konzentration vom Schmelztröpfchen und vom  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel als äquivalent zu betrachten sind.

## 2.4 Korrektur von 2-D Größenverteilungen

Für die Untersuchung von Metallen mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) werden vom Material elektronentransparente, dünne Filme benötigt. Bei der Untersuchung von Gefügebestandteilen aus dünnen Filmen treten ähnliche systematische Fehler auf, wie bei der Gefügeanalyse von angeschliffen Materialien. Dabei unterscheidet sich die 2-D Größenverteilung der Schnittkreisdurchmesser von angeschnittenen Kugeln bei der Schliffpräparation von räumlichen Größenverteilungen aus zwei Gründen – dem Verkleinerungs- und den Erfassungseffekt. Beide Effekte kommen auf bei dünnen Filmen zum Tragen. Der Erfassungseffekt besagt, dass große Gefügebestandteile wahrscheinlicher als kleine geschnitten werden. Der Verkleinerungseffekt besagt, dass bei der Präparation eines dünnen Films der maximale Durchmesser von sphärischen Gefügebestandteilen nur in einigen Fällen im Film liegen wird. Wenn die Bestandteile eines Gefüges eine einfache Form aufweisen, lassen sich diese durch Größenverteilungen sehr gut beschreiben. Die simpelste Geometrie stellt eine Kugel dar. Exner stellt in seiner Arbeit <sup>[16]</sup> ein einfaches Verfahren zur Berechnung von 2-D Größenverteilung aus sphärischen Gefügebestandteilen vor.

Außerdem kann beim Durchstrahlen von dünnen Filmen ein Überlappen von Teilchen auftreten, was den Erfassungseffekt verstärkt. Weiterhin beschreibt Exner, <sup>[16]</sup> dass der Überlappungseffekt vom Kontrast zwischen der Matrix und den Partikeln abhängt. So wird beobachtet, dass bei ausreichender Transparenz Partikel, die sich überlappen, detektiert werden können und der Überlappungseffekt weniger stark zum Tragen kommt. Eine 2-D

Größenverteilung weist damit einen systematischen Fehler zu einer realen Verteilung auf, der korrigiert werden muss. Exner schlägt in seiner Arbeit <sup>[16]</sup> eine Vorgehensweise vor, welche die systematischen Fehler berücksichtigt (Gleichung 1).

$$N_i(D_i) = \frac{1}{d_i} (C_0 \cdot m_i - \sum_{r=1}^{k-1} C_r \cdot m_{i+r}) \quad (1)$$

Es sind  $N_i$  die Anzahl der Bestandteile,  $D_i$  der Kugeldurchmesser,  $d_i$  der Schnittkreisdurchmesser,  $i$  die aktuelle Klasse,  $m_i$  die relative Häufigkeit der Gefügebestandteile in der jeweiligen Klasse,  $k$  die maximale Klassenanzahl und  $C_r$  Korrekturfaktoren für die Umrechnung in eine 3-D Größenverteilung. Es sei angemerkt, dass eine Umrechnung von 2-D Größenverteilungen in reale Größenverteilungen mittel geometrisch eingeteilten Klassen sehr gute Ergebnisse erzielt. Im Vergleich zur Korrektur von Größenverteilungen aus linear eingeteilten Klassen werden nur mäßig gute Resultate erzielt. Aus diesem Grund wird auf eine geometrische Klasseneinteilung zurückgegriffen. Die in Tabelle 1 aufgelisteten Korrekturfaktoren für  $C_r$  sind nur mit einer geometrischen Klasseneinteilung für ein Modul  $\alpha = \sqrt{2}$  gültig.

**Tabelle 1: Korrekturfaktoren  $C_r$  von einer 2-D in eine 3-D Größenverteilung.** <sup>[16]</sup>

$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$
1,4142	0,3178	0,0673	0,0193	0,0063	0,0022	0,0008	0,0003	0,0001

### 3 Experimentelle Durchführung

Dieses Kapitel liefert einen Einblick in die verwendeten Methoden zur Untersuchung der Keimbildung von Schmelzphase. Wie in Abbildung 3 zusammengefasst, wurde eine zylindrische Al-Cu-Probe in mehreren Prozessschritten hergestellt und in der Probe ein Zweiphasengebiet fest/ flüssig („mushy-zone“) durch ein Temperaturgradienten-Experiment erzeugt. Die Probe wurde abgeschreckt. Anschließend erfolgte die Präparation und Charakterisierung einzelner Schnittlagen aus der „mushy-zone“.

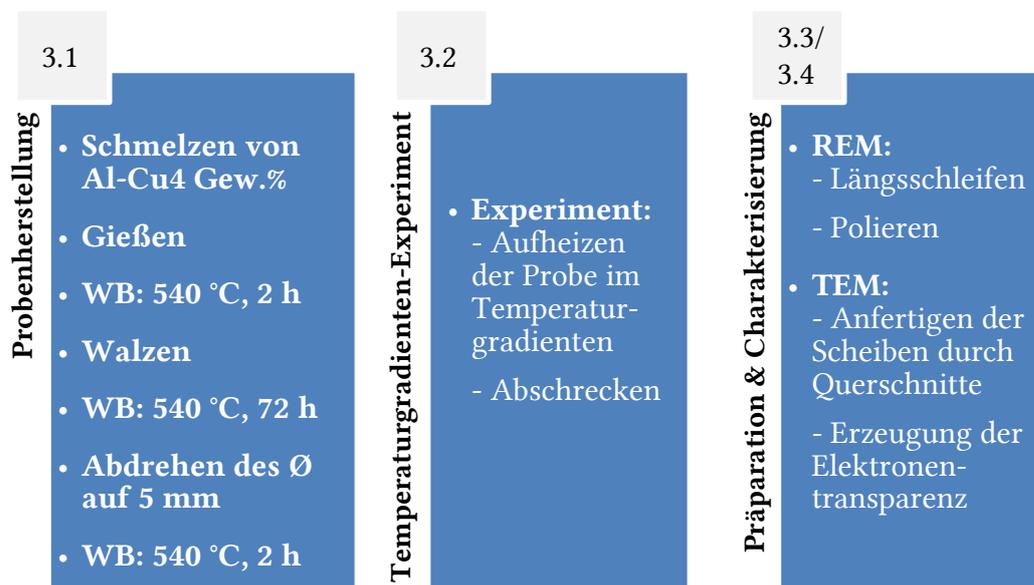


Abbildung 3: Übersicht der experimentellen Durchführung. Die grauen Kästchen beziffern die Kapitel.

#### 3.1 Probenherstellung

Für alle Experimente wurde eine Al-Cu-Legierung mit einer Cu-Konzentration von 4 Gew.% mit einer Reinheit von 99,99 % (Al) und 99,7 % (Cu) eingewogen. Die Legierung wurde schmelzmetallurgisch in einem mit Graphitfolie ausgekleideten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel hergestellt. Dabei wurde das Al zuerst aufgeschmolzen und danach das Cu zugegeben. Um die Durchmischung der Schmelze zu fördern, wurde mit einem Keramikstäbchen gerührt, sodass eine homogene Durchmischung der Schmelze erzielt werden konnte. Die Schmelze

wurde mittels einer Kokille mit einem Durchmesser von 8 mm in Stangenform gegossen. Nach dem Gießen wurde die Probe drei Wärmebehandlungen (WB) bei 540 °C für unterschiedliche Zeiten unterzogen. Bei der ersten Wärmebehandlung für 2 h wurde aus dem Gusszustand ein homogener  $\alpha$ -Al-Mischkristall erzeugt. Außerdem wurde durch die erste WB die Verformbarkeit der Probenstange für den folgenden Prozessschritt gewährleistet. Beim Walzen wurde die Probenstange bis zu einem Streckungsgrad von ca. 33 % gestreckt, um die Porendichte und -größe in dem  $\alpha$ -Al-Mischkristall zu verringern und somit die post-experimentelle Probenpräparation zu erleichtern. Da der Schmelzvorgang in der Probe zuerst an den Korngrenzen im Gefüge beginnt, ist es für die spätere Untersuchung von Vorteil, einen möglichst großen Korndurchmesser zu erzielen. Die machbare Grenze der Korngröße wurde in der Größenordnung vom Probendurchmesser erreicht, indem die Probe einer Wärmebehandlung für 72 h unterzogen wurde. Darauf folgend wurde der Durchmesser der Stange auf 5 mm abgedreht, um die Probendimension an die Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes anzupassen und so während des Experiments den radialen Temperaturgradienten zu verringern. Abschließend wurde die Probe der dritten Wärmebehandlung für 2 h unterzogen und abgeschreckt, um die Ausscheidungen zu lösen, die sich bei Raumtemperatur in der Gleichgewichtsphase bilden und die Schmelzkeimbildung im Temperaturgradienten beeinflussen würden. Um eine glatte, definierte Oberfläche zu erzeugen, wurden die Probe mit feinem Schleifpapier (P 1200) nachgearbeitet. Ab diesem Zeitpunkt konnte die Probenstange für das Temperaturgradienten-Experiment verwendet werden und wurde im flüssigen Stickstoff bei Temperaturen von ca. -180 °C gelagert, um eine Ausscheidungsbildung im Gefüge zu unterdrücken (Abschnitt 4.3.1).

### **3.2 Temperaturgradienten-Experiment**

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Das untere Ende einer Al-Cu-Probenstange wurde mittig über die Spule platziert und 1,5 mm tief hinein geführt. Alle Experimente wurde mit einem Mittelfrequenzofen („TruHeat MF 5030“, Fa. „Trumpf“) durchgeführt. Dabei wurde eine wassergekühlte Cu-Spule mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Der

Mittelfrequenzofen wurde mit einer Leistung von 12 kW und einer Arbeitsfrequenz von 15,6 kHz betrieben. Während des Experiments wurde die Intensität der Wärmestrahlung der Probe mit einer Infrarot-Kamera (IR-Kamera) („CCD 2010“, Fa. „Stresing“) mit zwei CCD-Sensoren mit je 256 Pixeln bei einer Belichtungszeit von 120 ms aufgezeichnet. Dazu wurde die IR-Kamera entlang der Probe so ausgerichtet, dass die abgestrahlte Intensität der Probenoberfläche von der obersten Spulenwindung aufwärts erfasst wurde. Jedes Pixel der IR-Kamera entsprach einem Messwert, der für die abgestrahlte Intensität von der Probenoberfläche im Wellenlängenbereich von 0,9 - 1,7  $\mu\text{m}$  aufzeichnete. Ein Filter wurde vor die Optik der IR-Kamera geschaltet, um die abgestrahlte Intensität abzuschwächen und somit die durch den Filter transmittierte Intensität in die messbare Größenordnung der IR-Kamera zu überführen. Für die Temperaturmessungen wurde das Programm „WCCD“ (V. 2.0, Fa. „Stresing“) verwendet. Vor Beginn des Versuches musste die IR-Kamera justiert werden, um sicher zu stellen, dass die Fokusslage der IR-Kamera während des Experiments auf der Probenoberfläche lag.

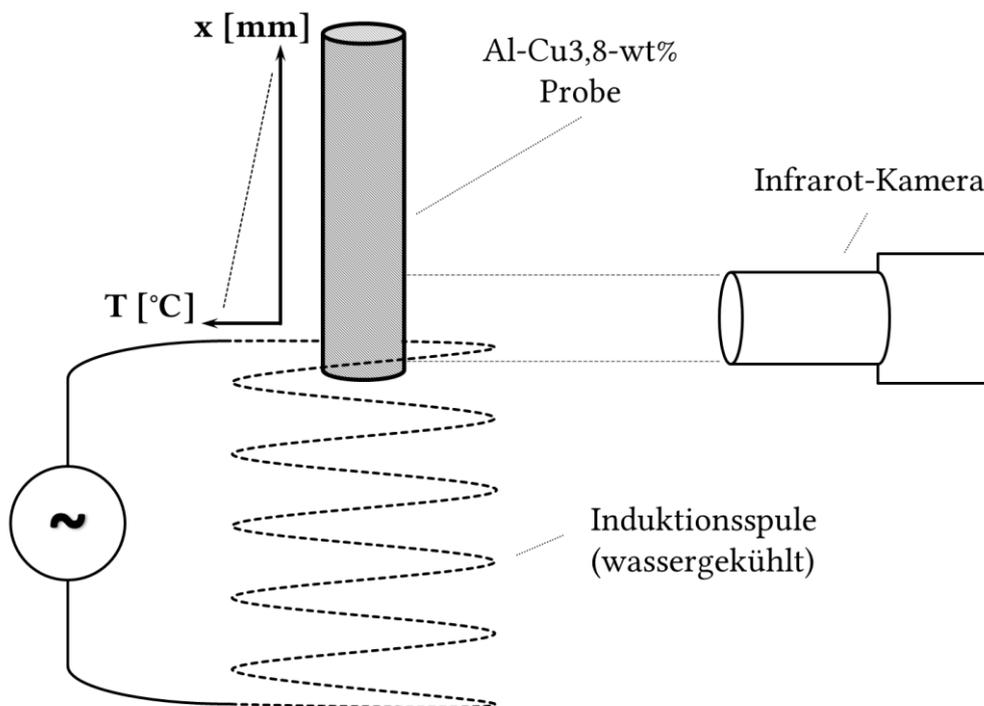


Abbildung 4: schematischer Aufbau des Versuches zur Erzeugung und Messung eines Temperaturgradienten in einer Probe. Das Temperatur-Weg-Profil ist für einen beliebigen Zeitpunkt während des Experiments skizziert.

Für die Justage wurde eine Opfer-Probe im Mittelfrequenzofen erhitzt, während das Intensitätsprofil aufgezeichnet wurde. Dabei wurde über die Änderung des Abstandes der IR-Kamera zur Probenoberfläche fokussiert. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und eine neue Al-Cu<sub>4</sub>-Probe in den Versuchsaufbau äquivalent eingesetzt. Mit dem Einschalten des Mittelfrequenzofens wurde die IR-Messung gestartet. Ab diesem Zeitpunkt erwärmte sich das untere Ende der Probe, welches in der Spule situiert war. Die restliche Probenstange wurde gleichzeitig durch Wärmeleitung erwärmt. Aus Abbildung 12 geht schematisch hervor, wie sich entlang der Probe durch Wärmeleitung der axiale Temperaturgradient entwickelte. Im Laufe des Heizvorgangs schmolz das Probenende auf. Als die Schmelzfront über die Höhe der obersten Spulenwindung gewandert war, wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe in einem Wasserbad abgeschreckt. Das Überschreiten der letzten Spulenwindung war entscheidend, um die Ortslage der Schmelzfront dem aufgezeichneten Intensitätsprofil zuordnen zu können (Kapitel 4.2). Nach dem Experiment wurden die Proben zwischen jedem Präparations- und Untersuchungsschritt ständig in flüssigem Stickstoff gelagert, um die Ausscheidungsbildung in der Probe zu unterdrücken (Kapitel 4.3.2).

### **3.3 Korrelation des Gefüges mit der Wärmebehandlung**

Um die Größenverteilungen der Al<sub>2</sub>Cu-Partikel mit der Temperatur zu korrelieren, mussten zwei Voraussetzungen erfüllt werden. Als erstes muss die Umrechnung der gemessenen Intensität in eine Temperatur erfolgen. Als zweites müssen die Temperaturen genau den jeweiligen Probenstellen zugeordnet werden.

#### **3.3.1 Charakterisierung des Gefüges nach dem Temperaturgradienten-Experiment**

Die Untersuchung des längsgeschliffenen Gefüges wurde über Rasterelektronenmikroskopie (REM) vorgenommen. Dazu stand ein Rasterelektronenmikroskop („Leica S440i“, Fa. „Leica“) mit einer W-Kathode zur Verfügung. Zunächst wurde die Probe in ein Warmeinbettmittel auf Phenolharzbasis mit Graphit („WEM-REM“, Fa. „Cloern“) eingebettet.

Anschließend wurde die Probe längsseitig angeschliffen und poliert (Tabelle 2), um einen guten Materialkontrast bei der REM-Charakterisierung zu erhalten.

**Tabelle 2: Präparationsschritte für das Schleifen und Polieren.**

Unterlage	Körnung	Schmiermittel	Drehzahl [U/min]	Bemerkung
SiC-Papier	320	Wasser	–	plan schleifen
SiC-Papier	500	Wasser	–	bis Kratzer des vorherigen Schrittes entfernt sind
SiC-Papier	800	Wasser	–	
SiC-Papier	1200	Wasser	–	
DP-Moltuch	6 µm DP- Suspension	Lubrikant DP-blau	350	4-5 min
DP-Moltuch	3 µm DP- Suspension	Lubrikant DP-rot	350	4-5 min

### 3.3.2 Bestimmung der Temperatur-Intensitäts-Kalibrierfunktion

Für die Umrechnung der Intensitätswerte in Temperaturwerte mussten zunächst vergleichende Temperaturmessungen erfolgen. Dazu standen eine IR-Kamera, ein Quotientenpyrometer und ein NiCr/Ni-Mantelthermoelement (Typ „K“, Fa. „Rössel Messtechnik“) zur Verfügung. Mit Hilfe des Quotientenpyrometers („QKTRD 1075-1“, Fa. „Maurer“) wurde die oberflächliche Temperatur ermittelt, wohingegen durch eine Bohrung über das Thermoelement die Temperatur im Probeninneren gemessen wurde. Während einer Messung wurde eine Al-Cu4-Probenstange mit einem Durchmesser von 5 mm temperaturgeregt erwärmt, bis die gemessene Temperatur vom Thermoelement und Quotientenpyrometer übereinstimmten. An diesem Punkt wurde der Intensitätswert mit der IR-Kamera und einer Belichtungszeit von 120 ms aufgezeichnet und der gemessenen Temperatur zugeordnet. Die Messungen erfolgten in Temperaturschritten von 10 K in einem Temperaturintervall zwischen 420 °C bis 650 °C. Die Kalibriermessungen erfolgten in einer vorangegangenen Arbeit<sup>[17]</sup>. Die Auswertung der Messdaten erfolgte separat in der vorliegenden Arbeit. Durch Auftragung der gemessenen Temperatur über die Intensität (Abbildung 9) ist es möglich, den Verlauf zu interpolieren und jedem gemessenen Intensitätswert eine Temperatur zuzuordnen.

### 3.4 Charakterisierung von Schmelztröpfchen anhand der Größenverteilung von $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln

In der vorliegenden Arbeit wurden die Größen von Schmelztröpfchen über die Größenverteilung von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln bestimmt. Für die Bestimmung der Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel, bot sich als Untersuchungsmethode die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an, um die Verteilung bei hoher Genauigkeit bis in den nm-Bereich dokumentieren zu können. Dazu wurden aus dem abgeschreckten Probenstab über Serienschnitte Scheiben heraus getrennt und anschließend zu elektronentransparenten TEM-Proben gefertigt.

#### 3.4.1 Fertigung von Serienschnitten

Die Trennschnitte erfolgten mit einer Präzisionssäge („Isomet 5000“, Fa. „Buehler“) unter Wasserkühlung, um den Wärmeeintrag in die Probe zu minimieren. Die Trennvorgänge wurden mit einem Diamantsägeblatt (Fa. „Buehler“), mit einer Sägeblatt-Drehzahl von 4000 U/min und einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,2 mm/min angefertigt. Das Sägeblatt hatte einen Durchmesser von 10 cm und weist eine Dicke von 300  $\mu\text{m}$  auf. Die Schnitte wurden entlang der Probe in einem Abstand von 600  $\mu\text{m}$  gefertigt. Es wurden solange Scheiben heraus getrennt, bis die maximal erreichte Temperatur der letzten Scheibenposition unterhalb der bestimmten Solidustemperatur lag. Die minimale Scheibendicke war begrenzt, da sich die Scheiben beim Heraustrennen aus dem Probenstab nicht verbiegen durften. Andernfalls wären zusätzliche Verspannungen in die TEM-Proben eingebracht worden, welche die weiteren TEM-Untersuchungen erschwert hätten. Diese Problematik kam zum Tragen, wenn die Scheibendicke zu dünn, bzw. die Vorschubgeschwindigkeit zu hoch gewählt wurden. Mit einer Geschwindigkeit von 1,2 mm/min wurde der kleinstmögliche Vorschub gewählt.

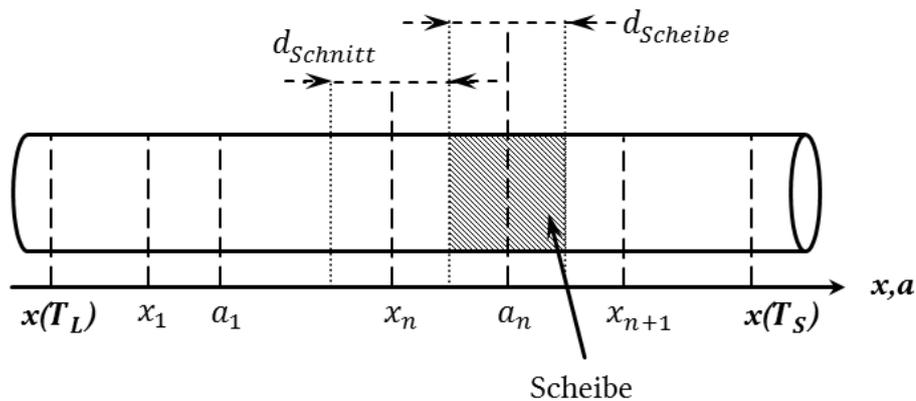
Für die Korrelation des Gefüges mit dem gemessenen Temperaturverlauf, wurden die Positionen der Scheibenlagen relative zur Position der Liquidustemperatur berechnet. Abbildung 5 zeigt ein Schema zur Berechnung der Position der Scheibenlagen ( $a_n$ ). Die Positionen der Liquidus- und Solidustemperatur werden durch  $x(T_L)$  und  $x(T_S)$  repräsentiert, wobei die

Stützstelle ( $x_n$ ) die Schnittlage vom Mittelpunkt des Sägeblattes markiert. Unter den oben genannten Bedingungen beträgt die kleinstmögliche zu realisierende Scheibendicke  $d_{Scheibe} = 250 \mu m$ , welcher mittels taktile Messung ermittelt wurde. Mit einer Dicke des Sägeblattes von  $300 \mu m$  und einem Verschnitt von  $50 \mu m$  ergab sich eine Schnittdicke ( $d_{Schnitt}$ ) von  $350 \mu m$ . Daraus resultiert ein Verfahrensweg ( $\Delta x = x_{n+1} - x_n$ ) von  $600 \mu m$ . Für die spätere Umrechnung von 2-D in 3-D Größenverteilungen ist eine Voraussetzung, dass sphärische Gefügebestandteile vorliegen. Anhand einer vorangegangenen Arbeit<sup>[13]</sup> ist bekannt, dass bei einem Durchmesser kleiner als einem Mikrometer die  $Al_2Cu$ -Partikel nicht mehr koalesziert, sondern als kugelförmige Bestandteile vorliegen. Aus diesem Grund wurde diese Position über REM-Aufnahmen lokalisiert. Gleichzeitig markiert diese Position die Mitte der erste TEM-Scheibe und wird im Folgenden mit  $a_1$  bezeichnet, wodurch sich alle Schnittpositionen ( $x_n$ ) über Gleichung 2 berechnen lassen.

$$x_n = x(T_L) + a_n + (n - 1) \cdot \Delta x - \frac{1}{2} \cdot (d_{Schnitt} + d_{Scheibe}) \quad (2)$$

Somit können alle relativen Positionen der Scheibenmittelpunkte ( $a_n$ ) zur Lage der Liquidustemperatur  $x(T_L)$  bestimmt werden. Wird  $x(T_L) = 0$  gesetzt, so ergibt sich die Position für  $a_n$  durch Gleichung 3.

$$a_n = x_n + (n - 1) \cdot \Delta x + \frac{1}{2} \cdot (d_{Schnitt} + d_{Scheibe}) \quad (3)$$



**Abbildung 5:** Schema zur Berechnung der Positionen der Scheibenmittelpunkte  $a_n$  zur relativen Position der Liquidustemperatur  $x(T_L)$ .

### 3.4.2 Erzeugung der Elektronentransparenz

Für eine Charakterisierung mittels TEM muss das Material elektronentransparent sein. Dabei hängt die maximal durchstrahlbare Dicke  $d_{trans}$  (Abbildung 8) von der chemischen Zusammensetzung des Probenmaterials und von der Energie der beschleunigten Elektronen ab. Für Al weist  $d_{trans}$  einen Wert von 500 nm und für Cu einen Wert von 200 nm auf<sup>[18]</sup>. Für die Erzeugung der Elektronentransparenz wird die Dicke in der Mitte der Scheiben zuerst über elektrolytisches Doppelstrahlverfahren vorgedünnt und anschließend über Ionenstrahlpolitur in eine Größenordnung unterhalb  $d_{trans}$  überführt.

