

Experimentelle Untersuchungen zu frühen Stadien des Schmelzens im Temperaturgradienten

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Ing. **Stephanie Fischer**
geboren am 27. Juni 1984 in Greiz

Gutachter:

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

Otto-Schott-Institut für Materialforschung an der Friedrich-Schiller-Universität
Jena

2. Prof. Dr. Dr. h.c. Lorenz Ratke (Korreferent)

Institut für Materialphysik im Weltraum am Deutschen Zentrum für Luft- und
Raumfahrt (DLR) Köln

3. Prof. Dr. Gerhard Wilde

Institut für Materialphysik an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

Tag der Disputation: 9. Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	3
2.1	Asymmetrie zwischen Schmelzen und Erstarren	3
2.2	Theorien des Schmelzens	3
2.2.1	Schmelzen mit Keimbildung	4
2.2.2	Schmelzen ohne Keimbildung	6
2.3	Dokumentation von Schmelztröpfchen	8
2.3.1	Erzeugung von Schmelztröpfchen bei einer einheitlichen Temperatur oberhalb der Solidustemperatur	8
2.3.2	Schmelztröpfchen im Temperaturgradienten	10
2.4	Thermophysikalische Eigenschaften von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$	12
2.5	Dynamische Prozesse in der Mushy Zone	13
2.5.1	Temperaturgradientenzonenschmelzen	14
2.5.2	Bewegung flüssiger Filme	16
2.5.3	Massetransport innerhalb des Zweiphasengebiets fest/flüssig	19
3	Experimentelle Methoden und Simulation	22
3.1	Wärmebehandlungen im Temperaturgradienten	22
3.1.1	Erzeugung kleiner kugelförmiger Partikel und flüssiger Filme	22
3.1.2	Quantifizierung des Massetransports innerhalb der Mushy Zone	24
3.2	Messung des Temperaturgradienten	27
3.3	Bestimmung der Abkühlrate	29
3.4	Präparation der Proben	31
3.4.1	Schleifen und Polieren	31
3.4.2	Präparation elektronentransparenter Proben	31
3.5	Auswertemethodik der Größenverteilungen der Al_2Cu -Partikel	32
3.6	Schmelzpunktbestimmung mittels leistungsgesteuerter dynamischer Differenzkalorimetrie	34
3.7	Simulationsrechnungen	35
3.7.1	Modell zur Simulation von fest/flüssig Phasenumwandlungen	35
3.7.2	Berechnung des Massetransports innerhalb und aus der Mushy Zone	36
4	Ergebnisse	37
4.1	Gefügeentwicklung im Temperaturgradienten	37

4.2	Keimbildung an Grenzflächen: flüssige Filme	41
4.2.1	Breite flüssiger Filme	41
4.2.2	Segmentierung flüssiger Filme	43
4.3	Keimbildung der Schmelze im Korninneren	45
4.3.1	Eutektische und einphasige Partikel im Korninneren	46
4.3.2	Größenverteilung einphasiger Partikel aus Al_2Cu	49
4.3.3	Bestimmung des Tröpfchenradius aus dem Partikelradius	53
4.4	Kalorimetrische Untersuchung von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$	55
4.5	Quantifizierung des Massetransports aus der Mushy Zone	58
5	Diskussion	62
5.1	Bewegung flüssiger Filme	62
5.2	Belege für Keimbildung von Schmelze im Korninneren	69
5.2.1	Zusammenhang von Tröpfchenradius und der Bildung von Partikeln	69
5.2.2	Monomodale und bimodale Größenverteilungen von Partikeln	71
5.3	Keimbildungsraten im Korninneren	73
5.3.1	Bestimmung des Zeitpunkts der Keimbildung	73
5.3.2	Berechnung der Größenverteilung der Tröpfchen aus der Grö- ßenverteilung der Partikel	74
5.3.3	Bestimmung der Keimbildungsraten der Schmelztröpfchen	75
5.4	Schmelzpunkterniedrigung durch Krümmung der Grenzfläche	79
5.5	Änderung der spezifischen Schmelzenthalpie mit dem Radius	82
5.6	Massetransport innerhalb der Mushy Zone	86
6	Zusammenfassung	91
	Literatur	93
	Anhang	104
	Abbildungsverzeichnis	105
	Tabellenverzeichnis	108

1 Einleitung

Im Bereich der metallischen Werkstoffe spielen die fest/flüssig Phasenumwandlungen Erstarren und Schmelzen eine zentrale Rolle bei der Gefügebildung. Dabei lag in den vergangenen Jahrzehnten die Aufmerksamkeit vorrangig auf der Erstarrung. Der inverse Prozess, das Schmelzen, wurde weitgehend vernachlässigt, da es als Zwischenschritt betrachtet wurde und aus ihm kein Werkstoff direkt hervorgeht. Allerdings beeinflusst lokales Schmelzen das Gefüge auch während der Erstarrung oder bei Wärmebehandlungen, in denen die Solidustemperatur überschritten wird und einzelne Gefügebestandteile aufschmelzen. In den letzten Jahren entstand ein Bewusstsein dafür, dass sich die Prozesse Schmelzen und Erstarren nicht vollkommen trennen lassen und beide die Struktur und damit die Eigenschaften eines Werkstoffs bestimmen. Das Verständnis des Einflusses verschiedener Prozessparameter der Erstarrung ist sowohl aus qualitativer wie auch aus quantitativer Sicht schon weit fortgeschritten. Lange Zeit wurden treibende Kräfte und deren Umsetzung über die Kinetik aus der Erstarrung symmetrisch auf das Schmelzen übertragen. Eine solche Übertragung liefert allerdings nur in ausgewählten Fällen, wie dem Schmelzen unter Gleichgewichtsbedingungen, realistische Ergebnisse. Mit dem Verständnis der Asymmetrie von Schmelzen und Erstarren, insbesondere im Hinblick auf die Keimbildung und die Umverteilung von Legierungsatomen, wächst das Interesse, den Schmelzprozess näher zu charakterisieren und zu verstehen.

Die experimentelle Untersuchung des Schmelzens ist im Vergleich zur Erstarrung wesentlich aufwendiger. Während sich der Erstarrungsprozess direkt auf das Gefüge auswirkt, gewährt die Schmelze keinen Einblick in den vorangegangenen Prozess, da dieser nicht unmittelbar in Veränderungen der Struktur beobachtbar ist. Die Keimbildung der Schmelze erfolgt in der Regel heterogen an Kristallbaufehlern. Bisher wurde Schmelzen allerdings nur an zweidimensionalen Kristallbaufehlern, wie der Oberfläche und Korngrenzen, näher untersucht. Es gibt allerdings Hinweise, dass die Schmelze auch im Korninneren an ein- und nulldimensionalen Fehlern Keime bildet. Direkt gezeigt wurde dies bis heute nicht. Außerdem existieren keine genauen Kenntnisse über kinetische Aspekte des Schmelzens, wie beispielsweise die Keimbildungsrate der Schmelze oder das Keimwachstum. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit sollen einen Beitrag leisten, diese Wissenslücken im Bereich der fest/flüssig Phasenumwandlungen zu schließen. Dazu wird eine experimentelle Methode im Hinblick auf die Untersuchung der frühen Stadien des Schmelzens weiterentwickelt.

Neben den Fragen der Keimbildung sind die frühen Stadien des Schmelzens durch lokale Umschmelzprozesse charakterisiert. Diese wiederum werden nach weit ver-

breiteter Ansicht allein durch Diffusion aufgrund von temperaturbedingten Konzentrationsunterschieden an den fest/flüssig Grenzflächen getrieben. Ein tiefergehendes Verständnis des Einflusses der Umschmelzprozesse auf die Einstellung lokaler Gleichgewichte und ihres Beitrags zum makroskopischen Massetransport aus dem Zweiphasengebiet fest/flüssig fehlt bislang. Im Rahmen dieser Arbeit soll die quantitative Analyse des Massetransports und der Bewegung von flüssigen Filmen das Verständnis in dieser Hinsicht vertiefen.

2 Stand des Wissens

2.1 Asymmetrie zwischen Schmelzen und Erstarren

Schmelzen und Erstarren sind Phasenumwandlungen, an denen immer mindestens eine feste und eine flüssige Phase beteiligt sind. Solange Schmelz- und Erstarrungsprozesse mit so geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten ablaufen, dass Gleichgewicht an der fest/flüssig Grenzfläche herrscht und Keimbildungseffekte keine Rolle spielen, ist es möglich, Schmelzen und Erstarren symmetrisch zu behandeln. In den seltenen Fällen, wo Schmelzprozesse kontrolliert eingestellt werden wie beim gerichteten Schmelzen (Benielli et al. [1]), sind Gesetzmäßigkeiten aus der Erstarrungstheorie auf das Schmelzen übertragbar. In technologisch relevanten Fällen verbieten eine Vielzahl von Asymmetrieaspekten die Übertragung von aus der Erstarrung bekannter Regeln. Rettenmayr [2] listet die gravierenden Unterschiede zwischen Schmelzen und Erstarren systematisch auf. Als besonders auffallend werden zunächst die Unterschiede in den Aufheiz- und Abkühlkurven eines Stoffes benannt. Beim Erstarren ist Keimbildung ohne Unterkühlungen nicht möglich, während sich ein Festkörper nicht ohne Weiteres überhitzen lässt.

Für das Schmelzen werden Legierungsatome in einer Menge benötigt, die der Festkörper als Ausgangsphase aufgrund seiner in der Regel geringeren Konzentration und aufgrund der langsameren Diffusion nicht unmittelbar freisetzt. Im umgekehrten Fall, der Erstarrung, nimmt die Schmelze als Ausgangsphase alle Legierungsatome auf, die der Festkörper als Produktphase nicht einbaut. Dazu trägt neben der höheren Löslichkeit der Legierungselemente in der Schmelze auch die um drei bis vier Größenordnungen schnellere Diffusion in der Schmelze bei.

Im Gegensatz zur Erstarrung wird Schmelzen von einigen Autoren als „katastrophale Phasenumwandlung“ beschrieben. Mei und Lu [3] beschreiben verschiedene Szenarien des katastrophalen Schmelzens als Extremfälle in einem Übersichtsartikel. Sie diskutieren mechanische, isochore, isenthalpische und isentropische Katastrophen.

2.2 Theorien des Schmelzens

Die Thermodynamik heterogener Gleichgewichte sagt voraus, dass Schmelzen auftreten kann, sobald die Gibbs-Energie der Schmelze niedriger ist als die des Festkörpers. Im Detail reicht diese rein thermodynamische Sichtweise nicht aus. Sie lässt beispielsweise die Mechanismen des Schmelzens unbeachtet und beantwortet auch Fragen der Kinetik nicht. Was genau passiert, wenn ein Festkörper schmilzt, ist Gegenstand langjähriger Forschungen und bisher nicht in jeder Einzelheit geklärt.

2.2.1 Schmelzen mit Keimbildung

Dash [4] untersucht den Beginn des Schmelzens an einer freien Oberfläche. Am Schmelzpunkt besitzt ein von seiner eigenen Schmelze benetzter Festkörper eine geringere freie Enthalpie als ein unbenetzter, da die fest/gasförmig Grenzflächenenergie in der Regel größer ist als die Summe aus der fest/flüssig und flüssig/gasförmig Grenzflächenenergie ($\gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv} < 0$). Dash zeigt u. a. mittels Neutronenbeugung, dass sich ein flüssiger Film auf der Oberfläche bereits bei einer Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunkts bildet („Pre-melting“) und die Dicke des flüssigen Films auf der Oberfläche mit der Temperatur steigt. Dash [5] betont die Abgrenzung dieses Prozesses vom Beginn des Schmelzens an Oberflächen aufgrund einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung.

Die Schmelze bildet auch an Korngrenzen Keim. Allerdings wird die Temperatur, bei der die Keimbildung an Korngrenzen beginnt, kontrovers diskutiert. Unstrittig ist, dass eine Korngrenze aufgrund ihrer im Vergleich zum Volumen lokal erhöhten Freien Energie früher schmilzt. Strittig ist allein das Ausmaß des Pre-melting. Es fehlt eine exakte Definition, ab wann die Umordnung einiger Atome an der Grenzfläche als Schmelzen bezeichnet werden kann. Deshalb kommen Experimentatoren und Theoretiker und auch Theoretiker untereinander zu unterschiedlichen Ergebnissen. In polykristallinen Materialien wird von Balluffi und Hsieh [6] bis zu einer Temperatur von $(0,999 \pm 0,001) \cdot T_m$ im Beugungsbild kein Verschwinden der Kristallinität beobachtet. Deshalb hält z. B. Joos [7] Pre-melting an Korngrenzen vor allem in Polykristallen für vernachlässigbar.

Chan et al. [8] bestimmen den Beginn des Schmelzens mithilfe eines Transmissions-elektronenmikroskops mit Heiztisch anhand der Veränderung der kristallinen Ordnung ausgewählter Großwinkelkorngrenzen in gezüchteten Al-Bikristallen. Drehkorngrenzen zeigen bis zu Temperaturen von $(0,89 \pm 0,03) \cdot T_m$ und Kippkorngrenzen bis $(0,92 \pm 0,03) \cdot T_m$ keinerlei Schmelzen. Diese Temperaturen für Pre-melting liegen höher als die mit Simulationen vorausgesagten, so Chan et al. Den Grund hierfür sehen Chan et al. im vorschnellen Werten einer gestörten kristallinen Ordnung als Schmelzen. Als Beleg führen sie Simulationsergebnisse für Cu an. Danach durchläuft eine Korngrenze vor dem Verlust der vollständigen Kristallinität mehrere Zustände, in denen ihre kristalline Ordnung gestört ist, die aber nicht als Schmelzen zu betrachten sind.

In frühen molekulardynamischen Rechnungen können weder Lutsko et al. in Cu [9] noch Phillpot et al. in Si [10] Pre-melting nachweisen. Im Gegensatz dazu tritt in einer jüngeren Studie über molekulardynamische Rechnungen zur Bestimmung des Schmelzbeginns an Großwinkelkorngrenzen in Ni von Fensin et al. [11] Pre-melting

auf. Bei einer Unterkühlung von 2 K in einer Σ 9 symmetrischen Drehkorngrenze bildet sich ein 1 nm breiter ungeordneter Bereich aus. In Σ 9 und Σ 11 symmetrischen Kippkorngrenzen liegt der ungeordnete Bereich unter den gleichen Bedingungen bei 0,2 nm [11].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass Schmelzen an der Oberfläche bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts beginnt. Im Volumen bildet die Schmelze an Korngrenzen Keim. Das Auftreten von Pre-melting an Korngrenzen ist bis heute nicht eindeutig geklärt. In Polykristallen wurde Pre-melting unterhalb einer Temperatur von $(0,999 \pm 0,001) \cdot T_m$ bisher nicht beobachtet und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit vernachlässigt.

Gelingt es, die Keimbildung der Schmelze an der Oberfläche oder den Korngrenzen zu übergehen oder zu unterbinden, bildet die Schmelze im Korninneren Keim. Die Keimbildung im Korninneren wird bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts beobachtet. Ein Festkörper gilt bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunkts als überhitzt. In einem Review beleuchten Mei und Lu [3] das Überhitzen von massiven und nanoskaligen Materialien und diskutieren die Grenzen.

Daeges et al. [12] beschichten kleine, einkristalline Ag-Partikel mit höherschmelzendem Au und heizen sie über den Schmelzpunkt von Ag auf. Eine anschließende Untersuchung der wieder abgekühlten Partikel ergab, dass einige wenige Partikel trotz Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts nicht geschmolzen waren. Daeges et al. waren die Ersten, die auf diese Weise das Überhitzen eines Festkörpers in einer Höhe von 25 K und für einen Zeitraum von 1 min nachweisen konnten.

Bei eingebetteten Nanopartikeln besteht die Möglichkeit, das Schmelzen der Partikel oberhalb des Schmelzpunkts zu beobachten, wenn Partikel und Matrix beispielsweise eine hochsymmetrische Kippkorngrenze ausbilden (Fan und Gong [13]). Für Chattopadhyay und Goswami [14] sind alle Systeme, die eine geringe Keimbildungsunterkühlung zeigen, zum Überhitzen geeignet. In ihren Experimenten in unmischbaren Systemen überhitzen Chattopadhyay und Goswami [14] Pb-Partikel in Al und in Cu um mehr als 100 K. Goswami und Chattopadhyay [15] betonen die Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung des Partikels im Verhältnis zur Matrix für das Auftreten von Überhitzungen von Pb in Zn. Auch in epitaktisch aufgewachsenen, dünnen Schichten wird Überhitzung beobachtet (z. B. Zhang et al. [16]).

Abbaschian und Ravitz [17] listen seltene Fälle auf, in denen es gelungen ist, Festkörper zu überhitzen. Bei den Beispielen handelt es sich um Minerale, die viskose Schmelzen bilden. Abbaschian und Ravitz selbst untersuchen das Schmelzen von Ga-Einkristallen und finden für bestimmte kristallographische Flächen eine Überhitzung

von 0,1 K, bevor sich flüssige Filme auf der Oberfläche bilden. Dies ist allerdings ein Spezialfall. Wie eingangs erläutert, beginnt das Schmelzen an der Oberfläche bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts, da in der Regel gilt: $\gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv} < 0$. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keimbildungskontrolliertes Schmelzen einer gewissen Hierarchie unterliegt. Es beginnt bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts an der Oberfläche. Mit Erreichen des Schmelzpunkts bilden sich in Polykristallen flüssige Filme an den Korngrenzen. Auch eine Keimbildung im Korninneren ist möglich, wenn der Festkörper in einem gewissen Maße überhitzt ist. Über die Keimbildungsorte im Korninneren ist bisher wenig bekannt. Theoretisch kommen als heterogene Keimbildungsorte im Korninneren in absteigender Reihenfolge Flächen-, Linien- und Punktdefekte in Frage. Allerdings zeigen Alsayed et al. [18] mithilfe von kolloidalen Modellsystemen nur für Versetzungen, dass sie bei der Keimbildung im Volumen eine Rolle spielen.

2.2.2 Schmelzen ohne Keimbildung

Bei den Theorien zum Schmelzen, bei denen Keimbildung keine Rolle spielt, wird anhand von festgelegten Kriterien entschieden, wann Schmelzen eintritt. Eines der ältesten Kriterien für das Einsetzen des Schmelzens ist das Lindemann-Kriterium [19]. Schmelzen wird aus atomarer Sicht betrachtet und tritt als Oberflächeninstabilität ein, wenn die mit der Temperatur zunehmenden Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtsposition einen kritischen Wert erreichen. Der Zusammenbruch des Gitters folgt nach Lindemann, sobald die Amplitude der Schwingungen im Mittel so hoch wird, dass ein Atom in den Schwingungsbereich seines Nachbaratoms eintritt.

Wie bei Lindemann basiert auch Borns Theorie [20] auf dem Verschwinden der Gitterstabilität. Allerdings betrachtet Born die Änderung der elastischen Konstanten. Mit steigender Temperatur erhöhen sich die Abstände der Atome innerhalb eines Festkörpers, die Wechselwirkungen der Atome untereinander werden schwächer und der Festkörper verliert an Steifigkeit. Am Schmelzpunkt kollabiert der Festkörper und wird auseinandergeschert, da sein Schubmodul Null wird.

Borns Vorstellung, dass die Atome in der Schmelze völlig ungeordnet sind, ist eine vereinfachende Denkweise. Brillouin [21] präzisiert das Born-Kriterium. Er beschäftigt sich mit der Änderung der elastischen Konstanten mit der Temperatur. Beim Erreichen des Schmelzpunkts verliert ein Festkörper nach Brillouin allerdings nur seine makroskopische Steifigkeit, d. h. während des Schmelzens kann er nicht auf Scherung belastet werden. Es ist aber weiterhin möglich, transversale Schallwellen durch ihn zu leiten, d. h. seine mikroskopische Steifigkeit bleibt erhalten. Zum Schmelzen

reicht es aus, dass ein anisotroper Festkörper seine makroskopische Steifigkeit in einer Richtung verliert. Tallon und Robinson [22] formulieren das Born-Kriterium noch allgemeingültiger, indem sie sagen, dass ein Festkörper schmilzt, wenn sein Schubmodul am Schmelzpunkt Null wird. Boyer [23] erweitert das Born-Kriterium auf ein thermoelastisches Instabilitätskriterium. Außer dem Verlust der Steifigkeit geht das thermoelastische Kriterium am Schmelzpunkt von einem Verschwinden der Kompressibilität aus.

Den bisher genannten Theorien von Lindemann und Born ist anzulasten, dass beide das Eintreten des Schmelzens allein auf den Zustand des Festkörpers zurückführen. Für eine konsistente thermodynamische Theorie müssen aber die Zustände von Schmelze und Festkörper verglichen werden und der Zustand mit der niedrigeren Gibbs-Energie als der stabilere ausgewählt werden.

Es gibt Theorien, die Schmelzen in engem Zusammenhang mit einer Veränderung der Versetzungsdichte sehen. Für Kuhlmann-Wilsdorf [24] ist der Schmelzpunkt die Temperatur, bei der sich aufgrund des Verlusts der Steifigkeit spontan immer neue Gleitversetzungen bilden. Cotterill und Madsen [25] zeigen in einer Reihe von molekulardynamischen Simulationsrechnungen, dass durch Erhöhen der Temperatur neue Versetzungsschleifen in einem Kristall entstehen. Bei einer kritischen Anzahl von Versetzungsschleifen wird der Festkörper nach dieser Theorie von den Versetzungsschleifen abgesichert und Punktdefekte entstehen. Experimentell konnte bisher jedoch keine der Theorien bestätigt werden. Joos [7] bestreitet in einem die sogenannte „Dislocation Theorie of Melting“ zusammenfassenden Kapitel den dominanten Einfluss von Versetzungen auf das Schmelzen. Er betont die Fähigkeit der Versetzungen auszuheilen, da Gleiten und Klettern von Versetzungen mit steigender Temperatur zunehmen.

Górecki [26, 27] widmete sich der Definition des Schmelzpunkts über die Leerstellendichte. Demnach zeigen viele Metalle unterschiedlicher Kristallstruktur am Schmelzpunkt eine kritische Leerstellenkonzentration von 0,37 At.%. Mit Aufnahme der latenten Wärme erhöht sich die Leerstellenkonzentration während des Schmelzens auf 9-10 At.%. Phänomenologisch geht die Erhöhung der Leerstellenkonzentration mit der Volumenzunahme beim Schmelzen, dem Anstieg des elektrischen Widerstands [26] sowie der Ausdehnung des Kristalls [27] einher. Górecki zeigt, dass sich mithilfe des Leerstellenmodells die Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck [28] und die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen am Schmelzpunkt beschreiben lässt [29]. Aufgrund der mehrfachen Verifizierung Góreckis Leerstellenmodells bezeichnet Cahn [30] das Leerstellenmodell als konsistent und schlüssig. Lange war strittig, wie man sich die atomaren Vorgänge beim Schmelzen nach dem Leerstellenmodell genau

vorzustellen habe. Wang et al. [31] spezifizieren die Theorie: Mit steigender Temperatur steigt die Zahl der Atome, welche die atomare Wanderungsenergie aufbringen können. Erreicht die Konzentration der wanderungsfähigen Atome einen kritischen Wert, wird die kristalline Ordnung zerstört. Die Temperatur, bei der die Konzentration kritisch wird, stimmt für dichtgepackte Metalle mit den von Lu und Li [32] berechneten Temperaturen für die homogene Keimbildung der Schmelze in einem um $\Delta T = 0,2 \cdot T_m$ überhitzten Festkörper überein. Das Modell von Wang et al. [31] übernimmt die Vorstellung von Lennard-Jones und Devonshire [33, 34]. Nach dieser älteren Theorie tritt Schmelzen ein, wenn die mit steigender Temperatur zunehmende Anzahl von Atomen, die einen Zwischengitterplatz einnehmen, einen kritischen Wert erreicht.

Die Theorien, wonach Schmelzen nur durch die Veränderungen der Versetzungs- und Leerstellendichte definiert wird, widersprechen den allgemeinen experimentellen Beobachtungen, dass Schmelzen mit der Keimbildung an der Oberfläche beginnt. Als generelle Theorien sind sie deshalb nicht aufrechtzuerhalten. Allerdings zeigen Góreckis Experimente schlüssig, dass Leerstellen beim Schmelzen eine Rolle spielen.

2.3 Dokumentation von Schmelztröpfchen

Die Keimbildung der Schmelze ist in der Regel heterogen. Gelingt es, die Keimbildung an den zweidimensionalen Defekten zu unterdrücken, bildet sich die flüssige Phase in Form von Tröpfchen im Korninneren.

2.3.1 Erzeugung von Schmelztröpfchen bei einer einheitlichen Temperatur oberhalb der Solidustemperatur

Schmelztröpfchen im Korninneren sind ein häufig beobachtetes, aber unerwünschtes Phänomen beim „semi-solid processing“ (Thixoverfahren). Bei diesem technologischen Prozess wird eine Legierung auf eine definierte Temperatur zwischen Solidus- und Liquidustemperatur erhitzt, um das Umformen zu erleichtern [35]. Die Bildung von Tröpfchen im Korninneren beeinflusst den technologischen Prozess negativ, da der die Fließeigenschaften bestimmende Anteil der Schmelze an den Korngrenzen um den Anteil im Korninneren geringer ist, so Terzi et al. [36].