Zunächst wurde der Durchmesser der Scheiben mit Hilfe eines Stanzgerätes (Fa. „Gatan“) auf 3,0 mm reduziert, um die Scheibengeometrie an die Aufnahme der TEM-Probenhalterung anzupassen. Der Dünnvorgang der Scheiben wurde mittels elektrolytischem Doppelstrahlverfahren („Tenupol-5“, Fa. „Struers“) realisiert (Abbildung 6). Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus 33,3 % Salpetersäure und 66,7 % Ethanol verwendet und auf  $-20\text{ °C}$  gekühlt. Die benötigte Spannung wurde über eine Stromdichte-Spannungs-Kurve ermittelt und auf 20,5 V festgelegt. Die Startflussrate lag bei 30 a.u. und wurde nach den ersten 10 s auf 15 a.u. herab gesetzt.

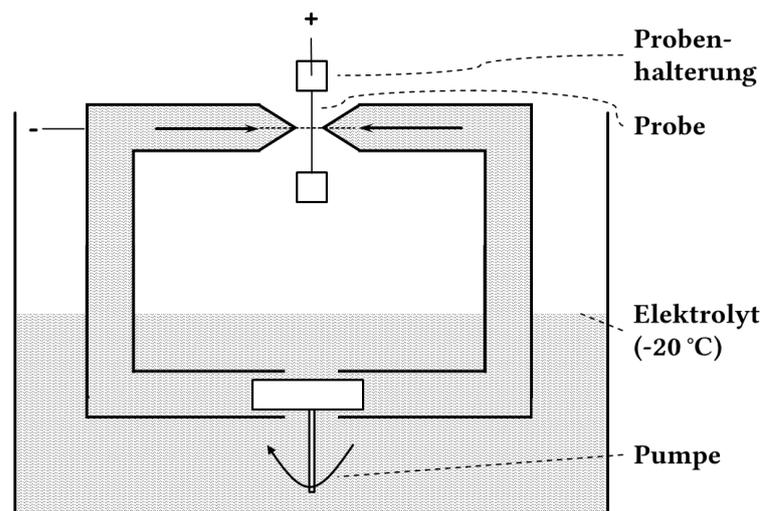


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Anlage zum Probendünnen, mittels elektrolytischem Doppelstrahlverfahren.

Während des Dünnvorgangs detektierte ein IR-Sensor die auf der anderen Seite der TEM-Scheibe ankommende IR-Intensität. Der gemessene Intensitätswert erhöhte sich, sobald ein Loch entstand oder sich dieses vergrößerte. Als Abbruchkriterium für den Ätzzvorgang wurde eine IR-Intensität von 35 a.u. verwendet. Nach dem elektrolytischen Dünnen konnte an den Randbereichen der entstandenen Löcher keine Elektronentransparenz erreicht werden. Aus diesem Grund wurden die Proben nach dem elektrolytischen Dünnvorgang zusätzlich für jeweils 3 h in einer Ionenstrahlpräparationsanlage („Leica EM Res 101“, Fa. „Leica“) gedünnt (Abbildung 7). Dabei wurden die Prozessparameter folgendermaßen gewählt: Beschleunigungsspannung  $V = 5 \text{ kV}$ , Strahlstrom  $I = 2 \text{ mA}$ , Einfallswinkel  $\varphi = 5^\circ$ , sowie eine Rotationsgeschwindigkeit der Probenhalterung von  $\vartheta = 1,5 \text{ U/min}$ .

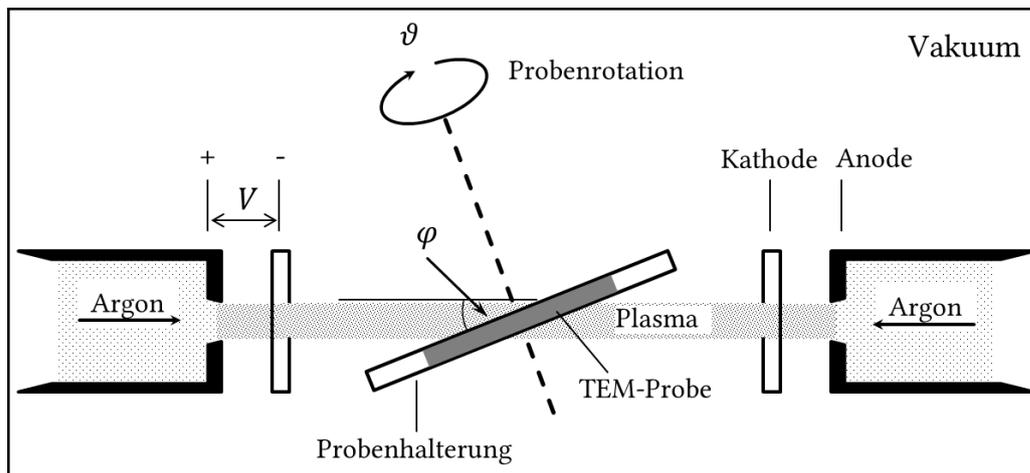


Abbildung 7: Schema einer Anlage zur Ionenstrahlpolitur.

### 3.4.3 Charakterisierung mittels TEM

Es wurden die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel jeder TEM-Probe in einzelnen Aufnahmen dokumentiert. Zudem wurde die Phasenanteile von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln und  $\alpha$ -Al-Mischkristall bestimmt. Zusätzlich wurden mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) Konzentrationsprofile über den Bereich der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel vorgenommen. Für die Dokumentation der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel stand ein TEM („JEOL JEM-3010“, Fa. „JEOL“) mit einer LaB6-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV zur Verfügung. Die Proben wurden in eine Doppelkipphalterung eingebaut und vor jeder Untersuchung in einem

Plasma-Reiniger („Model 1020 Plasma Cleaner“, Fa. „E.A. Fischione“) für 5 min gereinigt. Da die TEM-Proben im flüssigen Stickstoff gelagert wurden, kondensierte beim Auftauen der Proben Feuchtigkeit auf der Oberfläche (Abschnitt 3.2). Die oberflächlich anhaftende Flüssigkeit und organische Materie wurden durch das Plasmareinigen von der Probe entfernt.

Die Aufnahmen der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel erfolgten einzeln in euzentrischer Höhe und für jede Scheibenlage in einer passenden Vergrößerung. Für jede Scheibenlage wurden 100 bis 146  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel dokumentiert. Um den Flächenanteil des abgesuchten Bereiches zu quantifizieren wurden von Übersichtsaufnahmen bei 50x Vergrößerung vom Randbereich, einschließlich des Lochs, angefertigt. Die Geometrie der Probe ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Der Lochradius  $r_{\text{Loch}}$  konnte über die Kreisfläche des Loches bestimmt werden. Im Querschnitt der Probe ist zu erkennen, dass die Dicke der Probe am Rand des Loches am geringsten ist und mit zunehmender Entfernung vom Rand zunimmt. Dabei sank die Durchstrahlbarkeit des elektronentransparenten Bereiches mit zunehmender Probendicke und wurde in Abbildung 8 mit der maximal, durchstrahlbaren Dicke  $d_{\text{trans}}$  bezeichnet. Diese Länge wurde mit  $x_{\text{trans}}$  bemessen und erreichte Werte in der Größenordnung von bis zu 25  $\mu\text{m}$ .

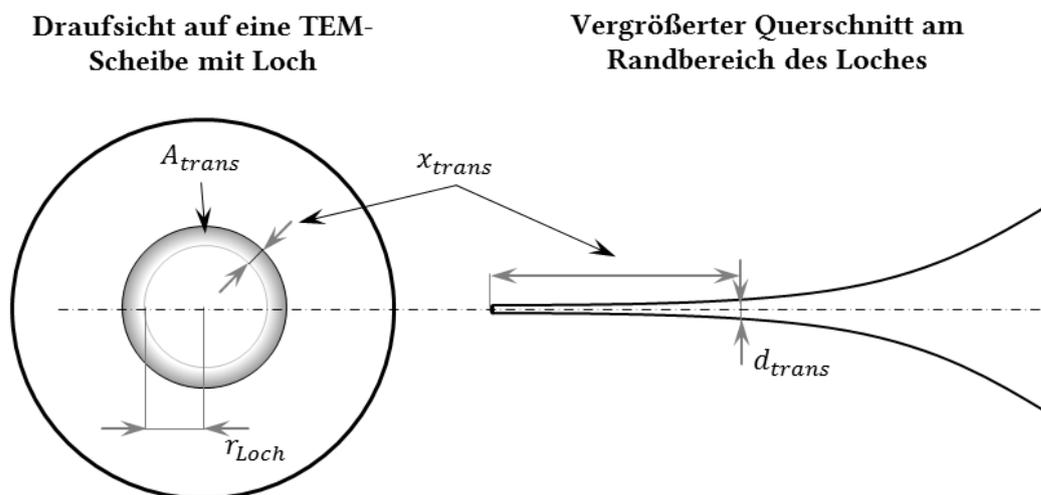


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer TEM-Scheibe mit Loch. Draufsicht auf die TEM-Scheibe (links) und Querschnitt am Randbereich des Loches (rechts).

Zur Detektion von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln wurde der elektronentransparente Bereich um das Loch abgerastert. Der durchstrahlbare Bereich wurde über die Länge  $x_{trans}$  um entlang des Loches vermessen. Die vermessene Fläche ergab näherungsweise eine Kreisscheibe der Fläche  $A_{trans}$  nach Gleichung 4.

$$A_{trans} = \pi \cdot (r_{Loch}^2 - x_{trans}^2) \quad (4)$$

Die Fläche des abgesuchten Bereiches vom  $\alpha$ -Al-Mischkristalls ( $A_\alpha$ ) ergab sich aus der Differenz der Fläche  $A_{trans}$  und der projizierten Schnittfläche der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel ( $A_P$ ). Die Phasenanteile des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls, bzw. der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel entsprechen in erster Näherung dem Verhältnis der Flächen  $A_\alpha$ , bzw.  $A_P$  zur Gesamtfläche  $A_{trans}$ .

Abschließend wurden für jede TEM-Scheibe quantitative EDX-Messungen durchgeführt. Dazu wurden stichprobenartig EDX-Flächenanalysen entweder weit entfernt oder in der Nähe von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln durchgeführt. Außerdem wurden Konzentrationsprofile entlang einer Linie über  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln und  $\alpha$ -Al-Mischkristall aus jeder Scheibenlage gemessen. Für die EDX-Analysen wurde die Probe um  $10^\circ$  zum Detektor gekippt und der Messbereich in euzentrischer Höhe gefahren, um eine optimale Aufnahmebedingung zu gewährleisten. Anschließend wurde der Elektronenstrahl auf die EDX-Analyse kalibriert, um die Ungenauigkeit der Messung zu minimieren. Um für die gemessenen Spektren einen möglichst geringen Röntgenhintergrund zu erhalten, wurde als Probenhaltermaterial Beryllium verwendet. Für die EDX-Analyse kam das System „Link ISIS“ („Serie 300“, Fa. „Oxford Instruments“) zum Einsatz.

#### 3.4.4 Herauslösen von sphärischen $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln

Neben der aufwendigen Präparation von TEM-Scheiben wurde versucht, eine alternative Methodik zu erarbeiten, um für die TEM-Charakterisierung  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel eine höhere Effizienz zu erreichen. Die Methodik wurde mit dem Hintergrund entwickelt, die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel aus der Matrix heraus zu lösen und auf einen TEM-Kohlelochfilm zu geben, damit nicht jeder  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel einzeln gesucht und abgebildet werden musste. Diese Herangehensweise sollte den Messaufwand bei der Dokumentation der Partikel minimieren.

In einer Dissertation<sup>[19]</sup> wurden mit 32 Vol% Salzsäurelösungen bei Raumtemperatur Tiefenätzungen an Al-Cu-Legierungen durchgeführt, wobei die Cu-reichere, interdendritische Phase stehen blieb. Diese Vorgehensweise diente als Ausgangspunkt für die Untersuchung, ob ein Auflösen des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls möglich sei, ohne die sphärische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase anzugreifen. Zunächst wurde eine Tiefenätzung über 5 min an einem Längsschliff einer Al-Cu-Legierung durchgeführt, um den selektiven Säureangriff zwischen  $\alpha$ -Al-Mischkristall und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase zu qualifizieren. Anschließend wurden Ätz-Versuche mit mehreren Verdünnungsgraden an Proben reiner  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase vorgenommen. Dazu wurden Proben mit reiner  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase oberflächlich poliert, verschiedenen Verdünnungsstufen ausgesetzt und abschließend die jeweilige Cu-Konzentrationen mittels EDX-Analyse bestimmt. Danach wurde eine TEM-Scheibe mit einem Erwartungswert im Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel von 1  $\mu\text{m}$  mit der Ätzlösung aufgelöst, und danach schrittweise während einer Zentrifugation mit deionisiertem Wasser bis auf einen pH-Wert von  $\text{pH} = 7$  verdünnt. Mit einer Pipette wurde der zentrifugierte Niederschlag aufgenommen und auf eine polierte REM-Halterung gegeben.

#### **3.4.5 Bestimmung von Größen von Schmelztröpfchen aus der Größenverteilung von sphärischen $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln**

Im Folgenden wurden der mittlere Durchmesser, das Volumen, die Oberfläche und die spezifische Oberfläche von Schmelztröpfchen aus den Größenverteilungen der sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase bestimmt. Dazu wurden zunächst die 2-D und 3-D Größenverteilung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase für jede TEM-Scheibe bestimmt.

Für eine Verteilungsanalyse erfolgt die Einteilung der gemessenen Schnittkreisdurchmesser in äquidistante, geometrische Klassen nach einer Methodik von Exner<sup>[16]</sup>. Die relativen Häufigkeiten der Durchmesser werden über den logarithmierten Klassenmitten aufgetragen. Für eine Berechnung der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel ( $A_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ) und dem Volumen ( $V_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ) der Partikel werden zunächst die Standardabweichung ( $\sigma$ ) und Durchmesser bei den Durchgangshäufigkeiten ( $D$ ) von 84,1 %, 50 % und 15,9 % benötigt. Dazu bietet sich die Auftragung der Durchmesser als Summenhäufigkeit an. Die Summe aus

den Häufigkeiten einer Klassengrenze wird schrittweise bis zur nächsten Klassengrenze gebildet und über der Klassenmitte aufgetragen. Wird die Auftragung im Wahrscheinlichkeitsnetz gebildet, d.h. die Ordinate logarithmisch aufgetragen und die Abszisse über das Gauß'sche Fehlerintegral skaliert, so ergibt sich für eine logarithmische Normalverteilung ein linearer Verlauf. Daraus können die benötigten Durchgangshäufigkeiten abgelesen und die Standardabweichung nach Gleichung 5 berechnet werden.

$$\sigma = \ln(D_{84,1}/D_{50}) = \ln(D_{50}/D_{15,9}) \quad (5)$$

Anschließend erfolgt die Berechnung der oben genannten Größen. Die Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel wird nach Gleichung 6 bestimmt.

$$A_{\text{Al}_2\text{Cu}} = N \cdot (D_{50})^2 \cdot \pi \cdot e^{2\sigma^2} \quad (6)$$

Das Volumen der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel berechnet sich nach Gleichung 7.

$$V_{\text{Al}_2\text{Cu}} = N \cdot (D_{50})^3 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot e^{-\frac{9\sigma^2}{2}} \quad (7)$$

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche  $S_v$  ergibt sich aus dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen nach Gleichung 8.

$$S_v = 6 \cdot D_{50}^{-1} \cdot e^{-\frac{5\sigma^2}{2}} \quad (8)$$

Die 2-D Größenverteilung weist einen systematischen Fehler zu einer realen Verteilung auf. Die 3-D Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase werden nach Gleichung 1 bestimmt und analog zur Vorgehensweise der 2-D Größenverteilung werden die Oberfläche, das Volumen und die spezifische Oberfläche für die 3-D Größenverteilung berechnet. Zum Vergleich der Methodik wurde eine lineare Klasseneinteilung der Schnittkreisdurchmesser vorgenommen.

Anschließend erfolgte die Bestimmung der Durchmesser von Schmelztröpfchen anhand der statistischen Erwartungswerte von Durchmessern der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel. Die Grundannahme für die Betrachtung bildet die Massenbilanz der Cu-Konzentrationen von den Kugelvolumina der jeweiligen Spezies mit dem Kugelvolumen eines Schmelztröpfchens ( $V_S$ ) zum Zeitpunkt  $t_0$  und dem

Kugelvolumen einer erstarrten  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase ( $V_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ ) zum Zeitpunkt  $t_1$ . Die gelöste Cu-Konzentration eines Schmelztröpfchens entspricht der Differenz aus  $c_L^*$  und  $c_S^*$  und wird beim Erstarrungsprozess in den Festkörper des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls eingebaut. Die Konzentration steigt kontinuierlich an, bis sich die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase ausscheidet. Zum Zeitpunkt  $t_1$  ist die Cu-Konzentration über dem erstarrten flüssigen Keim nicht als konstant anzusehen und lässt sich nicht direkt berechnen, da der Verlauf der Cu-Konzentration im  $\alpha$ -Al-Mischkristall von der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig ist. Allerdings kann der Durchmesser eines Schmelztröpfchens ( $d_S$ ) durch eine Maximum-Abschätzung als stark vereinfachte Näherung ausgedrückt werden, indem als Cu-Konzentration die Differenz aus  $c_{\text{Al}_2\text{Cu}}$  und  $c_S^*$  verwendet wird. Die Massenbilanz für die maximale Abschätzung von  $d_S$  ergibt sich nach Gleichung 9.

$$V_{\text{Al}_2\text{Cu}} \cdot (c_{\text{Al}_2\text{Cu}} - c_S^*) = V_S \cdot (c_L^* - c_S^*) \quad (9)$$

Das Volumen einer Kugel ergibt sich bekanntlich zu  $V = 1/6 \cdot \pi \cdot d^3$ . Wird die Gleichung 9 nach dem Durchmesser eines Schmelztröpfchens  $d_S$  umgestellt, so ergibt sich die Minimum-Abschätzung vom Durchmesser eines Schmelztröpfchens nach Gleichung 10.

$$d_S = \sqrt[3]{(d_{\text{Al}_2\text{Cu}})^3 \cdot (c_{\text{Al}_2\text{Cu}} - c_S^*) / (c_L^* - c_S^*)} \quad (10)$$

Für die Bestimmung des Durchmessers eines Schmelztröpfchens müssen die Gleichgewichts-Konzentrationen  $c_L^*$  und  $c_S^*$  für die jeweiligen End-Temperaturen sowie die Konzentration der maximalen Löslichkeit der Solidusphase berechnet werden. Diese Werte, sowie die Solidus- und Liquidustemperatur der Al-Cu-Legierung wurden mit Hilfe eines mit der „CALPHAD“-Methode („FactSage“, Fa. „GTT-Technologies“) beschriebenen Phasendiagrammes mit den jeweiligen End-Temperaturen  $T_{\text{end}} = T^*$  bestimmt. Aus der Abschätzung des Durchmessers der Schmelztröpfchen konnten alle Größen, analog zur Berechnung der 2-D und 3-D Größenverteilung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase, bestimmt werden.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Temperaturverlauf während des Temperaturgradientenexperimentes

#### 4.1.1 Kalibrierfunktion: Temperatur in Abhängigkeit der IR-Intensität

Für die Beschreibung der Schmelztröpfchen in Abhängigkeit des Temperaturverlaufes, wird zunächst eine Korrelation des Gefüges mit dem Temperatur-Zeit-Verlauf vorgenommen. Die Auftragung der Messwerte <sup>[17]</sup> aus den vergleichenden Temperatur- und Intensitätsmessungen ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Berechnung der Temperatur in Abhängigkeit der gemessenen Intensität wurde über Interpolation der Messwerte vorgenommen. Als Interpolationsfunktion wurde ein Polynom des fünften Grades angenommen (Gleichung 11), da mit dieser Form ein Bestimmtheitsmaß von 0,9995 und eine vernachlässigbar geringe Abweichung zum realen Verlauf erzielt wird.

$$T(I) = aI^5 + bI^4 + cI^3 + dI^2 + eI^1 + f \quad (11)$$

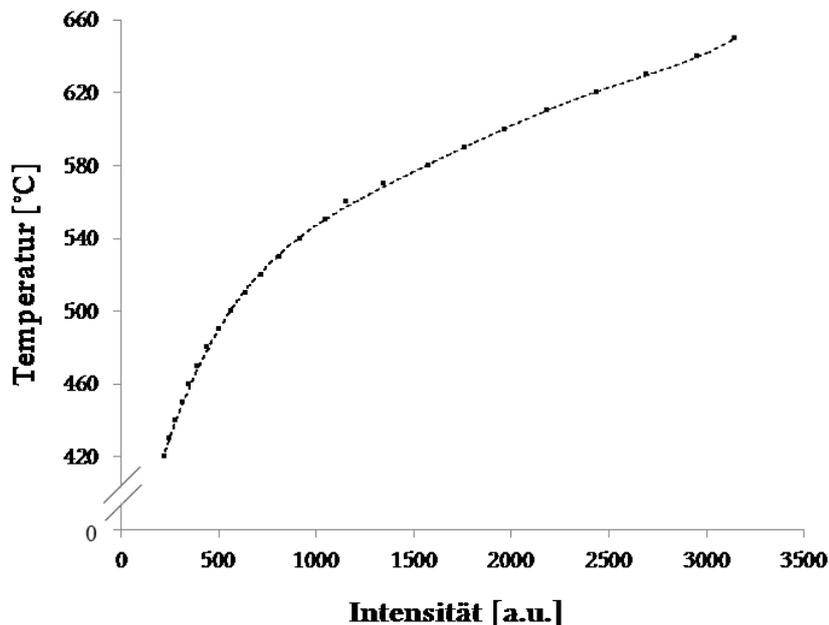


Abbildung 9: Messwerte mit Umrechnungsfunktion  $T(I)$  (Tabelle 3) als polynomische Interpolationsfunktion der Temperatur ( $T$ ) über die Intensität ( $I$ ).

Die Koeffizienten der Funktion wurden mit einer Datenverarbeitungssoftware („Excel“) bestimmt und sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

**Tabelle 3: Die Koeffizienten der polynomischen Funktion fünften Grades.**

Koeffizient	Wert
a	$6,394 \times 10^{-15}$
b	$-6,306 \times 10^{-11}$
c	$2,425 \times 10^{-07}$
d	$-4,611 \times 10^{-04}$
e	$4,879 \times 10^{-01}$
f	$3,346 \times 10^{+02}$

Es sei angemerkt, dass zwar auch niedrigere Intensitätswerte aufgenommen wurden, die theoretisch einer Temperatur  $T < 420 \text{ }^\circ\text{C}$  zugeordnet werden könnten, jedoch befinden sich diese Temperaturen im extrapolierten Bereich der Interpolationsfunktion und werden deswegen nicht mit in die Betrachtung einbezogen. Die Messwerte lassen sich in eine Position zuordnen <sup>[20]</sup>. Das Verhältnis zwischen einer Strecke und einem Messpunkt (Pixel) wird durch Gleichung 12 ausgedrückt.

$$1 \text{ Pixel} \equiv \frac{1}{15} \text{ mm} \quad (12)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 11 - 12 konnte das gemessene Intensitäts-Pixel-Zeit-Profil in ein Temperatur-Weg-Zeit-Profil umgerechnet werden (Abbildung 10). Entlang der Probe ist die zeitliche Entwicklung der Temperatur für Temperaturen über der Solidustemperatur ( $T > T_s$ ) dargestellt. Die Temperaturauftragung beginnt direkt über dem Spulenende, wobei die Temperatur mit zunehmendem Abstand vom Spulenende fällt. Diese Entwicklung kann zu jedem Zeitpunkt beobachtet werden. Um den zeitlichen Temperaturverlauf für jede TEM-Probe zu ermitteln, wurde im Folgenden das Temperatur-Weg-Zeit-Profil mit dem Gefüge korreliert.

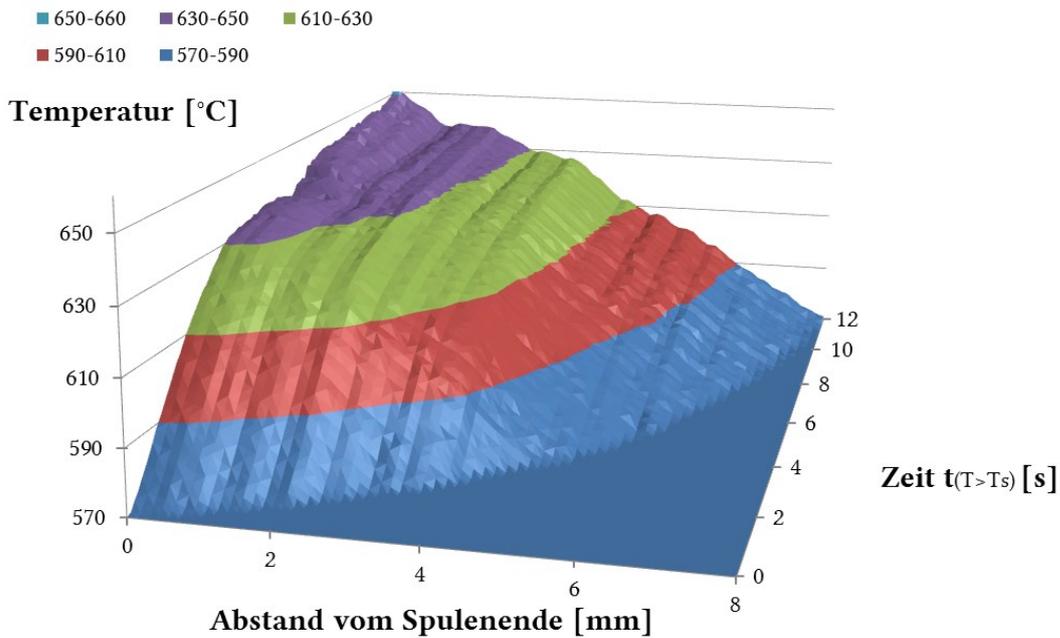
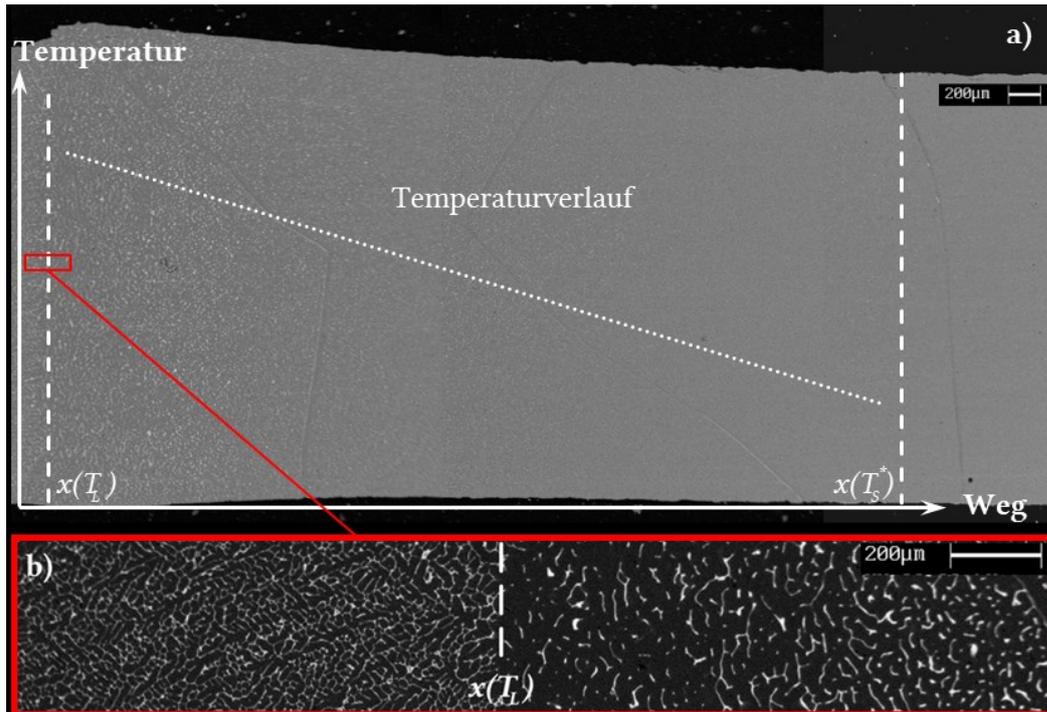


Abbildung 10: 3-D Darstellung vom Temperatur-Weg-Zeit-Profil für einen Zeitraum  $t(T > T_L)$ , bei Temperaturen  $T > T_L$ .

#### 4.1.2 Korrelation von Gefüge und Temperaturverlauf

Mit Hilfe von REM-Aufnahmen vom Längsschliff der Probe konnte der Bereich der „mushy-zone“ im Gefüge abgebildet werden (Abbildung 11). Über der Aufnahme sind schematisch die Position der Liquidustemperatur  $x(T_L)$ , sowie die Position  $x(T_S^*)$  der letzten sichtbaren  $Al_2Cu$ -Partikel dargestellt. Dazwischen ist der Temperaturverlauf, für den Zeitpunkt vor dem Ende des Experiments, skizziert. Dieser wird benötigt, um die Position  $x(T_L)$  zu bestimmen. Bemerkenswert für die spätere Interpretation ist, dass sich das Gefüge in einem sich zeitlich ändernden Temperaturverlauf gebildet hat. Der Übergangsbereich von einer feindendritischen hin zu einer koaleszierten (verschmolzenen) Struktur ist in der Detailaufnahme b) der Abbildung 11 verdeutlicht. Die vertikal verlaufende Ebene markiert den Übergangsbereich, welcher der Lage der ehemaligen Schmelzfront  $x(T_L)$  zugeordnet wurde. Zudem sind im Massekontrast der REM-Aufnahme Korngrenzen zu erkennen, wodurch sich eine mittlere Korngröße in der Größenordnung von ca. 1 mm ergibt.



**Abbildung 11:** a) Aufnahmen (REM, RE) vom Längsschnitt der Al-Cu-Probe mit dem Temperaturverlauf zum Ende des Experiments (gepunktete Linie). b) Übergang bei  $x(T_L)$  von einer feindendritischen (links) zu einer koaleszierten Struktur (rechts).

Anschließend wurden orthogonal zum Längsschliff der Probe dünne Scheiben aus der Probe gesägt und für die TEM-Untersuchung präpariert. Eine Vergleichsmessung zur Bestimmung der erreichten Ausgangskonzentration der Al-Cu-Legierung ergab einen Mittelwert der Cu-Konzentration von 3,8 Gew.%. Die mittels CALPHAD berechnete Liquidustemperatur einer Al-Cu<sub>3,8</sub>-Legierung beträgt 650,3 °C, die Temperatur von  $T_s$  beträgt 571,8 °C. Da die Lage und die Temperatur der Schmelzfront bekannt sind, kann das Temperatur-Weg-Zeit-Profil mit dem Gefüge korreliert werden (Abbildung 12). Daraus lassen sich nachfolgend alle zeitlichen Temperaturverläufe oberhalb der Solidustemperatur für die jeweiligen Schnittlagen der TEM-Scheiben bestimmen (Abbildung 13). Mit der Kenntnis von  $T_s$  konnte die Zeit  $t_{T>T_s}$  berechnet werden, die für jede Scheibenlage ausdrückt, wie lange sie sich während des Heizvorganges oberhalb der Solidustemperatur befand. Am Ende der Verläufe der Temperaturwerte in Abbildung 13 wurde die IR-Messung zeitgleich mit dem Heizvorgang des Mittelfrequenzofens beendet.

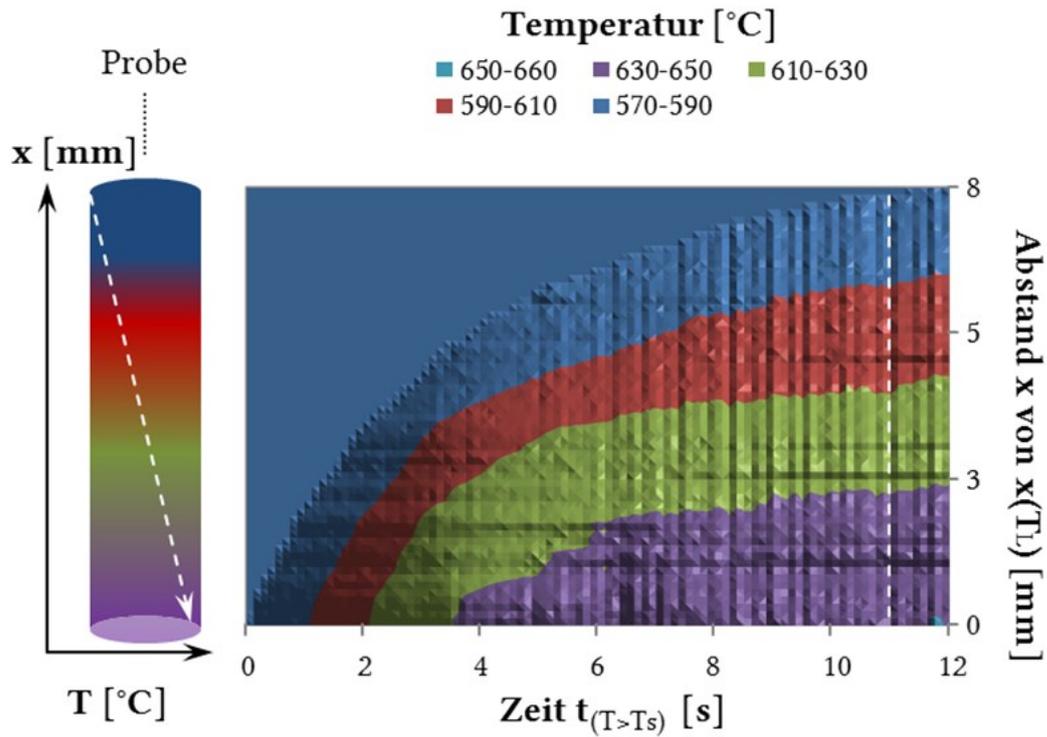


Abbildung 12: 2-D Verlauf der schematischen Darstellung des T-x-t-Profiles (rechts). Probe im T-x-Profil (links) mit Temperaturverlauf zum ausgewählten Zeitpunkt kurz vor dem Ende des Experiments (gestrichelte Linie).

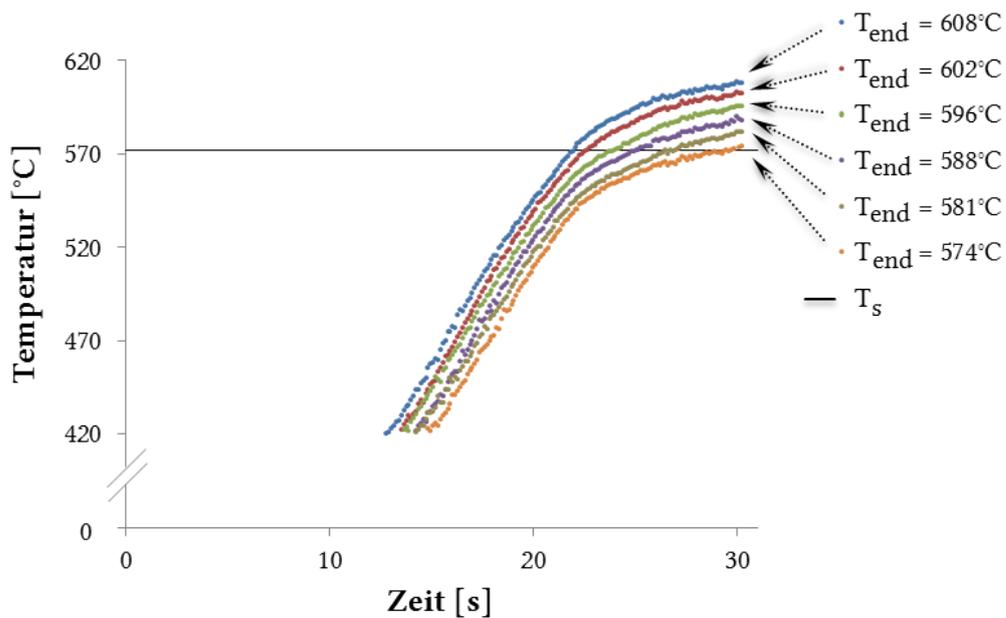


Abbildung 13: Auftragung der zeitlichen Temperaturverläufe für die jeweiligen Endtemperaturen ( $T_{end}$ ) der TEM-Scheiben.

Zwischen dem Abschalten des Mittelfrequenzofens bis zum Abschrecken im Wasserbad verging schätzungsweise eine Sekunde. Die Zeit  $t_a$  beschreibt die Summe aus  $t_{T>T_s}$  und dem zeitlichen Intervall, zwischen dem Abschalten des Ofens und dem Abschrecken im Wasserbad. Für  $t_a$  ist die Zeit jeder Scheibenlage gegeben, die diese insgesamt oberhalb  $T_s$  ausgesetzt gewesen ist. Die Zeiten bei  $t_{T>T_s}$ ,  $t_a$  sowie die Aufheizraten für die Temperaturintervalle  $T > T_s$  und  $T < T_s$  der jeweiligen Positionen der TEM-Scheiben sind in Tabelle 4 aufgelistet. Daraus geht hervor, dass die maximal erreichte Temperatur mit der Zeit  $t_{T>T_s}$  immer schneller zunimmt. Die Aufheizraten weisen für Temperaturen  $T < T_s$  einen steileren Anstieg als für  $T > T_s$  auf. Mit einer höheren Aufheizrate, den eine TEM-Scheibe oberhalb der Solidustemperatur erfährt, wird ein gebildeter flüssiger Keim in einem kürzeren Zeitintervall aufschmelzen können, als bei einem flacheren Temperaturgradienten. In Abbildung 13 ist eine Änderung im Temperaturanstieg für alle Scheibenlagen nach ca. 22 s zu verzeichnen. Wird zu diesem Zeitpunkt der örtliche Temperaturverlauf am Probenstab betrachtet, so wird am Ort, in der Nähe des unteren Probenendes, eine Temperatur in der Nähe der Liquidustemperatur beobachtet. Eine direkte Temperaturmessung des Probenendes ist nicht möglich, da das Probenende mit 1,5 mm in die Spule hineingelassen war und somit dieser Bereich von der IR-Messung verdeckt wurde. Wird der Temperaturverlauf bis zur Probenspitze extrapoliert, so kann angenommen werden, dass nach ca. 22 s am unteren Probenende die Liquidustemperatur erreicht wird (Anhang, Abbildung 36).

**Tabelle 4:** Die Aufheizraten  $dT/dt$  und die Zeiten, welche die Scheiben oberhalb  $T_s$ , bzw. bis zum Abschrecken ausgesetzt waren, sind für die Endtemperaturen tabelliert.

	608 °C	602 °C	596 °C	588 °C	581 °C	574 °C
$t_{T>T_s}$ [s]	8,28	7,68	6,60	5,28	3,36	0,72
$t_a$ [s]	9,28	8,68	7,60	6,28	4,36	1,72
$dT/dt_{T<T_s}$ [°C/s]	9,90	9,67	9,42	9,06	8,75	8,45
$dT/dt_{T>T_s}$ [°C/s]	4,37	4,00	3,74	3,10	2,59	2,14

Die Ankopplung des elektromagnetischen Feldes und der damit verbundene Wärmeeintrag kann sich ändern, wenn sich die Materialeigenschaften ändert, wie z.B. durch den Übergang eines Festkörpers in die Schmelzphase. Ein oberflächliches Aufschmelzen im Bereich des unteren Probenendes wurde deutlich vor dem Ende des Experimentes beobachtet. Das Aufschmelzen kann zu einem veränderten Wärmeeintrag oder Wärmeleitung geführt haben und das Abflachen des Temperaturanstieges erklären.

Die Intensitätsmessung der IR-Kamera ist eine mit statistischen Messfehlern unterworfenen Messung. Dabei wurde die Sensoreinheit der IR-Kamera ständig gekühlt und das Messwerttauschen so minimal wie möglich zu halten. Mit der Kühlung der IR-Sensoreinheit ist die technische Machbarkeit erreicht und die Entstehung eines statistischen Messfehlers so gut wie möglich beschränkt. Vor jedem Temperaturgradienten-Experiment wurde die Probenoberfläche der Al-Cu-Legierungen mit feinem Schleifpapier vergütet und somit eine durch die Wärmebehandlung entstandene Oxidschicht entfernt. Zusätzlich wurde die IR-Kamera für jede Probenstange justiert. Außerdem unterlag die Umrechnung der Intensitätswerte in Temperaturen einem systematischen Fehler. Demnach besteht eine intensitätsabhängige Abweichung von der Umrechnung, die als Residuum ausgedrückt werden kann und bereits in einer vorangegangenen Arbeit<sup>[17]</sup> näher quantifiziert wurde (Anhang, Abbildung 40). Wird nur das Intensitäts-Temperatur-Intervall betrachtet, welches den Verlauf für Temperaturen oberhalb  $T_S$  beschreibt, so beträgt die maximale Abweichung der Umrechnung  $\pm 2$  K.

Für eine Abschätzung der Länge der „mushy-zone“ wurde der Abstand zwischen  $x(T_L)$  und  $x(T_S^*)$  im REM auf 7,40 mm bemessen. Dagegen ergibt sich aus den gemessenen Temperaturwerten eine Länge der „mushy-zone“ von 7,80 mm. Die Differenz beträgt 0,4 mm.

## 4.2 „post-mortem“ Charakterisierung von Schmelztröpfchen

### 4.2.1 Herauslösen von sphärischen $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln

Es wurde versucht, eine alternative Methodik zu erarbeiten, um bei der TEM-Charakterisierung eine höhere Effizienz zu erreichen, indem nicht jeder  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel einzeln abgebildet werden musste. Dazu wurde versucht herauszufinden, ob ein Auflösen des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls durch eine Säure möglich sei, ohne die sphärische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase anzugreifen, damit die herausgelösten  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel auf einen TEM-Kohlelochfilm geben werden können und der Messaufwand bei der TEM-Charakterisierung minimiert wird. Weil die dazu durchgeführte Studie zum „Herauslösen“ von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln zu keinem Erfolg geführt hat, findet sie bei der weiteren Charakterisierung keine Beachtung. Die Ergebnisse werden trotzdem kurz dokumentiert.

Als Ätzmittel wurde Salzsäure in verschiedenen Verdünnungsstufen verwendet. Um den selektiven Säureangriff zwischen  $\alpha$ -Al-Mischkristall und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase zu qualifizieren wurde über 5 min eine Tiefenätzung durchgeführt und im REM begutachtet (Abbildung 14). Eine EDX-Analyse hat ergeben, dass es sich bei den helleren freigelegten Bereichen um die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase handelt, die auf dem angegriffenen  $\alpha$ -Al-Mischkristall steht. Die linke Detailansicht aus Abbildung 14 zeigt koalisierte  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel, während die rechte Detailansicht sphärische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel zeigt. Das Ziel ist es, die sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel aus der TEM-Scheibe heraus zu lösen. Wird eine TEM-Scheibe einer Säurekonzentration von 32 Vol.% ausgesetzt, so löst sich diese innerhalb von 10 min auf. Eine Untersuchung des zentrifugierten Niederschlages aus der Lösung mittels EDX-Analyse im REM zeigt lediglich reine Cu-Agglomerate mit keinem signifikanten Anteil an Al. Um zu bestimmen, ob eine verdünnte Säurekonzentration existiert, bei der kein Al aus der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase herausgelöst wird, wurden Ätz-Versuche an einer separaten makroskopisch, einphasigen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Probe mit mehreren Verdünnungsgraden vorgenommen. Die Cu-Konzentration der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Probe ist als Funktion der Säurekonzentration in Abbildung 15 aufgetragen. Die gestrichelte Linie markiert die Cu-Konzentration der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase. Bei einer Säurekonzentration von 0,32 Vol.%, die einem pH-Wert von ca. 2,5 entspricht, liegt die Cu-Konzentration der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Probe unverändert vor.

Dagegen liegen bei höheren Säurekonzentrationen größere Cu-Konzentrationen und damit ein abweichende Anteile an Al von der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase vor. Somit ist scheinbar mit einer 0,32 Vol.% Salzsäurelösung eine Konzentration gegeben, bei der die Phase der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Probe nicht angegriffen wird.

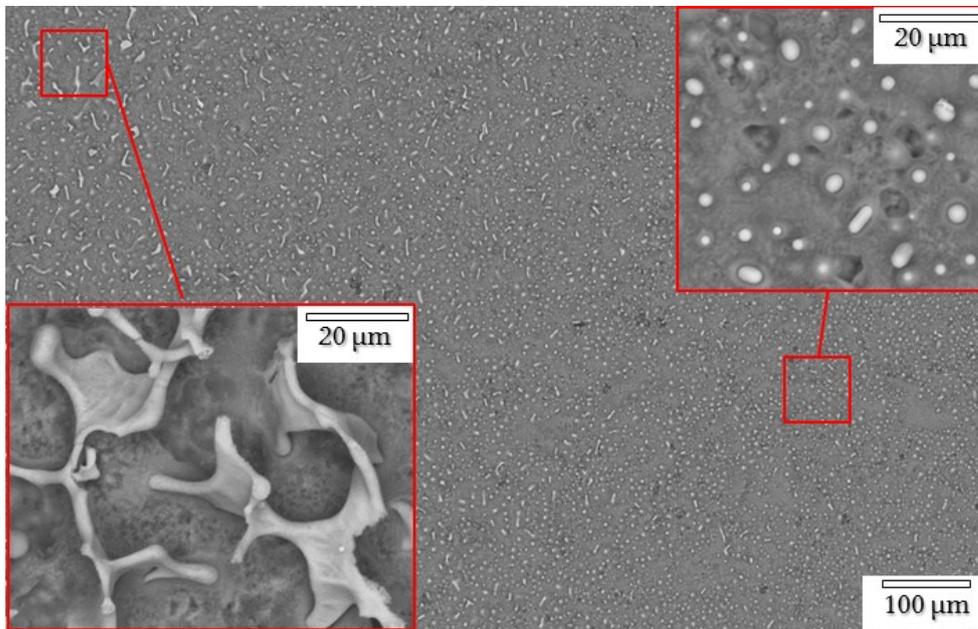


Abbildung 14: Aufnahme (REM, BSE) eines tiefengeätzten Querschliffes einer Al-Cu-Probe nach dem Einfluss eines Temperaturgradienten-Experiments.  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase (hell),  $\alpha$ -Al-Mischkristall (dunkel).

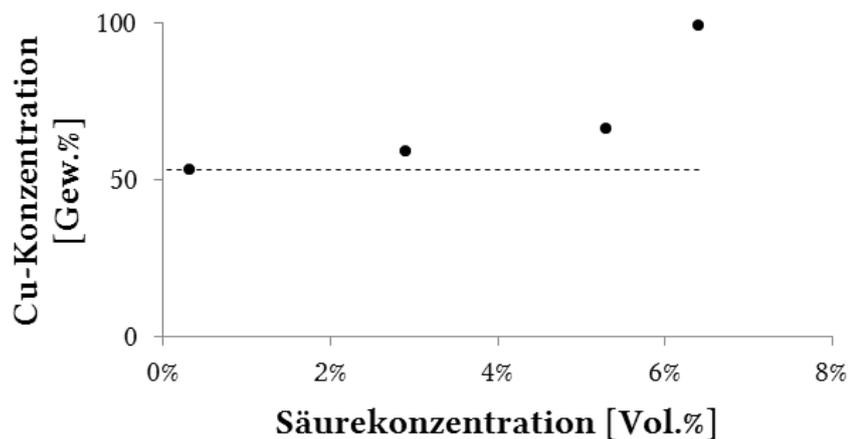
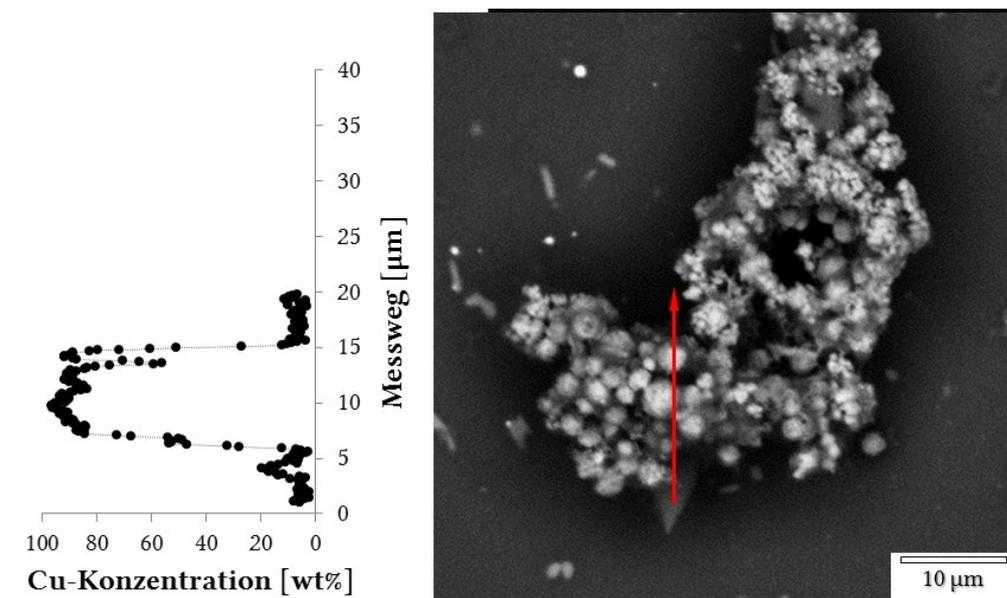


Abbildung 15: Auftragung der Cu-Konzentration über der Säurekonzentration nach einer Ätzzeit von 22 h an einer reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase. Die gestrichelte Linie markiert die Cu-Konzentration der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase.