In stark verformten Werkstoffen hängt das Auftreten von Tröpfchen von der lokalen Versetzungsdichte ab. Kleiner et al. [37] dokumentieren Schmelztröpfchen im Korninneren einer extrudierten Mg-Al-Zn-Legierung. Allerdings treten die Tröpfchen nicht gleichmäßig verteilt über die gesamte Probe auf, sondern es gibt jeweils Bänder von Körnern mit und ohne Tröpfchen. In den Proben, die nach dem Um-

formen zusätzlich homogenisiert wurden, finden sich in allen Körnern Tröpfchen, die Bänder gibt es nicht mehr. Generell wird die Bildung der Tröpfchen erst in einem gewissen Abstand zur Korngrenze beobachtet. Kleiner et al. [37] führen hierfür den Begriff „self-blocking“ ein, wonach im Bereich der Korngrenze die Übersättigung durch den flüssigen Film reduziert wird und sich deshalb Tröpfchen erst in einem gewissen Abstand zur Korngrenze bilden.

Annavarapu und Doherty [38] erzeugen durch Sprühgießen gleichachsige Dendriten und untersuchen die Vergrößerung während isothermer Wärmebehandlung. Dabei beschreiben sie die Bildung von Tröpfchen an Mikroerweiterungen und die Bildung flüssiger Filmen. Außerdem illustrieren Annavarapu und Doherty die Aufnahme und das Wiederfreilassen eines Tröpfchens durch einen flüssigen Film. Der Mechanismus entspricht dem von Kuo und Fournelle [39] beobachteten Passieren.

Die gegenseitige Beeinflussung von flüssigen Filmen und Tröpfchen beobachten auch Manson-Whitton et al. [35]. Sie untersuchen wie Annavarapu und Doherty die Vergrößerungsmechanismen von u. a. Al-Cu-Sprühguss-Legierungen. Nach der Wärmebehandlung im Zweiphasengebiet fest/flüssig finden Manson-Whitton et al. intergranulare flüssige Filme und intragranulare flüssige Tröpfchen. Die Durchmesser der Partikel, die beim Erstarren der Tröpfchen entstanden, liegen zwischen 5 und 20 μm . Im zweidimensionalen Schlift der Ni-Legierungen sind in einigen Körnern die Tröpfchen in einem ringförmigen Cluster angeordnet. Der Durchmesser des Rings entspricht in erster Näherung der Korngröße vor der Wärmebehandlung. Nach Manson-Whitton et al. entstehen die ringförmigen Cluster durch Bildung flüssiger Filme an Korngrenzen zu Beginn des Schmelzens. Diese Filme wandern, vergrößern das Korn und hinterlassen Tröpfchen.

Im Gegensatz zu den bisher genannten nachträglichen Gefügeuntersuchungen beobachten Terzi et al. [40] in situ (mikrotomographisch, Auflösung: 1,4 μm) die spannungsinduzierte Schmelzaktivierung in Al-Cu-Legierungen. Für die Untersuchung werden kaltgewalzte zylinderförmige Al-Cu-Proben mit 8 Gew.% Cu partiell aufgeschmolzen. Die tomographische Aufzeichnung startet bei 515°C, während der Aufzeichnung beträgt die Aufheizrate 1,5 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$. Mit Erreichen der eutektischen Temperatur bilden sich flüssige Filme an den Korngrenzen. An Stellen von Tripellinien beobachten Terzi et al. die Bildung von Schmelztaschen. Diese werden von ihnen als Tröpfchen der ersten Generation bezeichnet. Mit steigender Temperatur und steigendem Volumenanteil der Schmelze verändern sich die Schmelztaschen. Sie runden sich ein, zerfallen oder koaleszieren bei gegenseitigem Kontakt. Die zweite Generation von Tröpfchen bildet sich in größerer Zahl im Korninneren. Bei einer Temperatur von 575°C (17 K über der eutektischen Temperatur) werden die Tröpfchen im Korninne-

ren sichtbar. Ihre Anzahl wird von Terzi et al. bis zum Ende des Experiments nach 64 min gemessen. Innerhalb der ersten 3 min nach ihrem Sichtbarwerden bleibt die Anzahl der Schmelztröpfchen im Korninneren konstant (1300 mm^{-3}). In den folgenden 11 min bis zum Ende des Experiments steigt die Anzahl der Schmelztröpfchen auf 24000 mm^{-3} an.

Aus den eben vorgestellten Experimenten bei einer einheitlichen Proben temperatur oberhalb der Solidustemperatur geht hervor, dass bei der Entstehung von Tröpfchen Verformung, Mikroverzerrungen, Tripellinien und die Bewegung von flüssigen Filmen eine Rolle spielen. Die Größe der Schmelztröpfchen ändert sich nicht ausschließlich aufgrund des Wachstums, welches durch den Abbau der Übersättigung des Festkörpers getrieben wird. Sie vergrößern auch oder koaleszieren bei gegenseitigem Kontakt. Einblicke in die frühen Stadien der Entstehung und Entwicklung der Tröpfchen bleiben u. a. aufgrund der begrenzten zeitlichen und/oder räumlichen Auflösung von durchstrahlenden Verfahren verwehrt.

2.3.2 Schmelztröpfchen im Temperaturgradienten

Bewegt man einen Festkörper in Richtung der höheren Temperatur durch einen Temperaturgradienten, spricht man vom gerichteten Schmelzen. In den ersten Experimenten zum gerichteten Schmelzen erfolgte die Keimbildung der Schmelze am Probenrand, vermutlich aufgrund des Einflusses des Tiegels. Später ist es gelungen, auch die Keimbildung im Korninneren zu dokumentieren und das Wachstum der Tröpfchen zu beobachten.

Woodruff und Forty [41] beobachten das gerichtete Schmelzen einer Na-K-Legierung in situ unter ultraviolettem Licht, das die Konzentrationsunterschiede sichtbar macht. Die Keimbildung der Schmelze erfolgt heterogen an den Wänden des die Schmelze umgebenden Quarzglas. In Referenz [42] stellt Woodruff Stabilitätskriterien für eine schmelzende Grenzfläche auf. Im Gegensatz zum Erstarren ist die Diffusion im Festkörper beim Schmelzen relevant.

Nguyen-Thi et al. [43] schmelzen eine Al-Ni-Legierung gerichtet und halten sie anschließend für unterschiedliche Zeiten im Temperaturgradienten. Das Ziel ihrer Untersuchungen ist die Herstellung einer möglichst ebenen und geschlossenen fest/flüssig Grenzfläche, die für gerichtete Erstarrung eine definierte Ausgangsbasis darstellt. Im Bereich der nach der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten abgeschreckten Mushy Zone finden sich Hinweise auf flüssige Filme an den Korngrenzen und Schmelztröpfchen innerhalb der Körner.

Benielli et al. [1] untersuchen das gerichtete Schmelzen einer transparenten Legierung (Succinonitril mit 0,08 und 0,2 Gew.% Aceton). Im überhitzten Bereich vor

der Schmelzfront dokumentieren sie die Bildung und das Wachstum von Tröpfchen, bis diese von der Schmelzfront erfasst werden. Stellen, an denen Mikrozeigerungen auftreten, werden als heterogene Keimbildungsorte genannt. Aufgrund des eingeschränkten Auflösungsvermögens des verwendeten Mikroskops werden Tröpfchen erst ab einer Größenordnung von $60\ \mu\text{m}$ sichtbar. In Abhängigkeit der Überhitzung bestimmen Benielli et al. die Lebenszeit und die relative Häufigkeit der Tröpfchen. In der organischen Legierung mit der höheren Acetonkonzentration bilden sich bei geringeren dimensionslosen Überhitzungen Tröpfchen, wodurch auch die Lebenszeit der Tröpfchen höher ist. Benielli et al. entwickeln ein Wachstumsmodell für die Tröpfchen in der überhitzten Zone, welches den Mechanismus des Temperaturgradientenzonenschmelzens und das Diffusionsfeld um die Tröpfchen im Festkörper berücksichtigt. Allerdings schränkt ein systematisches Problem im Experiment von Benielli et al. die Auswertbarkeit der Ergebnisse ein. Während der Herstellung der Proben durch gerichtete Erstarrung kam es aufgrund von durch Auftrieb erzeugten Strömungen zur Bildung von Makrozeigerungen. Dadurch ändert sich entlang der Probe trotz konstanter Ziehgeschwindigkeit die Morphologie der Schmelzfront. Der Grund ist die Abhängigkeit der Triebkraft für Keimbildung von der Übersättigung und somit der Ausgangskonzentration. Folglich verbieten sich aus den Experimenten von Benielli et al. Verallgemeinerungen hinsichtlich der Keimbildungsraten.

Schmelzen beginnt, wie eingangs erläutert, bereits bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts an der Oberfläche. Deshalb ist es ohne einen gewissen experimentellen Aufwand nicht möglich, einen Festkörper zu überhitzen. Kucherenko [44] leitet elektrischen Strom durch seine Proben und erzeugt so hohe Aufheizraten. Auf diese Weise gelingt es ihm, den Festkörper zu überhitzen. Nach Messungen mit an den Proben angeschweißten Cr-Cu-Thermoelementen bestimmt Kucherenko Spitzenwerte für Aufheizraten zwischen 9000 und $12000\ \frac{\text{K}}{\text{s}}$. Nach Kucherenko hat der Strom keinen Einfluss auf das Ergebnis, da sowohl mit Wechselstrom als auch mit pulsierendem Gleichstrom stets dasselbe Ergebnis erzielt wurde. Bei Aufheizraten von $4000\ \frac{\text{K}}{\text{s}}$ und darüber findet Kucherenko im abgeschreckten Gefüge eindeutige Hinweise auf Keimbildung an den Korngrenzen und im Korninneren. Bei geringeren Aufheizraten (100 und $1400\ \frac{\text{K}}{\text{s}}$) bilden sich nach Kucherenko lediglich flüssige Filme an den Korngrenzen. Hat der Strom auch keinen Einfluss auf die Einstellung des Gefüges, bleibt fraglich inwieweit der Strom die Temperaturmessung beeinflusst. Beispielsweise beobachten Terzi et al. [40] sowie Kuo und Fournelle [39] bei deutlich geringeren Aufheizraten die Bildung von Tröpfchen. Es ist denkbar, dass die Tröpfchen im Korninneren für Kucherenko nicht sichtbar waren, weil sie beim Wiedererstarren des angeschmolzenen Gefüges nicht durch die Bildung einer Zweitphase

markiert wurden.

Kucherenko [45] führt seine Untersuchungen auch an einer Sb-Bi-Legierung mit 20 At.% Bi durch. Dieses System weist eine uneingeschränkte Mischbarkeit im Festen auf. Bei extremen Aufheizraten (laut Kucherenko: $30000 \frac{\text{K}}{\text{s}}$) wird die Schmelzfront instabil und wächst, ausgehend von den Korngrenzen, zellulär ins Korninnere. Kucherenko zeichnet ein qualitatives Schema zur Entstehung einer zellulären Schmelzfront einschließlich eines qualitativen Konzentrationsprofils. Damit begründet er die Notwendigkeit relativ stark überhitzter Bereiche für das Entstehen einer zellulären Schmelzfront.

In einer anschließenden Arbeit untersucht Kucherenko [46] die Ausbildung der Mushy Zone in Abhängigkeit von der Aufheizrate. Wie in den vorangegangenen Versuchen [44] heizt er die Probe elektrisch auf. Entlang der Probe bildet sich ein Temperaturgradient, den Kucherenko aber nicht weiter charakterisiert. Wieder beobachtet er anhand der sich nach dem Abschrecken gebildeten Zweitphase neben den flüssigen Filmen an den Korngrenzen Schmelztröpfchen im Korninneren. Seiner Meinung nach erfolgt die Keimbildung der Tröpfchen im Korninneren an Versetzungen. Dafür führt Kucherenko folgende Gründe an: 1. Die Dichte der Schmelztröpfchen korreliert mit der Versetzungsdichte, 2. In homogenisierten Proben ist die Dichte der Schmelztröpfchen vergleichsweise geringer und 3. An Zwillingsgrenzen finden sich ehemalige Schmelztröpfchen entlang einer Linie angeordnet. Das Wachstum der Tröpfchen ist durch das Bestreben, die lokale Übersättigung abzubauen, getrieben.

2.4 Thermophysikalische Eigenschaften von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$

Aufgrund des Einflusses der Grenzflächen unterscheiden sich die Eigenschaften kleiner Partikel von denen eines massiven Materials. Ein bekanntes Beispiel ist die Änderung des Schmelzpunkts mit der Partikelgröße. Nach der Gibbs-Thomson-Beziehung ist die Erniedrigung des Schmelzpunkts eines Partikels seiner Krümmung direkt proportional.

Buffat und Borel [47] untersuchen die Größenabhängigkeit des Schmelzpunkts am Beispiel von Au. Sie stellen fest, dass die Gibbs-Thomson-Beziehung bis zu einer Partikelgröße von ca. 100 nm gilt. Unterhalb von 100 nm ist der Abfall des Schmelzpunkts nicht mehr linear zur Partikelgröße. Er wird stärker bzw. steiler.

Im Gegensatz zu freien Partikeln hängt der Schmelzpunkt von eingebetteten Partikeln stark von der Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix ab. Der Schmelzpunkt kann sowohl erniedrigt als auch erhöht sein. Allen et al. [48] bestimmen für 10 bis 60 nm kleine Sn-Partikel, die in einer Graphitmatrix eingebettet sind, einen im Vergleich zu massivem Pb erhöhten Schmelzpunkt. Die Ursache der

Erhöhung ist die Kohärenzspannung zwischen Matrix und Partikel.

Auch die Facettierung von Partikeln beeinflusst den Schmelzpunkt. Nach den Untersuchungsergebnissen von Allen et al. [49] zeigen freie, unfacettierte, 50 nm kleine Sn-Partikel eine Schmelzpunktniedrigung von wenigen Kelvin, 5 nm kleine Sn-Partikel sogar bis zu 100 K. Dagegen zeigen freie, facettierte (plattenförmige) Sn-Kristallite vergleichbarer Größe keinerlei Schmelzpunktniedrigung.

Es gibt weitere Untersuchungen, die neben der Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Partikelgröße auch eine Abhängigkeit der Schmelzenthalpie betrachten. Ehrhardt et al. [50] stellen mittels hochenergetischer Kugelmöhlen Proben mit kugelförmigen Pb-Nanokristallen her, die in einer Al-Matrix eingebettet sind. Mithilfe von kalorimetrischen Untersuchungen messen sie eine Erniedrigung des Schmelzpunkts und der spezifischen Schmelzenthalpie mit der Partikelgröße. Eine Änderung der Schmelzentropie wird diskutiert. Dagegen weisen Moros et al. [51] an facettierten Pb-Partikeln (Radius < 50 nm), die ebenfalls in Al eingebettet sind, eine Erhöhung des Schmelzpunkts und eine Erniedrigung der spezifischen Schmelzenthalpie im Vergleich zu massivem Pb nach.

Die Änderungen der thermophysikalischen Eigenschaften mit der Größe sind sehr komplex und bis heute nicht im Detail verstanden. Das Verhalten von eingebetteten und freien Partikeln ist zum Teil gegenläufig. Dabei spielt bei eingebetteten Partikeln die Beschaffenheit der Grenzfläche Partikel-Matrix eine entscheidende Rolle. Neben dem Schmelzpunkt wird auch die Schmelzenthalpie von der Größe der Partikel beeinflusst. Eine Theorie, die die Änderung des Schmelzpunkts mit der Größe der Schmelzenthalpie und -entropie verbindet, ist bisher nicht eingehend ausgearbeitet.

2.5 Dynamische Prozesse in der Mushy Zone

Ist eine Probe einem Temperaturgradienten mit Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur ausgesetzt, existiert entlang der Probe ein Temperaturbereich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur, in dem Schmelze und Festkörper nebeneinander vorliegen. Dieses Zweiphasengebiet fest/flüssig wird als Mushy Zone bezeichnet. Sowohl die Veränderung im Gefüge als auch in der mittleren Konzentration innerhalb der Mushy Zone unterliegen dem Einfluss des Temperaturgradienten, denn mit der Temperatur ändern sich auch die Gleichgewichtskonzentrationen an der fest/flüssig Grenzfläche. Ausgelöst durch die Unterschiede in den Gleichgewichtskonzentrationen laufen eine Reihe von Umschmelzprozessen ab, die dazu führen, dass die Mushy Zone schließlich mit der lokalen Gleichgewichtskonzentration der jeweiligen Temperatur wiedererstartet. In einem Reviewartikel gibt Rettenmayr [52] einen Überblick über die bekannten Umschmelzprozesse. Längst sind nicht alle Mechanismen

der Einzelprozesse im Detail verstanden. Offene Fragen bestehen u. a. hinsichtlich des Zusammenspiels der Umschmelzprozesse untereinander oder der Kinetik einzelner Prozesse in frühen Stadien des Schmelzens.

2.5.1 Temperaturgradientenzonenschmelzen

Erstmalig wurde die Bewegung von flüssigen Zonen durch einen Festkörper als ein Phänomen, das man steuern und damit auch technisch nutzen kann, von Pfann [53, 54, 55, 56] beschrieben. Im Gegensatz zur Bewegung einer flüssigen Zone aufgrund äußerlich veränderter Temperaturbereiche, stellt Pfann fest, dass sich eine flüssige Zone auch in einem stationären Temperaturgradienten bewegt [54]. Man spricht dabei vom statischen Temperaturgradientenzonenschmelzen (TGZS). Die Ursache für die Bewegung sind die lokal unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen, die sich aufgrund der lokal unterschiedlichen Temperaturen einstellen. In der Folge diffundieren innerhalb der flüssigen Zone Legierungselemente von der Grenzfläche mit höherer Konzentration zur Grenzfläche mit niedrigerer Konzentration. Die Grenzfläche, zu der Legierungsatome hinzukommen, schmilzt, die gegenüberliegende erstarrt und die flüssige Zone wandert im Temperaturgradienten (Tiller [57]). Die Geschwindigkeit, mit der sich eine flüssige Zone bewegt, kann durch ein elektromagnetisches Feld beeinflusst werden (Tiller [58]). Die flüssige Zone kann sowohl eine Platte (Film), ein Zylinder oder eine Kugel (Tropfen) sein [57]. Die Bewegungsgeschwindigkeit ν , mit der sich die flüssige Zone in einem Temperaturgradienten bewegt, wird von Allen und Hunt [59] theoretisch hergeleitet und lautet:

$$\nu = \frac{-G_T \cdot D_\ell}{m_L \cdot c_\ell^* \cdot (1 - k_{eq})} \quad (2.1)$$

- G_T äußerer Temperaturgradient
- D_ℓ Diffusionskoeffizient in der Schmelze
- m_L Steigung der Liquiduslinie (negativ)
- c_ℓ^* Liquiduskonzentration der Grenzfläche bei einer gegebenen Temperatur
- k_{eq} Gleichgewichtsverteilungskoeffizient

Eine Vereinfachung, die Gleichung 2.1 zugrunde liegt, besteht in der Annahme nur zweier Konzentrationswerte (c_ℓ^* und $k_{eq} \cdot c_\ell^*$) an gegenüberliegenden Grenzflächen des Tropfens, ohne den Gradienten entlang des Tropfens zu berücksichtigen. Jedoch im Fall der gerichteten, dendritischen Erstarrung führen gerade die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der schmelzenden und erstarrenden Grenzfläche zur Vergrößerung von Dendriten und beeinflussen so die Eigenschaften des Werkstoffs. Allen

und Hunt [59] definieren die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der kälteren und wärmeren Seite einer flüssigen Zone als:

$$\nu_c = \frac{-G_T \cdot D_\ell}{m_L \cdot c_\ell^* \cdot (1 - k_{eq})} \left(1 + \frac{R'L}{2D_\ell} \right) \quad (2.2)$$

$$\nu_h = \frac{-G_T \cdot D_\ell}{m_L \cdot c_\ell^* \cdot (1 - k_{eq})} \left(1 - \frac{R'L}{2D_\ell} \right) \quad (2.3)$$

mit

$$R' = \frac{\dot{T}}{G_T} \quad (2.4)$$

- ν_c Geschwindigkeit der kälteren Seite der flüssigen Zone
- ν_h Geschwindigkeit der heißeren Seite der flüssigen Zone
- R' Geschwindigkeit der Isothermen
- L Ausdehnung der flüssigen Zone in Richtung des Temperaturgradienten
- \dot{T} Abkühlrate

Nach den Gleichungen 2.2 und 2.3 wird die Bewegung flüssiger Zonen während der Erstarrung durch einen steilen Temperaturgradienten, niedrige Abkühlraten und eine geringe Ausdehnung der flüssigen Zone begünstigt.

Li et al. [60] untersuchen mittels Synchrotronstrahlung die Abhängigkeit des TGZS-Mechanismus von der Abkühlrate anhand der Geschwindigkeiten der Sekundärarme einer Sn-Bi-Legierung im Temperaturgradienten. Mit steigenden Abkühlraten sinkt die Geschwindigkeit der wiedererstarrenden Grenzfläche des Sekundärarms. Ab einer Abkühlrate von $8 \frac{K}{min}$ wird TGZS so klein, dass es vom Erstarren nicht mehr unterschieden werden kann.

Nguyen-Thi et al. [43] beschreiben in Quer- und Längsschliffen die Veränderungen innerhalb der Mushy Zone zylinderförmiger Al-Ni- und Al-Li-Proben, die einem stationären Temperaturgradienten ausgesetzt waren. Dabei stellen sie fest, dass sich die senkrecht zum Temperaturgradienten verlaufenden flüssigen Filme doppelt so schnell in Richtung steigender Temperatur bewegen wie die flüssigen Tröpfchen innerhalb der ehemaligen Körner. Dadurch werden zum einen die Tröpfchen von den flüssigen Filmen aufgenommen, zum anderen führt dieses Verhalten zur Entstehung langgestreckter Körner. Nach dem Durcherstarren der Mushy Zone sind noch senkrecht verlaufende flüssige Filme vorhanden. Nach Nguyen-Thi et al. sind dafür Kapillareffekte verantwortlich: Die Tripellinien hemmen die Bewegung der flüssigen Filme. Neben der Bewegung der flüssigen Filme dokumentieren Nguyen-Thi et al. [43] eine Anhäufung von Legierungselementen in der Schmelze oberhalb der Mushy Zone.

Ihrer Meinung nach sinkt dadurch lokal die Liquidustemperatur und die Mushy Zone schrumpft. Gleichzeitig erstarrt die Mushy Zone mit dem Abtransport der Legierungselemente und im Bereich der Solidustemperatur bildet sich ein einphasiges Band der α -Phase.

Mittels Synchrotron ist es Nguyen-Thi et al. [61] gelungen, die Bewegung einzelner Tröpfchen im Temperaturgradienten in situ aufzuzeichnen und u. a. die Bewegungsgeschwindigkeit zu messen. Die Bewegungsgeschwindigkeit der flüssigen Tropfen stimmt mit der von Allen und Hunt [59] theoretisch hergeleiteten Geschwindigkeit überein. Mit zunehmender Verweilzeit im Temperaturgradienten werden die Tröpfchen langsamer [61]. Aufgrund des durch die Wiedererstarrung der Mushy Zone steigenden Festkörperanteils erhöht sich der Wärmetransport innerhalb der Mushy Zone und der Temperaturgradient wird flacher.

2.5.2 Bewegung flüssiger Filme

Die Bewegung flüssiger Filme (Liquid Film Migration, LFM) ist eine gekoppelte Bewegung der zwei fest/flüssig Grenzflächen eines flüssigen Films in eine gemeinsame Richtung. Im Unterschied zum TGZS wird die Richtung der LFM nicht durch den Temperaturgradienten vorgeschrieben. Yoon und Huppmann [62] sind die Ersten, welche die Bewegung von flüssigen Filmen während des Flüssigphasensinterns von W-Partikeln in flüssigem Ni dokumentieren. Obwohl das Phänomen der LFM lange bekannt ist, herrscht über den generellen Mechanismus der LFM bis heute Uneinigkeit.

Hillert [63] ordnet die LFM als Spezialfall der diffusionsinduzierten Korngrenzenbewegung (DIGM) ein. Bei DIGM handelt es sich ursprünglich um eine Festkörperreaktion, bei der sich Korngrenzen aufgrund von Unterschieden in den chemischen Potenzialen bewegen. Die Unterschiede werden durch Seigerungen und daraus resultierenden Kohärenzspannungen im Bereich der Korngrenze hervorgerufen. Sind die Kohärenzspannungen in benachbarten Körnern unterschiedlich, ergeben sich unterschiedliche Gleichgewichtskonzentrationen. In der Folge kommt es zur Diffusion und die Korngrenze bewegt sich in das Korn mit der höheren Kohärenzspannung. Im Fall eines flüssigen Films unterscheiden sich nach Hillert aufgrund der unterschiedlichen Kohärenzspannungen die Konzentrationen an den beiden fest/flüssig Grenzflächen. Daraufhin kommt es zur Diffusion und der Film bewegt sich.

Rhee und Yoon [64] untersuchen den Einfluss der Kohärenzspannung experimentell und variieren in Mo-Ni-Legierungen systematisch die Höhe und das Vorzeichen der Kohärenzspannung durch die Zugabe von Co oder Sn. Auch eine quaternäre Legierung aus Mo, Ni, Co und Sn mit einem Verhältnis Co:Sn von 4:6 kommt zum

Einsatz. Sie beobachten, dass sich die flüssigen Filme in der quaternären Legierung, in der die Kohärenzspannung als verschwindend gering vorausgesagt ist, nicht bewegen, obwohl die Konzentrationen beider Phasen nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Yoon [65] sieht darin den Beweis, dass ausschließlich die Kohärenzspannung die LFM auslöst. In diesem speziellen Fall (vernachlässigbare Kohärenzspannung) diffundiert lediglich das Co in den Festkörper und das Ni in die Schmelze. Ungeachtet des Einflusses der Kohärenzspannung ist es allerdings auch denkbar, dass sich eine Phasengrenze durch den Austausch von Co und Ni aufgrund deren annähernd gleich großer Atomradien ($r_{\text{Co}} = 125,2 \text{ pm}$, $r_{\text{Ni}} = 124,6 \text{ pm}$ [66]) nicht merklich verschiebt.

Neben dem Auslösen der Bewegung ist die Kohärenzspannung nach Yoon [65] auch für die Weiterbewegung der flüssigen Filme verantwortlich. Der Migrationsweg eines flüssigen Films ist größer, wenn die Kohärenzspannung größer ist. Die Abhängigkeit von Migrationsweg und Kohärenzspannung ist nicht linear, sondern folgt nach Yoon einem parabolischen Zusammenhang. Die Kohärenzspannungen werden aber nie direkt gemessen (siehe z. B. Baik und Yoon [67]), sondern aus der Übersättigung über Hillerts Ansatz für DIGM [63] berechnet. Der Abbau der Kohärenzspannungen im schmelzenden Kristall und die Erstarrung eines spannungsfreien Kristalls sind nach Purdy und Brechet [68] und Yoon [65] die treibenden Kräfte für das Wandern der Filme.

Barker und Purdy [69] begründen LFM wie Baik und Yoon [67, 65] mit Hillerts Theorie zum chemischen Potenzial einer Grenzfläche mit und ohne Kohärenzspannung [63]. In den Gleichgewichtsbedingungen unterscheiden Barker und Purdy [69] zusätzlich gekrümmte und gerade fest/flüssig Grenzflächen. Ein Ergebnis ihres Experiments ist es, dass die flüssigen Filme mit der Zeit langsamer werden. Als Ursache des Langsamwerdens wird die Bewegung der flüssigen Filme entgegen des Krümmungsdrucks angegeben. Die Geschwindigkeit der flüssigen Filme wird nach Barker und Purdy [69] durch den Diffusionskoeffizienten der Schmelze bestimmt. Ein wichtiger Punkt der Arbeit von Barker und Purdy [69] ist die Vorstellung vom flüssigen Film als eigenständige Phase mit zwei, während der Bewegung thermodynamisch gekoppelten, fest/flüssig Grenzflächen.

Die Theorie, wonach Kohärenzspannungen Ursache und treibende Kraft der LFM sind, ist weit verbreitet, aber nicht generell anerkannt. Kuo und Fournelle [39] zeigen in einer Reihe von isothermen Experimenten mit Al-Cu-Legierungen mit 2 Gew.% Cu, dass eine unterschiedliche Kohärenzspannung des Gitters als treibende Kraft nicht die Ursache für die Bewegung eines flüssigen Films entgegen seines Krümmungsdrucks sein kann. Die für die Bewegung entgegen des Krümmungsdrucks zu

überwindende Grenzflächenenergie ist um zwei Dimensionen größer als die höchstmögliche Kohärenzspannung im Gitter. Wie Barker und Purdy [69] beobachten auch Kuo und Fournelle [39] ein Verlangsamen der Bewegung der flüssigen Filme mit der Zeit. In den Gefügebildern sind, wie auch in den Aufnahmen von Rettenmayr und Bösenberg [52, 70], „ghost boundaries“ erkennbar, die die ursprüngliche Position einer Korngrenze markieren. In Proben, die bei höheren Temperaturen Wärme behandelt wurden, beschreiben Kuo und Fournelle [39] die Bildung neuer, kleiner Körner innerhalb der Mutterkörner. Sie bezeichnen diesen Prozess als diffusionskontrollierte Rekristallisation, bei der die fest/flüssig Grenzfläche als Keimbildungsort vorgeschlagen wird. Auch Purdy und Brechet [68] benennen dieses Phänomen. Kuo und Fournelle [39] betonen, keine Konzentrationsprofile im Bereich der Korngrenze bzw. des flüssigen Films zu messen, da die Konzentrationsänderung mit dem relativen Messfehler der Messmethode übereinstimmt. In den Experimenten mit Verweilzeiten von unter 1 s bestimmen sie die Bewegungsgeschwindigkeit der flüssigen Filme im Gefüge zu $1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$.

In Anlehnung an die experimentellen Ergebnisse von Kuo und Fournelle [39] liefert Kirkaldy [71] ein quantitatives Modell für die Bewegung von flüssigen Filmen. Ein wesentlicher Punkt von Kirkaldy ist das Lösen der Diffusionsgleichung für asymmetrische Erstarrungsphänomene (Krümmung des flüssigen Films) durch eine parabolische Grenzfläche, mit der auch die Massenbilanz unverletzt bleibt. Im Unterschied zu Yoon [65] widerspricht auch Kirkaldy der Vorstellung, dass die Kohärenzspannung des Gitters die Bewegung von flüssigen Filmen wesentlich beeinflusst. Wenn überhaupt, spielt die Kohärenzspannung des Gitters nach Kirkaldy eine Rolle beim Auslösen der Bewegung. Generell sind Festkörper nahe ihres Schmelzpunkts leicht plastisch verformbar, da die notwendige Kraft für Versetzungsbewegungen bei hohen homologen Temperaturen vergleichsweise gering ist. Deshalb relaxieren Spannungen bei hohen Temperaturen schnell. Sie können die Bewegung eines flüssigen Films nicht aufrechterhalten. Kirkaldy [71] sieht die Bedingungen an den fest/flüssig Grenzflächen zu Beginn der LFM als spontane Zustände an: Eine Grenzfläche hat eine höhere Konzentration und die andere Grenzfläche hat eine niedrigere Konzentration. Ungeklärt bleibt bei Kirkaldy die Ursache des Konzentrationsunterschieds. Seiner Vorstellung nach ist es möglich, dass Kohärenzspannungen oder auch die Rauheit der Grenzfläche eine Rolle beim Auslösen der Bewegung spielen. Mit zunehmender Haltezeit bei erhöhter Temperatur verringert sich auch nach Kirkaldys Modell [71] die Geschwindigkeit der flüssigen Filme. Der Grund der Verlangsamung der Bewegung ist nach Kirkaldy der immer größer werdende Krümmungsdruck. Auch in Al-Cu-Legierungen wurde LFM untersucht. Beispielsweise erzeugen Barker

und Purdy [69] in einer Al-Cu-Legierung mit 3,4 Gew.% Cu durch eine mehrstufige Wärmebehandlung plattenförmige Ausscheidungen an den Korngrenzen. Anschließend werden die Ausscheidungen zwischen 3 und 3600 s bei einer Temperatur von 560°C aufgeschmolzen und abgeschreckt. Im Gefüge der kurzzeitig aufgeheizten Proben nimmt ein Teil der geschmolzenen Ausscheidungen eine linsenförmige Morphologie an. Die anderen geschmolzenen Ausscheidungen runden sich an den Ecken ein oder nehmen ganz die Form einer Kugel an. In allen Fällen, in denen sich eine linsenähnliche Form bildet, erfolgt eine Bewegung der fest/flüssig Grenzfläche entgegen des Krümmungsdrucks der Korngrenze.

In einem Temperaturgradienten dokumentieren Buchmann und Rettenmayr [72] die Bewegung der flüssigen Filme longitudinal und senkrecht zum Gradienten. Die LFM wird als Umschmelzmechanismus klassifiziert, der der schnellen Einstellung des lokalen Gleichgewichts in der Mushy Zone dient, und die im Vergleich zu isothermen Experimenten rasche Vergrößerung bedingt. Außerdem sehen Buchmann und Rettenmayr in der Wanderung der flüssigen Filme in Richtung des Temperaturgradienten den Grund für die ausgeprägte Kornstreckung innerhalb der Mushy Zone. LFM senkrecht zum Temperaturgradienten wird nach Buchmann und Rettenmayr durch Konzentrationsfluktuationen ausgelöst. Die treibende Kraft für die Fortbewegung der flüssigen Filme ist der Abbau der Übersättigungen.

2.5.3 Massetransport innerhalb des Zweiphasengebiets fest/flüssig

Ist eine Legierung einem Temperaturgradienten ausgesetzt, entwickelt sich entlang der Probe im Bereich zwischen der Position der Liquidus- und der Solidustemperatur das Zweiphasengebiet fest/flüssig (Mushy Zone). Innerhalb der Mushy Zone ändert sich in longitudinaler Richtung die mittlere Konzentration mit der Zeit.

Für Kucherenko [46] ist einzig die Thermodiffusion in der Schmelze (Ludwig-Soret-Effekt) für die Wanderung der Legierungselemente im Temperaturgradienten verantwortlich. Bewiesen hat Kucherenko seine Behauptung allerdings nicht. Üblicherweise wird der Ludwig-Soret-Effekt in Metallen vernachlässigt, da der Thermodiffusionskoeffizient im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten klein ist.

Lograsso und Hellawell [73] entwickeln eine Theorie, die beschreibt, wie sich innerhalb der Mushy Zone die Konzentrationen durch TGZS verändern. In ihrem Modell gehen sie davon aus, dass in kälteren Bereichen der Mushy Zone die Schmelze fein verteilt vorliegt und in Bereiche höherer Temperatur wandert. Nach ihren Berechnungen stellt sich im Festkörper und in der Schmelze nach einer gewissen Verweilzeit jeweils eine konstante Konzentration ein. Die konstanten Konzentrationen von Schmelze und Festkörper werden mithilfe des Phasendiagramms berechnet. Später

bestimmen Buchmann und Rettenmayr [72] experimentell den longitudinalen Konzentrationsverlauf entlang der wiedererstarteten Mushy Zone von Al-Cu-Legierungen mit unterschiedlichen Ausgangsgefügen. Dabei stellen sie fest, dass das Konzentrationsprofil innerhalb der Mushy Zone der Soliduslinie des Gleichgewichtsphasendiagramms folgt. Das von Lograsso und Hellawell postulierte Konzentrationsprofil, in dem der Festkörper und die Schmelze jeweils eine konstante Konzentration haben, findet sich in der Realität nicht. In ihrer Darstellung der Prozesse innerhalb der Mushy Zone trennen Buchmann und Rettenmayr zeitlich die Einstellung der Phasenanteile nach Hebelgesetz und den Beginn der Diffusion sowie der Umschmelzprozesse wie TGZS und LFM nicht. Wichtig für die Einstellung des Konzentrationsprofils ist die Wiedererstartung mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration im Festkörper. Überschüssige Legierungsatome werden durch Diffusion (vorrangig in der Schmelze) und Umschmelzprozesse aus der Mushy Zone transportiert. Dadurch erhöht sich die Konzentration in der Schmelze oberhalb der Mushy Zone.

Bösenberg et al. [74] untersuchen die Änderung der Konzentration in longitudinaler Richtung innerhalb der Mushy Zone von Al-Cu-Legierungen mit 5-7 Gew.% Cu für Verweilzeiten von 5, 10 und 15 min und vergleichen sie mit den Gleichgewichtssoliduskonzentrationen. Es zeigt sich bereits nach 15 min eine gute Übereinstimmung mit den Gleichgewichtssoliduskonzentrationen des Phasendiagramms. Aus einem Vergleich der Diffusionslänge und der Länge der Mushy Zone schlussfolgern Bösenberg et al., dass Diffusion allein zu langsam wäre, den raschen Massetransport innerhalb der Mushy Zone zu gewährleisten. Als mögliche Gründe für den beschleunigten Massetransport führen Bösenberg et al. die Konvektion in der Schmelze und den Abbau der Übersättigung durch Umschmelzmechanismen wie TGZS und LFM an.

Combeau et al. [75] stellen ein Modell vor, mit dem es ihnen möglich ist, für den nuklearen Störfall vorauszusagen, wie lange es dauert, bis das Gemisch aus dem geschmolzenen Kernstäben und anderem eingeschmolzenen Material („Corium“) sich entmischt. Das Besondere dabei ist, dass sie mit ihrem Modell den Massetransport innerhalb der Mushy Zone berechnen, während sich der Festkörperanteil durch Diffusion ändert. Da der neue Festkörper mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration, die kleiner als die Ausgangskonzentration ist, erstarrt, sinkt auch die mittlere Konzentration.

Es ist festzuhalten, dass bisher nicht im Detail geklärt ist, welche Prozesse in welcher Gewichtung am makroskopischen Massetransport innerhalb der Mushy Zone beteiligt sind. Bisher werden Umschmelzprozesse wie TGZS und LFM und die von der Diffusion aufgrund der temperaturbedingt unterschiedlichen fest/flüssig Grenz-

flächenkonzentrationen hervorgerufene Wiedererstarrung flüssiger Bereiche als wichtigste Prozesse diskutiert.

3 Experimentelle Methoden und Simulation

3.1 Wärmebehandlungen im Temperaturgradienten

3.1.1 Erzeugung kleiner kugelförmiger Partikel und flüssiger Filme

In den folgenden Abschnitten werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungen im Temperaturgradienten beschrieben. Der Übersicht halber sind alle Versuche noch einmal in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

In allen Versuchen wurden Al-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten zwischen 3,7 und 4 Gew.% verwendet. Die Legierungen wurden immer induktiv erschmolzen und in eine zylinderförmige Stahkokille (\varnothing 8 mm) gegossen. Die darauf folgende erste Wärmebehandlung für 1 h bei 540°C diente dem Abbau von Spannungen und Mikro-eigerungen im Gussstück. Das Gefüge der homogenisierten Probe wurde nach der Wärmebehandlung dokumentiert. Außerdem wurden die Konzentrationen der Legierungselemente mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX-Analyse) kontrolliert.

In den Gradientenexperimenten wurden die Proben mittig in die oberste Windung der Arbeitsspule positioniert und einseitig induktiv erhitzt. Es entwickelte sich entlang der Probe ein Temperaturgradient. Während der Versuche wurde die Entwicklung des Temperaturgradientens mit einer Infrarot-Zeilenkamera mit 512 Pixeln aufgezeichnet. In Abbildung 3.1 ist der experimentelle Aufbau (links) und Temperaturverläufe zu drei verschiedenen Zeitpunkten (rechts) dargestellt. Mit den aufgezeichneten Temperaturprofilen ist die zeitliche Entwicklung der Temperatur an der Oberfläche im Sichtfeld der Kamera (blau gefärbte Teil der Temperaturverläufe in Abbildung 3.1) bekannt.

Die experimentellen Bedingungen der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten und die Ausgangsgefüge der Proben wurden immer auf das jeweilige Versuchsziel angepasst und werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Dokumentation früher Stadien des Schmelzens

Die homogenisierten Proben wurden an einem Ende mit einer Spitze versehen. Der Spitzenwinkel betrug 15° gemessen an der Längsachse der 15 cm langen Probe. Zur Einstellung eines gröbereren Gefüges wurden die Proben für 24 h bei 540°C in einem widerstandsbeheizten Kammerofen wärmebehandelt. Für das (teilweise) Aufschmelzen im Temperaturgradienten wurde die Probenspitze in eine Spule positioniert und induktiv in einem Hochfrequenzinduktionsofen (HF) erhitzt. Sobald die Spitze der Probe die Liquidustemperatur überschritt und sich einrundete, wurde der Ofen aus-

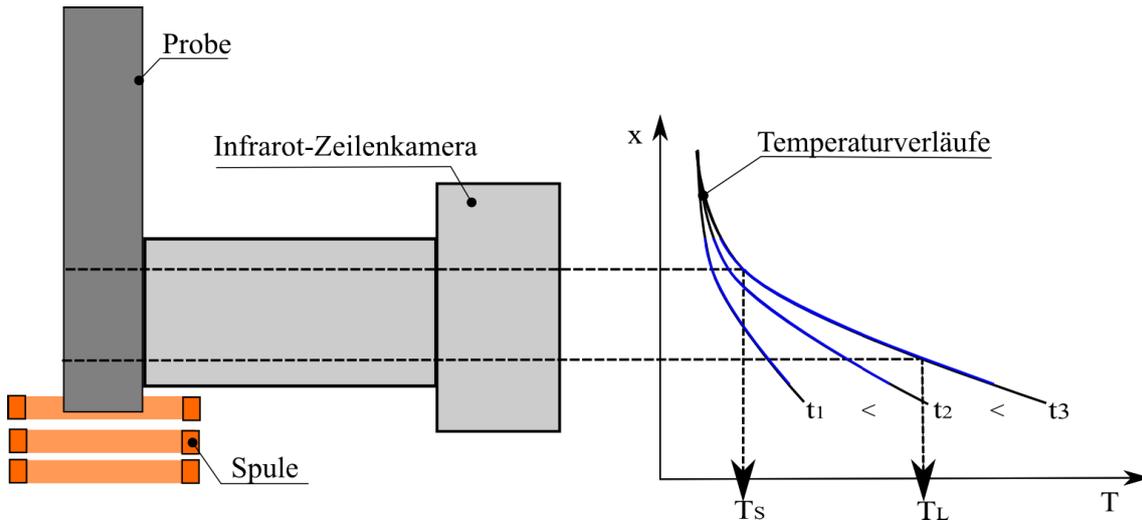


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau (links) und drei schematische Temperaturverläufe entlang der Probe (rechts)

geschaltet und die Probe kühlte aufgrund der Wärmeleitung in kältere Probereiche innerhalb von Sekunden ab.

Erzeugung kugelförmiger Partikel

Die zylinderförmigen Probenstäbe wurden auf einen Durchmesser von 5 mm abgedreht und mit einem Mittelfrequenzinduktionsofen (MF) erwärmt. Mit dieser Versuchsanordnung wurden Probendurchmesser und die Größenordnung der Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes der Induktionsspule aufeinander abgestimmt und der Probenbereich innerhalb der Spule gleichmäßig erwärmt.

Die Proben wurden nach der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) oder dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Näheres zu den Untersuchungen wird in den folgenden Kapiteln 3.4 und 3.5 erläutert. Zur Erleichterung der Probenpräparation für das TEM wurden die homogenisierten Proben durch Walzen mit einer Kaliberwalze verjüngt und dadurch die Poren im Gefüge geschlossen. Nach dem Verjüngen fand eine weitere Wärmebehandlung für 1 h bei 540°C statt, um die Probe wieder spannungsarm zu glühen.

Um die Bildung von Zweitphasenpartikeln im Korninneren zu fördern, wurde die Korngrenzendichte in den Proben verringert, indem die Proben vor der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten für 100 h bei 540°C geglüht wurden. Zur Charakterisierung der vergrößerten Gefüge wurde die mittlere lineare Korngröße (Heynsche Korngröße) bestimmt. Die mittlere lineare Korngröße ist der Quotient aus der Länge der Messlinie und der Anzahl der Durchstoßpunkte der Korngrenzen (siehe Exner

und Hougardy [76]). Nach der Wärmebehandlung für 100 h lag die mittlere lineare Korngröße in der Größenordnung des Probendurchmessers.

Untersuchung flüssiger Filme

Für die Experimente zur Untersuchung des Verhaltens von flüssigen Filmen wurden ungewalzte, auf 5 mm abgedrehte, homogenisierte Proben weitere 12 h bei 540°C gegläht. Die Korndurchmesser dieser 12 h wärmebehandelten Proben lagen zwischen 0,5 und 1 mm. Für ein gleichmäßiges Durchwärmen wurde wieder mit dem Mittelfrequenzinduktionsofen gearbeitet.

3.1.2 Quantifizierung des Massetransports innerhalb der Mushy Zone

Im Gegensatz zu den eben beschriebenen Versuchen zur Erzeugung von Tröpfchen und flüssigen Filmen (3.1.1) wird bei den Versuchen zur Quantifizierung des Massetransports die Probe nicht direkt induktiv erwärmt, sondern über eine zweilagige 4 mm dicke Graphitfolie, welche die Probe umhüllt und als Suszeptor wirkt. Die Stromeindringtiefe des elektromagnetischen Feldes δ ergibt sich nach Benkowski [77] zu:

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{f\mu}} \quad (3.1)$$

ρ spezifischer Widerstand der Graphitfolie; $\rho_{\text{Graphit}} = 8 \frac{\Omega\text{mm}^2}{\text{m}}$ [78]

f Frequenz des Schwingkreises; $f = 650 \text{ kHz}$

μ Permeabilität; $\mu_{\text{Graphit}} \approx \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\Omega\text{s}}{\text{m}}$ [78]

Für den vorliegenden Fall ergibt sich die Stromeindringtiefe des elektromagnetischen Feldes zu lediglich 0,5 mm. Elektromagnetisches Rühren der Schmelze durch das äußere Wechselfeld kann so durch die Graphitummantelung verhindert werden und beeinflusst den Massetransport nicht.

Zur Quantifizierung des Massetransports innerhalb der Mushy Zone wurden für 2 h bei 540°C homogenisierte, zylinderförmige Al-Cu-Proben mit 3,8 Gew.% Cu und einem Durchmesser von 8 mm verwendet. Der Versuchsaufbau ist links in Abbildung 3.2 zu sehen. Der Temperaturgradient wurde durch kontinuierliches induktives Heizen auf der einen Seite und kontinuierliches Kühlen mit fließendem Wasser auf der anderen Seite der Probe aufrechterhalten. Ein Thermoelement, welches in einer Bohrung in der Probe sitzt, regelt die Heizleistung derart, dass die Temperatur auf $\pm 0,5 \text{ K}$ konstant gehalten wird.

Für die Untersuchung des Massetransports innerhalb der Mushy Zone wurden longi-

Tabelle 3.1: Übersicht der durchgeführten Versuche

		Vorbehandlung				
Glühdauer	Versuchsziel	Wärmebehandlung (WB) bei 540°C		Geometrie	Besonderheiten	Ofen
		1.WB:1 h; 2.WB: 24 h	3.WB: 48-100 h			
kurz (3.1.1)	Dokumentation früherer Stadien des Schmelzens	1.WB:1 h; 2.WB: 24 h	3.WB: 48-100 h	∅ 8 mm, ein Ende mit Spitze (15°) in Spule	Korndurchmesser 1 bis 1,2 mm	HF
	Erzeugung kugelförmiger Partikel	1.WB:1 h; 2.WB:1 h;	3.WB: 48-100 h	∅ 5 mm, flache Enden	Korndurchmesser 2 bis 3 mm; Walzen gegen Poren	MF, HF
	Untersuchung flüssiger Filme	1.WB:1 h; 2.WB: 12 h		∅ 5 mm, flache Enden	Korndurchmesser 0,5 bis 1 mm	HF
lang (3.1.2)	Quantifizierung des Massetransports innerhalb der Mushy Zone	2 h		∅ 8 mm, ein Ende mit Spitze (15°) im Wasser	Probe im Versuch von 4 mm dicker Graphitfolie umgeben	HF
		Versuchsparameter				
Versuchsart	Spule	Frequenz	Gesamtkapazität	Leistung	Versuchsaufbau	
kurz (3.1.1)	∅ 20 mm, h=70 mm, 5 Windungen	550 kHz	4x2400 nF	2 - 2,5 kW	Abb. 3.1	
	∅ 20 mm, h=20 mm, 5 Windungen	MF: 16 kHz, HF: 300 kHz	HF: 4x2400 nF MF: 4x6000 nF	HF: 2,5 kW, MF: 12 kW	MF mit Vorspule betrieben, Abb.3.1	
	∅ 53 mm, h=80 mm, 7 Windungen	120 kHz	4x2400 nF	Vorwärmen auf 500°C bei 1,7 kW, dann 3,2 kW (1 min bis T _L erreicht)	Abb. 3.1	
lang (3.1.2)	∅ 20 mm, h=100 mm, 7 Windungen	650 kHz	4x660 nF	1 - 1,5 kW		

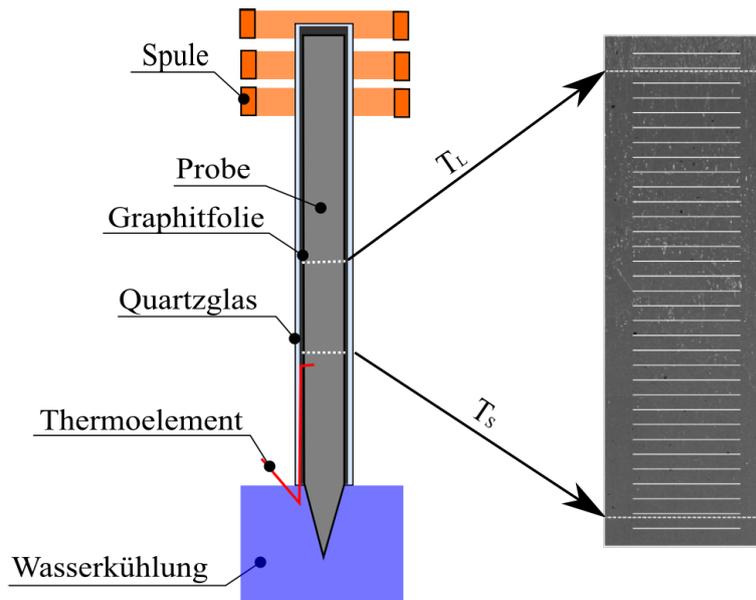


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau zur Quantifizierung des Massetransports (links) und Anordnung der Linien der EDX-Analyse zur Bestimmung der mittleren Konzentration entlang der Mushy Zone (rechts)

tudinale Konzentrationsverteilungen herangezogen. Dazu wurden Längsschliffe präpariert. Die Proben wurden längs jeweils bis zur Probenmitte abgeschliffen und poliert. Die einzelnen Präparationsschritte werden in Kapitel 3.4 aufgeführt. Die Bestimmung der lokalen mittleren Konzentrationen geschah mithilfe von EDX-Linienanalysen. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, wurden Linien einer Länge von 4 mm im Abstand von $200\ \mu\text{m}$ quer zur Probenachse angeordnet. Aus den einzelnen EDX-Linienprofilen wurde jeweils der Mittelwert als mittlere Konzentration einer Probenstelle errechnet. Die auf diese Weise experimentell bestimmten mittleren Konzentrationen wurden mit Simulationsrechnungen verglichen.