Danach wurde eine TEM-Scheibe mit einem Erwartungswert im Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel von  $1\ \mu\text{m}$  mit der Ätzlösung aufgelöst. Aufgrund der geringen Säurekonzentration von 0,32 Vol.% benötigt der Ätzprozess mit 22 h deutlich mehr Zeit, als bei einer Säurekonzentration von 32 Vol.%. Mit einer Pipette wurde der zentrifugierte Niederschlag aufgenommen und auf eine polierte REM-Halterung gegeben. In Abbildung 16 ist die REM-Aufnahme der zentrifugierten Bestandteile (hell) dieses Prozesses zu sehen. Unter der Annahme, dass die Teilchen als Agglomerat vorliegen, findet sich unter den herausgelösten Teilchen vorwiegend sphärische Teilchen. Der Durchmesser der sphärischen Teilchen liegt in einer Größenordnung von ca.  $1\ \mu\text{m}$ . Dies entspricht dem Erwartungswert des Durchmessers von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln der gewählten TEM-Scheibe (siehe oben). Die EDX-Analyse zeigt, dass es sich bei der Zusammensetzung der sphärischen Teilchen um nahezu reines Cu handelt, womit nicht sichergestellt werden kann, dass sich die Größe und Form der Cu-Teilchen zur Größe der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel verändert hat. Die makroskopische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase verhält sich anders als  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel. Außerdem lässt sich eine TEM-Scheibe bei weiterer Verdünnung der Säure nicht mehr in einer nutzbaren Zeitspanne auflösen. Aus diesen Gründen wird die Methodik zum Herauslösen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln in der weiteren Betrachtung vernachlässigt.



**Abbildung 16:** Cu-Konzentrationsprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts) von agglomerierten Cu-Partikeln nach Auflösen des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls und anschließender Filtration.

#### 4.2.2 Binarisierung der TEM-Aufnahmen

Die Berechnung des Durchmessers der sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel wurde mit einer Software („MatLab R2011a“, Fa. „MathWorks“) vorgenommen. Dazu wurde mit Hilfe der „Arbeitsgruppe der metallischen Werkstoffe“ ein Programm geschrieben, womit die Binarisierung und Berechnung der Durchmesser der TEM-Abbildungen erfolgte. Um den Übergang des Grauwertes zwischen Hintergrund und Objekt festzulegen, wurde das Schwellwertverfahren nach Otsu angewandt. Bei diesem Verfahren werden die Grauwerte derart in zwei Klassen eingeteilt, dass die Varianz innerhalb der Klassen klein, zwischen den Klassen aber groß ist. Somit ergibt sich ein geeigneter Schwellwert. Alle Pixel, deren Grauwerte unterhalb des Schwellwertes lagen, wurden dem Binärwert „Eins“ („weiß“) zugeordnet, während alle Pixel, deren Grauwerte darüber lagen, mit dem Binärwert „Null“ („schwarz“) überschrieben wurden (Abbildung 17). Durch die Zuordnung der Pixel des weißen Flächenanteils konnte der Durchmesser der sphärischen Partikel zugeordnet werden. Der Unterschied zwischen der Binarisierung mittels „Otsu“ und einer manuellen Vorgehensweise liegt in einer Größenordnung von 2 %. Probleme treten bei dem Schwellwertverfahren nach Otsu dann auf, wenn z.B. ein Helligkeits-Gradient, aufgrund von unterschiedlich dickem durchstrahlten Bereich, über der Abbildung liegt. Der Fehler der Binarisierung kann dann Werte bis zu 100 % annehmen. Trat dieser Fall auf, wurden der Kontrast und die Helligkeit manuell angepasst. Insgesamt wurden 100 bis 146 Partikel pro TEM-Scheibe vermessen, womit für die Auswertung eine Zählstatistik zugrunde lag.

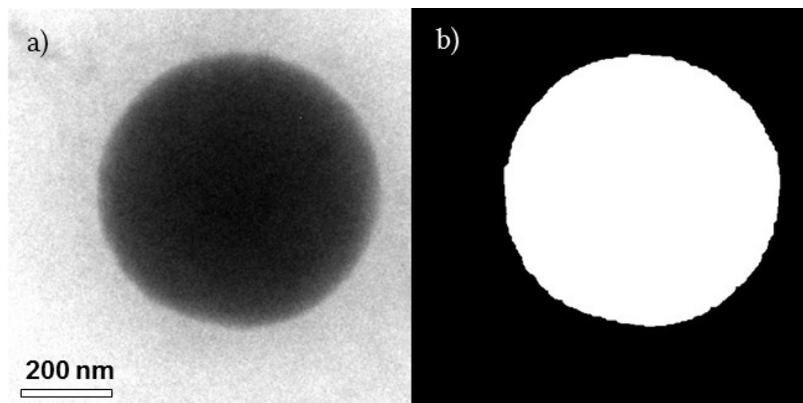


Abbildung 17: exemplarische Darstellung einer a) nicht modifizierten TEM-Aufnahme und b) eines umgewandelten Binärbildes.

### 4.2.3 Bestimmung der 2-D und 3-D Größenverteilungen

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der 2-D und 3-D Größenverteilungen erfolgt exemplarisch an den Ergebnissen der Scheibenlage bei einer Temperatur von 574 °C und wurde äquivalent bei allen anderen Scheibenlagen durchgeführt (Abbildung 20 und Anhang, Abbildung 39). Nach der Bestimmung der Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel wurde die relative Häufigkeit der Durchmesser über der logarithmisch skalierten Klassenmitte aufgetragen (Abbildung 18). Der Verlauf zeigt ein Maximum bei einer Klassenmitte von ca. 0,1  $\mu\text{m}$ . Für die Bestimmung von  $D_{50}$  und  $\sigma$  war es notwendig, die Summenhäufigkeit zu bilden und über die obere Klassengrenze aufzutragen (Abbildung 19). Nun konnten die Werte der oberen Klassengrenzen für die Durchgangswahrscheinlichkeiten ( $D$ ) bei 84,1 %, 50 % und 15,9 % abgelesen werden. Anhand der Gleichungen 5 bis 8 wurden die Größen für die 2-D Verteilung berechnet. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der 2-D Größenverteilungen der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase aufgelistet. Der  $D_{50,0}$ -Wert liefert den statistischen Erwartungswert für den mittleren Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase für die jeweilige End-Temperatur. Mit zunehmender End-Temperatur steigen der Durchmesser, die Oberfläche  $A$  und das Volumen  $V$  der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase. Die spezifische Oberfläche  $S_v$  nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Standardabweichung  $\sigma$  weist Werte von 0,93  $\mu\text{m}$  bis zu 0,152  $\mu\text{m}$  auf.

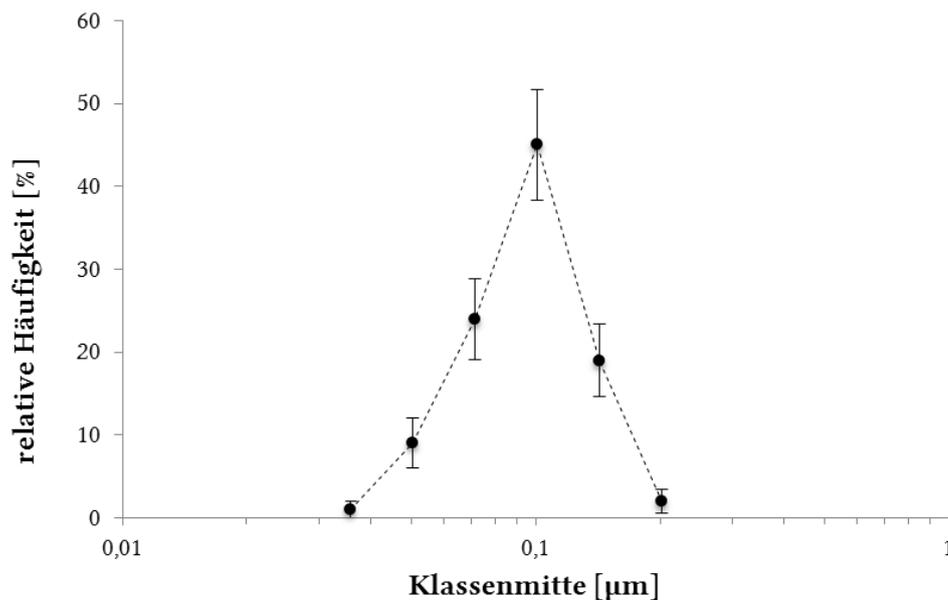


Abbildung 18: Auftragung der relativen Häufigkeit über die logarithmisch skalierte Klassenmitte.

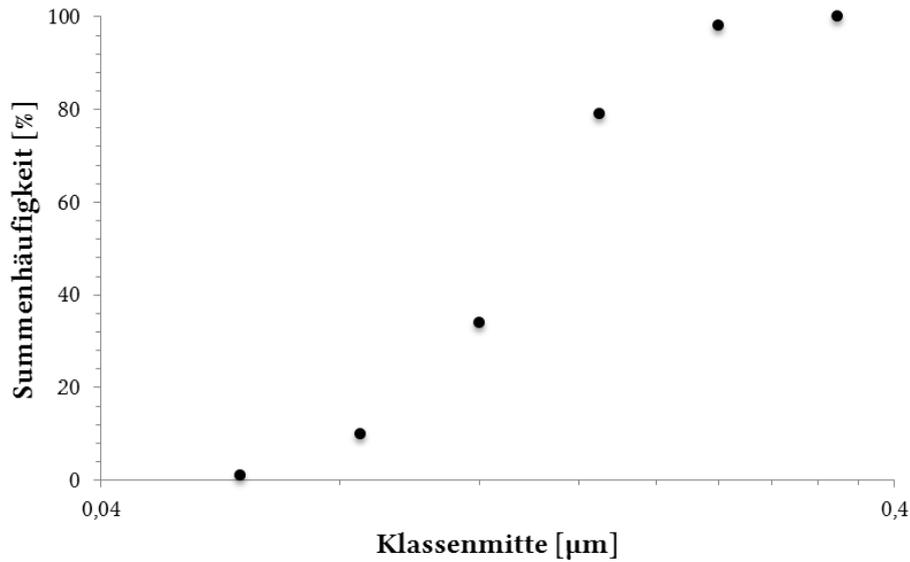


Abbildung 19: Summenhäufigkeit der Größenverteilung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase über die logarithmisch skalierte Klassenmitte aufgetragen.

Tabelle 5: Berechnete 2-D Größen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln.

	608 °C	602 °C	596 °C	588 °C	581 °C	574 °C
$D_{50,0}$ [µm]	0,981	0,765	0,522	0,356	0,223	0,116
$\sigma$	0,112	0,093	0,110	0,101	0,137	0,152
$D_{84,1}$ [µm]	1,235	0,896	0,628	0,465	0,285	0,159
$D_{15,9}$ [µm]	0,736	0,584	0,379	0,293	0,152	0,079
$A$ [µm <sup>2</sup> ]	310,117	265,409	128,166	57,553	16,343	4,411
$V$ [µm <sup>3</sup> ]	52,332	34,564	11,497	3,498	0,636	0,090
$S_v$ [µm <sup>-1</sup> ]	5,926	7,679	11,148	16,453	25,700	48,906

Tabelle 6: Berechnete 3-D Größen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln.

	608 °C	602 °C	596 °C	588 °C	581 °C	574 °C
$D_{50,0}$ [µm]	1,013	0,783	0,544	0,356	0,237	0,123
$\sigma$	0,090	0,052	0,075	0,060	0,101	0,112
$D_{84,1}$ [µm]	1,193	0,876	0,619	0,407	0,285	0,158
$D_{15,9}$ [µm]	0,789	0,690	0,437	0,308	0,179	0,094
$A$ [µm <sup>2</sup> ]	327,929	274,828	137,342	57,003	18,246	4,849
$V$ [µm <sup>3</sup> ]	56,522	36,097	12,633	3,415	0,740	0,102
$S_v$ [µm <sup>-1</sup> ]	5,802	7,614	10,871	16,693	24,641	47,399

Im Gegensatz zu einer realen Größenverteilung liegt für 2-D Verteilungen ein systematischer Fehler in der Berechnung vor. Um den Verkleinerungs- und Erfassungseffekt zu korrigieren, erfolgt die Umrechnung in eine 3-D Verteilung (Tabelle 6). Aus Tabelle 6 geht hervor, dass sich für die korrigierten 3-D Größenverteilungen der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase eine vergleichbare Tendenz, wie bei den 2-D Größenverteilungen für Durchmesser, Volumen, Oberfläche und spezifische Oberfläche ergibt. Für die 3-D Durchmesser ergeben sich im Vergleich zu den 2-D Durchmessern bis zu 32 nm höhere Werte und werden durch die Korrektur im Mittel um 4 % erhöht. Einzig die Standardabweichung und die spezifische Oberfläche der korrigierten 3-D Größenverteilungen fallen geringer als bei den 2-D Größenverteilungen aus. Die geringere spezifische Oberfläche ist auf die Fehlerkorrektur und die daraus resultierende Erhöhung der Durchmesserwerte für 3-D Größenverteilungen zurückzuführen. Die Standardabweichung weist Werte von  $0,52 \mu\text{m}$  bis  $0,112 \mu\text{m}$  auf. Für eine 3-D Verteilung ist die Standardabweichung scheinbar geringer als für eine 2-D Verteilung, was jedoch durch eine geringfügig niedrigere Besetzung der Klassenanzahl zu erklären ist. Die TEM-Scheibe mit der geringsten End-Temperatur, bei der eine sphärische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase gefunden wurde, beträgt  $574^\circ\text{C}$ . Weitere TEM-Scheiben weisen eine End-Temperatur deutlich unterhalb der Solidustemperatur auf und beinhalten keine  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel.

Zum Vergleich mit einer geometrischen Klasseneinteilung der Größenverteilungen (Abbildung 20) wird zusätzlich eine lineare Klasseneinteilung vorgenommen (Abbildung 21). Für beide Arten der Klasseneinteilung gilt, dass mit zunehmender End-Temperatur eine Verschiebung des Maximums von niedrigeren zu höheren Klassenmitten stattfindet. Daraus kann geschlossen werden, dass Schmelztröpfchen mit zunehmender Temperatur wachsen. Wird jeweils eine End-Temperatur betrachtet, so liegt ein Maximum für beide Arten der Klasseneinteilung in erster Näherung auf derselben Klassenmitte. Zusätzlich steigt die Verteilungsbreite signifikant mit zunehmender End-Temperatur. Demnach liegen mit zunehmender End-Temperatur  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln mit einem zunehmend unterschiedlich großen Durchmesser vor.

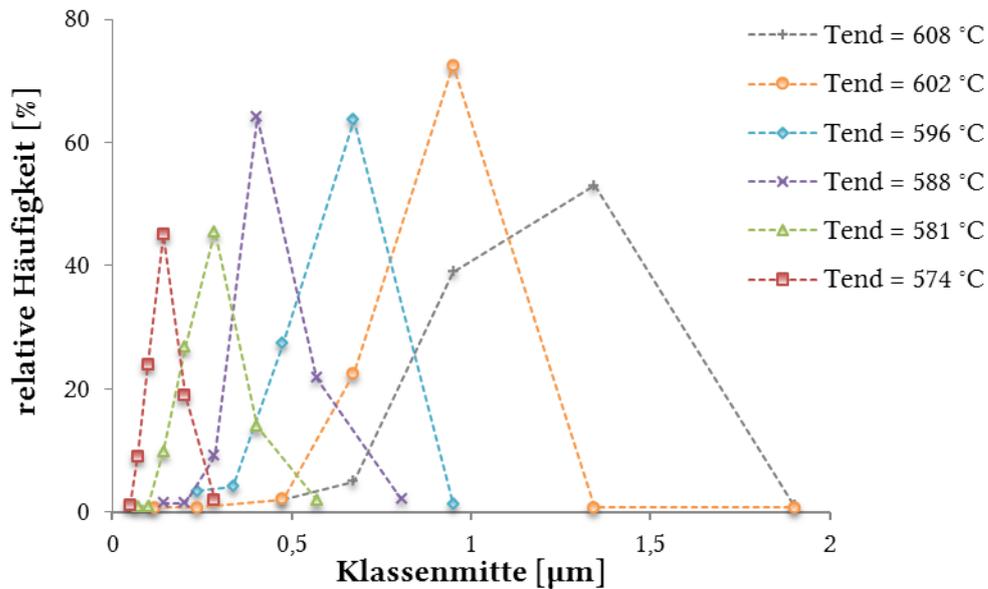


Abbildung 20: Auftragung der relativen Häufigkeit über der geometrisch eingeteilten Klassenmitte für die 2-D Größenverteilungen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln.

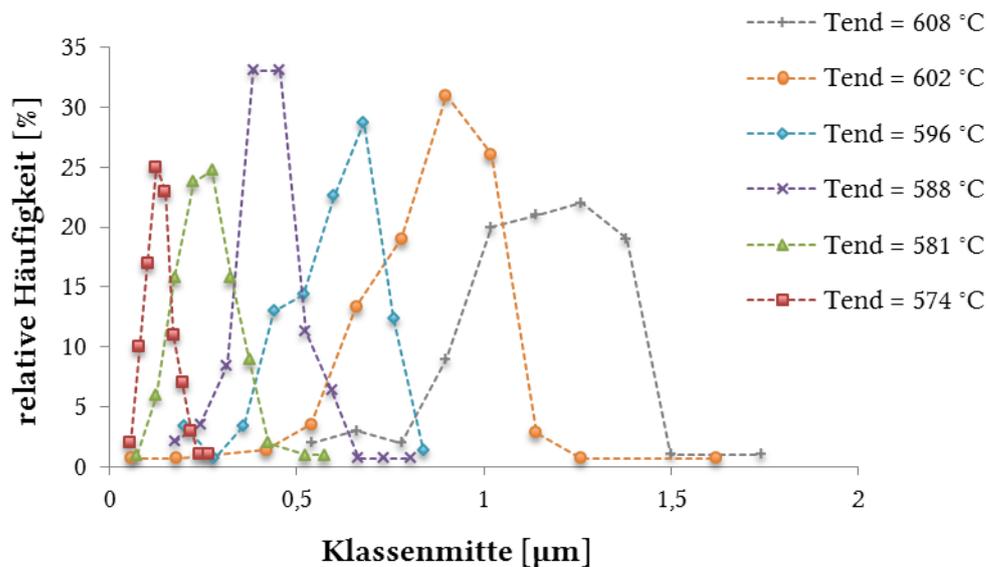


Abbildung 21: Auftragung der relativen Häufigkeit über der linear eingeteilten Klassenmitte für 2-D Größenverteilungen.

Ein entscheidender Unterschied zwischen beiden Klasseneinteilungen ist, dass für eine lineare Klasseneinteilung und für höhere End-Temperaturen als  $588\text{ }^{\circ}\text{C}$  jeweils ein zweites Maximum in den Verläufen auftritt (Anhang, Abbildung 37). Ein zweites Maximum tritt bei niedrigeren Klassenmitteln auf als das „erste“

Maximum mit der höheren Häufigkeit. Das zweite Maximum wird nur durch fünf bis sieben Häufigkeitswerte gebildet, weshalb das Auftreten des zweiten Maximums im Verlauf einer Größenverteilung statistisch nicht abgesichert ist. Für Verteilungen mit linearer Klasseneinteilung können jeweils zehn Klassen besetzt werden. Bei geometrisch eingeteilten Klassen mit einem  $\alpha$ -Wert von  $\sqrt{2}$  ist die Möglichkeit nicht gegeben und es werden durchschnittlich sechs Klassen besetzt. Das Auftreten eines zweiten Maximums kann demnach auf die unterschiedliche Anzahl an besetzten Klassen zurückgeführt werden. Die Umrechnung von 2-D in 3-D Größenverteilungen nach Exner ergibt mit einer geometrischen Klasseneinteilung sehr gute Übereinstimmung, aber nicht für eine lineare Einteilung der Klassen. Aus diesen Gründen wird für die weitere Auswertung der Größenverteilungen auf eine geometrische Klasseneinteilung zurückgegriffen. Für die spätere Interpretation ist jedoch bemerkenswert, dass ein zweites Maximum mit einer niedrigeren Klassenmitte entsteht, welches erst bei höheren End-Temperaturen beobachtet wird. Ein zweites Maximum liefert einen theoretischen Hinweis auf einen zweiten Keimbildungsmechanismus. Der Abstand zwischen den Maxima innerhalb des Verlaufes von einer End-Temperatur von 608 °C beträgt ca. 0,5  $\mu\text{m}$ . Der Abstand zwischen beiden Maxima liegt auch für eine End-Temperatur von 596 °C in derselben Größenordnung. Daraus könnte geschlossen werden, dass der Abstand zwischen den Maxima in derselben Größenordnung bleibt und das zweite Maximum erst bei einer End-Temperatur auftritt, die größer als  $T_S$  wäre. Daraus würde resultieren, dass die Schmelztröpfchen aus flüssigen Keimen gewachsen wären, welche sich bei einer höheren Temperatur als der Solidustemperatur gebildet hätten.

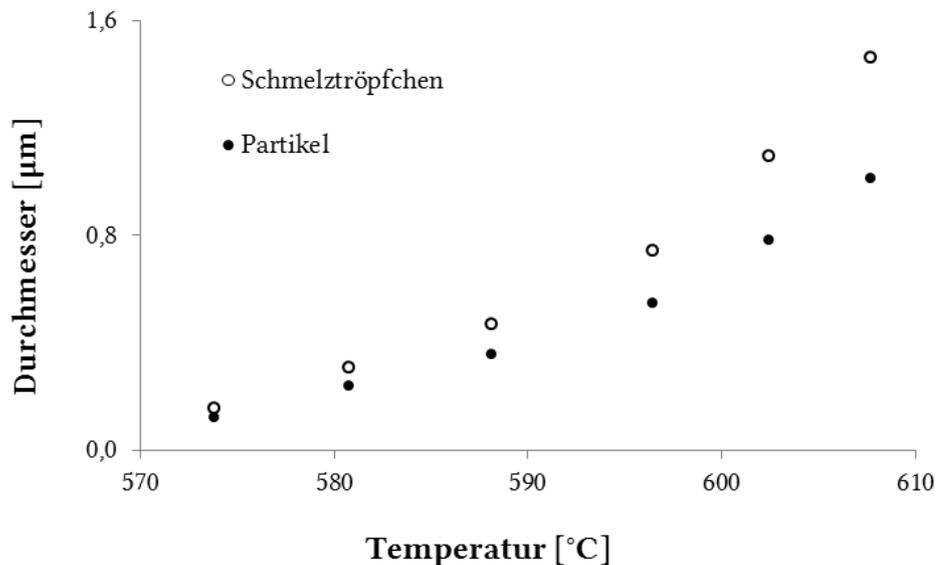
Aus den statistischen Erwartungswerten vom Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel wurden die 3-D Durchmesser der Schmelztröpfchen bestimmt und daraus das Volumen, die Oberfläche und die spezifische Oberfläche der Schmelztröpfchen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die bestimmten Durchmesser der Schmelztröpfchen  $d_S$  liefern eine maximale Abschätzung der Durchmesser. Generell beträgt ist der Durchmesser eines Schmelztröpfchens für jede End-Temperatur um ein ca. 1,5-faches größer als der Durchmesser eines

$\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikels (Tabellen 6 und 7). Bei TEM-Scheiben mit End-Temperaturen unterhalb von  $T_S$  werden keine Partikel beobachtet.