Für die Simulation wurde das Modell von Combeau et al. [75] genutzt, welches kurz im Kapitel 2.5.3 dieser Arbeit beschrieben wird. Das für die Simulation benötigte Erstarrungsintervall ΔT der Al-Cu-Legierung mit 3,8 Gew.% Cu beträgt 74 K und wurde mithilfe der Thermo-Calc Software unter Verwendung der Datenbank ThermoTech für Al-Legierungen (TTAL5) errechnet. Die Länge der Mushy Zone wurde in der Probe, die für 300 s in den Gradienten gehalten wurde, bestimmt und auch für 600 s gleich gelassen. Aus der Länge der Mushy Zone und dem Erstarrungsintervall (74 K) ergibt sich der für die Simulation verwendete Temperaturgradient. Als Verteilungskoeffizient wird $k = 0,1$ verwendet. Bei niedrigeren Temperaturen ($T < 573^\circ\text{C}$) liegt der Verteilungskoeffizient zwischen 0,14 und 0,17, oberhalb von 603°C ist $k \leq 0,1$. Da im Experiment allerdings der hohe Schmelzanteil bei hohen Temperaturen maßgeblich zum Massetransport beiträgt, wird der geringere Vertei-

lungskoeffizient gewählt. Der Diffusionskoeffizient von Cu in Al-Schmelze bei der Liquidustemperatur beträgt nach Du et al. [79] $3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$.

3.2 Messung des Temperaturgradienten

Für die Messung eines Temperaturgradienten benötigt man im einfachsten Fall zwei Messpunkte. Außerdem lässt sich der Temperaturgradient aus der Länge der Mushy Zone und der Temperaturdifferenz des Erstarrungsintervalls abschätzen. In beiden Fällen wird ein linearer Temperaturverlauf entlang der Probe angenommen. Jedoch ist diese Annahme in der Regel nicht zulässig, da sich der Temperaturverlauf insbesondere in der Mushy Zone einer Probe mit den Phasenanteilen von Schmelze und Festkörper aufgrund derer unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten verändert.

Zur näheren Bestimmung von Temperaturverläufen entlang der Proben werden in der Mehrzahl der Fälle Thermoelemente oder Halbleiterwiderstände eingesetzt. Diese werden entweder in definierten Abständen mit in die Probe eingegossen (Grugel und Kurz [80], Grugel et al. [81], Elliott et al. [82], Pollock und Murphy [83]), im Inneren einer hohlzylinderförmigen Probe fixiert (Whitesell et al. [84] und Li und Overfelt [85], Drevermann et al. [86], Tensi und Borchers [87]) oder durch das Innere bewegt (Tensi und Doemens [88], Tensi und Kohlhaas [89]). Neben den Messungen mit Thermoelementen oder -widerständen gibt es auch berührungslose Messmethoden mittels Pyrometern (Zhao und Rettenmayr [90]) oder CCD-Kameras (Alkemper et al. [91], Ahrweiler et al. [92]). Diese setzen allerdings neben einer sorgfältigen Kalibrierung voraus, dass die Temperatur des relevanten Teils der Probe einer Messung zugänglich ist. Alkemper et al. [91] verwenden als Tiegelmaterial ein für Infrarotstrahlung durchlässiges, stark Wärme isolierendes Aerogel. Als Referenztemperaturen dienen ihnen die Temperaturen des oberen und unteren Heizers.

In dieser Arbeit wurde die Temperatur an der Oberfläche von Probe bzw. Tiegel mithilfe einer Infrarot-Zeilenkamera (Modell G9212-512R, Firma „Entwicklungsbüro Stresing“) gemessen. Bei den kurzen Wärmebehandlungen zur Untersuchung der frühen Stadien des Schmelzen, der Tröpfchen und der flüssigen Filme geschah dies direkt auf der Probenoberfläche. In den Versuchen zur Quantifizierung des Masse-transportes wurden die Proben mit Graphit umwickelt und in einen Quarzglasiegel gegeben, auf dem dann die Temperaturmessung erfolgte.

Die verwendete Zeilenkamera zeichnet entlang einer Linie mit 512 Pixeln die Intensitätswerte der infraroten Strahlung im Bereich von $\lambda = 0,9 \dots 1,67 \mu\text{m}$ auf. Steht die Kamera im Fokus, entspricht 1 Pixel einer Länge von $\frac{1}{15}$ mm auf der Probe. Zur Umrechnung der Intensitätswerte der infraroten Strahlung in Temperaturen ist eine Kalibrierung der Kamera notwendig. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den für die

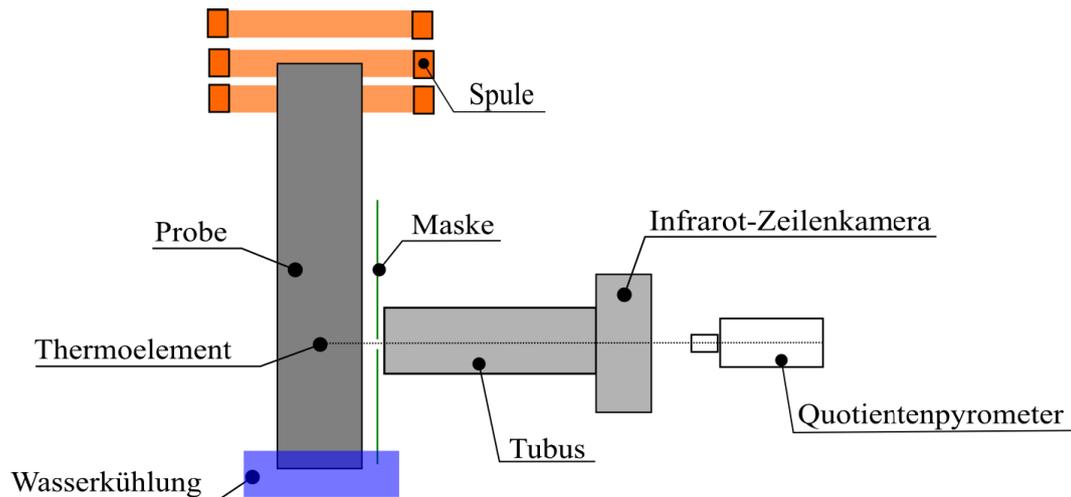


Abbildung 3.3: Versuchsanordnung für die Kalibrierung der Infrarot-Zeilenkamera, Zuordnung von Intensität und Temperatur über Thermoelement im Inneren der Probe sowie Quotientenpyrometer und Infrarot-Zeilenkamera von außen

Kalibrierung verwendeten Versuchsaufbau.

Zur Kalibrierung wurde die Temperatur im Inneren der Probe mit einem Thermoelement und an der Oberfläche der Probe mit einem Quotientenpyrometer mit abgestimmten Emissionsverhältnis aufgezeichnet. Um die Probe befand sich eine Maske, die einzig an der Position des Thermoelements einen Schlitz aufwies, durch den infrarote Strahlung in Richtung der Infrarotkamera abgegeben werden konnte. Entsprechend die an der Probenoberfläche mit dem Quotientenpyrometer gemessene Temperatur der des Thermoelements im Probeninneren, wurde der zugehörige Intensitätswert der infraroten Strahlung mit der Zeilenkamera aufgezeichnet. Die Belichtungszeit, mit der der gewünschte Temperaturbereich aufgenommen wurde, betrug 120 ms (für Al) und 150 ms (für Graphit und Quarzglasiegel). Die Zuordnung von Temperatur und Strahlungsintensität geschah für Al in einem Temperaturbereich zwischen 420°C und 650°C in 10 K-Schritten und für Graphit und Quarzglasiegel zwischen 545°C und 650°C in 5 K-Schritten. Die jeweiligen Kalibrierungskurven sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Als Anpassungsfunktion wurde jeweils eine Gleichung der Form $y = (Ax + B)^c + Dx + E$ verwendet. Eine Beeinflussung der Temperaturmessung durch Streulicht wurde durch einen 30 cm langen Tubus, der sowohl bei der Kalibrierung als auch im Experiment verwendet wurde, vermieden. Metalle sind selektive Strahler, d. h. ihre Emission hängt von der Beschaffenheit ihrer Oberfläche ab. Deshalb wurden für die Kalibrierung und die Experimente Proben mit identisch behandelte Oberfläche verwendet.

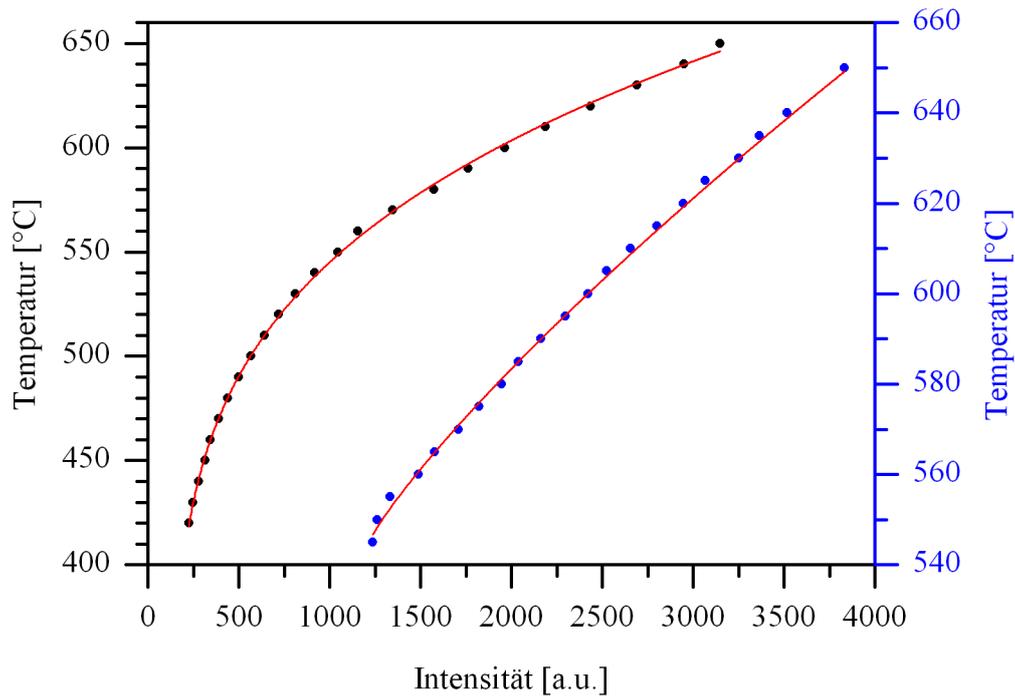


Abbildung 3.4: Zusammenhang von Intensität der infraroten Strahlung und Temperatur für Al (schwarze Punkte) sowie Graphit hinter Quarzglasstiegel (blaue Punkte)

3.3 Bestimmung der Abkühlrate

Die Abkühlrate wurde nachträglich aus dem Gefüge anhand der Sekundärarmabstände der Dendriten ehemaliger Schmelze im Probenbereich oberhalb der Liquidustemperatur bestimmt. Rettenmayr und Pompe [93, 94] korrelieren unterschiedliche Abkühlraten mit dem mittleren Abstand der auf einer Grenzfläche während der Erstarrung aufgewachsenen Instabilitäten (Zellen). Da sich sowohl der Abstand der Instabilitäten als auch der Abstand der Sekundärarme von Dendriten vergrößerungskontrolliert einstellt, ist es möglich, aus dem Sekundärarmabstand der Dendriten abgeschreckter Schmelze die Abkühlrate zu bestimmen. Ein Vergleich mit den experimentell für Al-Legierungen von Spear und Gardner [95] gemessenen Sekundärarmabständen in Abhängigkeit der Abkühlrate bestätigt die Übertragbarkeit des Modells von Rettenmayr und Pompe. Nach Referenz [94] ergibt sich die mittlere Abkühlrate \dot{T} zu:

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{t_f} \quad (3.2)$$

ΔT Erstarrungsintervall

t_f Zeit für die Vergrößerung des Sekundärdendritenarmabstands

Für Al-Cu-Legierungen haben Rettenmayr und Pompe [94] gezeigt, dass der Sekundärdendritenarmabstand zu Beginn ungefähr ein Zehntel des Sekundärdendritenarmabstands am Ende beträgt. Damit berechnen sie die Zeit für die Vergrößerung des Sekundärdendritenarmabstands aus dem Vergrößerungsgesetz:

$$t_f = \frac{\lambda_{2,f}^3 - \lambda_{2,0}^3}{G \cdot M} \quad (3.3)$$

$\lambda_{2,f}$ Sekundärdendritenarmabstand am Ende

$\lambda_{2,0}$ Sekundärdendritenarmabstand zu Beginn;

für Al-Cu nach Rettenmayr und Pompe [94]: $\lambda_{2,0} \sim \frac{1}{10} \lambda_{2,f}$

G Geometriefaktor (dimensionslos); $G(\text{Al} - \text{Cu}) = 35$ [96]

M Vergrößerungsparameter

Die Gleichung 3.3 enthält einen sogenannten Vergrößerungsparameter M . Dieser hängt vom Gibbs-Thomson-Koeffizient, der Diffusion und den temperaturabhängigen Konzentrationen der Liquidus- und Soliduslinie ab und ist nach Feurer und Wunderlich [97] definiert als:

$$M = \frac{\Gamma_{sl} \cdot D_\ell \cdot \ln\left(\frac{c_\ell^m}{c_0}\right)}{m_L \cdot (1 - k) \cdot (c_0 - c_\ell^m)} \quad (3.4)$$

Γ_{sl} Gibbs-Thomson-Koeffizient;

$\Gamma_{sl} = 1 \cdot 10^{-7}$ Km für Al_2Cu - ℓ nach Kurz und Fisher [98]

D_ℓ Diffusionskoeffizient von Cu in Al-Schmelze

c_ℓ^m maximale Konzentration der Schmelze; $c_\ell^m = k \cdot c_0$ oder $c_\ell^m = c_E$

c_0 Ausgangskonzentration

m_L Steigung der Liquiduslinie (negativ)

k Verteilungskoeffizient

3.4 Präparation der Proben

3.4.1 Schleifen und Polieren

Für die Gefügeuntersuchungen wurden die Proben zunächst längs metallographisch präpariert, um markante Übergänge im Gefüge zu identifizieren, welche die Position der Liquidus- und Solidustemperatur definieren. Dafür wurden die Proben, wie in Tabelle 3.2 beschrieben, zunächst von Hand geschliffen und anschließend poliert. Das α -Al ist ein relativ weiches Material. Das Verwenden eines Vlieses mit gebundenen Schleifkörnern im letzten Schleifschritt verhindert das Eindringen der Körner in das Material und erleichtert das anschließende Polieren. Im letzten Polierschritt wurde eine Oxidpolitur (Korund) mit leicht basischer Suspension verwendet. Durch die Suspension wird die Probe auch chemisch abgetragen. Dabei reagiert die α -Phase schneller als die Al_2Cu -Phase. Um eine Reliefbildung zu verhindern, wurde eine kurze Polierzeit eingehalten.

Tabelle 3.2: Präparationsschritte für manuelles Schleifen und Polieren

	Unterlage	Körnung	Schmiermittel	Zeit
Schleifen	SiC-Schleifpapier	320	Wasser	-
	SiC-Schleifpapier	800	Wasser	10-20 s
	SiC-Schleifvlies (Buehler)	1200	Wasser	10-20 s
Polieren	DP-Mol (Struers)	6 μm DP-Suspension	Lubrikant Blue (Alkoholbasis)	4-5 min
	DP-Mol (Struers)	3 μm DP-Suspension	Lubrikant Red (Ölbasis)	2-3 min
	OP-Chem (Struers)	0,25 μm OP-Suspension	-	10 s

3.4.2 Präparation elektronentransparenter Proben

Ausgehend von den Längsschliffen wurden an ausgewählten Stellen quer zur Probenachse 300 μm dicke Scheiben mit einem Diamantsägeblatt (Dicke: 300 μm) herausgetrennt und elektrolytisch im Doppelstrahlverfahren für das TEM gedünnt. Der Elektrolyt setzte sich aus einem Teil Salpetersäure und zwei Teilen Ethanol zusammen. Während des Polierens wurde der Elektrolyt auf $T = -20^\circ\text{C}$ gekühlt. Als Endpolitur wurde das Ionendünnen gewählt. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV, der Strahlstrom 2 mA, der Einfallswinkel 5° und die Rotationsgeschwindigkeit

der Probe $1,5 \frac{\text{U}}{\text{min}}$. Da alle Proben in flüssigem Stickstoff gelagert wurden, um die Bildung von Ausscheidungen aus dem übersättigten Festkörper zu verhindern, war vor dem Einschleusen ins TEM ein Reinigen der Probenscheiben mit Plasma für 5-10 min erforderlich. Dadurch wurden oberflächlich adhärierte Gase, Feuchtigkeit und Verunreinigungen entfernt.

3.5 Auswertemethodik der Größenverteilungen der Al_2Cu -Partikel

In den Querschliffen der Proben wurden die Größenverteilungen der Al_2Cu -Partikel aus Bildern erstellt, die entweder mit REM oder TEM aufgenommen wurden. Mit dem REM wurden für jede Verteilung mindestens 200 Partikel vermessen. Dazu wurden Bilder mit jeweils 1 bis 6 Partikeln mit dem Rückstreuelektronendetektor aufgenommen. Im TEM wurde jeder Partikel einzeln fokussiert und aufgenommen. Aufgrund der geringen Dichte insbesondere kleiner Partikel war die Bestimmung der Größenverteilung sehr aufwendig, so dass z. T. auf eine adäquate statistische Absicherung über eine große Teilchenzahl verzichtet werden musste. Im Extremfall waren im gesamten elektronentransparenten Bereich lediglich 20 Teilchen zu finden. Durch mehrmaliges Wiederholen des letzten Polierschritts wurden weiter vom Lochrand entfernte Bereiche elektronentransparent, so dass trotzdem zumindest zwischen 100 und 150 Partikel für jede TEM-Probe aufgenommen werden konnten.

Für die Auswertung der Bilder wurde in Matlab (Fa. MathWorks, Version R2009b) ein Programm geschrieben, welches die Bilder automatisch analysiert. Im Algorithmus wird zunächst ein geeigneter Schwellwert gesucht, anschließend wird das Bild binarisiert und hinsichtlich der Fläche der enthaltenen Partikel vermessen. Die Fläche der im untersuchten Probenbereich durchweg runden Partikel wird unter der Annahme der Kreissymmetrie in einen Schnittkreisdurchmesser umgerechnet. Zur Kontrolle wurden exemplarisch die Grauwert- mit den Binärbildern hinsichtlich des Informationsgehalts (Partikelanzahl und -größe) verglichen. Aus dem kleinen Spielraum bei der Festlegung des Schwellwertes ergibt sich für die Ausgabe der Schnittkreisdurchmesser ein systematischer Fehler von $\pm 2 \text{ nm}$ bei mittleren Partikelgrößen von 50 nm bis $2 \mu\text{m}$.

Zur Analyse der Größenverteilung der Partikel wurden die ermittelten Schnittkreisdurchmesser geometrischen Klassen zugeordnet. Der Einteilung der Klassen erfolgte nach einer Rechenanleitung wie bei Exner [99] dokumentiert. Die untere Grenze der kleinsten Klassen (c) wurde mit einem Wert für den Schnittkreisdurchmesser so gewählt, dass sie den kleinsten detektierten Teilchen Platz bietet. Alle weiteren unteren und oberen Klassengrenzen ergeben sich aus Gleichung 3.5, wobei die obe-

re Klassengrenze der i -ten Klasse gleichzeitig die untere Klassengrenze der $i+1$ -ten Klasse ist. Die Klassenmitten lassen sich dann mit Gleichung 3.6 berechnen.

$$c_i = 2^{\frac{i}{2}} \cdot c \quad (3.5)$$

$$c_i^m = 0,84 \cdot c_i \quad (3.6)$$

- c_i obere Klassengrenze der i -ten Klasse
- c untere Klassengrenze der kleinsten Klasse
- c_i^m Klassenmitte der i -ten Klasse

Die Häufigkeit der Partikel in der jeweiligen Klasse ist mit einem Fehler behaftet. Im Falle der vorliegenden Zählstatistik errechnet sich der jeweilige statistische Fehler in jeder Klasse aus der Wurzel der Anzahl der Elemente in dieser Klasse.

Bei der Berechnung von Größen dreidimensionaler Körper aus zweidimensionalen Schliffen müssen zwei systematische Fehler korrigiert werden: der Erfassungseffekt und der Verkleinerungseffekt. Der Erfassungseffekt beschreibt die Tatsache, dass es unwahrscheinlicher ist, kleine Partikel zu schneiden, d. h. in den zweidimensionalen Schliffen wird die Zahl der kleinen Partikel unterbestimmt. Der Verkleinerungseffekt berücksichtigt die geringe Wahrscheinlichkeit, eine Kugel derart zu schneiden, dass der Schnittkreisdurchmesser dem Kugeldurchmesser entspricht. Durch mathematische Umformung ist es möglich, die ermittelten Größenverteilungen der Schnittkreisdurchmesser in Größenverteilungen der Partikel umzurechnen. Bei Exner [100] findet sich eine Vorschrift, mit der es möglich ist, über empirisch bestimmte Korrekturfaktoren die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten kugelförmiger Partikel einer bestimmten Größenklasse aus den Verteilungen der Schnittkreisdurchmesser unter Berücksichtigung des Verkleinerungs- und Erfassungseffekts zu berechnen. Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten wird nach dem sechsten Glied abgebrochen. Allgemein ergeben sich die Wahrscheinlichkeiten P_i für das Auftreten kugelförmiger Partikel in der i -ten Klasse zu:

$$P_i = n_i \cdot C_0 - \sum_{j=1}^N P_{i+j} \cdot C_j \quad (3.7)$$

- n_i relative Wahrscheinlichkeit der Schnittkreisdurchmesser für die i -te Klasse
- N Gesamtzahl der Klassen
- C_n Korrekturfaktoren, siehe Tabelle 3.3

Tabelle 3.3: Korrekturfaktoren C_n nach Exner [100]

C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
1,4142	0,3178	0,0673	0,0193	0,0063	0,0022

3.6 Schmelzpunktbestimmung mittels leistungsgesteuerter dynamischer Differenzkalorimetrie

Für die kalorimetrischen Untersuchungen zur Bestimmung der Schmelzpunktniedrigung gekrümmter Partikel wurden fünf Proben gleicher Ausgangskonzentration, Probengeometrie, Homogenisierungsglühung, Korngröße und Wärmebehandlung im Temperaturgradienten (Positionierung, Dauer, Leistungsinput) hergestellt. Mithilfe der aufgezeichneten T-t-Profile und anhand der im Gefüge festgelegten Position der Liquidustemperatur wurden den Positionen entlang der Probe die vor dem Abkühlen maximal erreichte Temperatur (T_{\max}) und Verweilzeit oberhalb der Solidustemperatur ($t_{T>T_s}$) zugeordnet. Ausgehend von der Position innerhalb der Mushy Zone, wo der Durchmesser der Partikel unterhalb von $0,5 \mu\text{m}$ lag, wurden zu kleineren Durchmessern fortlaufend $250 \mu\text{m}$ dünne Scheiben herausgetrennt und kalorimetrisch untersucht.