**Tabelle 7: Berechnete 3-D Größen von Schmelztröpfchen.**

	608 °C	602 °C	596 °C	588 °C	581 °C	574 °C
$d_S$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,462	1,095	0,741	0,471	0,306	0,155
$A$ [ $\mu\text{m}^2$ ]	672,393	535,611	252,143	98,807	29,807	7,576
$V$ [ $\mu\text{m}^3$ ]	164,118	97,864	31,164	7,751	1,523	0,196
$S_v$ [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	4,097	5,473	8,091	12,748	19,576	38,638

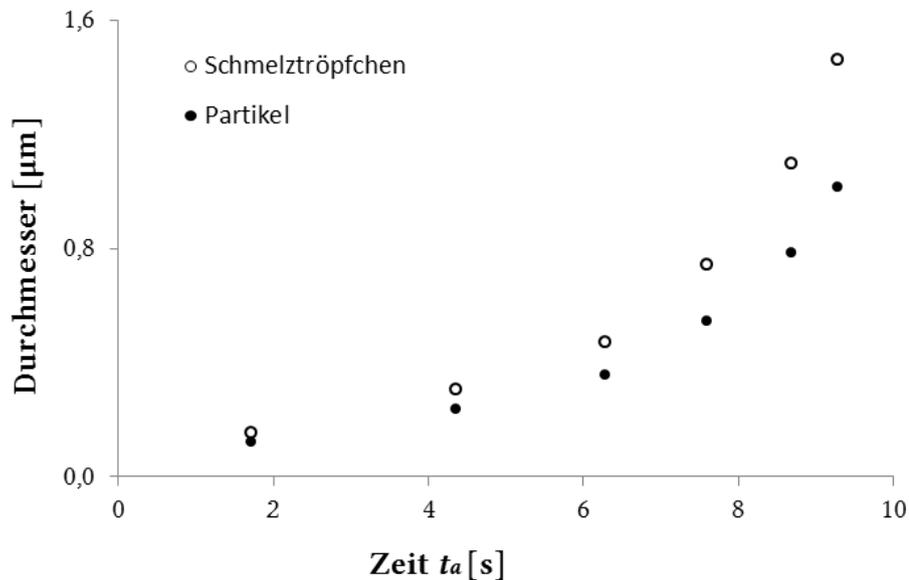
In Abbildung 22 sind die 3-D Erwartungswerte von Durchmessern für Schmelztröpfchen und Partikel über den End-Temperaturen aufgetragen. Mit zunehmender End-Temperatur steigen beide Durchmesser zunehmend schneller an, wobei die Größenunterschiede zwischen Schmelztröpfchen und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln zunehmen.



**Abbildung 22: Auftragung der 3-D Erwartungswerte von Durchmessern von Schmelztröpfchen und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln über die End-Temperatur.**

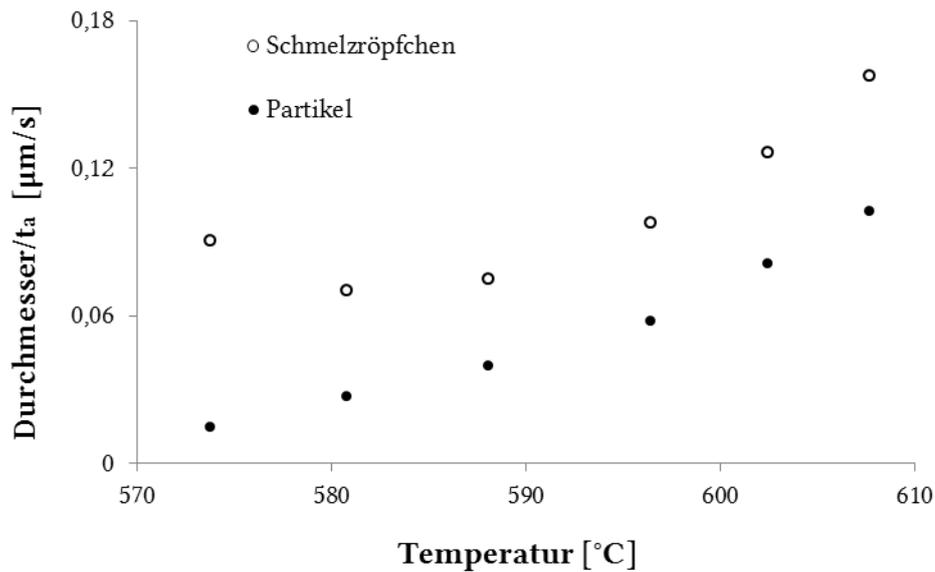
Das ist einerseits darauf zurück zu führen, dass mit zunehmender Zeit die Schmelztröpfchen mehr Zeit zum Wachsen haben und andererseits dadurch zu erklären, dass mit zunehmender Zeit die Temperatur immer schneller steigt und das Wachstum der Schmelztröpfchen begünstigt wird. In Abbildung 23 sind die

Durchmesser der Schmelztröpfchen und von Partikel über die Zeit aufgetragen, welche sich eine TEM-Scheibe oberhalb  $T_S$  bis zum Abschrecken befand. Die Durchmesser wachsen nicht linear, sondern steigen mit zunehmender Zeit immer schneller an.



**Abbildung 23:** Auftragung der 3-D Erwartungswerte von Durchmessern von Schmelztröpfchen und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln über die Zeit, welche sich die jeweilige Spezies oberhalb  $T_S$  bis zum Abschrecken befanden.

Für eine Betrachtung der Wachstumsgeschwindigkeit des Durchmessers von Partikeln und von Schmelztröpfchen, wird das Verhältnis der Durchmesser zur Zeit  $t_a$  über der End-Temperatur aufgetragen (Abbildung 24). Für einen Partikel liegt eine höhere Geschwindigkeit bei einer größeren End-Temperatur vor. Tendenziell nimmt auch die Geschwindigkeit der Durchmesser von Schmelztröpfchen mit steigender End-Temperatur zu. Nur für eine End-Temperatur von ca.  $574^\circ\text{C}$  steigt die Geschwindigkeit entgegen der Tendenz geringfügig an.



**Abbildung 24:** Auftragung des Verhältnisses von Durchmesser zur Zeit  $t_a$  über der End-Temperaturen für 3-D Durchmesser von Schmelztröpfchen und Partikeln.

In Abbildung 25 sind über der End-Temperatur der gemessene Flächenanteil der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel und der berechnete Gleichgewichtsphasenanteil der Schmelze aufgetragen. Dabei entspricht der Gleichgewichtsphasenanteil der Schmelze nicht dem vorhandenen Phasenanteil der Schmelztröpfchen im Festkörper. Im Folgenden wird der Flächenanteil der Partikel als Phasenanteil behandelt. Es ist zu erkennen, dass beide Phasenanteile mit steigender End-Temperatur zunehmen, wobei der Gleichgewichtsphasenanteil der Schmelze deutlich größer, als der Phasenanteil der Partikel ist. Generell liegen die Phasenanteile der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel unterhalb von 2,1 % (Anhang, Tabelle 10). Der Phasenanteil der Schmelztröpfchen wäre nur einen Bruchteil größer als der Phasenanteil der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel, da die Durchmesser von Schmelztröpfchen nur maximal um den Faktor 1,5 größer sind als die Durchmesser der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel. Somit läge der theoretische Phasenanteil der Schmelztröpfchen dennoch Größenordnungen unterhalb des theoretischen Gleichgewichtsphasenanteils der Schmelzphase. Da der Gleichgewichtsphasenanteil der Schmelzphase nur unter Isothermen Bedingungen erreicht wird, liegt somit ein Hinweis vor, dass der Festkörper im Temperaturgradienten-Experiment nicht unter isothermen Bedingungen aufgeschmolzen ist.

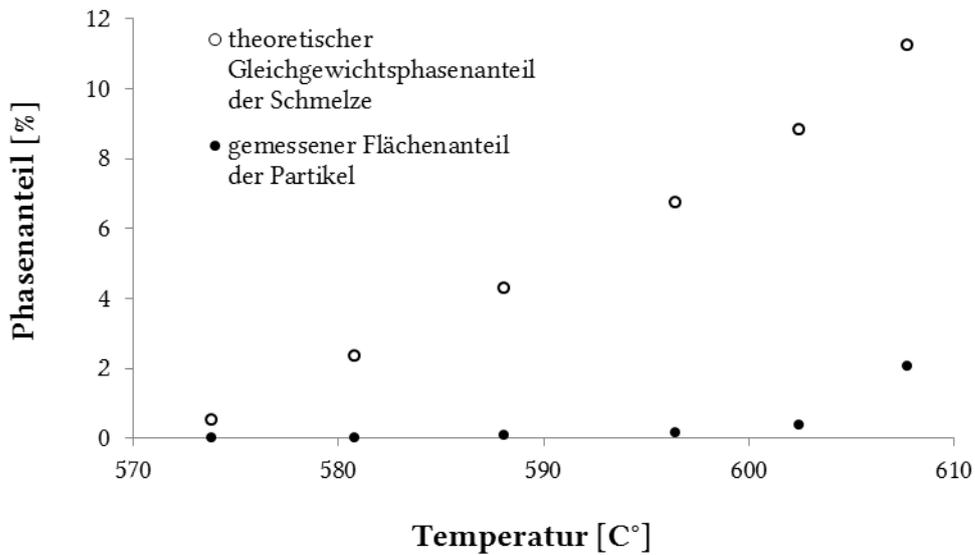


Abbildung 25: Auftragung des gemessenen Flächenanteils von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln und des theoretischen Gleichgewichtsphasenanteils der Schmelzphase über der End-Temperatur.

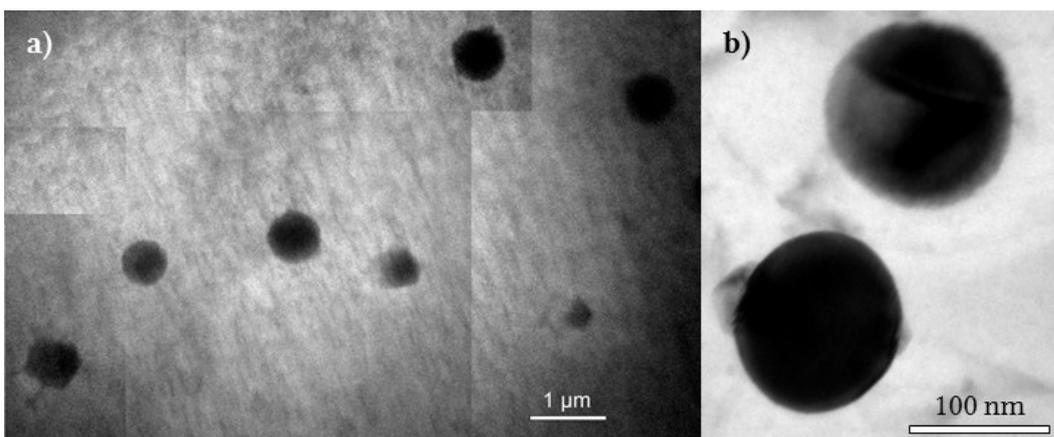
Der systematische Fehler bei der Bestimmung der End-Temperaturen pflanzt sich als Fehler in der Bestimmung der Durchmesser der Schmelztröpfchen fort, da sich die Gleichgewichtskonzentrationen von Fest- und Flüssigphase temperaturabhängig entwickeln. Für eine gewählte Temperatur, die höher liegt, als die gemessene, werden Schmelztröpfchen mit größerem Durchmesser berechnet. Es folgt eine Abschätzung des Temperatureinflusses auf die Berechnung von Durchmessern von Schmelztröpfchen. Die bestimmte Temperatur weist eine Ungenauigkeit von 2 K auf (Kapitel 4.1.2). In Tabelle 8 ist die prozentuale Differenz zwischen 3-D Durchmessern der Schmelztröpfchen und den berechneten Durchmessern mit einer jeweils um 2 K höheren und niedrigeren angenommenen Temperatur aufgelistet.

Tabelle 8: prozentuale Fehlerwerte bei der Bestimmung der 2-D Durchmesser von Schmelztröpfchen jeder End-Temperatur für eine angenommene Temperaturabweichung von 2 K.

	608 °C	602 °C	596 °C	588 °C	581 °C	574 °C
$T_{\text{end}} + 2 \text{ K}$ :	1,1%	1,0%	0,9%	0,7%	0,6%	0,5%
$T_{\text{end}} - 2 \text{ K}$ :	-1,1%	-0,9%	-0,8%	-0,7%	-0,6%	-0,5%

Wird eine höhere End-Temperatur angenommen ( $\hat{=} T_{\text{end}} + 2 \text{ K}$ ), so sind die Schmelztröpfchen größer, als berechnet. Für den inversen Fall ( $\hat{=} T_{\text{end}} - 2 \text{ K}$ ) liegen die Schmelztröpfchen mit einem geringeren Durchmesser vor, als berechnet. Der systematische Berechnungsfehler nimmt mit steigender End-Temperatur zu, jedoch weist dieser Werte von maximal 1,1 % auf.

Im Folgenden wird ein Ansatz zur Beschreibung des mittleren Teilchenabstandes der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel beschrieben. So liegt für hohe End-Temperaturen eine gleichmäßige Verteilung der Partikel vor, während bei geringen End-Temperaturen relativ zur Anzahl der Partikel mehr Gebiete mit gehäuft auftretenden  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln vorzufinden sind. Zwei Gebiete mit einer „Teilchen-Häufung“ sind für eine End-Temperatur von  $596 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $574 \text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 26 zu erkennen. Es lässt sich leicht abschätzen, dass der Flächenanteil der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase innerhalb dieser TEM-Aufnahmen wesentlich höher als bei 0,01 % liegt. Aus der TEM-Abbildung geht hervor, dass der projizierte Abstand auf der Schnittfläche des dünnen Filmes zwischen einem Partikel zum nächsten für eine End-Temperatur von  $596 \text{ }^\circ\text{C}$  ca.  $2 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $3 \text{ }\mu\text{m}$  und für eine End-Temperatur von  $574 \text{ }^\circ\text{C}$  ca.  $150 \text{ nm}$  beträgt. Dazu muss beachtet werden, dass der Film eine endliche Dicke von einigen hundert nm bis ca.  $10 \text{ nm}$  aufweist. Somit muss der reale Teilchenabstand einen geringfügig höheren Wert aufweisen. Der Fall von Gebieten mit „Teilchen-Häufung“ trifft jedoch selten zu.



**Abbildung 26:** Übersichtsaufnahme (TEM, HF) eines Bereiches mit mehreren  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln bei einer End-Temperatur von a)  $596 \text{ }^\circ\text{C}$  und b)  $574 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Generell kann bei den TEM-Untersuchungen festgestellt werden, dass der Abstand zwischen den Partikeln mit abnehmender End-Temperatur sinkt. Diese Aussage kann mit TEM nicht quantitativ belegt werden. Unter Verwendung von REM sind flächendeckende Übersichtsaufnahmen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln nur dann zu realisieren, wenn die Größe der gesuchten Spezies innerhalb der Auflösungsgrenze des REM liegt. Da eine „Teilchen-Häufung“ insbesondere bei niedrigen End-Temperaturen öfter auftritt als bei höheren End-Temperaturen, wird für eine Untersuchung der „Teilchen-Häufung“ ein sehr niedriger Durchmesser der Partikel erwartet, der nicht mit REM aufgelöst werden kann. Aus diesem Grund wurde die Betrachtung nicht weiter verfolgt und über den mittleren Teilchenabstand der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel liegt lediglich eine qualitative Aussage vor. Insgesamt stimmt der zunehmende mittlere Teilchenabstand bei sinkender End-Temperatur mit dem Abnehmen des Phasenanteils von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln gut überein.

Eine weitere Beobachtung lässt sich durch den Vergleich  $D_{50}$ -Wert der Schmelztröpfchen mit dem Teilchenabstand für ein Gebiet mit gehäuft auftretenden  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln anstellen. Der Teilchenabstand der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel in Abbildung 26 a) liegt in der Größenordnung von ca.  $2,5 \mu\text{m}$ . Bei einer End-Temperatur von  $596 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt der Erwartungswert des Durchmessers von Schmelztröpfchen  $0,741 \mu\text{m}$  (Tabelle 7). Für eine End-Temperatur von  $574 \text{ }^\circ\text{C}$  verhält sich der Zusammenhang zwischen Teilchenabstand und Durchmesser der Schmelztröpfchen ähnlich, wobei der mittlere Teilchenabstand in Abbildung 26 b) zwischen den Partikeln mindestens  $150 \text{ nm}$  beträgt und der Erwartungswert für den Durchmesser eines Schmelztröpfchens  $155 \text{ nm}$  (Tabelle 7) aufweist. Da die Partikel außerdem einen geringeren Durchmesser als den statistischen Erwartungswert aufweisen, wird auch der Durchmesser der Schmelztröpfchen geringfügig kleiner ausfallen. Somit weisen die berechneten Durchmesser der Schmelztröpfchen eine geringere Ausdehnung auf, als der Schätzwert für den mittleren Teilchenabstand zwischen den  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln beträgt. Das ist ein Indiz dafür, dass sich auch in Gebieten mit „Teilchen-Häufung“ aus einem Schmelztröpfchen nur ein  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel gebildet hat.

#### 4.2.4 Facettierung von sphärischen $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln

Es ist allgemein bekannt, dass die Keimbildungsrate von der Grenzflächenenergie abhängt. Die Grenzflächenenergie zwischen einer Phase und dem sich bildenden Keim hängt stark von der Struktur der Phasengrenzfläche ab. Die TEM-Aufnahme aus Abbildung 27 zeigt einen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel bei 596 °C, welcher eine nahezu geradlinige Grenzfläche zum umgebenden  $\alpha$ -Al-Mischkristall aufweist. Dies tritt in der Regel an Grenzflächen auf, die eine Facettierung aufweisen. Um dies zu überprüfen, wurden HR-TEM Aufnahmen der Grenzfläche vorgenommen (Abbildung 27 b). Die Netzebenen des Partikels (links) verlaufen bis über die Grenzfläche in den Bereich des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls (rechts) hinein. Es konnte dabei kein scharfer Übergang der Netzebenen zwischen  $\alpha$ -Al-Mischkristall und  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel festgestellt werden. Vielmehr lag ein Übergangsbereich vor. Dies spricht entweder für eine teilkohärente Grenzfläche oder dafür, dass eine Darstellung der Netzebenen an der Grenzfläche nicht möglich ist. Dieses Ergebnis zeigte sich bei fünf weiteren Grenzflächenuntersuchungen an  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine HR-TEM-Aufnahme nur unter der Bedingung möglich ist, dass die durchstrahlte Dicke unterhalb von 10 nm bis 20 nm liegt. Durch den chemisch selektiven Abtrag der Ionenstrahlpolitur wurde der Mischkristall stärker abgetragen, als die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase, wodurch die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel sich vom umgebenden Mischkristall lösen und kleine Löcher zurück lassen.

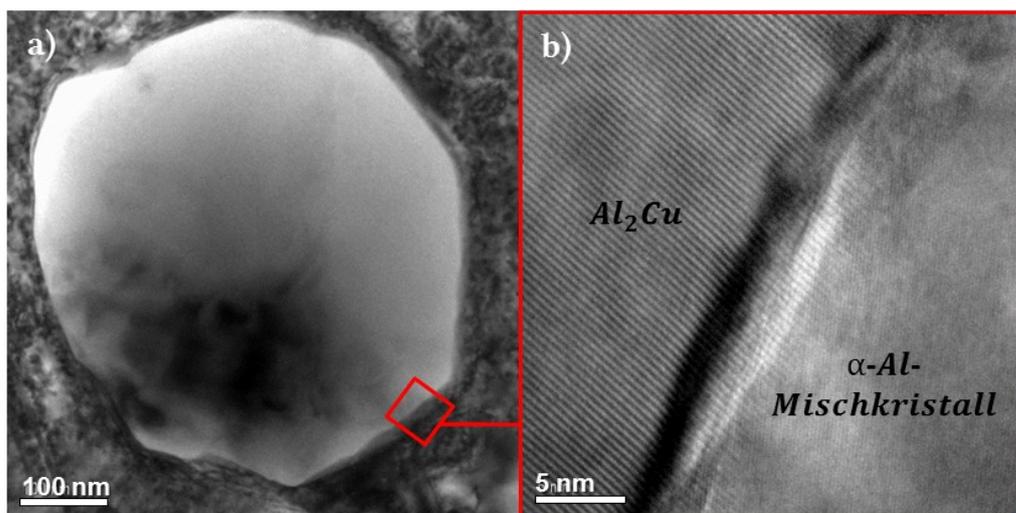


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen eines  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikels bei 596 °C: a) Aufnahme im Dunkelfeld b) HR-TEM Aufnahme der Phasengrenzfläche.

Somit ist die Anzahl der sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel, an denen eine Untersuchung der Phasengrenzfläche durchgeführt werden kann, stark begrenzt.

#### 4.2.5 Konzentrationsverteilung um $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel

Für eine Aussage über die Elementverteilungen der Partikel wurden EDX-Analysen an den  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln durchgeführt. Anhand von stichprobenartig durchgeführten EDX-Linienanalysen über  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel ist zu erkennen, dass die Partikel aus Al und Cu mit einer Cu-Konzentration von  $53 \text{ Gew.}\% \pm 1 \text{ Gew.}\%$  bestehen (Anhang, Tabelle 9). In Ausnahmefällen wurde jedoch eine abweichende Konzentration gemessen. Abbildung 28 zeigt ein Konzentrationsprofil über einem  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel bei  $608 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der rote Pfeil über dem  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel zeigt den Verlauf, über den die EDX-Analyse vorgenommen wurde. Die Cu-Konzentration steigt von ca.  $3,7 \text{ Gew.}\%$  auf bis auf ca.  $10 \text{ Gew.}\%$  an und springt von dieser Größenordnung auf ein Plateau mit einer mittleren Cu-Konzentration von  $57 \text{ Gew.}\%$  an und fällt sprunghaft auf  $10 \text{ Gew.}\%$  und danach allmählich auf eine Cu-Konzentration von ca.  $3,7 \text{ Gew.}\%$  ab. Theoretisch sollte die Cu-Konzentration den Partikel der EDX-Messung aus Abbildung 28 ebenfalls  $53 \text{ Gew.}\%$  betragen.

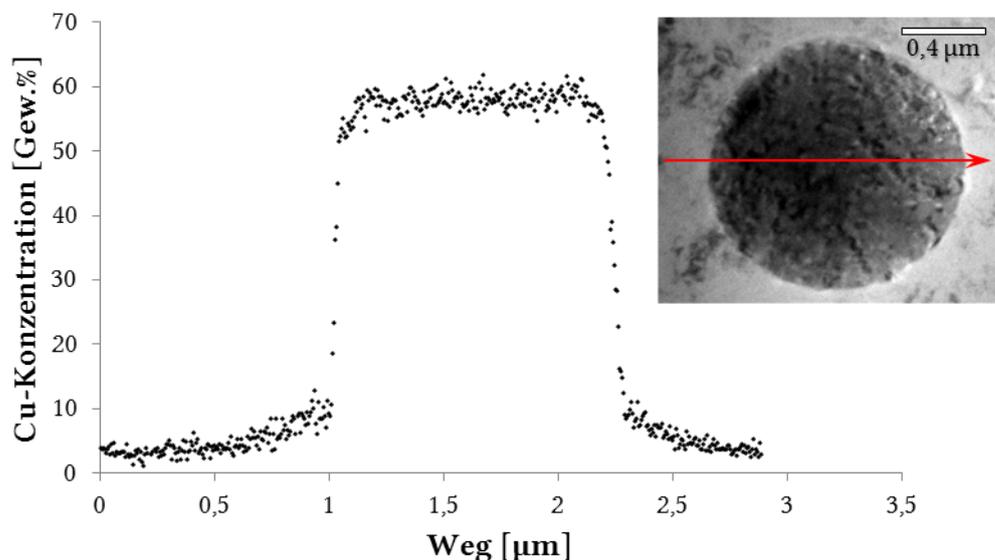


Abbildung 28: Konzentrationsprofil über einen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel (entlang des roten Pfeils) bei einer End-Temperatur von  $608 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Differenz zwischen Messwert und der Zusammensetzung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase ist entweder auf die Messunsicherheit der EDX-Analyse oder auf einen chemisch selektiven Abtrag an der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase während der Ionenstrahlpolitur zurückzuführen. Da Al eine geringere Masse als Cu aufweist, wäre der Abtrag an Al eventuell höher. Die EDX-Analyse wurde über den Bereich entlang eines  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikels und Mischkristall durchgeführt. Der Bereich lag nahe am Rand eines Loches und der durchstrahlbare Bereich war vergleichsweise gering. Somit kann die Cu-Konzentration theoretisch höher als erwartet ausfallen. Weiterhin wurde untersucht, ob im  $\alpha$ -Al-Mischkristall neben der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase Bereiche mit einer erhöhten Cu-Konzentration vorliegen. Dazu wurden stichprobenartig EDX-Flächenanalysen jeweils weit entfernt, bzw. in der Nähe von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln durchgeführt. Abbildung 29 zeigt eine räumliche Darstellung der Cu-Konzentration über den Messbereich einer EDX-Flächenanalyse mit der dazugehörigen TEM-Abbildung. Die dunklen Bereiche der TEM-Abbildung entsprechen den Bereichen erhöhter Cu-Konzentrationen im Messbereich. Es ist auffällig, dass die Cu-Konzentration über den Partikeln nicht bis auf 53 Gew.%, sondern nur auf maximal 30 Gew.% ansteigen. Dieser Effekt kann theoretisch auf eine höhere Dicke des durchstrahlten Messbereiches zurückgeführt werden. Somit beeinflusst darüber bzw. darunterliegender  $\alpha$ -Al-Mischkristall die EDX-Messung und führt über dem Messbereich zu einer scheinbar höheren Al-Konzentration. Abbildung 30 zeigt eine Detailansicht in der Nähe der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel des schwarz eingerahmten Bereiches aus Abbildung 29. Es sind Peaks in der Cu-Konzentration von bis zu 6 Gew.% zu erkennen. Generell liegt über der Fläche der EDX-Analyse eine mittlere Konzentration von 3,7 Gew.% und eine Streuung der Messwerte in der Größenordnung von ca.  $\pm 1$  Gew.% auf. Dazu sei zu bemerken, dass die Abmessung eines Peaks in der Größenordnung von ca. 15 nm liegt und ein größerer übersättigter Bereich somit nicht vorliegt.

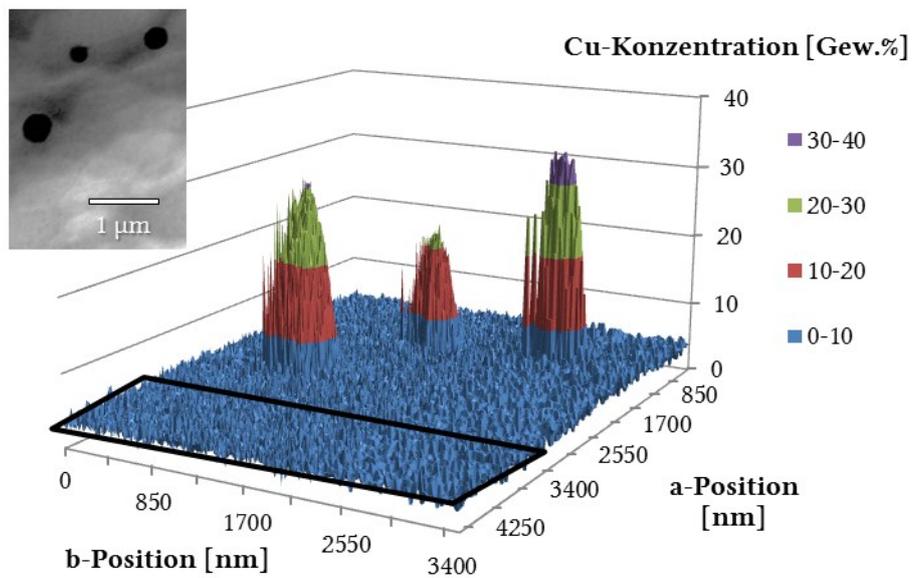


Abbildung 29: EDX-Flächenanalyse über ein Gebiet mit drei  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln bei einer End-Temperatur von 588 °C. Der schwarz eingerahmte Bereich markiert die Detailansicht von Abbildung 30.

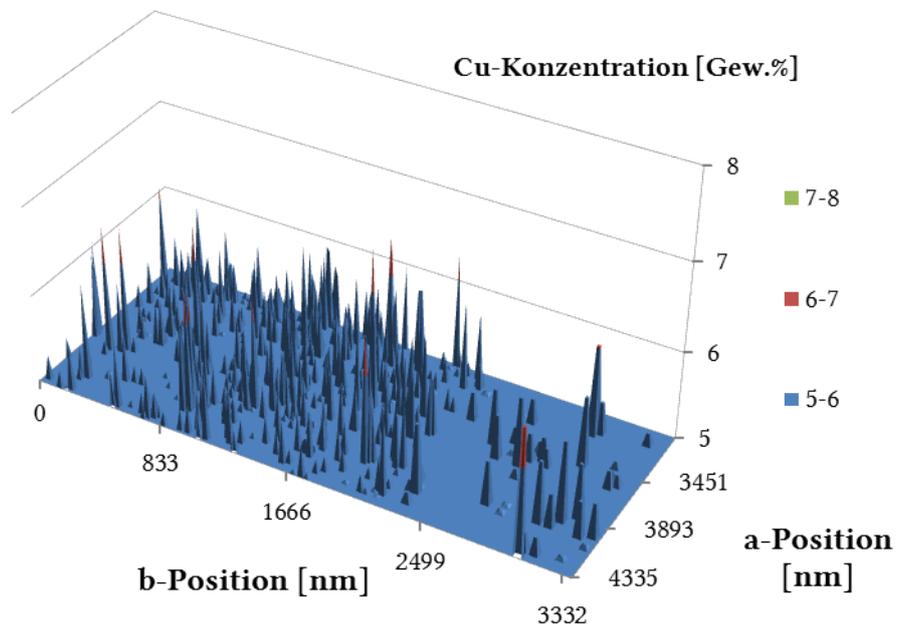


Abbildung 30: Detailansicht einer EDX-Flächenanalyse in der näheren Umgebung von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln bei einer End-Temperatur von 588 °C.

### 4.3 Einfluss der Probenpräparation auf die Charakterisierung

#### 4.3.1 Erlangen von Elektronentransparenz

Um den Einfluss des Walzens auf die Porendimensionen zu qualifizieren, wurden vor und nach dem Walzen REM-Aufnahmen von der Al-Cu-Stange angefertigt (Abbildung 31). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Porendichte und -größe nach dem Walzprozess signifikant abnimmt. Der Prozessschritt des Walzens war entscheidend, um die TEM-Präparation zu ermöglichen, denn der elektrolytische Dünnavorgang wurde für Proben mit einem größeren Porendurchmesser und einer höheren Porendichte eher unterbrochen, als bei Proben mit einem geringeren Durchmesser oder einer geringeren Anzahl an Poren. Für TEM-Proben aus einem nicht-gewalzten Gefüge ist mindestens eine Zeit von 18 h bei der Ionenstrahlpolitur notwendig, um eine Elektronentransparenz zu erreichen. Die Kontrolle über die Porendichte und -dicke hatte somit einen erheblichen Einfluss auf die Restdicke des Randbereiches nach dem elektrolytischem Ätzen und gleichzeitig auf die notwendige Präparationszeit der Ionenpolitur.

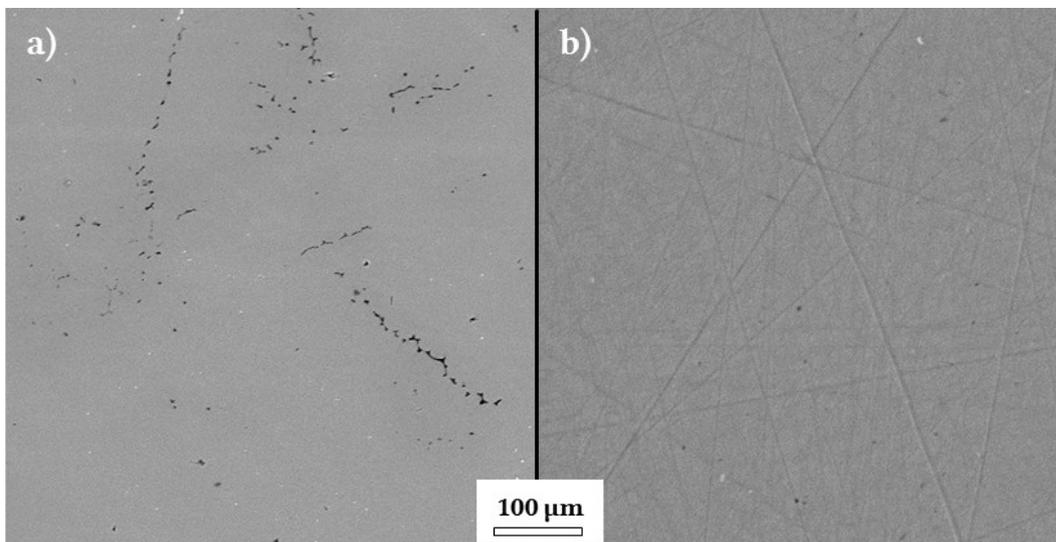


Abbildung 31: Aufnahme (REM, RE) des Probengefüges mit a) vor dem Walzen und b) nach dem Walzen.

### 4.3.2 Bildung plättchenförmiger Ausscheidung

Nach der Erzeugung der Elektronentransparenz sind im TEM längliche, flächige Gebilde sichtbar (Abbildung 32), die im späteren als plättchenförmige  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen identifiziert werden und sich in Ihrer Bildung von sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln unterscheiden. Die plättchenförmigen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen bilden sich vorrangig durch längere Wärmebehandlung bei Temperaturen deutlich unterhalb von  $T_S$ . Da die Keimbildung der sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel bei Temperaturen oberhalb von  $T_S$  stattfindet, werden die plättchenförmigen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen in der Analyse der Größenverteilung nicht mit einbezogen. Im Folgenden kann gezeigt werden, wie beide Phasen voneinander zu unterscheiden sind. Durch eine entsprechende Verkippung des Probenhalters, ändert sich das Bild der Ausscheidung von länglichen, flächigen Gebilden (Abbildung 32) hin zu nadelförmigen Strukturen (Abbildung 33). Daraus kann geschlossen werden, dass die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen eine plättchenförmige Morphologie aufweisen. EDX-Analysen ergeben einen erhöhten Cu-Anteil über dem Messbereich der Ausscheidungen. Im Vergleich von Abbildung 32 zu Abbildung 33 sind die Anzahl und die Größe der Ausscheidungen bei einer Präparationszeit von 3 h deutlich geringer, als bei 6 h.

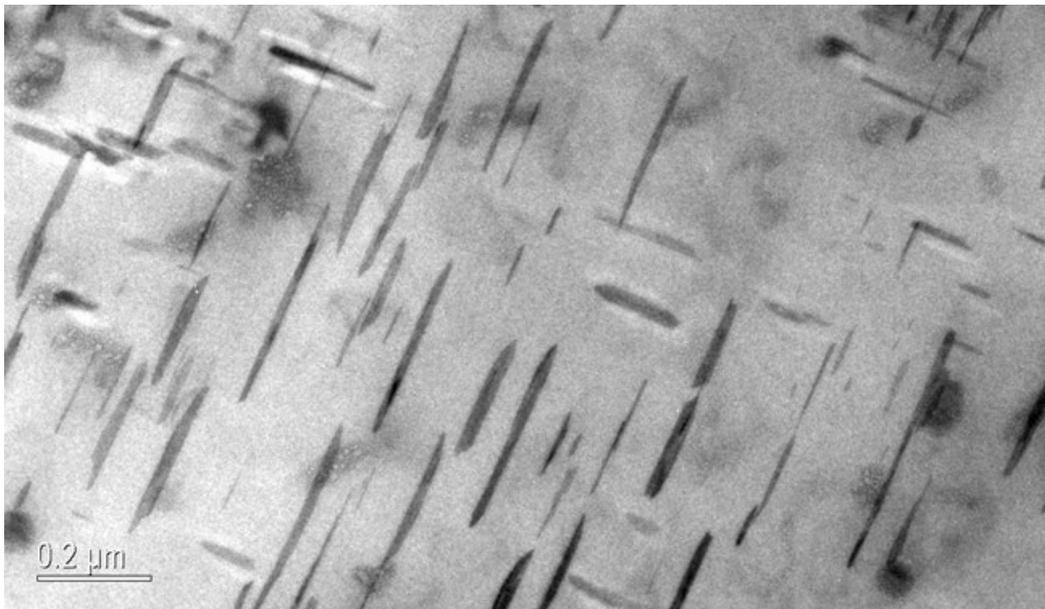
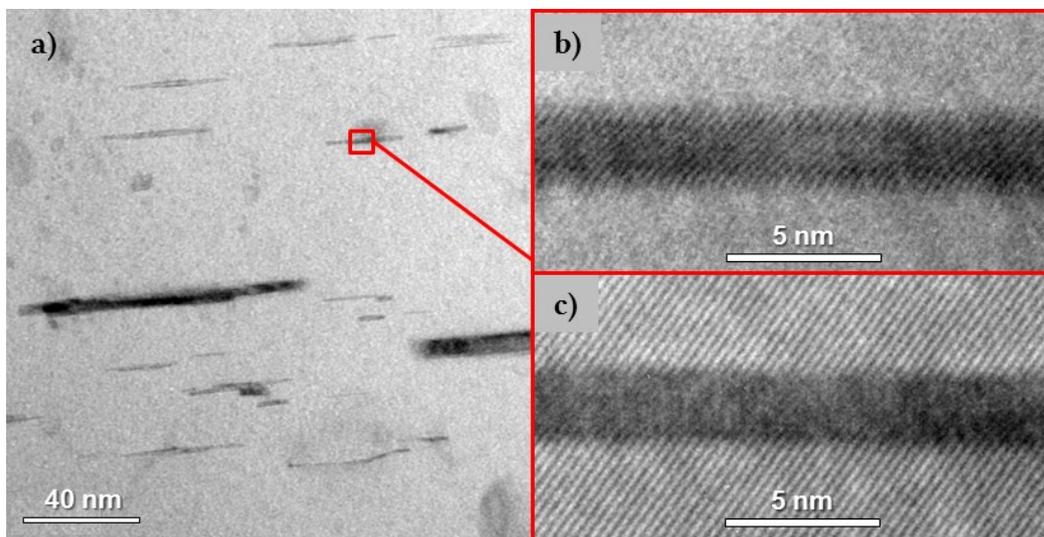


Abbildung 32: TEM-Aufnahme nach 6 h Ionenstrahlpolitur.

Der Ausschnitt aus Abbildung 33 zeigt eine HR-TEM-Aufnahme einer plättchenförmigen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen bei 1 nm Oberfokuslage (b) und 1 nm Unterfokuslage (c). Wird die Grenzfläche der plättchenförmigen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen zum  $\alpha$ -Al-Mischkristall aus beiden Fokuslagen betrachtet, so lässt sich ein stetiger Übergang der Netzebenen erkennen. Ein stetiger Übergang von Netzebenen in zwei Phasen spricht für eine kohärente Grenzfläche. Wurden die Proben zudem nicht im flüssigen Stickstoff gelagert, so zeigte sich für ionenstrahlpolierte Proben mit einer Präparationszeit von 3 h bereits nach 5 Tagen ohne Stickstoffkühlung ein vergleichbares Bild, wie bei einer Präparationszeit von 6 h mit einer Lagerung im flüssigen Stickstoff.



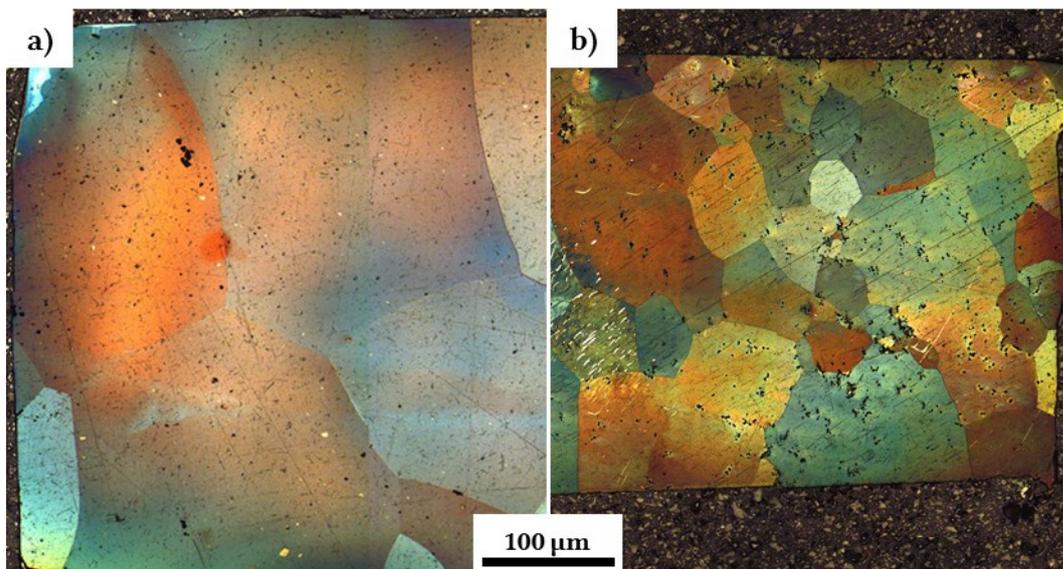
**Abbildung 33:** TEM-Aufnahmen von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidung (dunkel) in (100)-Richtung im  $\alpha$ -Al-Mischkristall (hell). a) Übersichtsaufnahme nach 3 h Ionenstrahlpolitur. HR-TEM-Aufnahme einer Ausscheidung im b) Ober- und c) Unterfokus.

#### 4.3.3 Gefüge-Charakterisierung von Al-Cu-Legierungen

Im letzten Schritt wurde das makroskopische Gefüge der präparierten Al-Cu-Legierung begutachtet. In Abbildung 34 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Probengefügen mit unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten zu sehen. Die Probe wurde längsseitig poliert (Tabelle 2) und für 25 s in einer Farbbätzung (60 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ , 5 g  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und 10 g NaOH) behandelt. Somit konnte die Kornstruktur sichtbar gemacht werden. Es fällt auf, dass die Korngröße mit einer Wärmebehandlungszeit von 72 h in einer Größenordnung von über

210  $\mu\text{m}$  deutlich größer ist, als bei einer Wärmebehandlungszeit von nur 4 h, mit einer mittleren Korngröße in der Größenordnung von 70  $\mu\text{m}$ . Somit wird die Größe der Körner heraufgesetzt und damit die Dichte der Korngrenzen im Gefüge gesenkt. Durch die Größe der Körner weist der Verlauf der Korngrenzen eine vergleichsweise niedrige Krümmung auf. Würden mehrere  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel entlang einer Korngrenze entstehen, so müsste der Verlauf von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln entlang einer gedachten Linie eine vergleichsweise niedrige Krümmung aufweisen. Allerdings ist die Krümmung entlang einer Linie von Partikeln größer als bei einer Korngrenze (Abbildung 26). Somit liegt die Vermutung nahe, dass sich die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel im Wesentlichen im Korninneren ohne den Einfluss von 2-D Defekten (Korngrenzen) gebildet haben.

Nach der Ionenstrahlpolitur der TEM-Proben sind die Korngrenzen deutlich zu erkennen (Anhang, Abbildung 41). Unter den verwendeten Parametern bewirkt die Ionenstrahlpolitur ebenfalls einen selektiven Abtrag zwischen Korn und Korngrenze. Damit kann für jede TEM-Scheibe eine Aussage zum Verlauf der Korngrenzen entlang des durchstrahlten Bereiches getroffen werden. Jedoch wurden bei den Untersuchungen keine Korngrenzen in der Nähe des elektronentransparenten Bereiches festgestellt.



**Abbildung 34:** lichtmikroskopische Aufnahmen von makrogeätzten Gefügen mit einer Glühzeit von a) 72 h und b) 4 h.

## 5 Diskussion

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit war es, die Größenverteilungen von Schmelztröpfchen in Al-Cu-Legierungen zu charakterisieren. Es ist gelungen die Erwartungswerte der Durchmesser von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln in Abhängigkeit des Temperatur-Zeit-Regimes zu bestimmen und daraus die Größen von Schmelztröpfchen zu berechnen, wie sie kurz vor Ende des Experimentes in einer Al-Cu-Legierung vorlagen.

### **Bildung und Wachstum von Schmelztröpfchen in Al-Cu-Legierungen**

Die Grundlage zur Auswertung und Interpretation des Wachstums von Schmelztröpfchen ist durch die Größenverteilung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel gegeben. Aus den Schnittkreisflächen der Partikel wurden für jede End-Temperatur die 2-D Größenverteilungen bestimmt. Die Verteilungen verschieben sich mit steigender End-Temperatur zu größeren Durchmessern (Abbildung 20) und resultieren in einer Zunahme der statistischen Erwartungswerte der Durchmesser von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln (Tabelle 5). Da die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel als Rückstände von Schmelztröpfchen zu verstehen sind, werden äquivalent zu den steigenden Partikeldurchmessern mit steigender End-Temperatur Schmelztröpfchen mit zunehmendem Durchmesser erwartet (Abbildung 22). Somit spricht eine Verschiebung von Größenverteilungen zu größeren Durchmessern für ein fortschreitendes Wachstum von Schmelztröpfchen mit steigender End-Temperatur. Auch die Verteilungsbreite  $\sigma$  nimmt stetig mit steigender End-Temperatur zu und kann als Indikator für die Keimbildungsrate der Schmelzphase gesehen werden. Durch die stetige Temperaturzunahme steigt die Übersättigung  $\Delta c_{\bar{u}}$ , welche die treibende Kraft der Keimbildung ist. Deswegen bilden sich zu Beginn des Schmelzprozesses sehr schnell viele flüssige Keime, welche im weiteren Verlauf wachsen und eine Zunahme der Verteilungsbreite zur Folge hat.

Zur näheren Charakterisierung des Wachstums von Schmelztröpfchen ist die Kenntnis der Temperaturverläufe, die ein Schmelztröpfchen erfahren hat, entscheidend. Die Positionen der TEM-Scheiben sind im Temperatur-Weg-Zeit-

Verlauf durch die End-Temperaturen markiert. Der Abstand der End-Temperaturen zwischen den untersuchten TEM-Scheiben ist in erster Näherung konstant (Tabelle 4). Die Aufheizraten verschiedener End-Temperaturen sind für Temperaturen von  $T < T_S$  in erster Näherung gleich. Für Temperaturen von  $T > T_S$  sinken die Aufheizraten mit abnehmender End-Temperatur stark. Das Sinken der Aufheizraten für Temperaturen von  $T > T_S$  während des Temperaturgradienten-Experimentes ist wahrscheinlich auf einen geänderten Wärmeeintrag in den Probenstab zurückzuführen. Die Änderung der Aufheizrate über eine veränderte Einkopplung des elektromagnetischen Feldes durch das Aufschmelzen des unteren Probenendes begründet werden (Abbildung 36).

Für das Wachstum der Schmelztröpfchen sind außerdem die Zeiten, welche die TEM-Scheiben bei Temperaturen von  $T > T_S$  ausgesetzt waren, relevant. So wird bei einer höheren End-Temperatur eine höhere Aufheizrate, bei gleichzeitig längerer Zeit bis zum Abschrecken ( $t_a$ ) erreicht, als bei einer niedrigeren End-Temperatur (Anhang, Abbildung 35). Mit zunehmender End-Temperatur und zunehmender Zeit  $t_a$  wird ein zunehmend schnellerer Anstieg der Durchmesser von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln und Schmelztröpfchen beobachtet (Abbildung 22 und Abbildung 23). Der schnellere Anstieg der Durchmesser mit steigender End-Temperatur kann nicht nur durch die höhere Zeit  $t_a$  begründet werden, sondern ist auch auf ein schnelleres Aufschmelzen des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls aufgrund der ansteigenden Temperatur zu erklären. Dieser Zusammenhang kann wie folgt betrachtet werden. In Abbildung 24 sind jeweils für Partikel und Schmelztröpfchen die Verhältnisse von Durchmesser zur Zeit  $t_a$  über den End-Temperaturen aufgetragen. Das Verhältnis kann als eine indirekte Geschwindigkeit für das Wachstum beider Phasen gedeutet werden. So wächst der Durchmesser von Partikeln stetig und lässt sich gut durch eine Gerade interpolieren. Für Schmelztröpfchen besteht eine ähnliche Tendenz. So liegt bereits zu Beginn des Schmelzens eine sehr hohe Wachstumsgeschwindigkeit vor und der mittlere Durchmesser der Schmelztröpfchen wächst innerhalb von 2 s auf 200 nm an. Allerdings sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit wieder und steigt erst mit steigender Zeit und Temperatur immer schneller an. Daraus kann

geschlussfolgert werden, dass bereits kurz nach Erreichen der Solidustemperatur sehr schnell Schmelztröpfchen im nm-Bereich vorliegen, welche schnell wachsen. Das „Wachstum“ dieser Schmelztröpfchen ist somit als Wechselwirkung zwischen Temperaturanstieg und Wachstumszeit zu sehen. Ab einem gewissen Punkt sollte die Triebkraft, neue Keime zu bilden, geringer sein als bereits gebildete Keime weiter wachsen zu lassen. Es liegt die Vermutung nahe, dass mit einer höheren Wachstumsgeschwindigkeit nur noch eine vernachlässigbare Anzahl an flüssigen Keimen gebildet werden und der Schmelzprozess dahingehend dominiert wird, dass bestehende flüssige Keime oder Schmelztröpfchen weiter-wachsen.

Es kann außerdem festgestellt werden, dass der flächenbezogene Phasenanteil von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln mit abnehmender End-Temperatur sehr schnell sinkt (Abbildung 25). Der Durchmesser und die Anzahl an  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel sinken ebenfalls schnell mit abnehmender End-Temperatur. Der theoretische Gleichgewichtsphasenanteil der Schmelze wäre viel größer als der Phasenanteil der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel oder der Phasenanteil der Schmelztröpfchen (Anhang, Tabelle 10). Die lokalen Gleichgewichtsphasenanteile wurden nicht erreicht und das Experiment vorher abgebrochen. Tendenziell verhalten sich der Phasenanteil und die Partikelanzahl entsprechend der Erwartung und sinkt mit abnehmender End-Temperatur, jedoch schneller als unter isothermen Bedingungen. Für gleichverteilte Partikel wäre der mittlere Teilchenabstand viel größer als er in Gebieten mit „Teilchen-Häufung“ vorliegt. Mit abnehmender End-Temperatur werden zunehmend öfter sphärische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel in Gebieten mit gehäuft auftretenden  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln („Teilchen-Häufung“) beobachtet. Für höhere End-Temperaturen als  $596\text{ °C}$  liegen keine Hinweise auf eine „Teilchen-Häufungen“ vor. Innerhalb eines Gebietes mit „Teilchen-Häufung“ nimmt der Teilchenabstand mit sinkender End-Temperatur ab. Ein Grund für die „Teilchen-Häufung“ können lokale Defekt-Häufungen im Gefüge beispielsweise durch Versetzungen oder Poren sein (S. 59ff). Beide Defektarten könnten auftreten und der Grund für die „Teilchen-Häufung“ sein.