Erste Versuche, den Schmelzpunkt der Al_2Cu -Partikel mit herkömmlichen Geräten zur Differenz-Thermoanalyse oder dynamischen Differenzkalorimetrie zu bestimmen, lieferten aufgrund fehlender Sensitivität und zu geringer Aufheizraten nur unzureichende Ergebnisse. An der Universität Münster in der Arbeitsgruppe von Prof. Gerhard Wilde beschäftigt man sich intensiv mit nanostrukturierten Materialien und verfügt über das Wissen und die technische Ausstattung, kalorimetrische Untersuchungen an sub- μm - und nanoskaliger Systeme durchzuführen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte kleiner Partikel erfolgte mittels leistungskompensierender dynamischer Differenzkalorimetrie (Diamond DSC, Perkin Elmer [101]). Probe und Referenz befinden sich in zwei eigenständigen Heizzellen, die im Wesentlichen aus Probenkammer, Mess- und Heizwiderstand bestehen. Die beiden Heizzellen mit Probe und Referenz werden entlang des gewünschten Temperatur-Zeit-Profiles gefahren, d. h. die Temperatur der beiden Messzellen ist gleich ($dT \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}$). Die Proben hatten keinen direkten Kontakt zur Kammer, sondern wurden für die Messung in Al-Tiegel gegeben und mit einem Deckel, ebenfalls aus Al, verkapselt. Das Verwenden der Al-Tiegel beschränkt die Maximaltemperatur. Durch die Diffusion von Cu in den Al-Tiegel besteht die Gefahr, dass der Tiegel unbrauchbar und die Probenkammer verunreinigt wird. Alle Proben wurden deshalb bei der Messung nur für maximal 20 s über die eutektische Temperatur erhitzt. Um die Proben während der

Messung vor Oxidation zu schützen, wurde unter strömendem Ar gearbeitet. Der Unterschied in der Heizleistung von Proben- und Referenzmesszelle wird als Messsignal aufgezeichnet und entspricht direkt der Wärmemenge, die nötig ist, um die Probe aufzuheizen. Der Vorteil dieser Messweise liegt in der direkten Messung der Wärmemenge, die eine Umrechnung von Temperaturänderungen über Wärmeleitung in Energien unnötig macht. Der Aufbau des Kalorimeters ermöglicht eine hohe Messgenauigkeit und das Einhalten hoher Heiz- und Abkühlraten. Die gewählte Aufheizrate von $300 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ stellt das praktikable obere Limit dar. Mit höheren Aufheizraten ist das Erreichen der eutektischen Temperatur (Solltemperatur) ohne anschließendes Übersteuern nicht möglich. Die Probenmassen lagen zwischen 8 und 10 mg. Zur Korrektur der Verschiebung der Onsettemperatur aufgrund der thermischen Masse und der Peakaufweitung infolge der hohen Heizrate wurde eine Basislinienkorrektur mit reinem Al gleicher thermischer Masse vorgenommen. Die Kalibrierung der Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien erfolgte mit Pb, In und Zn. Mithilfe einer eutektischen Al-Cu-Legierung mit 10 Gew.% Cu wurde die Kalibrierung anhand der Lage der eutektischen Temperatur getestet.

Beim Aufheizen der Proben durchläuft man im Phasendiagramm das Einphasengebiet, d. h. es existiert eine Zeit lang eine treibende Kraft zum Auflösen der Al_2Cu -Partikel. Im Vorfeld der DSC-Messungen wurde untersucht, inwieweit das Aufheizen in der DSC die Größe der Partikel beeinflusst. Dafür wurde eine im Temperaturgradienten wärmebehandelte Al-Cu-Probe mit 4 Gew.% Cu für 1 min und 5 min bei 540°C gegläht und die Änderung der Partikelanzahl und -größe in einem ausgewählten Bereich untersucht. Eine Wärmebehandlung von 1 min ändert die Anzahl der Partikel nicht. Nach 5 min haben sich alle Partikel aufgelöst, die kleiner als $1 \mu\text{m}$ im Durchmesser waren, die größeren schrumpfen. $3 \mu\text{m}$ große Partikel waren nach den 5 min nur noch halb so groß. Die im Vorversuch gewählte Verweilzeit bei 540°C führt zu wesentlich mehr Auflösung als das einmalige rasche Durchfahren des Einphasengebiets während der DSC-Messung. Dennoch wurde bei der DSC-Messung nur der erste Durchlauf ausgewertet.

3.7 Simulationsrechnungen

3.7.1 Modell zur Simulation von fest/flüssig Phasenumwandlungen

Am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe an der FSU Jena existiert ein Modell zur Berechnung von Phasenumwandlungen unter Berücksichtigung der Diffusion in den beteiligten Phasen und der Grenzflächenthermodynamik, anhand derer die Triebkräfte an der Grenzfläche nach Hillert und Rettenmayr [102] aufgeteilt wer-

den. Neben der Erstarrung (Buchmann und Rettenmayr [103]) ist es mit dem Modell auch möglich, Schmelzen im stationären Zustand und den Übergang von Ungleichgewichts- in den Gleichgewichtszustand zu simulieren (Buchmann und Rettenmayr [104]). Fink und Rettenmayr [105] erweiterten das Modell auf dreidimensionale Geometrien und implementierten den Einfluss der Krümmung.

Mit diesem Modell wurde die Bewegung der flüssigen Filme von Kashin et al. [106] und das Wachstum der Tröpfchen von Fink und Rettenmayr [105] simuliert. Im Fall der flüssigen Filme beschreibt das Modell ein System mit drei Domänen (einer flüssigen und zwei festen), die durch eine schmelzende und eine erstarrende fest/flüssig Grenzfläche voneinander getrennt sind. Die Diffusionsströme in den drei Domänen ergeben sich aus den jeweiligen Triebkräften und sind über eine integrale Massenbilanz miteinander gekoppelt. Zur Simulation des Wachstums der Schmelztröpfchen wurde ein durch Kugelkoordinaten beschriebenes System benutzt. Mithilfe des im Experiment mit der Infrarot-Zeilenkamera aufgezeichneten T-t-Profiles werden die Wachstumskurven für die Tröpfchen berechnet.

3.7.2 Berechnung des Massetransports innerhalb und aus der Mushy Zone

Für die Simulation des Massetransports aus der Mushy Zone wurde das von Combeau et al. [75] entwickelte Modell verwendet. Für den vorliegenden Fall wurde die Mushy Zone eines binären Systems in einem stationären Temperaturgradienten betrachtet. Als Anfangsbedingung wird für jede Temperatur entlang der Mushy Zone thermodynamisches Gleichgewicht angenommen: Die Phasenanteile von fest und flüssig ergeben sich im Modell aus dem Hebelgesetz, die lokalen Konzentrationen der festen und flüssigen Phase stimmen mit denen des Gleichgewichtsphasendiagramms überein. Aus diesen Bedingungen ergibt sich in jeder Phase ein Konzentrationsgradient in longitudinaler Richtung. Das Modell betrachtet allerdings nur den Gradienten im Flüssigen, da hier die Diffusion um drei bis vier Größenordnungen schneller ist als im Festen. Der resultierende makroskopische Diffusionsstrom ergibt sich aus dem Konzentrationsgradienten und dem Phasenanteil der flüssigen Phase. Die durch Diffusion verursachte lokale Verarmung an Legierungselementen wird im Modell durch Wiedererstarrung kompensiert. Die feste und flüssige Phase behalten ihre temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentrationen, jedoch sinkt die mittlere Konzentration durch die Änderung des Phasenanteils der Schmelze.

4 Ergebnisse

4.1 Gefügeentwicklung im Temperaturgradienten

Abbildung 4.1 zeigt ein für alle Proben exemplarisches Ausgangsgefüge. Die einheitlich graue Phase ist einphasiges, homogenes α -Al, d. h. ein Mischkristall ohne Ausscheidungen und Makro- oder Mikroseigerungen. Alle rasterelektronischen Bilder dieser Arbeit wurden mit dem Rückstreuelektronendetektor (RE) aufgenommen. Dabei werden Elemente unterschiedlicher Ordnungszahl mit verschiedenen Grauwerten wiedergegeben. Die Cu-Konzentration der Proben lag EDX-Flächenanalysen zufolge stets zwischen 3,5 und 4 Gew.%. Laut dem Phasendiagramm Al-Cu (siehe Abbildung 6.1, Anhang) beträgt die maximale Löslichkeit von Cu in α -Al 5,7 Gew.% bei einer Temperatur von 548°C. Die mittlere lineare Korngröße lag je nach Dauer der Homogenisierung zwischen 0,5 mm (12 h) und 3 mm (100 h).

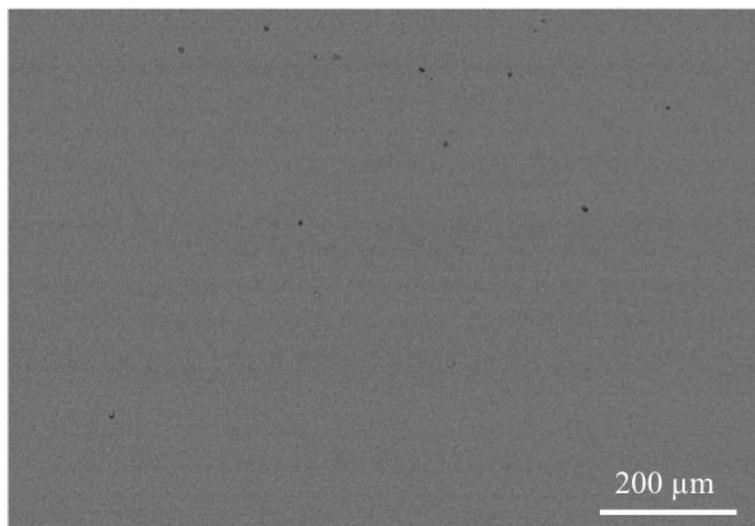


Abbildung 4.1: Homogenes, einphasiges Ausgangsgefüge einer Al-Cu-Legierung mit 3,7 Gew.% Cu

Bei der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten kommt es zum partiellen Aufschmelzen der Proben. Das wiedererstartete Gefüge wird durch den Längsschliff in Abbildung 4.2 repräsentiert. Im Unterschied zum Ausgangsgefüge ist es zweiphasig. Die Temperatur in der Abbildung sinkt von oben nach unten. In der einheitlich grauen Matrix aus α -Al gibt es helle Bereiche, deren Anteil zu niedrigeren Temperaturen abnimmt. Die Vergrößerung des markierten Bereichs in Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft das zweiphasige Gefüge. Bei den hellen Bereichen handelt es sich um die intermetallische Al_2Cu -Phase oder das Eutektikum aus α -Al und Al_2Cu . Sie haben die Morphologie von Bändern oder sind hantel- oder kugelförmig. Probenstel-

len, an denen sich beim Abschrecken die Zweitphase gebildet hat, waren vor dem Abschrecken flüssig.

In Abbildung 4.3 sind exemplarisch Temperaturverläufe der Wärmebehandlungen zur Erzeugung von Schmelztröpfchen im Temperaturgradienten dargestellt. Die Zeiten, die zum Erreichen dieser Temperaturverläufe notwendig sind, variieren geringfügig. Beispielsweise betrug für Probe 1 die Aufheizzeit 43 s, 42 s für Probe 2 und 47 s für Probe 3. Die Intensitäten der Infrarot-Zeilenkamera wurden mithilfe des Zusammenhangs in Abbildung 3.4 in Temperaturen umgerechnet. Zur Veranschaulichung ist oberhalb des Diagramms eine Probe mit der Position der Liquidus- und Solidustemperatur skizziert. Zur Zuordnung von Probenstelle und Temperatur bedarf es eines Bezugspunkts. Hierfür wurde die Lage der Liquidustemperatur im Gefüge mit der Position der Liquidustemperatur im aufgezeichneten longitudinalen Temperaturverlauf korreliert. Die Temperaturverläufe der drei Proben der Experimente zur Herstellung von Tröpfchen sind jeweils die letzten vor dem Abkühlen aufgezeichneten. Für alle drei Proben ergibt sich ein im Wesentlichen gleiches Profil. Aus der Änderung der Temperatur entlang der Probe ergibt sich im Bereich der Mushy Zone ein mittlerer Temperaturgradient von $8 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$. Unterhalb der Solidustemperatur flacht der Gradient auf $5 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ ab. Aus den Temperaturverläufen lassen sich auch die jeweiligen Längen der Mushy Zone bestimmen. Sie betragen jeweils $8,1 \pm 0,3 \text{ mm}$. Auch in den Versuchen zur Untersuchung der flüssigen Filme gleicht der Temperaturverlauf zunächst dem der Experimente zur Erzeugung kugelförmiger Partikel (Vergleich schwarzen und beispielsweise blauen Temperaturverlauf in Abbildung 4.3). Bei längerer Haltedauer im Temperaturgradienten schmilzt die Probe weiter auf und der Gradient oberhalb der Liquidustemperatur wird größer. Dadurch erhöht sich der Gradient im Bereich der Liquidustemperatur auf $15\text{-}20 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ (gestrichelt markierter Bereich in Abbildung 4.4). 2 mm unterhalb der Liquidustemperatur sinkt er auf $7 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$ ab. Bei der Charakterisierung der flüssigen Filme wird diese Veränderung des Temperaturgradienten beachtet.

In Abbildung 4.5 sind die T-t-Verläufe von Positionen in der Mushy Zone, die zueinander einen Abstand von $550 \mu\text{m}$ aufweisen, und von der Position der Liquidustemperatur (650°C) aufgetragen. Die gestrichelte, waagerechte Linie entspricht der Solidustemperatur (574°C). Auf der x-Achse ist die Dauer des Experiments aufgetragen. Beim Betrachten der T-t-Verläufe fällt auf, dass die Aufheizrate, d. h. der Anstieg der T-t-Kurve, bis zum Zeitpunkt $26 \text{ s } 15 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ beträgt und anschließend unabhängig von der Position entlang der Probe auf $2 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ abfällt. Der Zeitpunkt des Abfalls geht mit dem beobachteten Beginn des Schmelzens in der Spule einher. Es ist davon auszugehen, dass sich aufgrund des schlechteren Ankoppelverhaltens der

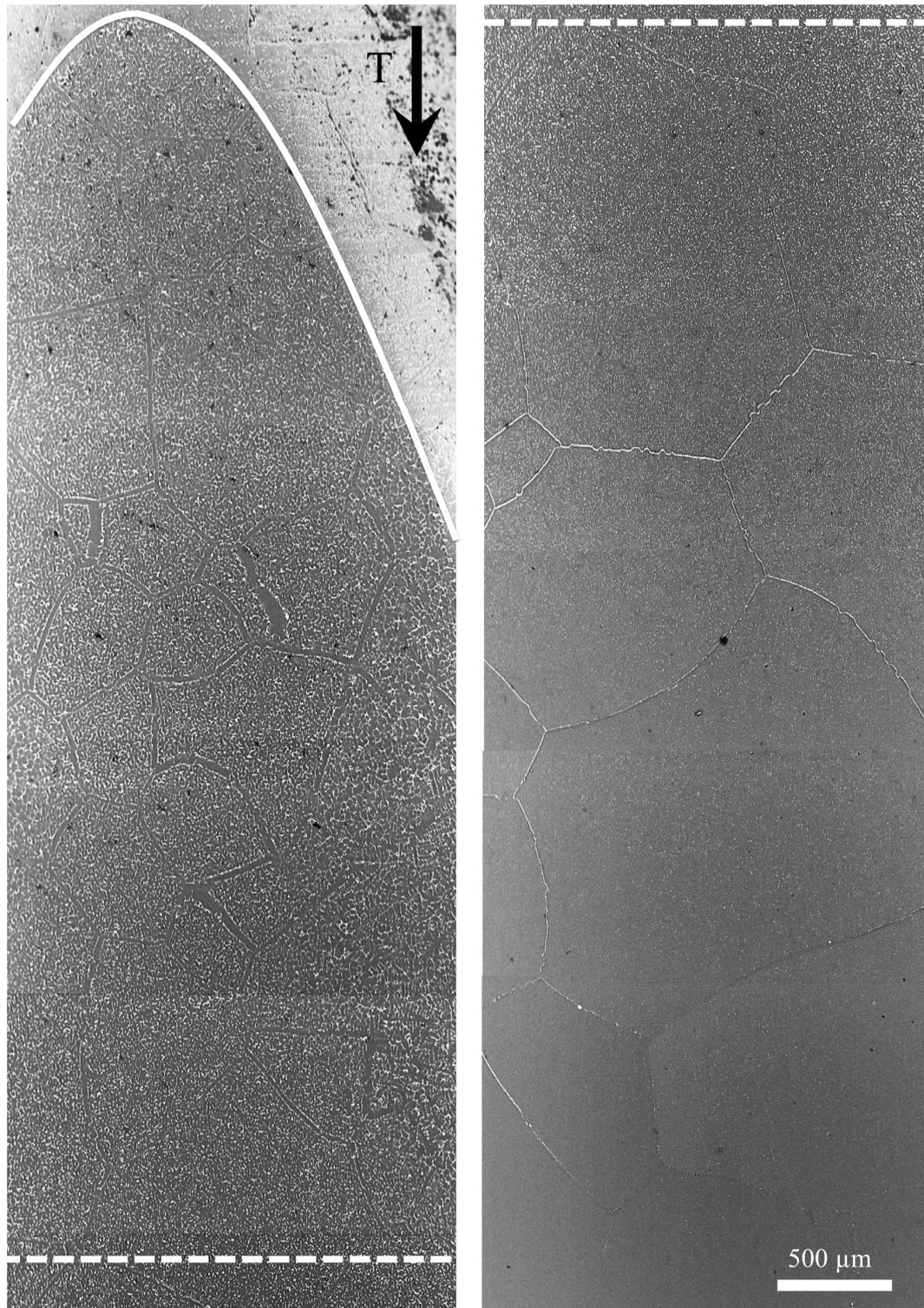


Abbildung 4.2: Zweiphasiges Gefüge einer Al-Cu-Legierung mit 3,7 Gew.% Cu nach partiellem Aufschmelzen im Temperaturgradienten, Probe in der Darstellung entlang der gestrichelten Linie getrennt, Schliffebene mithilfe durchgängiger Linie vom Probenrand abgegrenzt

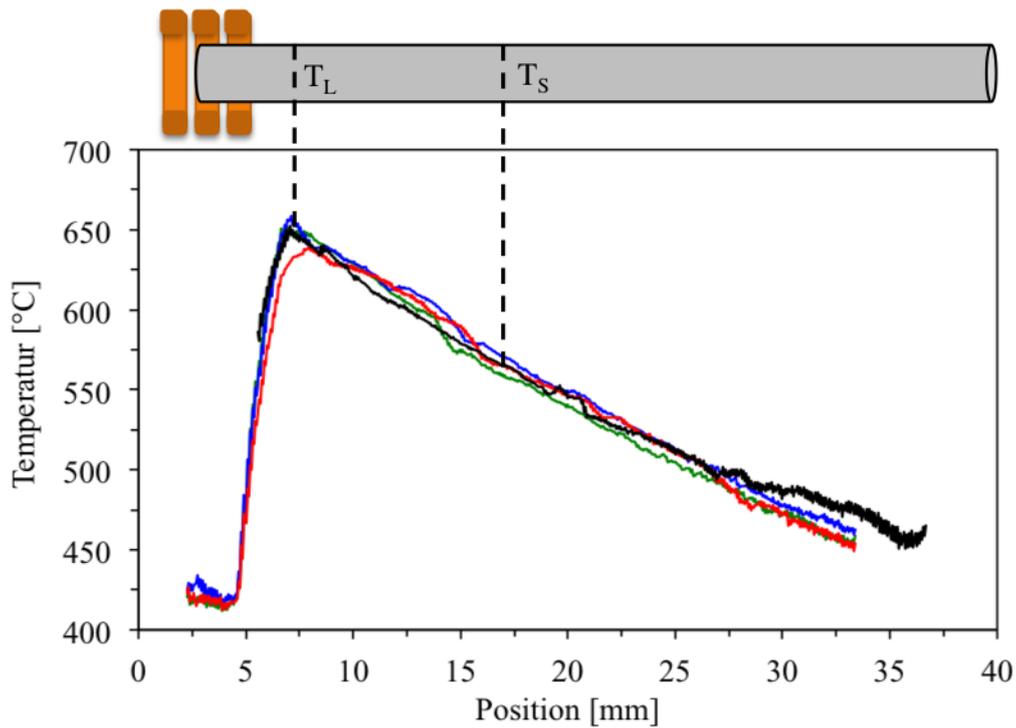


Abbildung 4.3: Vier identische Temperaturverläufe entlang zylinderförmiger Proben, drei davon aus Experimenten zur Erzeugung kleiner Partikel (grün, blau, rot), eins aus einem Experiment zur Untersuchung flüssiger Filme (schwarz), Minimum zwischen 2,5 und 5 mm im Bereich der letzten Spulenwindung (wassergekühlt), danach in erster Näherung linearer Temperaturabfall

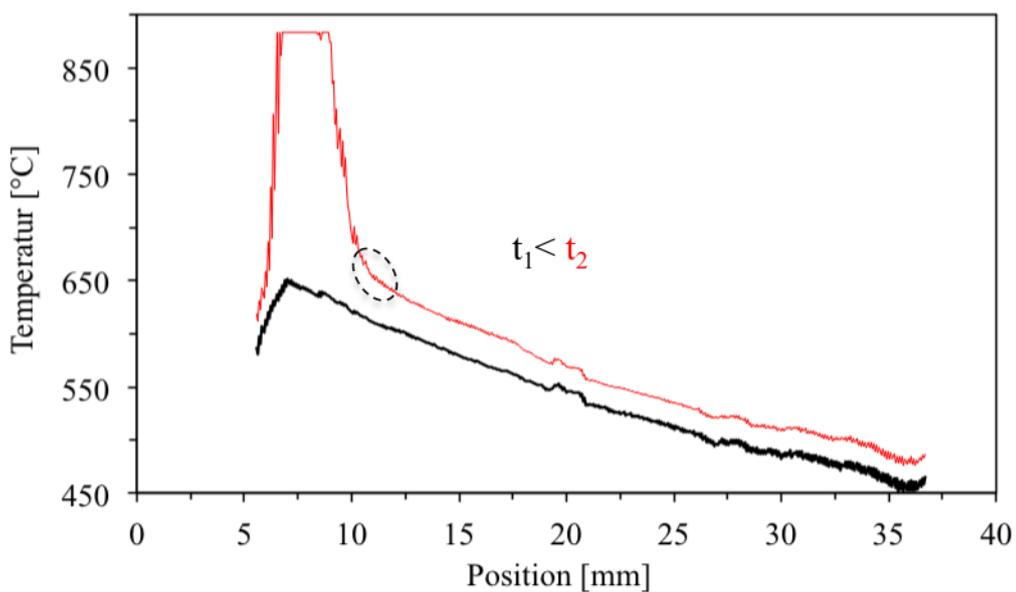


Abbildung 4.4: Zwei Temperaturverläufe eines Experiments zur Untersuchung flüssiger Filme, Gradient im Bereich der Liquidustemperatur mit der Zeit steiler (gestrichelt)

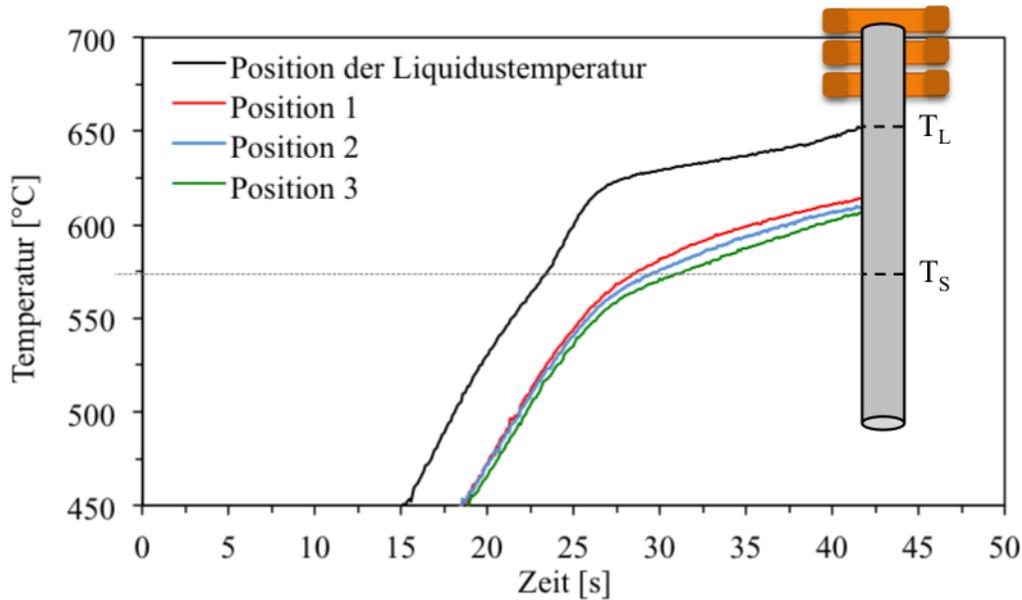


Abbildung 4.5: T-t-Profilе ausgewählter Probenstellen im Laufe des Aufheizprozesses

Schmelze bei gleicher Ofenleistung der Wärmeeintrag in die Probe verringert und so die Aufheizrate sinkt. In allen folgenden Betrachtungen wird immer die Verweilzeit einer Probenstelle über Solidustemperatur ($t_{T>T_s}$) angegeben.