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Charakterisierung der Keimbildung nur indirekt an ihrer Auswirkung - dem Wachstum von Schmelztröpfchen - möglich. Im Allgemeinen wird für geometrisch eingeteilte Klassen bei jeder Größenverteilung nur ein Maximum im Verlauf vorgefunden (Abbildung 20). Dies spricht für eine monomodale Verteilung. Jedoch tritt bei höheren End-Temperaturen und einer linearen Klasseneinteilung ein zweites Maximum auf in der Größenverteilung auf, das jedoch statistisch nicht abgesichert ist, aber ein Indiz für eine bimodale Verteilung darstellt (Anhang, Abbildung 37). Der Grund für den Unterschied zwischen beiden Klasseneinteilungen kann in einer Zunahme der Klassenbreite bei einer geometrischen Einteilung gefunden werden. Für niedrige End-Temperaturen wird kein zweites Maximum beobachtet und kann durch die niedrige Anzahl an vermessenen Schnittkreisflächen und den Erfassungseffekt begründet sein. Bei näherer Betrachtung der Auftragung von Summenhäufigkeit über der Klassenmitte im Wahrscheinlichkeitsnetz wird deutlich, dass nicht jede Größenverteilung einen linearen Verlauf aufweist (Anhang: Abbildung 39). Für niedrige End-Temperaturen ist in erster Näherung ein linearer Verlauf gegeben. Für hohe End-Temperaturen ist eine Abweichung vom linearen Fall zu beobachten. Theoretisch könnte der Verlauf durch zwei separate Geraden beschrieben werden, was ein Hinweis auf eine bimodale logarithmische Normalverteilung wäre. Es sei angemerkt, dass die kleinen Klassenmitten, die durch eine zweite Gerade beschrieben werden könnten nur fünf bis sieben Werte aufweisen und deshalb die Vermutung, dass für höhere End-Temperaturen eine bimodale Verteilung vorliegt, keine statistische Absicherung besteht. Das Auftreten von zwei Maxima in einer Größenverteilung könnte durch zwei verschiedene Keimbildungsmechanismen begründet werden, wie z.B. die Keimbildung an zwei verschiedenen Defektarten. Bei einer statistischen Auswertung einer Größenverteilung mit wesentlich mehr Partikeln würde sich zeigen, ob das Auftreten eines zweiten Maximums signifikant ist. Für eine statistische Absicherung bräuchte man 200 Teilchen für das zweite Maximum. Da für eine Größenverteilung insgesamt weniger als 150 Teilchen dokumentiert wurden und das zweite Maximum von weniger als 10 % der Teilchen gebildet wird, müssten geschätzt mehr als 1500 Teilchen vermessen werden. Das ist unrealistisch, da

jeder Al<sub>2</sub>Cu-Partikel einzeln vermessen wird und da dafür zu wenig Partikel pro TEM-Scheibe vorhanden sind.

Für eine weitere Interpretation der Keimbildung ist die Kenntnis der vorherrschenden Defekte im Festkörper von Bedeutung. Zunächst ist es gelungen durch eine geeignete Wärmebehandlung die Korngröße in der Al-Cu-Legierung signifikant zu erhöhen. Durch die Erhöhung der Glühzeit hat sich der Durchmesser der angeschnittenen Körner im 2-D Schliff um den Faktor drei erhöht und die Anzahl der Körner je cm<sup>2</sup> ist deutlich gesunken (Abbildung 34). Es ist direkt zu beobachten, dass die Dichte der Korngrenzen mit diesem Verhalten deutlich abnimmt. An einer TEM-Scheibe werden in der Nähe des abgesuchten Bereichs unter dem Lichtmikroskop und im TEM keine Korngrenzen beobachtet. Damit hat sich die Keimbildung während des Temperaturgradienten-Experimentes vorwiegend an anderen Defekten als an Korngrenzen stattgefunden haben. Ein weiterer Hinweis darauf ist, dass sich beim Aufschmelzen von Korngrenzen flüssige Filme bilden würden, die ebenfalls nicht beobachtet werden. Zudem weisen die Korngrenzen eine niedrige Krümmung auf als die Krümmung eines gedachten Verlaufes entlang von Partikeln in einem Gebiet mit „Partikel-Häufung“ (Abbildung 26). Somit liefert der Verlauf dieser Krümmung einen weiteren Hinweis darauf, dass sich keine der untersuchten flüssigen Keime an Korngrenzen gebildet haben. Es liegt aller Wahrscheinlichkeit nach keine Korngrenzen im untersuchten Bereich vor und eine Bildung von Schmelzkeimen an Korngrenzen kann für diese Studie vernachlässigt werden.

Als weiterer Keimbildungsort kommen theoretisch innere Grenzflächen von Poren in Frage. In der Legierung liegt im Vergleich zu einem nicht-gewalzten Probengefüge eine deutlich reduzierte Porendichte und -größe vor (Abbildung 31). Zwar werden durch den Walzvorgang vorhandene Poren geschlossen, jedoch ist anzunehmen, dass innere Grenzflächen zwischen den Bereichen geschlossener Poren bestehen bleiben und als Keimbildungsort fungieren könnten. Mittels TEM werden nach dem Temperaturgradienten-Experiment keine inneren Grenzflächen beobachtet. Ein Grund dafür könnte sein, dass keine inneren Grenzflächen existieren. Eine Untersuchung an TEM-

Scheiben, die keinen Wärmeeinfluss über der Solidustemperatur erfahren haben, würde eventuell zeigen, ob bei einem vergleichbaren Gefüge die vermuteten inneren Grenzflächen vorhanden sind. Diese Untersuchung wurde aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt. Der Abstand zwischen den Poren-Häufungen ist nicht konstant und weist Distanzen auf, die um Größenordnungen höher als der mittlere Teilchenabstand oder der Abstand zwischen den „Teilchen-Häufungen“ sind. Der mittlere Teilchenabstand und die Porenabstände sind lediglich qualitativ bestimmt. Allerdings können innere Grenzflächen nicht als die hauptsächliche Keimbildungsart vorliegen, da bei hohen End-Temperaturen eine größere Anzahl an Partikeln, als Poren je  $\mu\text{m}^2$  Fläche beobachtet werden und für alle End-Temperaturen der mittlere Teilchenabstand wesentlich geringer ist als die Abstände zwischen den Poren. Deswegen werden als vorherrschende Keimbildungsart 1-D und 0-D Defekten vermutet.

Die flüssigen Keime können sich auch an Versetzungen und Punktdefekten bilden<sup>[4-7]</sup>. Eine statistische Erhebung der Versetzungsdichte mittels TEM ist zwar möglich, jedoch äußerst zeitaufwendig und wurde daher nicht durchgeführt. Zudem ist es unwahrscheinlich, dass 1-D Defekte nach der TEM-Präparation in derselben Position vorliegen, wie vor dem Temperaturgradienten-Experiment. Aus diesem Grund erfolgt eine zusätzliche Betrachtung der Versetzungsdichte in theoretischer Form. In der Literatur<sup>[21]</sup> wird beschrieben, dass selbst in sorgfältig gezüchteten und geglühten Kristallen Versetzungsdichten von in der Größenordnung von ca.  $1 \times 10^{10}/\text{m}^2$  beobachtet werden. Für reale Legierungen weist die Versetzungsdichte um Größenordnungen höhere Werte auf. Somit ist anzunehmen, dass eine ausreichend hohe Anzahl und Dichte an 1-D Defekten in der Al-Cu-Legierung vorherrschen, um als hauptsächlicher Keimbildungsart von flüssigen Keimen genannt zu werden. Da die Keimbildung an anderen Defektarten als unwahrscheinlicher gelten, wird die Keimbildung der Schmelzphase hauptsächlich an 1-D und/ oder 0-D Defekten stattgefunden haben.

### Diskussion von Material und Methodik

Wie bereits beschrieben, hat die Bestimmung der Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Auswertung der Experimente. Die statistischen Messfehler können minimiert werden, jedoch bleibt der systematische Fehler bei der Umrechnung von Intensitätswerten in Temperaturen bestehen. Dass der systematische Fehler von der Intensität der Wärmestrahlung der Probe ist abhängig, wurde in einer vorangegangenen Arbeit quantifiziert und beträgt maximal 2 K<sup>[17]</sup>. Der systematische Fehler pflanzt sich auf die Bestimmung der Durchmesser von Schmelztröpfchen fort und ist auf die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen  $c_L^*$  und  $c_S^*$  zurückzuführen, die für die Bestimmung der Größe der Schmelztröpfchen entscheidend sind. Mit steigender End-Temperatur steigt der systematische Fehler an, aber beträgt weniger als 1,2 % (Tabelle 8).

Die Auswertung der Größenverteilungen wird durch die Wahl der Klasseneinteilung beeinflusst. Eine geometrische Klasseneinteilung weist im Gegensatz zu einer linearen Einteilung den Vorteil auf, dass mit dem Korrekturverfahren nach Exner eine sehr gute Übereinstimmung von korrigierter und realer Größenverteilung vorliegt und somit die systematischen Fehler durch die Bestimmung über die 2-D Größenverteilung minimiert werden können<sup>[16]</sup>. Als Unterschied zwischen beiden Klasseneinteilungen ist eine vernachlässigbare Verschiebung des  $D_{50}$ -Wertes zu erwarten. Durch Umrechnung der 2-D in 3-D Größenverteilungen werden die Durchmesser von  $Al_2Cu$ -Partikeln um ca. 4 % in ihrer Größe korrigiert (Tabellen 5 und 6). Damit ergibt sich, im Gegensatz zu einer 2-D Verteilung, mit einer räumlichen Größenverteilung eine leichte Erhöhung von Oberfläche und Volumen der Partikel, das ein Sinken der spezifischen Oberfläche nach sich zieht.

Eine Voruntersuchung<sup>[22]</sup> unter Verwendung eines Hochfrequenz-Ofens hat gezeigt, dass sich zusätzlich zum Temperaturgradienten entlang des Probenstabes orthogonal dazu ein radialer Temperaturgradient entwickelt. So wird aus der Literatur<sup>[23]</sup> ersichtlich, dass ein Mittelfrequenz-Ofen aufgrund der geringeren Frequenz eine höhere Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes in ein Material aufweist. Durch die höhere Eindringtiefe wird ein über den

Radius gleichmäßigerer Wärmeeintrag erzielt, welcher den radialen Temperaturgradienten verringert. Zwar wird ein radialer Temperaturgradient in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht, jedoch könnte durch die Verwendung eines Mittelfrequenz-Ofens die Ausbildung eines radialen Temperaturgradienten verringert werden.

Durch die Verwendung des Schwellwertverfahrens nach Otsu tritt bei der Binarisierung im Vergleich zu einer manuellen Vorgehensweise ein systematischer Fehler bis zu 2 % auf (Abschnitt 4.2.2). Dadurch werden tendenziell geringere Durchmesser ermittelt, wodurch die bestimmten Durchmesser geringfügig unterschätzt werden. Die Abweichung ist jedoch vernachlässigbar gering. Durch die Präparation dünner Filme aus dem Gefüge der Probe werden die vermessenen Partikel wahrscheinlich angeschnitten und nicht der reale Durchmesser eines Partikels erfasst. Nach der Umrechnung von 2-D in 3-D Größenverteilungen sind die Werte vom statistischen Erwartungswert des Durchmessers, der Oberfläche und des Volumens leicht erhöht. So werden durch die Umrechnung einer 2-D Größenverteilung in eine räumliche Verteilung (Tabellen 5 und 6), die bekannten systematischen Fehler des Erfassungs- und Verkleinerungseffektes korrigiert. Exner hat gezeigt, dass die Korrektur aus geometrisch eingeteilten Klassen sehr gute Ergebnisse liefert <sup>[16]</sup>. Für jede TEM-Scheibe wurden weniger als 200 Partikel vermessen, wodurch die statistische Auswertung nicht ausreichend abgesichert ist. Da jeder Partikel auf Grund des hohen mittleren Teilchenabstandes einzeln vermessen werden musste, liegt bei der Analyse mittels TEM ein vergleichsweise hoher Aufwand vor. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die Auswertung der Größenverteilungen über 800 Partikel dokumentiert.

Auch im Vergleich mit alternativen durchstrahlenden Verfahren, wie der Durchstrahlung mit Synchrotronstrahlung, wird wegen der benötigten Belichtungszeit nur eine laterale Auflösung von ca. 1,5  $\mu\text{m}$  erreicht <sup>[12]</sup>. Mittels TEM können Strukturen mit wesentlich geringerem Durchmesser aufgelöst werden, da die laterale Auflösung mittels TEM 0,17 nm beträgt und damit eine um 3 Größenordnungen höhere Auflösungsgrenze erreicht wird. Jedoch bestehen bei der Analyse mittels TEM die Nachteile in dem hohen

Präparationsaufwand und der Notwendigkeit einer Korrektur der gemessenen Größenverteilungen. Dennoch liefert die vorgestellte Methodik insgesamt die Möglichkeit die temperaturabhängige Entwicklung von Schmelztröpfchen aus ausgewählten Legierungen bis in den nm-Bereich zu untersuchen.

Anhand von stichprobenartig durchgeführten EDX-Linienanalysen im Bereich der Partikel ist zu erkennen, dass die Partikel mit einer Cu-Konzentration von 53 Gew.%  $\pm$  1 Gew.% zusammengesetzt sind (Anhang, Tabelle 9). Die Zusammensetzung der Al<sub>2</sub>Cu-Phase weist einen temperaturabhängigen Löslichkeitsbereich von ca. 53 Gew.% bis 54 Gew.% auf, wodurch eine Schwankung von bis zu 1 Gew.% zu erklären ist. In Ausnahmefällen wird über einem Partikel, der in Bereichen mit einer höheren durchstrahlbaren Filmdicke aufgefunden wird, eine deutlich geringere Cu-Konzentration als erwartet gemessen (Abbildung 29). Die EDX-Analyse bei der TEM wird stark vom angeregten Bereich beeinflusst, d.h. von der durchstrahlten Filmdicke beeinflusst. In Al-Cu-Legierungen mit makroskopischer Dicke weist die Anregungsbirne des Elektronenstrahls einige  $\mu$ m auf. Bei sehr hohen Dicken und entsprechend geringem Phasenanteil eines Al<sub>2</sub>Cu-Partikels innerhalb des durchstrahlten Filmes, kann die EDX-Analyse dahingehend beeinflusst werden, dass eine gemittelte Konzentration über den Mischkristall und den Partikel gemessen wird. Die Cu-Konzentration des  $\alpha$ -Al-Mischkristalls ist deutlich geringer als die Cu-Konzentration des Partikels. Auch der dazu entgegengesetzte Fall kann vorliegen, bei dem die Cu-Konzentration geringfügig höher als erwartet ist (Abbildung 28). Ein Grund für den erhöhten Messwert könnte ein chemisch selektiver Abtrag bei der Ionenstrahlpolitur sein. Ein anderer Grund könnte eine unebene Probenoberfläche sein, welche eine erhöhte oberflächliche Absorption der Röntgenstrahlung während der EDX-Messung nach sich zieht und das Messergebnis verfälschen würde. Außerdem unterscheiden sich die Netzebenenabstände von Partikel und Mischkristall stark und der Übergang der Grenzfläche scheint teil- oder inkohärent zu sein. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine andere intermetallische Verbindung, wie z.B. die AlCu-Phase vorliegt, da diese eine Cu-Konzentration von ca. 70 Gew.% aufweist. Eine Strukturanalyse würde näheren Aufschluss über die Phase der Partikel liefern,

wurde jedoch aus zeitlichen und technischen Gründen nicht durchgeführt. Da die Konzentration der Partikel näher an der intermetallischen Phase der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Verbindung als an der  $\text{AlCu}$ -Verbindung liegt, werden die Partikel als intermetallische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Verbindung vermutet.

Zusätzlich zum Auftreten sphärischer  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel sind bei der TEM-Charakterisierung plättchenförmige  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen beobachtet worden. Diese Ausscheidungen bilden sich langsam über größere Zeiträume bei hohen Auslagerungstemperaturen. Während eine Wärmebehandlung von Al-Cu-Legierungen in der Technik als festigkeitssteigernde Maßnahme bekannt und erwünscht ist, so liegt bei der Charakterisierung der Schmelzrückstände im TEM ein anderer Fall vor. Die Ausscheidungsgröße und -dichte sind entscheidende Faktoren für die Charakterisierung der sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel, denn mit steigender Anzahl und Größe der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen nimmt die Praktikabilität ab, plättchenförmige  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen von den sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln zu unterscheiden. Drüe<sup>[24]</sup> hat gezeigt, dass unter den gegebenen Parametern durch die Ionenstrahlpolitur eine TEM-Scheibe auf eine Temperatur von bis zu 120 °C erhitzt werden kann. Durch die Wärme bilden sich die  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen und wachsen mit zunehmender Präparationszeit stetig (Abbildung 32 und Abbildung 33). Durch die Verringerung der Porendichte und -größe wurden die Präparationszeit und damit die Ausscheidungsgröße verringert, sowie eine ungehinderte Charakterisierung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel gewährleistet.

Um den Messaufwand mittels TEM zu reduzieren und mehrere Partikel gleichzeitig vermessen zu können, wurde der Versuch unternommen den  $\alpha$ -Al-Mischkristall aufzulösen, ohne die sphärischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel zu verändern. Es konnte an einer Tiefenätzung des Probengefüges gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase nach dem Ätzprozess nicht signifikant verändert wurde (Abbildung 14). Somit ist es theoretisch möglich eine  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase aus einem  $\alpha$ -Al-Mischkristall herauszulösen. Jedoch wird beim vollständigen Herauslösen der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel eine deutlich höhere Ätzzeit benötigt und nach dem Ätzen keine reine  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase vorgefunden (Abbildung 16). Dass eine stark verdünnte Säurekonzentration existiert, bei der

die makroskopische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase nicht angegriffen wird, kann durch Ätzversuche an einer makroskopisch reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase mit verschiedenen Verdünnungsstufen von Salzsäure gezeigt (Abbildung 15). Es konnte gezeigt werden, dass mit einer verdünnten Säurelösung nach dem Ätzprozess Partikel in der Größenordnung des Erwartungswertes der aufgelösten TEM-Scheibe vorgefunden werden. Allerdings liegen die Partikel nach dem Ätzprozess als annähernd reine Cu-Phase vor (Abbildung 16). Diese Beobachtung steht im deutlichen Gegensatz zu der Beobachtung an der reinen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase. Es wird vermutet, dass die mikroskopischen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel eventuell aufgrund der wesentlich höheren spezifischen Oberfläche, als die der makroskopischen Phase, angegriffen werden. Zwar wird vermutet, dass die Partikel in erster Näherung in Größe und Form bestehen bleiben, jedoch kann nicht quantifiziert werden, wie stark die Größe der Partikel durch das Ätzen verändert wird und damit die weitere Charakterisierung verfälschen würde. Eine höhere Verdünnung der Säurekonzentration ist auch keine Alternative, da sich eine TEM-Scheibe dann in keiner praktikablen Zeitspanne mehr auflösen lässt. Einen neuen Ansatz für eine weitere Untersuchung könnte eine andere Säurelösung oder das Ätzen bei tieferen Temperaturen liefern.

Außerdem wurden bei TEM-Scheiben mit niedrigen End-Temperaturen vereinzelt  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel mit Grenzflächen mit einem nahezu geradlinigen Verlauf beobachtet (Abbildung 27). So liegen bei einer End-Temperatur im Korninneren  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel mit vermuteter Facettierung gleichzeitig neben  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln mit kreisförmiger Form vor. Eine Untersuchung mittels HR-TEM liefert jedoch keinen eindeutigen Hinweis auf die Natur der Grenzflächen. Es kann kein scharfer Übergang der Netzebenen von der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase zum  $\alpha$ -Al-Mischkristall beobachtet werden. Stattdessen liegt ein Übergangsbereich der Netzebenen vor. Dies spricht entweder für eine teilkohärente Grenzfläche oder dafür, dass eine Darstellung der Netzebenen an der Grenzfläche nicht möglich ist. Die Gründe für eine beschränkte Darstellung können zwei mögliche Ursachen haben. Zum einen können Strahlenschäden durch die Ionenstrahlpolitur auftreten. Zum anderen können zu große Dickenunterschiede im Übergangsbereich zwischen Al-Mischkristall und der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase einen

Übergangsbereich erklären. Die Dickenunterschiede können wiederum durch einen chemisch selektiven Abtrag zwischen beiden Phasen durch die Ionenstrahlpolitur entstehen.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde anhand einer Al-Cu-Legierung eine Methode vorgestellt, um Durchmesser von Schmelztröpfchen in Abhängigkeit ihres Temperatur-Zeit-Verlaufes zu bestimmen. Insgesamt wurden von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikeln und Schmelztröpfchen der statistische Erwartungswert des Durchmessers, das Volumen und die Oberfläche bestimmt, deren Werte mit zunehmender End-Temperatur und Zeit immer schneller wachsen. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Schmelztröpfchen konnte qualitativ als Funktion der Wachstumszeit und des Temperaturgradienten beschrieben werden. So liegt bereits zu Beginn des Schmelzens eine sehr hohe Wachstumsgeschwindigkeit vor und mit steigender Zeit und Temperatur nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit schneller zu. Die Keimbildung von Schmelze an Korngrenzen und Poren konnte als nicht signifikant ausgeschlossen werden. Sicher ist, dass sich die flüssigen Keime an 0-D oder 1-D Defekten gebildet haben. Über EDX-Analysen konnte die Zusammensetzung der  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Phase bestätigt und die Konzentrationsverteilung um den Erstarrungsbereich von ehemaligen Schmelztröpfchen quantifiziert werden. Zusätzlich wurde der Präparations-einfluss auf die TEM-Charakterisierung minimiert. So ist es gelungen, den Porendurchmesser durch Walzen deutlich zu verringern und das Wachstum von plättchenförmigen Ausscheidungen, durch die optimierten Bedingungen für die Ionenstrahlpolitur, zu reduzieren. Der systematische Fehler bei der Bestimmung von 2-D Größenverteilungen wurde durch Umrechnung in räumliche Größenverteilungen für  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikel korrigiert. Es besteht ein systematischer Fehler bei der Bestimmung von Durchmessern der Schmelztröpfchen durch die Binarisierung und die Temperaturmessung. Der systematische Fehler beträgt für eine erwartete Temperaturabweichung von 2 °C weniger als 1,2 % und ist auf die Temperaturabhängigkeit der berechneten Gleichgewichtskonzentrationen von Cu zurückzuführen. Mit der vorliegenden Methodik wird ein Verfahren geliefert, mit dem es möglich ist das Wachstum der Schmelzphase in frühen Stadien des Schmelzprozesses zu charakterisieren und Rückschlüsse auf die vorherrschende Keimbildung zu treffen.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] T. Hsieh, R. Balluffi, „Experimental study of grain boundary melting in aluminum“, *Acta Metallurgica* **37** (1989) 1637-1644.
- [2] Q. Mei, K. Lu, „Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals“ *Progress in Materials Science* **52** (2007) 1175-1262.
- [3] J. Daeges, H. Gleiter, J. Perepezko, „Superheating of metal crystals“, *Physics Letters A* **119** (1986) 79-82.
- [4] T. Gorecki, „Vacancies and changes of physical-properties of metals at melting-point“, *Zeitschrift für Metallkunde* **65** (1974) 426-431.
- [5] T. Gorecki, „Vacancies of changes of 1st coordination sphere radius of metals at melting-point“, *Zeitschrift für Metallkunde* **67** (1976) 269-273.
- [6] S. Phillpot, J. Lutsko, D. Wolf, „Nucleation and kinetics of thermodynamic melting: A molecular dynamics study of grain-boundary induced melting in silicon“, *Solid State Communications* **70** (1989) 265-268.
- [7] J. Lutsko, D. Wolf, S. Phillpot, S. Yip, „Molecular-dynamics study of lattice-defect-nucleated melting in metals using an embedded-atom-method potential“ *Physical Review B* **40** (1989) 2841-2855.
- [8] A. M. Alsayed, „Premelting at Defects Within Bulk Colloidal Crystals“, *Science* **309** (2005) 1207-1210.
- [9] M. Volmer, A. Weber, „Keimbildung in übersättigten Gebilden“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie - Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* **119** (1926) 277-301.
- [10] R. Becker, W. Döring, „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“, *Annalen der Physik* **416** (1935) 719-752.
- [11] K. Iland. *Experimente zur homogenen Keimbildung von Argon und Stickstoff*, Cuvillier Verlag, Göttingen 2004.
- [12] L. Arnberg, R. H. Mathiesen, „The real-time, high-resolution x-ray video microscopy of solidification in aluminum alloys“, *Journal of Minerals* **59** (2007) 20-26.
- [13] S. Fischer, M. Rettenmayr, „Observation of the formation of liquid droplets in steep temperature gradients“, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **27** (2012) 12019-12025.
- [14] S. Fischer, M. Rettenmayr, „Observation of early melting stages of an Al-Cu alloy in a temperature gradient“, *International Journal of Materials Research* **102** (2011) 1226-1231.