Ein Aufzeichnen der Abkühlraten analog zu den Aufheizraten war nicht möglich, da die Probe zum Abschrecken in Wasser getaucht wurde. Trotzdem lässt sich die Abkühlrate nachträglich anhand der Sekundärdendritenarmabstände der eingefrorenen Schmelze bestimmen. Die Abkühlrate lag immer zwischen 18 und 20 $\frac{K}{s}$.

4.2 Keimbildung an Grenzflächen: flüssige Filme

4.2.1 Breite flüssiger Filme

Die Gefüge in Abbildung 4.6 zeigen (ehemalige) Korngrenzen, an denen sich während der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten flüssige Filme gebildet haben. Die an den jeweiligen Probenstellen erreichten T_{max} sinken von 4.6a nach 4.6c. Im Bereich der Korngrenzen befinden sich Säume, die frei von Al_2Cu oder Eutektikum sind. Im Folgenden werden sie als partikelfreie Zonen (PFZ) bezeichnet. Die Breite der PFZ im Schliff nimmt mit sinkender T_{max} ab. Während die Breite in Abbildung 4.6a 25 μm beträgt, ist sie in 4.6b 16 μm und in 4.6c 13 μm . Für die Messung wurden nur parallel zum Temperaturgradienten orientierte PFZ an Tripellinien von Korngrenzen berücksichtigt.

An jeweils einem Rand der PFZ in Abbildung 4.6c sind durchgängige, eutektische

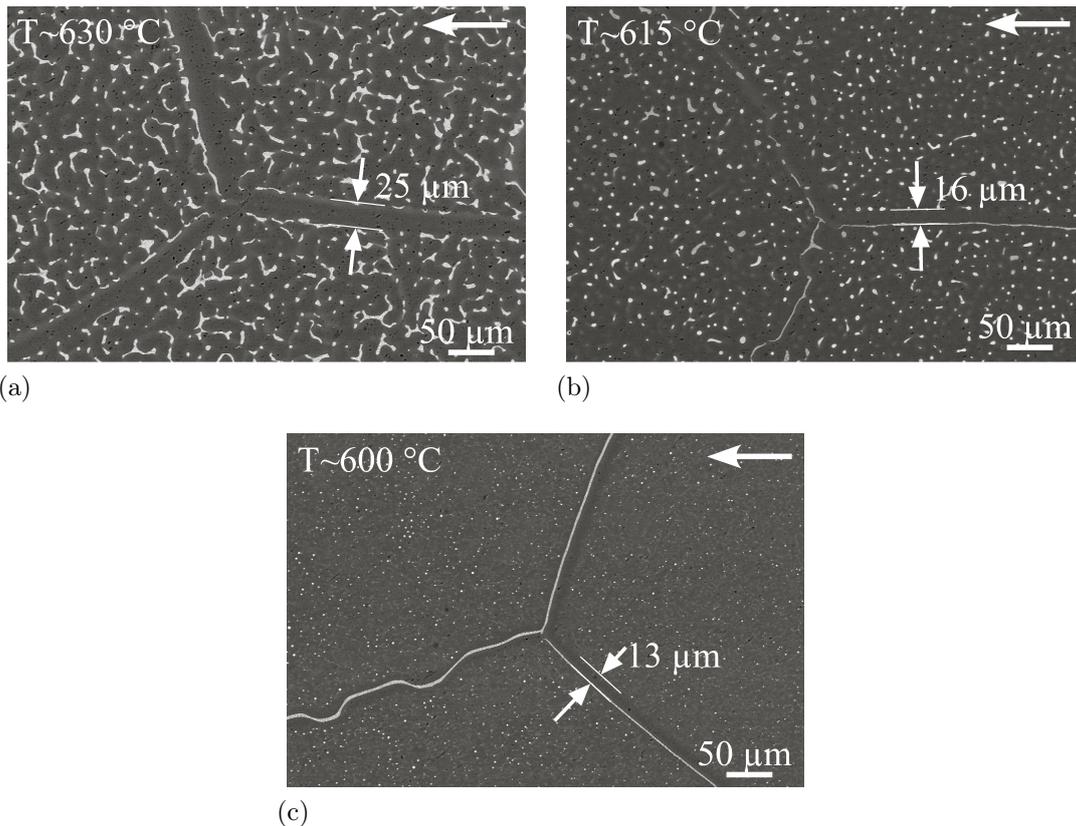


Abbildung 4.6: Gefüge mit Korngrenzen mit unterschiedlich breiten partikelfreien Zonen (PFZ), Richtung fallender Temperatur (weiße Pfeile)

Bänder zu erkennen. Im Vergleich dazu sind die eutektischen Bänder an den Rändern der PFZ in den Abbildungen 4.6a und 4.6b unterbrochen oder fehlen.

Abbildung 4.7 zeigt den Längsschliff einer Probe mit einem anfänglichen Korndurchmesser von 0,5 mm. Trotz der im Vergleich zu den anderen in der Arbeit verwendeten Proben höheren Korngrenzendichte ist die Anzahl der Korngrenzen, die senkrecht zum Temperaturgradienten orientiert sind, begrenzt. Entlang der Mushy Zone sind die Temperaturen in 10 K-Schritten aufgetragen. Die unterschiedlichen Abstände der Temperaturen entlang der Probe spiegeln einen im Bereich der Liquidustemperatur steileren Temperaturgradienten wider. In den einzelnen Temperaturbereichen wurden die Breiten der PFZ auf beiden Seiten der eutektischen Bänder und die Breite der eutektischen Bänder bestimmt, die jeweils weniger als 30° von der transversalen Richtung in der Probe abwichen (siehe Inlay Abbildung 4.7). Die Messungen wurden an zwei unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Proben durchgeführt.

Tabelle 4.1 fasst die Ergebnisse der Messungen zusammen. Für beide Proben ist, in Abhängigkeit von der Verweilzeit der jeweiligen Probenstelle über Solidustemperatur ($t_{T>T_S}$) und T_{\max} , die Breite der PFZ und des eutektischen Bands angegeben. Zur

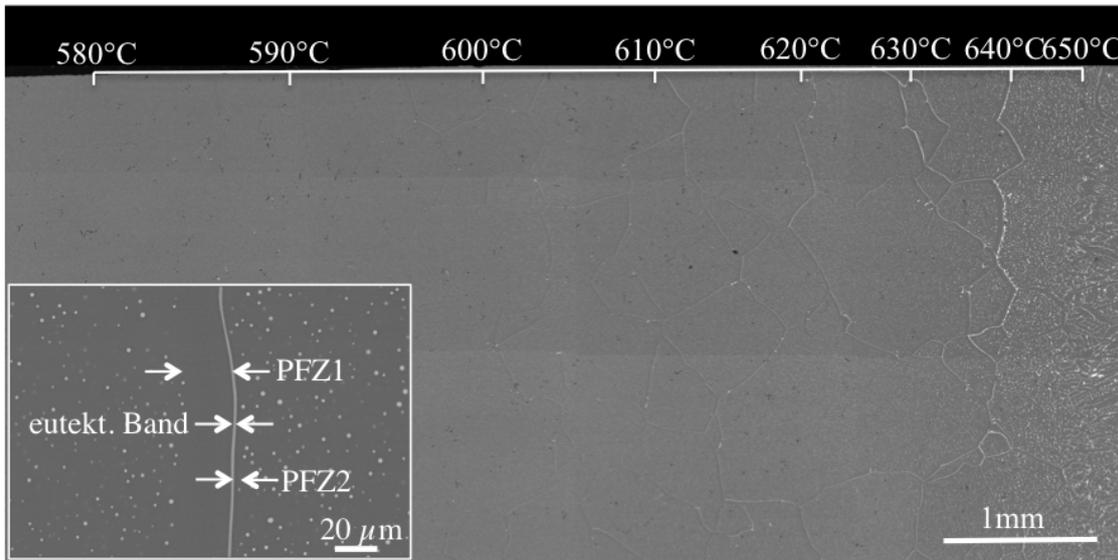


Abbildung 4.7: Längsschliff einer Probe zur Untersuchung der Bewegung der flüssigen Filme, Messgrößen der Charakterisierung (Inlay)

Bestimmung der Breite der PFZ wurde der Abstand zwischen eutektischem Band und den nächstgelegenen Partikeln ausgewertet. Für eine Breite des eutektischen Bands von ca. $1\ \mu\text{m}$ wurde die Breite der zweiten, kleineren $\text{PFZ} \leq 2\ \mu\text{m}$ bestimmt. Die Breite der PFZ und der eutektischen Bänder nimmt mit der Verweilzeit über der Solidustemperatur zu.

4.2.2 Segmentierung flüssiger Filme

Im Bereich der Korngrenze in Abbildung 4.8 ist ein eutektisches Band zu sehen, welches nicht eben, sondern wellig verläuft. Da die eutektischen Bänder die Positionen der flüssigen Filme vor dem Abkühlen markieren, war auch der flüssige Film nicht eben. Der Film ist in einzelne untereinander verbundene Segmente zerfallen.

Die PFZ um die einzelnen Segmente des eutektischen Bands sind nicht symmetrisch. Auf einer Seite ist die PFZ breiter als auf der gegenüberliegenden. Von Segment zu Segment wechselt die Lage der breiten und der schmalen PFZ. Der gelbe Pfeil in Abbildung 4.8 gibt die Messrichtung einer EDX-Linienanalyse über das ausgewählte Segment vor. Bei einer Linienanalyse werden die lokalen Konzentrationen in gleich großen Intervallen entlang einer vorgegebenen Linie bestimmt. Das Ergebnis der EDX-Linienanalyse ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Die Punkte repräsentieren jeweils den gemessenen Konzentrationswert eines Intervalls. Die Linien geben die mittleren Konzentrationen der α -Phase um das eutektische Band wieder. Am linken Rand und auf der rechten Seite des eutektischen Bands beträgt die Cu-Konzentration 4 Gew.% und entspricht der Ausgangskonzentration der Legierung. Auf der linken Seite des

Tabelle 4.1: Auswertung der Breite der zwei PFZ und der Breite des eutektischen Bands, Mediane der in den jeweiligen Bereichen gemessenen Größe mit ihren mittleren absoluten Abweichungen (MAD) angegeben

	Intervall mit T_{\max} [°C]	$t_{T>T_s}$ [s]	PFZ1±MAD [μm]	PFZ2±MAD [μm]	Band±MAD [μm]
	Probe 1	640-650	16,5±2	37,8±12,0	9,5±4,7
630-640		14,5±2	34,3±7,5	2,6±5,9	2,8±1,6
620-630		13,4±2	33,6±12,9	12,0±3,6	4,9±1,3
610-620		10,0±2	22,8±4,5	≤ 2	1,0±0,5
600-610		7,3±2	17,8±2,3	≤ 2	0,7±0,1
590-600		4,9±2	14,6±2,7	≤ 2	0,5±0,0
Probe 2	640-650	15,2±2	33,8±18,0	18,0±2,0	3,9±0,1
	630-640	13,0±2	26,1±5,3	8,0±5,8	1,8±0,8
	620-630	10,6±2	24,6±3,1	≤ 2	1,3±0,6
	610-620	8,3±2	23,9±3,0	≤ 2	1,1±0,2
	600-610	6,7±2	21,4±4,3	≤ 2	0,6±0,1
	590-600	5,1±2	17,4±4,0	≤ 2	0,6±0,1
	580-590	3,2±2	9,4±0,7	≤ 2	0,8±0,2

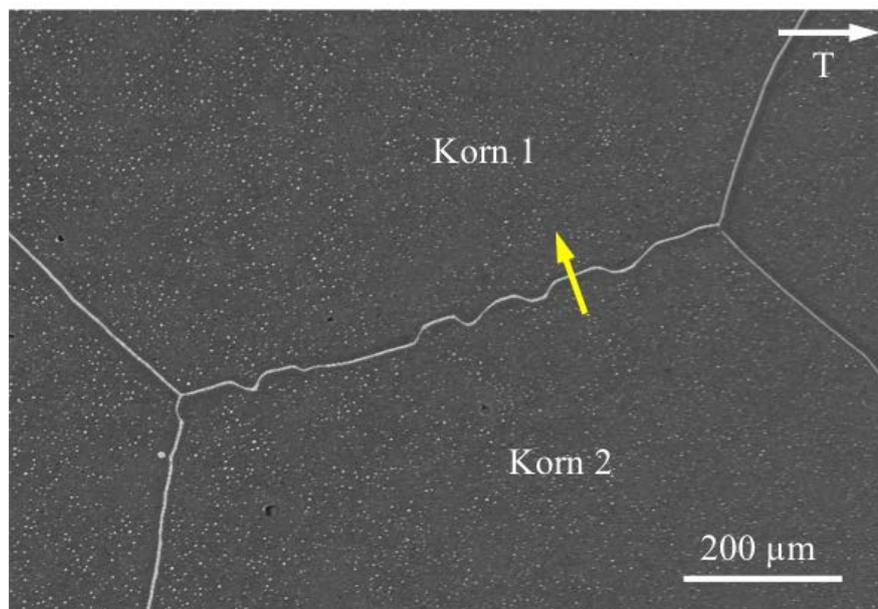


Abbildung 4.8: Welliges eutektisches Band zwischen zwei benachbarten Körnern, Richtung sinkender Temperatur (weißer Pfeil), Richtung EDX-Linienanalyse über Segment des eutektischen Bands (gelber Pfeil)

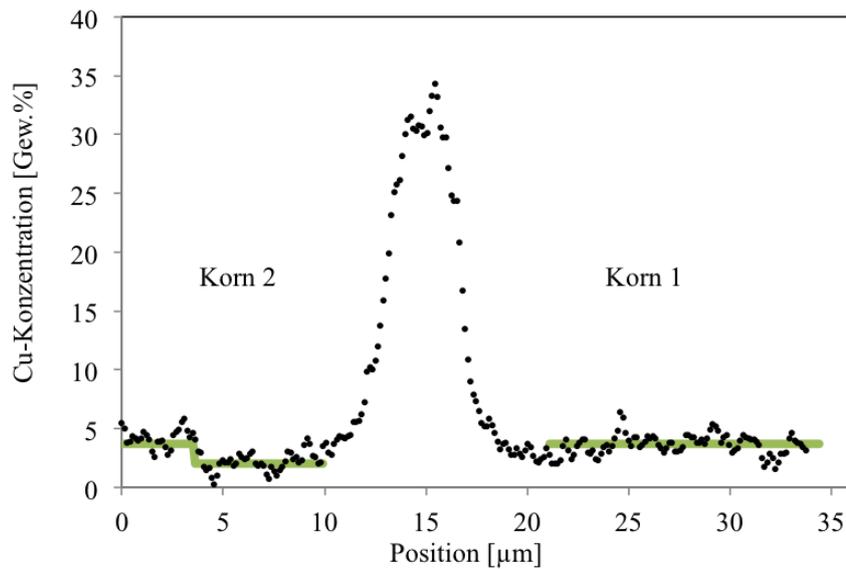


Abbildung 4.9: Konzentrationsprofil über PFZ und eutektisches Band, durchschnittliche Konzentrationen (grüne Linien), Konzentration in der Nähe des eutektischen Bands geringer als Ausgangskonzentration

eutektischen Bands (im Bereich von Korn 2) ist die gemessene Cu-Konzentration wesentlich geringer als auf der rechten Seite (im Bereich von Korn 1). Der Bereich der geringeren Cu-Konzentration korrespondiert mit der breiteren PFZ von Korn 2. EDX-Linienanalysen wie in Abbildung 4.9 wurden auch an Segmenten eutektischer Säume gemacht, deren Orientierung senkrecht oder parallel zur Richtung steigender Temperatur verlief. Immer war die Konzentration in der breiteren PFZ niedriger als die Ausgangskonzentration. Waren beide PFZ gleich groß, ergab sich ein auf beiden Seiten symmetrisches Konzentrationsprofil.

4.3 Keimbildung der Schmelze im Korninneren

Zur Untersuchung der Keimbildung im Korninneren wurden stark kornvergrößerte Proben mit einer entsprechend reduzierten Korngrenzendichte verwendet, sodass nach dem Aufheizen im Temperaturgradienten und anschließendem Abkühlen im Bereich der Mushy Zone der Anteil an eutektischen Bändern und PFZ reduziert ist. Das Gefüge einer solchen Probe ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Im Längsschliff finden sich im Bereich der Mushy Zone keine eutektischen Bänder und PFZ. Die Temperatur entlang der Probenachse sinkt von links nach rechts. Die senkrechte Linie markiert die Position der Liquidustemperatur bei c_0 vor dem Abschrecken. Oberhalb der Liquidustemperatur (im Bild links) befinden sich die feinen Dendriten in der abgeschreckten Schmelze, über deren Sekundärarmabstand ($\lambda_{2,0} = 15 \mu\text{m}$) die

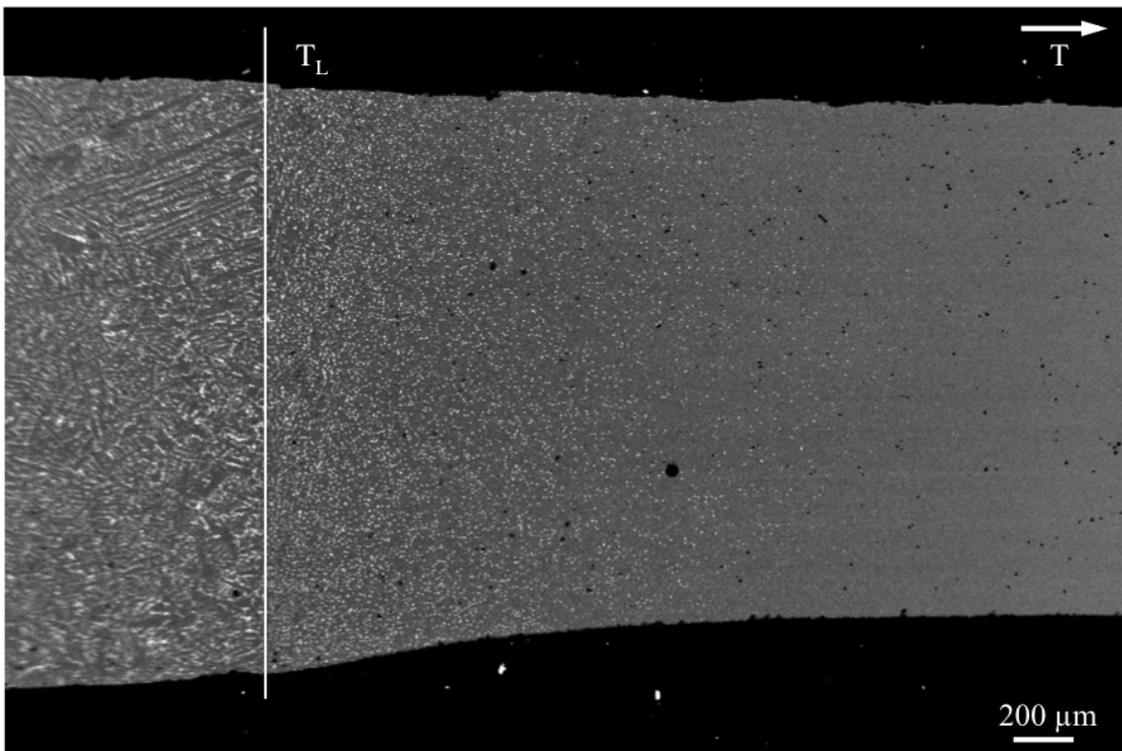
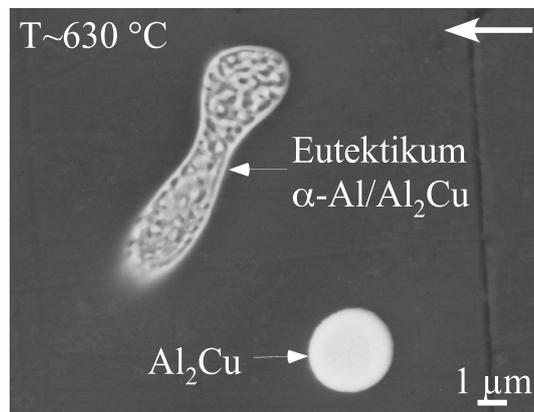


Abbildung 4.10: Gefüge einer im Temperaturgradienten wärmebehandelten Probe ohne eutektische Bänder oder PFZ, unterhalb von T_L nur Partikel in der α -Phase sichtbar, Richtung sinkender Temperatur (weißer Pfeil)

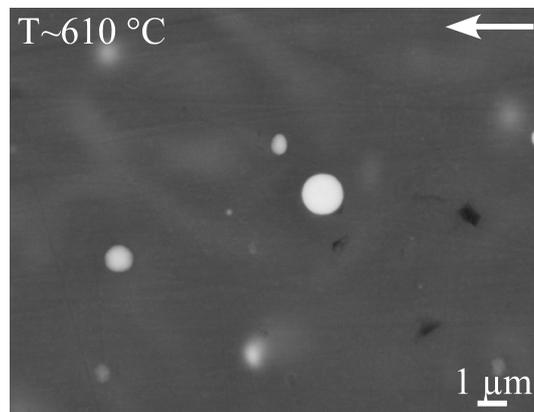
lokale Abkühlrate mithilfe der Gleichungen 3.2, 3.3 und 3.4 zu $20 \frac{\text{K}}{\text{s}}$ bestimmt wurde. Ausgehend von der Liquidustemperatur hin zu sinkenden Temperaturen finden sich eutektische und einphasige Al_2Cu -Partikel abnehmender Dichte und Größe.

4.3.1 Eutektische und einphasige Partikel im Korninneren

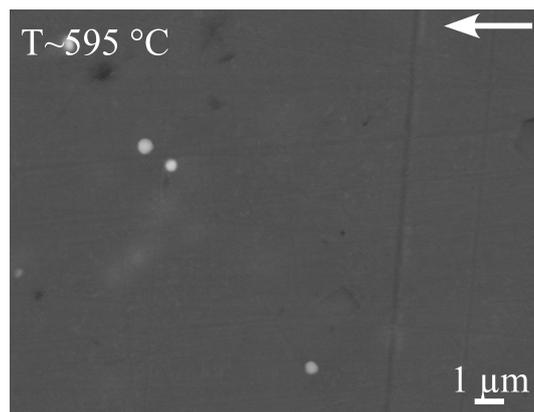
In Abbildung 4.11 sind Gefüge mit Partikeln zu sehen, die an unterschiedlichen Positionen entlang der Probe aufgenommen wurden. Die Größe und der Volumenanteil der Partikel sinkt mit T_{max} an jeder Position von 4.11a nach 4.11c. Während die Partikel in Abbildung 4.11b und 4.11c kugelförmig sind, findet man in Abbildung 4.11a auch hantelförmige Partikel. Unterhalb eines Partikeldurchmessers von ca. $2 \mu\text{m}$ gibt es in der Al-Matrix keine eutektischen Partikel mehr. Die Größe der Partikel in Abbildung 4.11c liegt deutlich unterhalb von $1 \mu\text{m}$. Der kleinste im TEM gefundene, einphasige Partikel besaß einen Durchmesser von 50 nm .



(a) hantelförmiger, eutektischer Partikel neben kugelförmigem, einphasigem Al_2Cu -Partikel



(b) ausschließlich einphasige Al_2Cu -Partikel



(c) einphasige Al_2Cu -Partikel mit einem Durchmesser $< 0,5 \text{ } \mu\text{m}$

Abbildung 4.11: Gefüge mit eutektischen und einphasigen Partikeln in α -Al in Abhängigkeit von der Temperatur

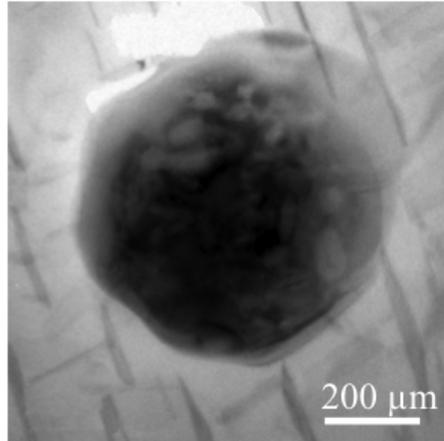


Abbildung 4.12: Partikel umgeben von Ausscheidungen, TEM-Bild im Hellfeld

Abbildung 4.12 zeigt einen bei der Probenpräparation für das TEM angeschnittenen Al_2Cu -Partikel. Die länglichen Gebilde um den Partikel sind plattenförmige Al_2Cu -Ausscheidungen, die sich ohne Kühlung der Proben in flüssigem Stickstoff innerhalb von wenigen Tagen bilden. In diesem extremen Fall wurden Ausscheidungen mit einer Länge bis zu 300 nm beobachtet. Durch einfaches Kippen der Probe kann man feststellen, ob es sich um einen kugelförmigen, aus einem Schmelztropfen entstandenen Partikel oder um eine Ausscheidung handelt. So ist eine Verwechslung ausgeschlossen.

In Abbildung 4.13a ist ein einphasiger Al_2Cu -Partikel zu sehen, der in der Projektion einige gerade Kanten aufweist und auf mögliche Facettierung untersucht wurde. In der Hochauflösung (HRTEM) in Abbildung 4.13b lassen sich entlang der facettierten Fläche keine Hinweise auf eine Kohärenz der Grenzfläche zwischen Matrix und Partikel finden.

Alle im TEM aufgenommenen Partikel wurden einzeln untersucht. Von 631 analysierten Partikeln zeigen nur 7 mindestens eine ebene Grenzfläche zur Matrix, die als Facettierung gedeutet werden kann. Der in Abbildung 4.13a dargestellte Partikel zeigt mit (mindestens) zwei ebenen Grenzflächen die deutlichsten Merkmale einer Facettierung. Daraus folgt, dass in den vorgestellten Ergebnissen die Facettierung von Partikeln keine Rolle spielt.

In Abbildung 4.14 ist ein aus Einzelbildern zusammengesetztes Bild zu sehen. Es zeigt Partikel in einer TEM-Scheibe an einer Probenstelle mit $T_{\text{max}} = 596^\circ\text{C}$. Trotz des geringen Volumenanteils in diesem Probenbereich treten die wenigen Partikel lokal gehäuft auf. Der projizierte Abstand der Partikel in Abbildung 4.14 liegt bei wenigen Mikrometern. Da die Dicke der TEM-Scheibe in durchstrahlbaren Bereichen nur einige 10 nm bis 500 nm (durchstrahlbare Dicke: Al = 500 nm, Cu = 200 nm; siehe Ref. [107]) betragen kann, unterscheiden sich der projizierte und der reale Abstand

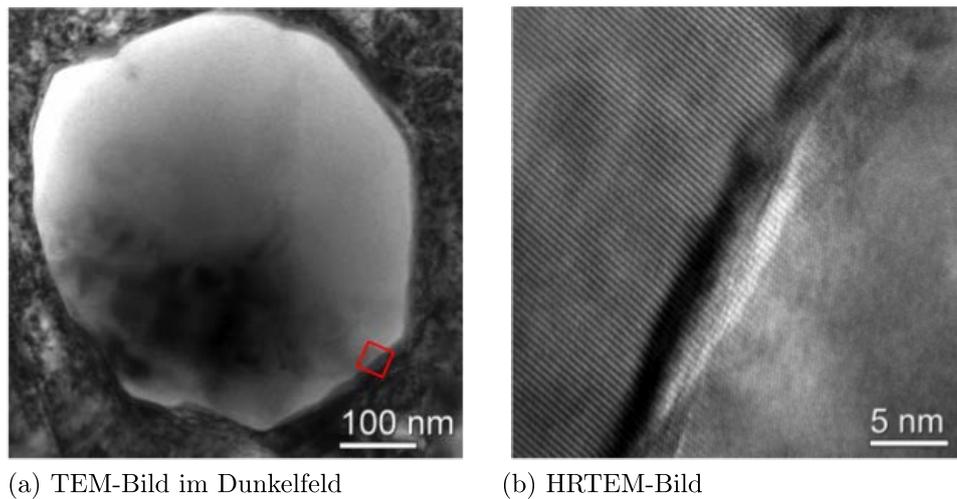


Abbildung 4.13: Al_2Cu -Partikel mit (mindestens) zwei ebenen Grenzflächen zur Matrix (a), hochauflösende Abbildung des rot markierten Bereichs der ebenen Grenzfläche aus 4.13a, keine Kohärenz oder Orientierungsbeziehung zwischen Grenzfläche Partikel-Matrix

der Partikel nicht wesentlich voneinander.

In Arealen, in denen Partikel gehäuft auftraten, wurden EDX-Mappings in angrenzenden partikelfreien Bereichen durchgeführt. In Abbildung 4.15 ist das Ergebnis eines solchen Mappings zu sehen. Es finden sich keine Hinweise auf eine lokale Anreicherung von Cu, wie man sie beispielsweise bei der Wiedererstarrung winziger Tröpfchen erwarten würde, die nicht zur Bildung von Zweitphasen führt. Die Konzentration der Matrix überschreitet in einiger Entfernung von den Partikeln die Löslichkeitsgrenze von Cu in $\alpha\text{-Al}$ nicht.

4.3.2 Größenverteilung einphasiger Partikel aus Al_2Cu

Abbildung 4.16 zeigt drei Größenverteilungen der Schnittkreisdurchmesser von Partikeln, deren Bilder aus Querschliffen aufgenommen wurden. Für die Histogramme wurden die Schnittkreisdurchmesser jeweils 12 individuellen, an den minimal und maximal gemessenen Durchmessern angepassten, linearen Klassen zugeordnet. Mithilfe der längs der Probe gemessenen Temperaturverteilung ist es möglich, den Querschliffen die Verweilzeit oberhalb der Solidustemperatur ($t_{T>T_S}$) und die maximal erreichte Temperatur (T_{max}) zuzuordnen. In Abbildung 4.16 steigt $t_{T>T_S}$ und T_{max} von 4.16a nach 4.16c.

Die Verteilung bei $T_{\text{max}} = 578^\circ\text{C}$ ist monomodal und lässt sich in guter Näherung mit der Verteilungsdichtefunktion der Lognormalverteilung beschreiben. Das Maximum der Funktion liegt bei $0,230\ \mu\text{m}$. Mit steigender T_{max} verschiebt sich das Maximum zu

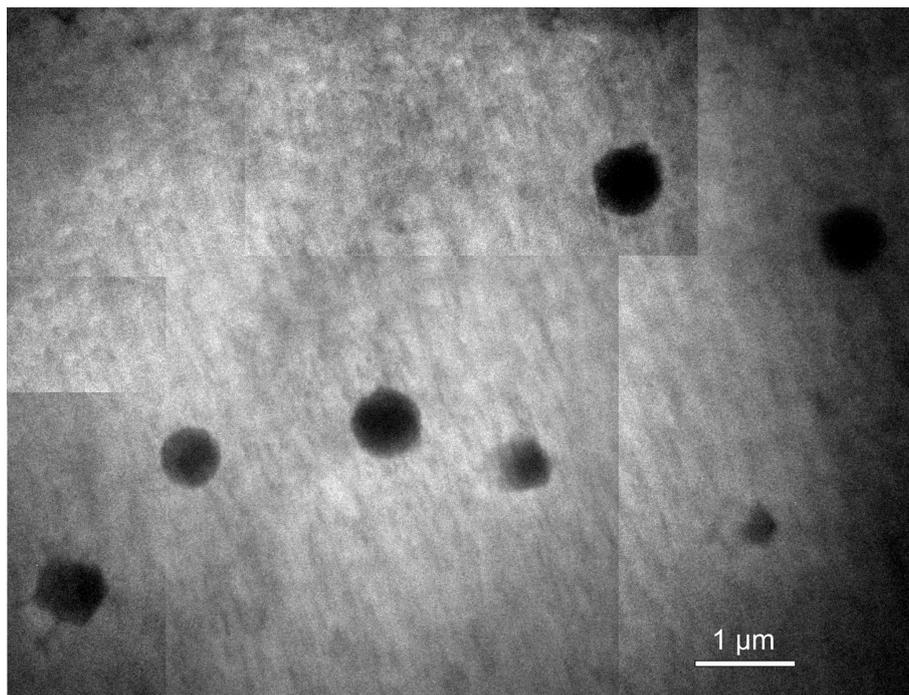


Abbildung 4.14: Ansammlung von Partikeln an einer Probenstelle mit geringem Volumenanteil an Al_2Cu -Partikeln

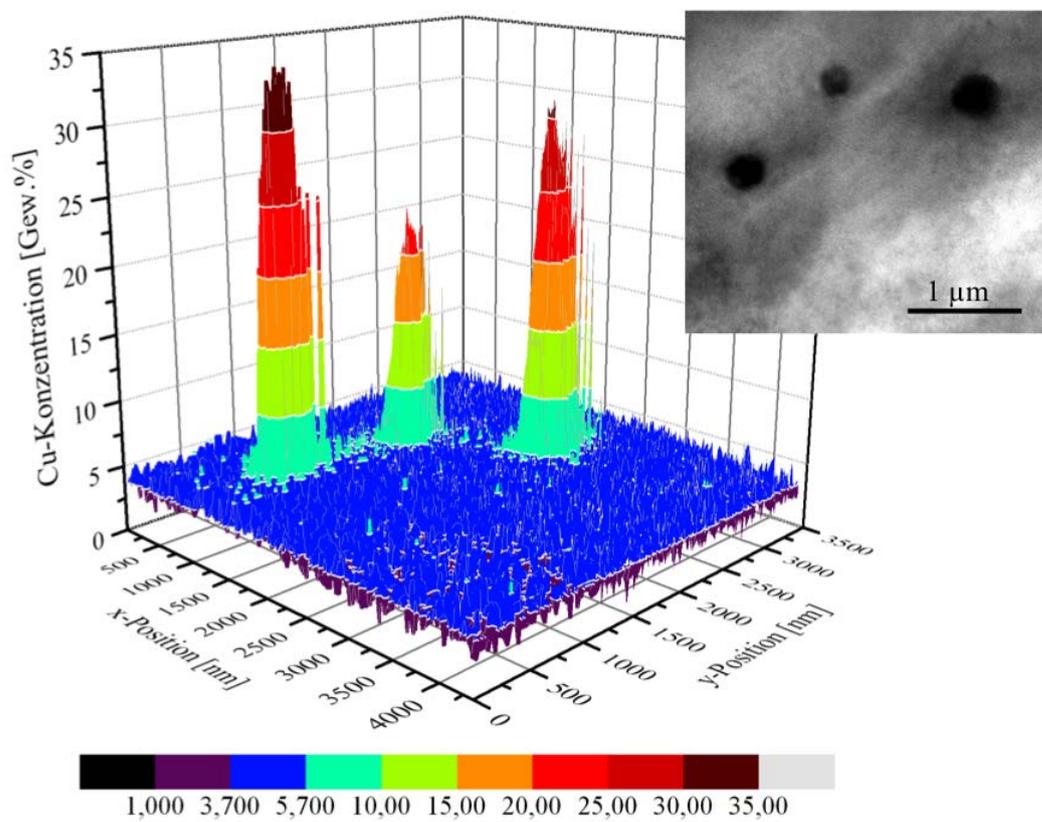


Abbildung 4.15: EDX-Mapping um drei Partikel, $c_0 = 3,7$ Gew. %

Tabelle 4.2: Charakteristische Größen der Verteilungen der Schnittdurchmesser

T_{\max} [°C]	$t_{T>T_S}$ [s]	D_{50} [nm]	$D_{84,1} - D_{15,9}$ [nm]	N	Mikroskop	Ofen
574	0,7	130	80	100	TEM	HF
578	4,5	210	200	192	REM	MF
581	3,4	260	170	101	TEM	HF
586	5,3	440	230	241	REM	MF
588	5,3	420	170	142	TEM	HF
594	5,7	480	340	233	REM	MF
596	6,6	620	260	146	TEM	HF
602	7,7	880	300	142	TEM	HF
603	6,3	660	480	245	REM	MF
604	7,0	750	320	119	REM	MF
608	8,3	1160	360	100	TEM	HF
610	9,3	1160	640	322	REM	MF

höheren Durchmessern, die Verteilungen werden breiter und sind mit einer einfachen Lognormalverteilung nicht mehr gut zu beschreiben. Die Verteilung bei $T_{\max} = 604^\circ\text{C}$ zeigt ein zweites Maximum bei kleinen Durchmessern. Repräsentiert wird dieses Maximum von über 50 Partikeln. Die Verteilung lässt sich mathematisch durch zwei überlagerte Lognormalverteilungen beschreiben. Das erste Maximum liegt bei einem Partikeldurchmesser von $0,430\ \mu\text{m}$, das zweite Maximum bei $0,780\ \mu\text{m}$. Auch in anderen Verteilungen deutet sich ein zweites Maximum an, vergleichbar mit Abbildung 4.16b. Die Ausprägung bei der Verteilung mit $T_{\max} = 604^\circ\text{C}$ ist aber hinsichtlich der Anzahl der Partikel, die dieses zweite Maximum repräsentieren, am deutlichsten.

Alle Verteilungen wurden hinsichtlich charakteristischer Größen wie Erwartungswert und Verteilungsbreite ausgewertet. Dafür wurden aus den Summenhäufigkeiten nach einer Methode von Exner [100] die Durchgangshäufigkeiten D_{50} , $D_{15,9}$ und $D_{84,1}$ jeder Verteilungen bestimmt. Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse zusammen. In Abhängigkeit von T_{\max} und der Verweilzeit oberhalb der Solidustemperatur werden neben dem Erwartungswert (D_{50}) und der Verteilungsbreite ($D_{84,1} - D_{15,9}$), die Gesamtzahl der analysierten Partikel (N), das benutzte Mikroskop (REM oder TEM) und der zum Aufheizen verwendete Mittelfrequenz- (MF) oder Hochfrequenzofen (HF) angegeben. Der Erwartungswert der Verteilungen und die Verteilungsbreiten steigen tendenziell mit T_{\max} .

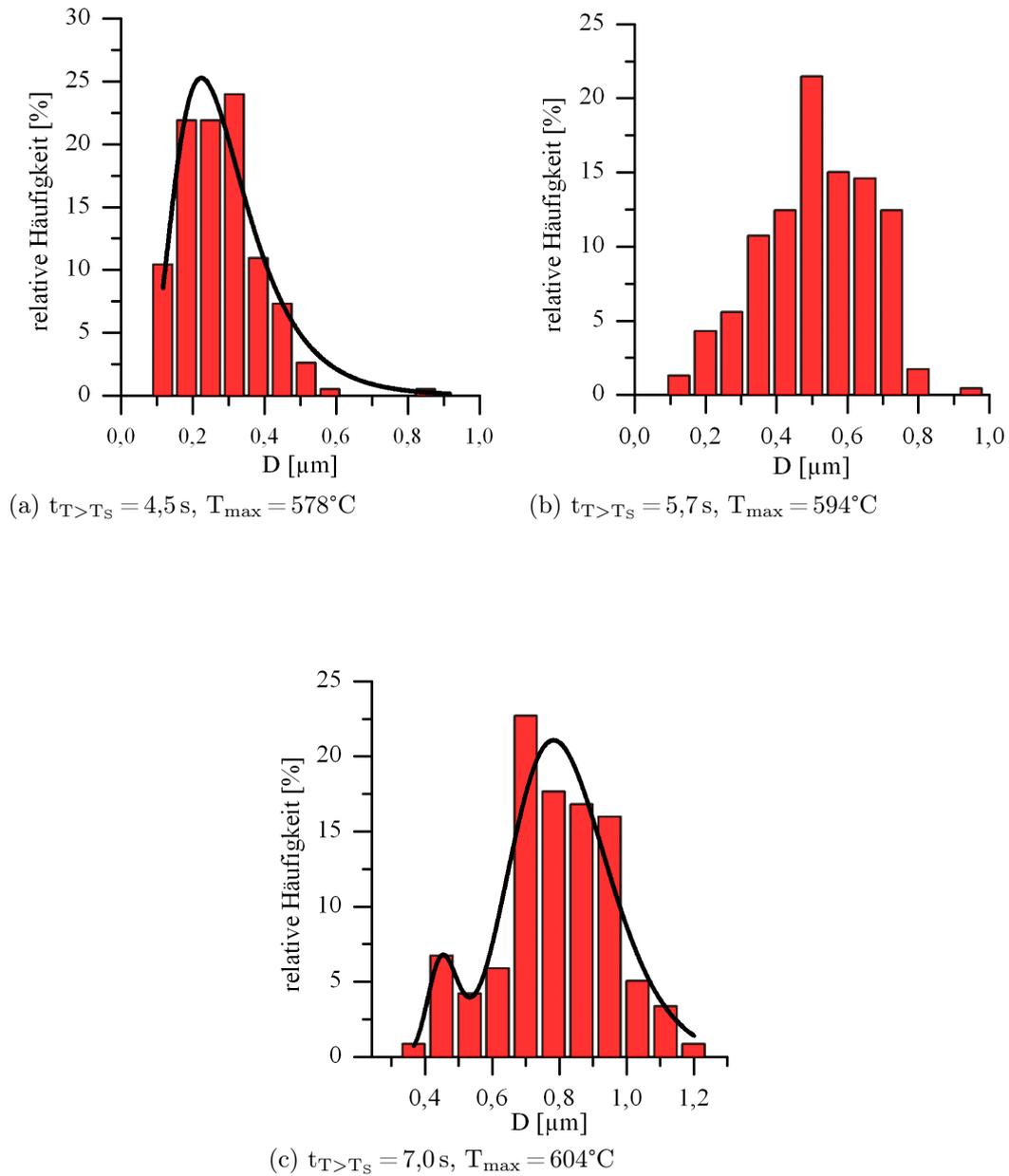


Abbildung 4.16: Größenverteilung von Probenstellen mit unterschiedlichen $t_{T>T_s}$, monomodale und bimodale Größenverteilungen

Abbildung 4.17 zeigt die Abhängigkeit des Volumenanteils der Al_2Cu -Partikel von T_{max} . Aus REM-Bildern wurde mithilfe der Software ImageJ (Version 1.43s, entwickelt am National Institutes of Health (Maryland, USA)) der Volumenanteil der Al_2Cu -Partikel ermittelt, indem die Bilder mit passendem Schwellwert binarisiert und der Flächenanteil der Partikel bestimmt wurde. Für Kugelgeometrien ist der Flächenanteil gleich dem Volumenanteil. Der dargestellte Temperaturbereich liegt zwischen 600°C und 610°C . Unterhalb von 600°C sinkt der Volumenanteil der Partikel unter $0,01\%$ und ist aus Übersichtsaufnahmen nicht mehr zu bestimmen. Oberhalb von 610°C findet man nicht mehr ausschließlich kugelförmige Ausscheidungen. Zwischen 600°C und 610°C sinkt der Volumenanteil der Partikel um eine Größenordnung. Für Temperaturen unterhalb 603°C , wo der Durchmesser der Partikel unterhalb $1\ \mu\text{m}$ liegt, ist der Volumenanteil der Partikel bereits $< 0,1\%$.

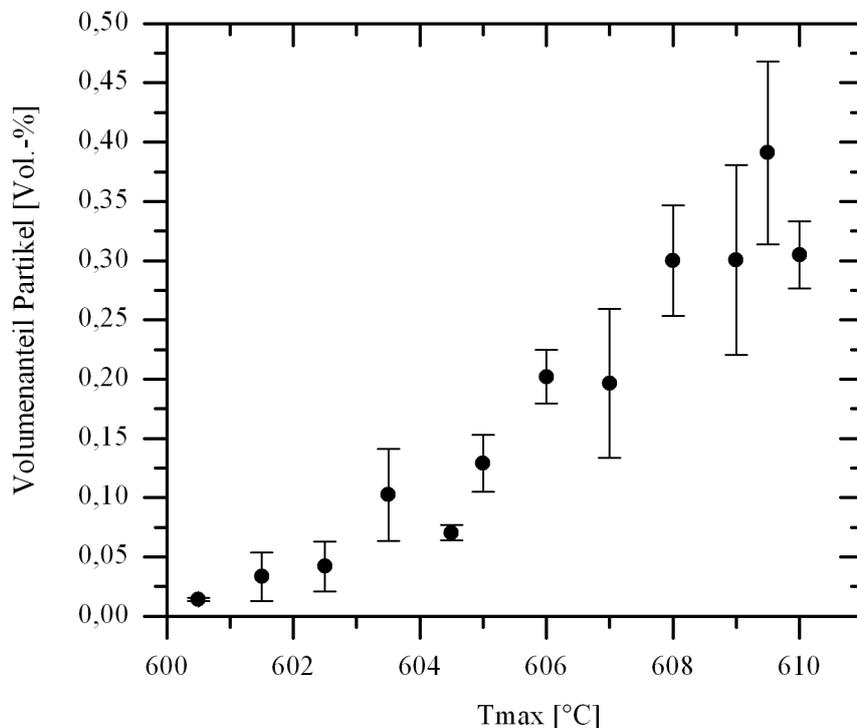


Abbildung 4.17: Volumenanteil der Al_2Cu -Partikel in Abhängigkeit von T_{max}

4.3.3 Bestimmung des Tröpfchenradius aus dem Partikelradius

In Abbildung 4.18 ist das Ergebnis einer EDX-Linienanalyse über einen Partikel einer Probenstelle mit $T_{\text{max}} = 596^\circ\text{C}$ zu sehen. Die Einfügung in der Abbildung zeigt den $500\ \text{nm}$ großen Partikel. Die roten Punkte sind die entlang des weißen Pfeils gemessenen Konzentrationswerte. Nach dem Filtern der Messwerte mithilfe

eines RC-Tiefpassfilters ergibt sich die schwarze Linie. Die verwendete numerische Filterfunktion lautet (s. Rappaz [106]):

$$f_{i+1} = \left(f_i - y_i + \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \tau \right) \exp \left(\frac{x_i - x_{i+1}}{\tau} \right) + y_{i+1} - \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \tau \quad (4.1)$$

- f_i gefilterte Konzentrationswerte
- x_i Position
- y_i gemessene Konzentrationswerte
- τ Filterkoeffizient, hier: $\tau = 3 \cdot$ Messintervall

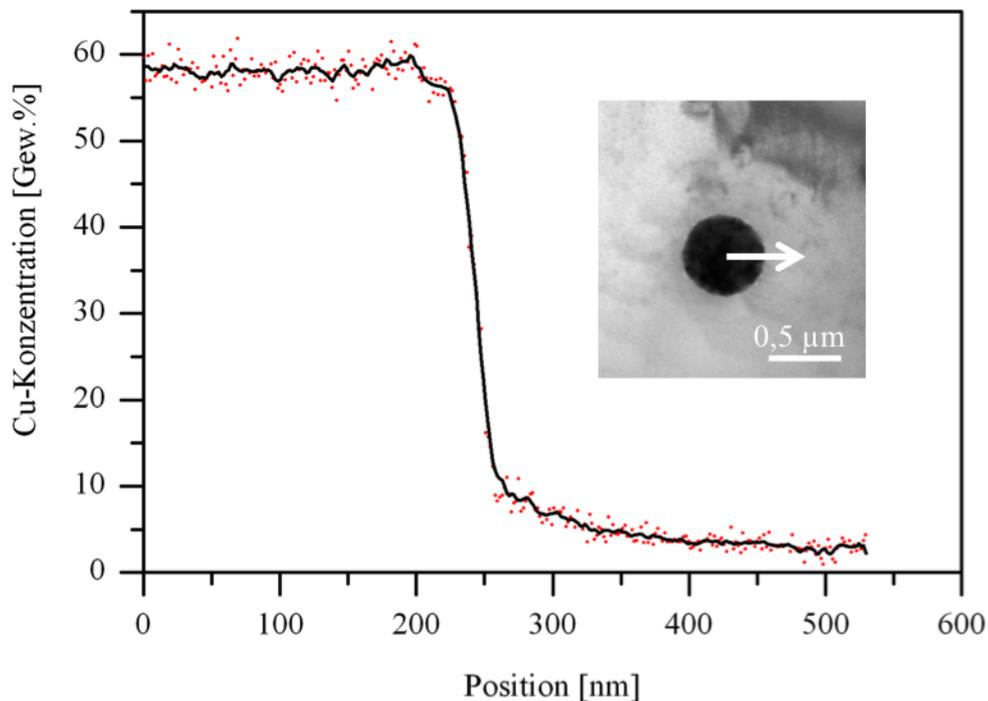


Abbildung 4.18: Konzentrationsprofil über einen Partikel, EDX-Analyse entlang des weißen Pfeils

Ausgehend von der Partikelmitte (Position 0 nm) ist die Cu-Konzentration mit 57 ± 2 Gew.% zunächst bis ca. 250 nm konstant. An der Position 250 nm befindet sich der Rand des Partikels. Vom Rand des Partikels sinkt die Cu-Konzentration in der Matrix, bis sie bei der Position 450 nm die Ausgangskonzentration von 3,7 Gew.% erreicht. Aus der Größe des Partikels ist es möglich, auf die Größe des Schmelztröpfchens vor dem Erstarren zu schließen. Dazu wird die Massenbilanz aufgestellt, wonach sich alle Cu-Atome, die das Schmelztröpfchen vor dem Abkühlen der Probe enthielt, nach der Erstarrung im Partikel und in der ihn umgebenden Matrix

befinden müssen.

$$c_{\ell}^T \cdot \frac{4}{3}\pi r_T^3 = c_{\theta} \cdot \frac{4}{3}\pi r_P^3 + \frac{4}{3}\pi(r_T^3 - r_P^3) \cdot \bar{c}_s \quad (4.2)$$

- c_{ℓ}^T Cu-Konzentration der Schmelze bei T_{\max}
- r_T Tröpfchenradius
- c_{θ} Cu-Konzentration der Al_2Cu -Partikel
- r_P Partikelradius
- \bar{c}_s mittlere Cu-Konzentration des Konzentrationsprofils um Al_2Cu -Partikel

Es folgt:

$$\frac{r_T}{r_P} = \sqrt[3]{\frac{\frac{c_{\theta} - \bar{c}_s}{c_{\ell}^T}}{1 - \frac{\bar{c}_s}{c_{\ell}^T}}} \quad (4.3)$$

Für das konkrete Beispiel in Abbildung 4.18 ergibt sich für das Verhältnis von $\frac{r_T}{r_P}$ ein Wert von rund 1,5. Demnach besaß das Schmelztröpfchen vor dem Wiedererstarren einen Radius von 375 nm.