- 
- [15] M. Rettenmayr, „Solidification and melting processes – one of the fundamental asymmetries in nature“, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **62** (2009) 265-268.
- [16] H. E. Exner, „Size distribution analysis of grains pores and particles“, *Zeitschrift für Metallkunde* **57** (1966), 755-763.
- [17] S. Szemkus. *Studie zur Bewegung von flüssigen Filmen im Temperaturgradienten*, FSU Jena, Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek, Jena, 2011.
- [18] E. Hornbogen, B. Skrotzki. *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, Springer, Berlin, 2009.
- [19] D. Feijóo. *Oberflächenkrümmungen und der Einfluss der Mikroergerungen auf die Vergrößerungskinetik von Dendriten*, 182nd ed., Grund- und Werkstoffe, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990.
- [20] E. Forwerk. *Bewertung verschiedener Verfahren zur Messung eines Temperaturgradienten*, Studienarbeit: FSU Jena, Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek, Jena, 2010.
- [21] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [22] D. Weller. *Untersuchung der Keimbildung von Schmelze in einem homogenen Al-Mischkristall*, Diplomarbeit: FSU Jena, Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek, 2011.
- [23] G. Benkowsky. *Induktionserwärmung. Härten, Glühen, Schmelzen, Löten, Schweißen*, Verlag Technik GmbH, Berlin 1990.
- [24] M. Drüe. *Thermographische Analyse der Probenerwärmung während der Ionenstrahlpräparation*, Diplomarbeit: FSU Jena, Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek, Jena, 2010.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Skizzierter Ausschnitt des Al-Cu-Phasendiagramms. Dargestellt sind: Schmelzen (I), Cu-Übersättigung des Festkörpers (II), Unterkühlung (III) und Al-Übersättigung der Schmelze (IV). .....	6
Abbildung 2:	schematische Darstellung der Erstarrung eines $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Partikels im Konzentrationsprofil (links) und im Querschnitt (rechts) mit $t_0 < t_1$ und ein Ausschnitt aus dem binären Al-Cu-Phasendiagramm. ....	8
Abbildung 3:	Übersicht der experimentellen Durchführung. Die grauen Kästchen beziffern die Kapitel. ....	11
Abbildung 4:	schematischer Aufbau des Versuches zur Erzeugung und Messung eines Temperaturgradienten in einer Probe. Das Temperatur-Weg-Profil ist für einen beliebigen Zeitpunkt während des Experiments skizziert. ....	13
Abbildung 5:	Schema zur Berechnung der Positionen der Scheibenmittelpunkte $a_n$ zur relativen Position der Liquidustemperatur $x(T_L)$ . ....	17
Abbildung 6:	Schematischer Aufbau einer Anlage zum Probendünnen, mittels elektrolytischem Doppelstrahlverfahren. ....	18
Abbildung 7:	Schema einer Anlage zur Ionenstrahlpolitur. ....	19
Abbildung 8:	Schematische Darstellung einer TEM-Scheibe mit Loch. Draufsicht auf die TEM-Scheibe (links) und Querschnitt am Randbereich des Loches (rechts). ....	20
Abbildung 9:	Messwerte mit Umrechnungsfunktion $T(I)$ (Tabelle 3) als polynomische Interpolationsfunktion der Temperatur ( $T$ ) über die Intensität ( $I$ ). ....	25
Abbildung 10:	3-D Darstellung vom Temperatur-Weg-Zeit-Profil für einen Zeitraum $t(T > T_L)$ , bei Temperaturen $T > T_L$ . ....	27
Abbildung 11:	a) Aufnahmen (REM, RE) vom Längsschnitt der Al-Cu-Probe mit dem Temperaturverlauf zum Ende des Experiments (gepunktete Linie). b) Übergang bei $x(T_L)$ von einer feindendritischen (links) zu einer koaleszierten Struktur (rechts). ....	28
Abbildung 12:	2-D Verlauf der schematischen Darstellung des T-x-t-Profils (rechts). Probe im T-x-Profil (links) mit Temperaturverlauf zum ausgewählten Zeitpunkt kurz vor dem Ende des Experiments (gestrichelte Linie). ....	29
Abbildung 13:	Auftragung der zeitlichen Temperaturverläufe für die jeweiligen Endtemperaturen ( $T_{end}$ ) der TEM-Scheiben. ....	29

Abbildung 14: Aufnahme (REM, BSE) eines tiefeingätzten Querschliffes einer Al-Cu-Probe nach dem Einfluss eines Temperaturgradienten-Experiments. Al <sub>2</sub> Cu-Phase (hell), α-Al-Mischkristall (dunkel).....	33
Abbildung 15: Auftragung der Cu-Konzentration über der Säurekonzentration nach einer Ätzzeit von 22 h an einer reinen Al <sub>2</sub> Cu-Phase. Die gestrichelte Linie markiert die Cu-Konzentration der reinen Al <sub>2</sub> Cu-Phase. ....	33
Abbildung 16: Cu-Konzentrationsprofil (links) und REM-Aufnahme (rechts) von agglomerierten Cu-Partikeln nach Auflösen des α-Al-Mischkristalls und anschließender Filtration. ....	34
Abbildung 17: exemplarische Darstellung einer a) nicht modifizierten TEM-Aufnahme und b) eines umgewandelten Binärbildes. ....	35
Abbildung 18: Auftragung der relativen Häufigkeit über die logarithmisch skalierte Klassenmitte. ....	36
Abbildung 19: Summenhäufigkeit der Größenverteilung der Al <sub>2</sub> Cu-Phase über die logarithmisch skalierte Klassenmitte aufgetragen. ....	37
Abbildung 20: Auftragung der relativen Häufigkeit über der geometrisch eingeteilten Klassenmitte für die 2-D Größenverteilungen von Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln. ....	39
Abbildung 21: Auftragung der relativen Häufigkeit über der linear eingeteilten Klassenmitte für 2-D Größenverteilungen.....	39
Abbildung 22: Auftragung der 3-D Erwartungswerte von Durchmessern von Schmelztröpfchen und Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln über die End-Temperatur.....	41
Abbildung 23: Auftragung der 3-D Erwartungswerte von Durchmessern von Schmelztröpfchen und Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln über die Zeit, welche sich die jeweilige Spezies oberhalb T <sub>S</sub> bis zum Abschrecken befanden.....	42
Abbildung 24: Auftragung des Verhältnisses von Durchmesser zur Zeit t <sub>a</sub> über der End-Temperaturen für 3-D Durchmesser von Schmelztröpfchen und Partikeln. ....	43
Abbildung 25: Auftragung des gemessenen Flächenanteils von Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln und des theoretischen Gleichgewichtsphasenanteils der Schmelzphase über der End-Temperatur. ....	44
Abbildung 26: Übersichtsaufnahme (TEM, HF) eines Bereiches mit mehreren Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln bei einer End-Temperatur von a) 596 °C und b) 574 °C. ....	45
Abbildung 27: TEM-Aufnahmen eines Al <sub>2</sub> Cu-Partikels bei 596 °C: a) Aufnahme im Dunkelfeld b) HR-TEM Aufnahme der Phasengrenzfläche.....	47
Abbildung 28: Konzentrationsprofil über einen Al <sub>2</sub> Cu-Partikel (entlang des roten Pfeils) bei einer End-Temperatur von 608 °C. ....	48

Abbildung 29: EDX-Flächenanalyse über ein Gebiet mit drei Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln bei einer End-Temperatur von 588 °C. Der schwarz eingerahmte Bereich markiert die Detailansicht von Abbildung 30.....	50
Abbildung 30: Detailansicht einer EDX-Flächenanalyse in der näheren Umgebung von Al <sub>2</sub> Cu-Partikeln bei einer End-Temperatur von 588 °C.....	50
Abbildung 31: Aufnahme (REM, RE) des Probengefüges mit a) vor dem Walzen und b) nach dem Walzen.....	51
Abbildung 32: TEM-Aufnahme nach 6 h Ionenstrahlpolitur.....	52
Abbildung 33: TEM-Aufnahmen von Al <sub>2</sub> Cu-Ausscheidung (dunkel) in (100)-Richtung im α-Al-Mischkristall (hell). a) Übersichtsaufnahme nach 3 h Ionenstrahlpolitur. HR-TEM-Aufnahme einer Ausscheidung im b) Ober- und c) Unterfokus.....	53
Abbildung 34: lichtmikroskopische Aufnahmen von makrogeätzten Gefügen mit einer Glühzeit von a) 72 h und b) 4 h.....	54
Abbildung 35: zeitliche Temperaturverläufe an den Positionen der End-Temperaturen für Temperaturen mit $T > T_S$ .....	74
Abbildung 36: örtlicher Temperaturverlauf zum Zeitpunkt des Abfalls im Temperaturgradienten ( $t = 22$ s). Das Probenende befindet sich an der Position -1,50 mm.....	74
Abbildung 37: Auftragung der relativen Häufigkeit über der linear eingeteilten Klassenmitte: a) für niedrige $T_{end}$ b) für hohe $T_{end}$ .....	75
Abbildung 38: Auftragung der relativen Häufigkeit über der geometrisch eingeteilten Klassenmitte: a) für niedrige $T_{end}$ b) für hohe $T_{end}$ .....	75
Abbildung 39: Auftragung der Summenhäufigkeit über der Klassenmitte im Wahrscheinlichkeitsnetz bei verschiedenen End-Temperaturen.....	76
Abbildung 40: Darstellung der Einzelwerte der Temperatur in Abhängigkeit der Intensität (links), Abweichung (Residuum) der Einzelwerte von der interpolierten Funktion in Abhängigkeit der Temperatur (rechts). <sup>[15]</sup> .....	77
Abbildung 41: lichtmikroskopische Aufnahmen einer TEM-Scheibe nach 3 h Ionenstrahlpolitur. Die Linien entsprechen dem Verlauf von Korngrenzen.....	78

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Korrekturfaktoren $C_r$ von einer 2-D in eine 3-D Größenverteilung. <sup>[16]</sup> .....	10
Tabelle 2:	Präparationsschritte für das Schleifen und Polieren. ....	15
Tabelle 3:	Die Koeffizienten der polynomischen Funktion fünften Grades. ....	26
Tabelle 4:	Die Aufheizraten $dT/dt$ und die Zeiten, welche die Scheiben oberhalb $T_S$ , bzw. bis zum Abschrecken ausgesetzt waren, sind für die End- Temperaturen tabelliert.....	30
Tabelle 5:	Berechnete 2-D Größen von $Al_2Cu$ -Partikeln. ....	37
Tabelle 6:	Berechnete 3-D Größen von $Al_2Cu$ -Partikeln. ....	37
Tabelle 7:	Berechnete 3-D Größen von Schmelztröpfchen. ....	41
Tabelle 8:	prozentuale Fehlerwerte bei der Bestimmung der 2-D Durchmesser von Schmelztröpfchen jeder End-Temperatur für eine angenommene Temperaturabweichung von 2 K. ....	44
Tabelle 9:	Cu-Konzentration von $Al_2Cu$ -Partikeln für verschiedene End-Temperaturen in Gew.%.....	77
Tabelle 10:	Auflistung des gemessenen Flächenanteils von $Al_2Cu$ -Partikeln und des theoretischen Gleichgewichtsphasenanteils der Schmelzphase für verschiedene End-Temperaturen.....	77

## Anhang

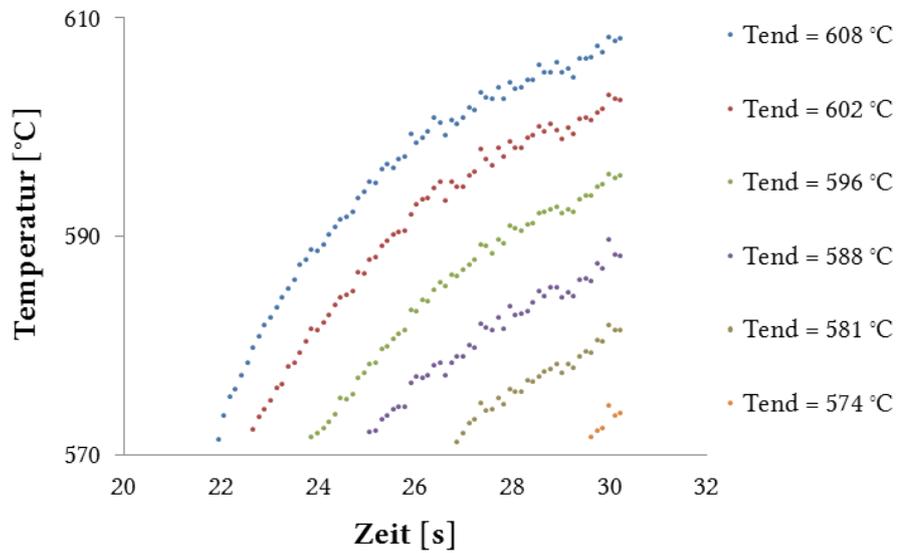


Abbildung 35: zeitliche Temperaturverläufe an den Positionen der End-Temperaturen für Temperaturen mit  $T > T_s$ .

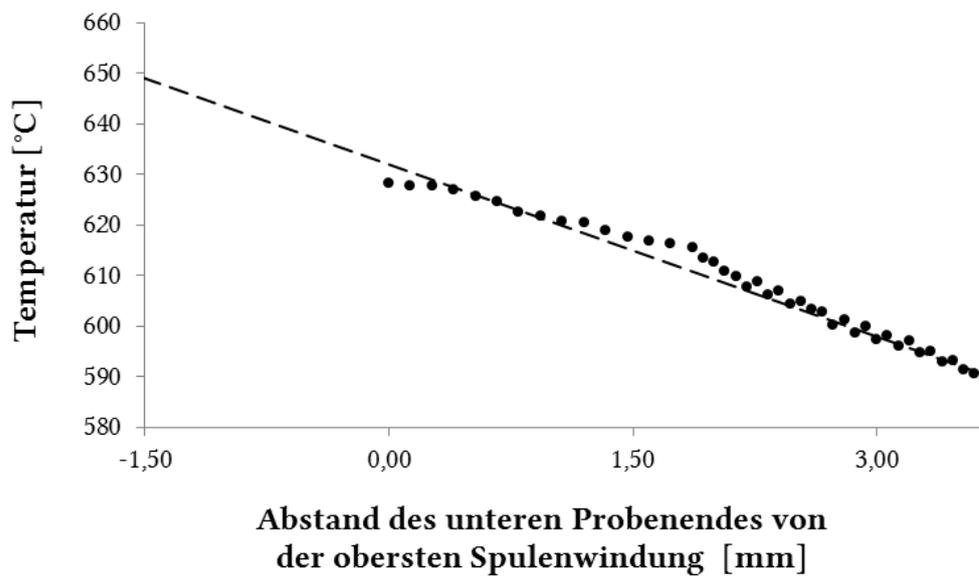


Abbildung 36: örtlicher Temperaturverlauf zum Zeitpunkt des Abfalls im Temperaturgradienten ( $t = 22$  s). Das Probenende befindet sich an der Position  $-1,50$  mm.

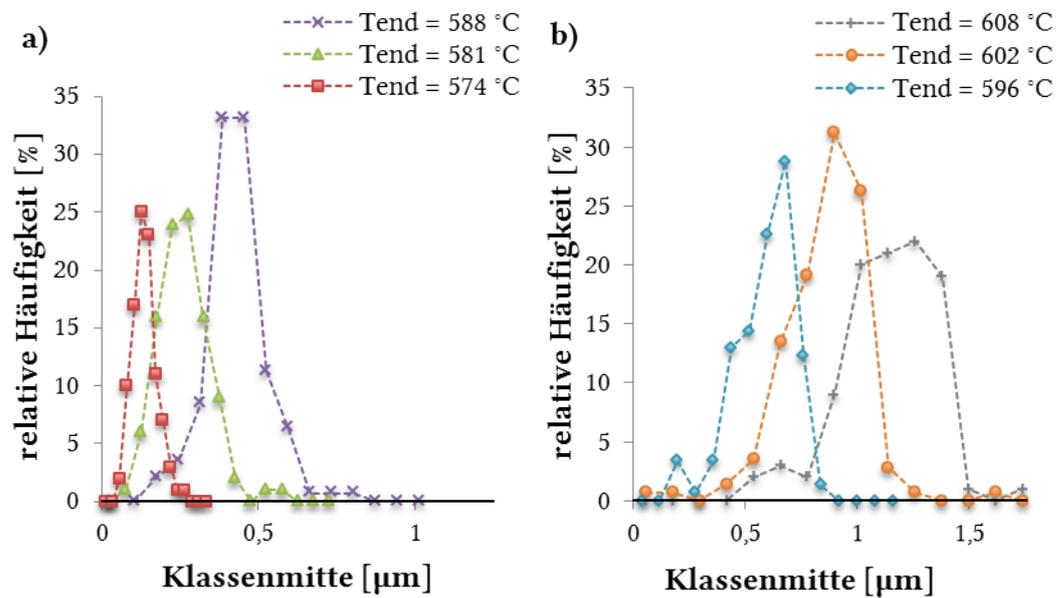


Abbildung 37: Auftragung der relativen Häufigkeit über der linear eingeteilten Klassenmitte: a) für niedrige  $T_{end}$  b) für hohe  $T_{end}$ .

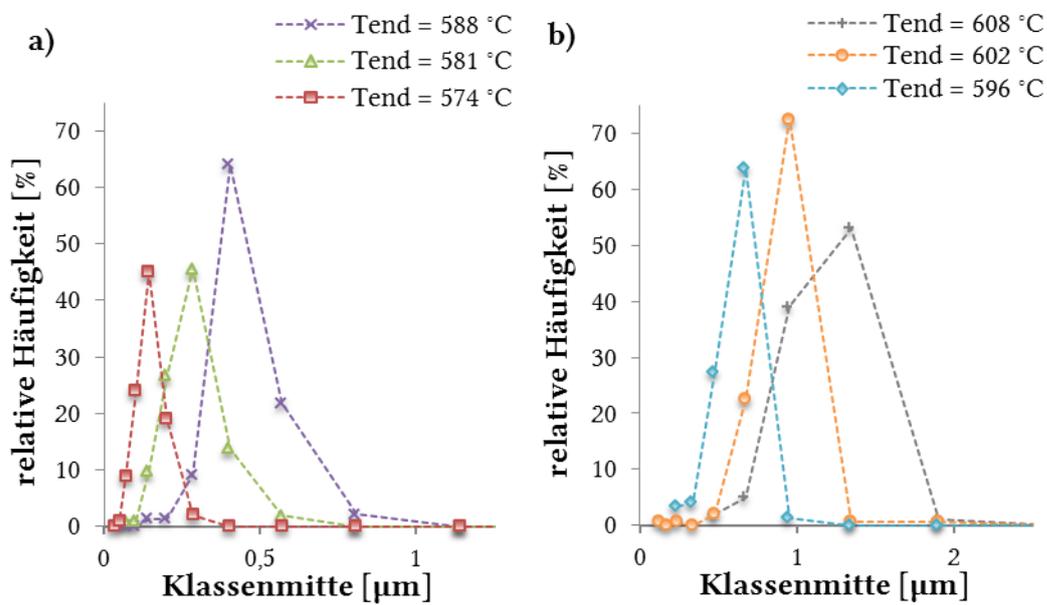


Abbildung 38: Auftragung der relativen Häufigkeit über der geometrisch eingeteilten Klassenmitte: a) für niedrige  $T_{end}$  b) für hohe  $T_{end}$ .

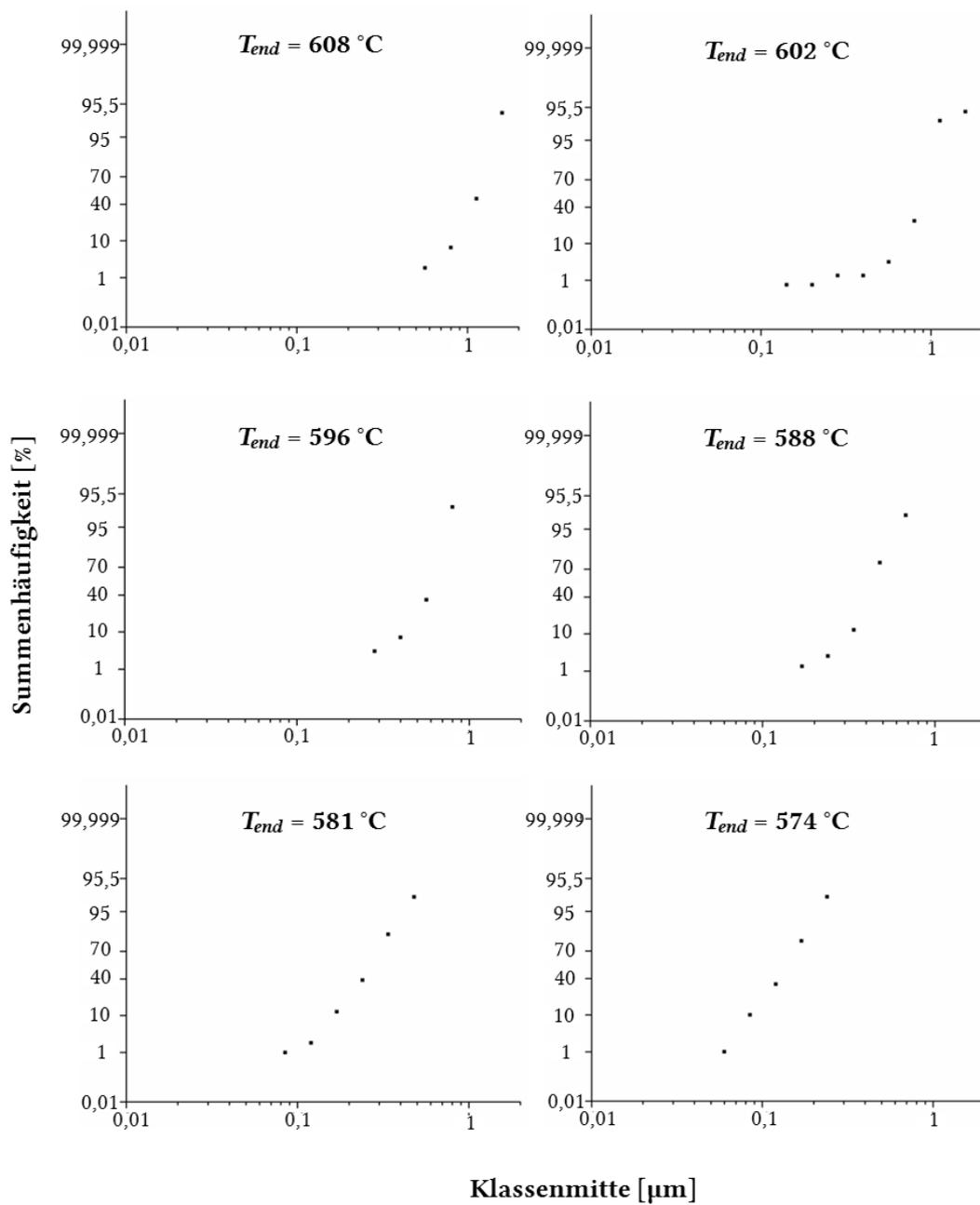


Abbildung 39: Auftragung der Summenhäufigkeit über der Klassenmitte im Wahrscheinlichkeitsnetz bei verschiedenen End-Temperaturen.





Abbildung 41: lichtmikroskopische Aufnahmen einer TEM-Scheibe nach 3 h Ionenstrahlpolitur. Die Linien entsprechen dem Verlauf von Korngrenzen.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Jena, den 16.02.2012

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## **Nutzung der Arbeit**

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, den 16.02.2012

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

## **Danksagung**

Ich möchte mich an dieser Stelle für die wunderbare Aufnahme in die Arbeitsgruppe der metallischen Werkstoffe unter der Leitung von Prof. Markus Rettenmayr bedanken, welche mir alle stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Mein besonderer Dank geht an meine Betreuerin Stephanie Fischer und Prof. Rettenmayr, welche mir durch viele konstruktive Diskussionen zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.