4.4 Kalorimetrische Untersuchung von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$

Die im Inneren der zunächst einphasigen Al-Cu-Probe erzeugten kugelförmigen Al_2Cu -Partikel sind mit denen in Abbildung 4.10 und 4.11 vergleichbar. In Abbildung 4.19 sind Ausschnitte von den DSC-Aufheizkurven dreier herausgetrennter Scheiben einer Probe zu sehen. Von grün über rot und blau sinken $t_{T>T_S}$ sowie T_{\max} und die Größe der Al_2Cu -Partikel. Die endothermen Signale zwischen 540°C und 580°C sind Schmelzpeaks. Zu kleineren Partikeln hin sinkt die Onsettemperatur der Schmelzpeaks von 552°C (grün) über 548°C (rot) auf 547°C (blau). In Tabelle 4.3 werden für die untersuchten Scheiben der Proben 1 bis 4 die jeweilige Masse, Onset-, Offset- und Peaktemperatur sowie die für das Schmelzen benötigte Wärmemenge angegeben. Zur Bestimmung der spezifischen Schmelzenthalpie wurde zunächst aus den DSC-Kurven die Schmelzenthalpie ΔH_f ermittelt, indem die Fläche des Schmelzpeaks zwischen Onset- und Offsettemperatur ausgewertet wurde. Dies geschah mithilfe der Software PYRIS Version 8 (Firma PerkinElmer). Mit abnehmender $t_{T>T_S}$ und Partikelgröße sinken die angegebenen Onset-, Peak- und Offsettemperaturen. Außerdem sinken auch die gemessenen Schmelzenthalpien mit $t_{T>T_S}$. Die mittlere Onsettemperatur der Al-Cu-Legierung mit 10 Gew.% Cu beträgt $547^\circ\text{C} \pm 1 \text{K}$.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der DSC-Messungen, angegeben für jede Probenscheibe die Verweilzeit über Solidustemperatur ($t_{T>T_S}$), die maximal erreichte Temperatur (T_{\max}), die Probenmasse (m_{Probe}), der Al_2Cu -Phasenanteil ($f_{\text{Al}_2\text{Cu}}$), die Onsettemperatur (Onset), die Offsettemperatur (Offset), die Temperatur des Maximums des Schmelzpeaks (Peak) und die Schmelzenthalpie (ΔH_f)

Probenscheibe	$t_{T>T_S}$ [s]	T_{\max} [°C]	m_{Probe} [mg]	$f_{\text{Al}_2\text{Cu}}$ [Vol. %]	Onset [°C]	Offset [°C]	Peak [°C]	ΔH_f [mJ]
P1-1	12,1	611	8,07	0,431	548	575	558	3,84
P1-2	10,8	606	9,70	0,167	548	574	555	0,628
P2-1	12,4	613	9,68	0,577	550	577	560	10,7
P2-2	11,9	609	8,90	0,308	549	574	558	3,00
P3-1	13,1	615	8,86	0,748	552	582	560	26,4
P3-2	12,5	613	8,92	0,577	550	580	559	10,5
P3-3	11,3	608	8,88	0,209	549	575	558	3,89
P4-1	13,0	615	9,31	0,748	552	585	563	18,6
P4-2	11,8	610	9,67	0,367	548	575	557	10,3
P4-3	10,9	606	9,35	0,167	547	575	556	2,98
AlCu10	-	-	9,54	9	547	590	567	179
					549	590	566	174
					546	594	568	180

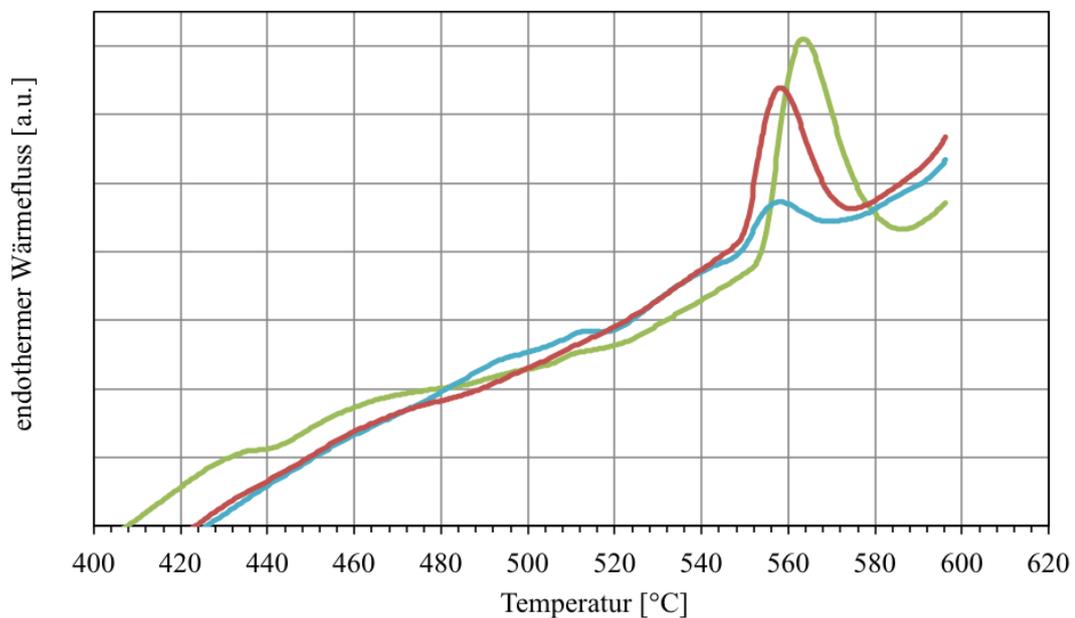


Abbildung 4.19: Onsettemperatur der Schmelzpeaks von drei verschiedenen Probenscheiben (P4-1 bis P4-3), Abnahme der Onsettemperatur 552°C (grün, P4-1), 548°C (rot, P4-2), 547°C (blau, P4-3) mit dem Partikeldurchmesser

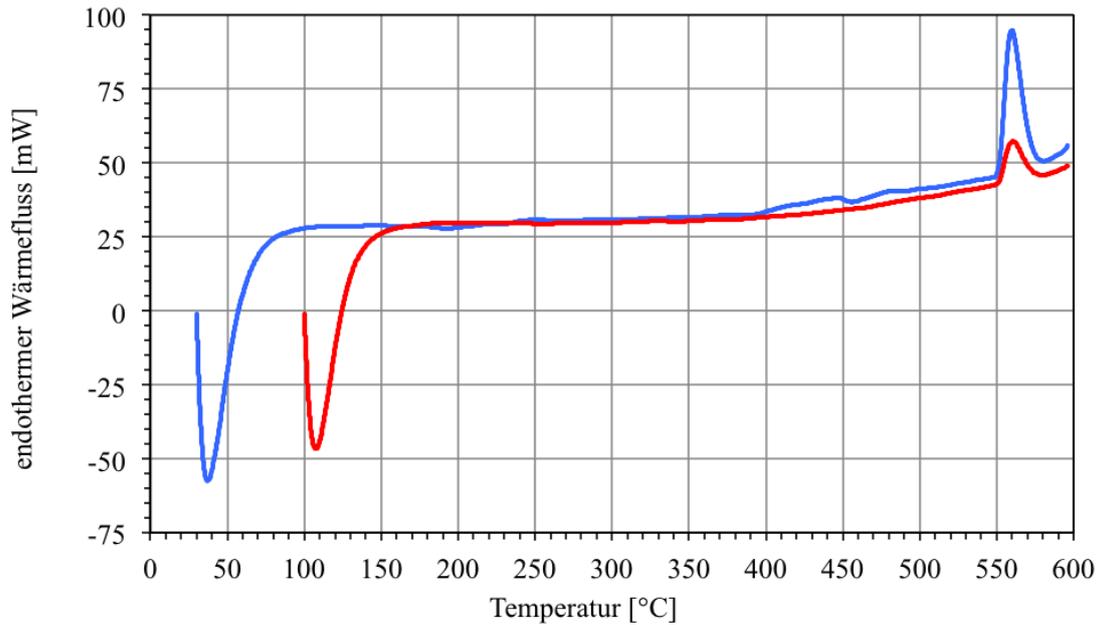


Abbildung 4.20: Auflösen der Partikel während der DSC-Messung, endothermes Schmelzsignal der ersten Aufheizkurve (blau) größer als das der zweiten Aufheizkurve (rot)

In Abbildung 4.20 werden zwei vollständige Aufheizkurven einer Probe gezeigt. Diese wurde zunächst von 30°C auf 600°C aufgeheizt, anschließend auf 100°C abgekühlt und wieder auf 600°C aufgeheizt. Das Auftreten eines Schmelzsignals im zweiten Durchlauf dieser Probe bildet eine Ausnahme. Generell wurden nur die ersten Durchläufe ausgewertet. Im Verlauf beider Aufheizkurven gibt es jeweils zu Beginn (40°C und 110°C) einen exothermen Peak. Dabei handelt es sich um ein gerätebedingtes Signal. Die exothermen Einschwinger beruhen auf der Wärmekapazität und dem thermischen Kontakt der Proben. Ein vergleichbares Ausmaß spricht für einen vergleichbaren thermischen Kontakt unterschiedlicher Proben ähnlicher Masse. Die blaue Kurve zeigt zwischen 400 und 500°C zwei kleine endotherme Peaks. Die Signale werden durch das Auflösen der Ausscheidungen (θ' und θ'') hervorgerufen, wie sie in Abbildung 4.12 zu sehen sind. Während der Zeiten, in denen die Probe nicht in flüssigem Stickstoff gelagert war (Probenpräparation, Mikroskopie), bildeten sich die Ausscheidungen in den Proben.

In Abbildung 4.21 sind die Aufheiz- und Abkühlkurven einer AlCu10-Probe (grün, 9,54 mg), einer im Temperaturgradienten wärmebehandelten AlCu4-Probe (blau, 9,67 mg) und einer AlCu10+Al-Probe (rot, 27,36 mg) dargestellt. Dabei handelt es sich bei der AlCu10+Al-Probe um eine AlCu10-Probe, deren Wärmekapazität durch Zugabe eines kleinen Stücks Al künstlich erhöht wurde, um den Einfluss der Probengröße auf die Messgenauigkeit der Apparatur zu untersuchen. Die grüne Kurve zeigt

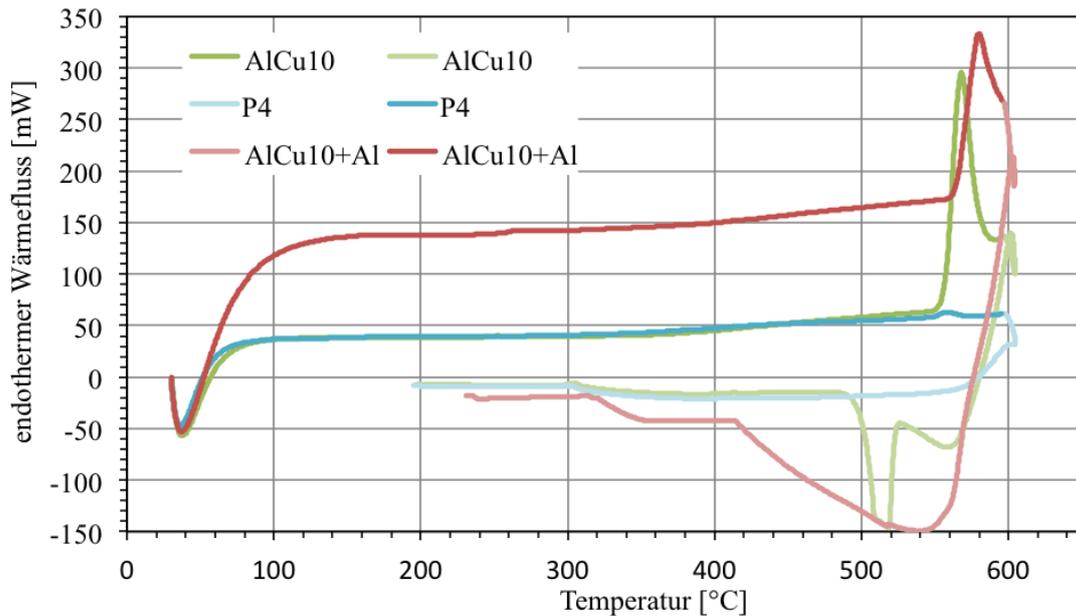


Abbildung 4.21: DSC-Aufheiz- und Abkühlkurven von Probe (P4, 9,67 mg), Referenz (AlCu10, 9,54 mg) und Referenz mit (durch Zugabe von Al) erhöhter thermischer Masse (AlCu10+Al, 27,36 mg), Aufweitung des Schmelz- und Erstarrungsspeaks aufgrund hoher thermischer Masse

ein scharfes Schmelz- und Erstarrungssignal. Demgegenüber ist das Schmelzsignal der roten Kurve mit der dreifachen thermischen Masse breiter, das Schmelzsignal ist nicht vollständig zu sehen. Die Onsettemperatur der roten Kurve ist im Vergleich zur grünen um 10 K zu höheren Temperaturen verschoben. Das Schmelzsignal der blauen Kurve ist im Vergleich zu der AlCu10+Al-Probe und der AlCu10-Probe kleiner, da auch der Volumenanteil an Eutektikum kleiner ist. Außerdem zeigt die blaue Kurve kein erkennbares Erstarrungssignal. Das ist kein Einzelfall. In keiner der untersuchten Proben ließ sich ein mit dem Schmelzsignal vergleichbares Erstarrungssignal nachweisen.

4.5 Quantifizierung des Massetransports aus der Mushy Zone

Abbildung 4.22 zeigt den Längsschliff einer Al-Cu-Legierung mit 3,8 Gew.% Cu, die 300 s im Temperaturgradienten verweilte. Begrenzt wird die ehemalige Mushy Zone im abgeschreckten Gefüge durch die Lage der Liquidus- und Solidustemperatur (gestrichelte Linien). Die Länge der Mushy Zone ergibt sich im Gefüge als Abstand zwischen der Position der Liquidustemperatur und der Position des letzten, detektierbaren Al_2Cu -Partikels zu 7,8 mm. Bei den Experimenten zum Massetransport, deren Dauer bei 300 s und 600 s lag, stimmen die mittels Infrarot-Zeilenkamera be-

stimmt und im Gefüge gemessenen Längen der Mushy Zone nicht überein. Im Fall der 300s-Probe beträgt der Unterschied 3%, im Fall der 600s-Probe 5%.

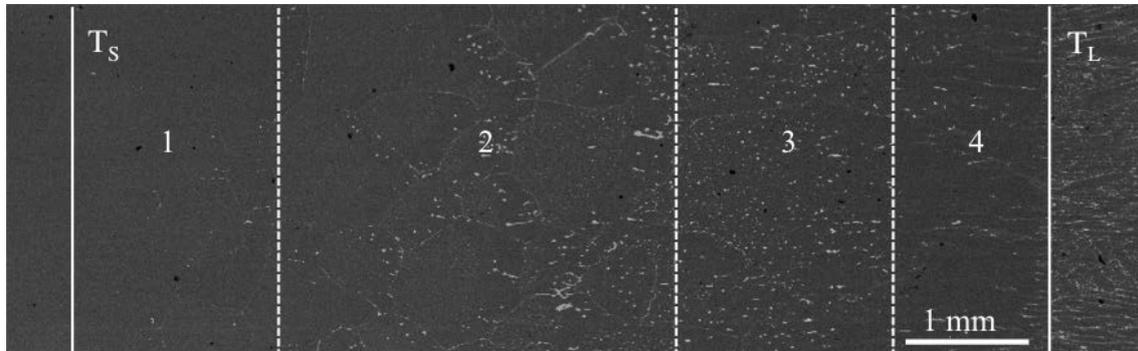


Abbildung 4.22: Gefüge mit Mushy Zone einer Al-Cu-Legierung nach einer Wärmebehandlung von 300 s im Temperaturgradienten, Einteilung in vier charakteristische Bereiche

Das Gefüge in Abbildung 4.22 lässt sich in charakteristische Bereiche unterteilen. Oberhalb der Liquidustemperatur findet man feine Dendriten in der abgeschreckten Schmelze. Im angrenzenden Bereich 4 besteht das Gefüge größtenteils aus α -Al. Es sind einzelne, feine eutektische Bänder erkennbar, die parallel zum Temperaturgradienten ausgerichtet sind. Sie entstehen durch die Erstarrung von longitudinal verlaufenden Schmelzkanälen. Im Bereich 3 ist der Anteil der Sekundärphase im Vergleich zu Bereich 4 deutlich höher. Da die Sekundärphase nur an Stellen auftritt, wo sich vor dem Abkühlen Schmelze befand, war auch der Anteil der Schmelze vor dem Abschrecken im Bereich 3 entsprechend höher. Im Bereich 2 sind gekrümmte eutektische Bänder zu sehen, ein Beleg für die LFM. Nahe der Solidustemperatur (Bereich 1) dominiert die α -Phase, Rückstände ehemaliger Schmelze sind größtenteils deutlich kleiner als 100 nm und in der Übersicht nicht zu erkennen.

Der mittlere Temperaturgradient ist der Quotient aus dem Erstarrungsintervall (76 K) und der Länge der Mushy Zone (7,8 mm) und beträgt $9,7 \frac{\text{K}}{\text{mm}}$. Für die gleiche Ausgangskonzentration und den gleichen Temperaturgradienten wie im Experiment sagt die Simulation eine Dauer von 3 h voraus, nach der die Mushy Zone komplett durcherstarrt ist und das Konzentrationsprofil der Soliduslinie im Phasendiagramm folgt. In Abbildung 4.23 ist der Festkörperanteil nach Hebelgesetz unmittelbar nach dem Aufschmelzen ($t = 0$ s) und simulierte Zwischenstadien nach 300 s und 600 s zu sehen. Die größten Veränderungen finden laut Simulationsrechnung im oberen Drittel der Mushy Zone statt, nahe der Position der Liquidustemperatur. Dort ist bereits nach einem Bruchteil der gesamten Erstarrungszeit (300 s entsprechen $\frac{1}{36}$ der Zeit des Durcherstarrrens) mehr als die Hälfte des Schmelzvolumens wiedererstarrt. Nach

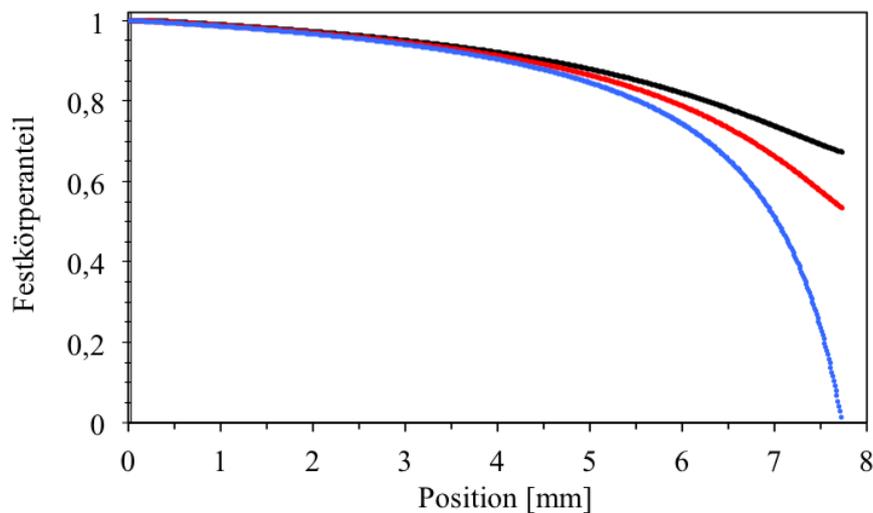
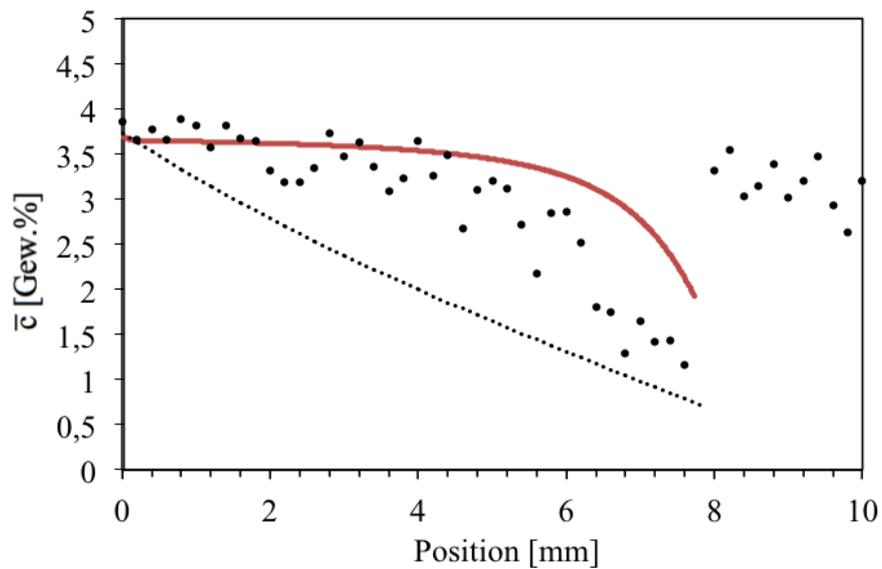


Abbildung 4.23: Festkörperanteil entlang der Mushy Zone zu verschiedenen Zeitpunkten (blau: 0 s, rot: 300 s und schwarz: 600 s), Wiedererstarrung nahe der Position der Liquidustemperatur am schnellsten

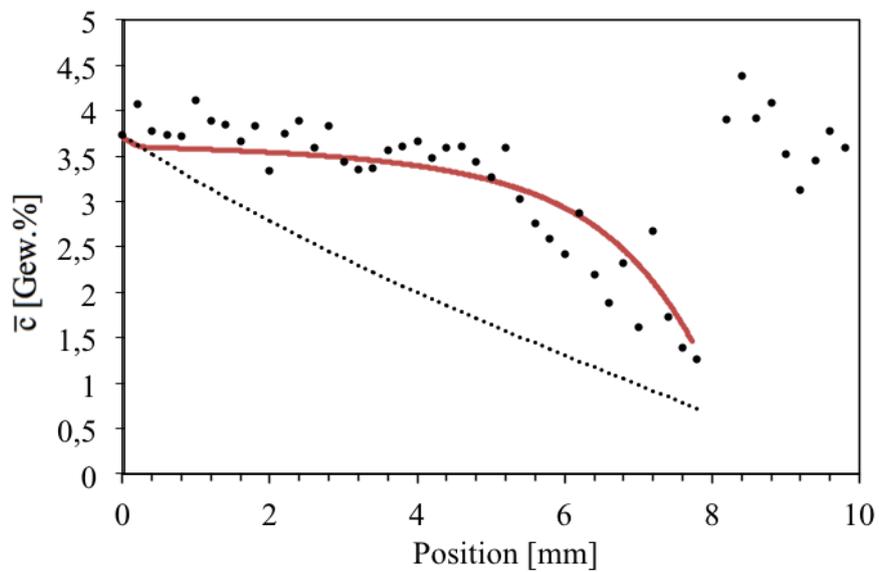
600 s sind nahe der Position der Liquidustemperatur gut zwei Drittel des Volumens fest.

In Abbildung 4.24 sind die experimentell ermittelten mittleren Konzentrationen (Punkte) und die mithilfe der Simulation berechneten Konzentrationsverläufe (rote Linie) entlang den Mushy Zone nach 300 s und 600 s dargestellt. Die gestrichelte Linie in den Diagrammen zeigt das Konzentrationsprofil, welches sich nach der vollständigen Wiedererstarrung der Mushy Zone einstellt. Die gemessenen mittleren Konzentrationen unterliegen Streuungen von 0,5 Gew.%.

In Abbildung 4.24a entspricht die gemessene mittlere Konzentration im Bereich der Solidustemperatur, also nahe der Position $x=0$ mm im Diagramm, der Ausgangskonzentration. Auch die simulierten Cu-Konzentrationen (rote Linie) zeigen im Bereich der Solidustemperatur kaum eine Änderung. Zur Position der Liquidustemperatur ($x=7,8$ mm) hin sinken die gemessenen und die simulierten mittleren Konzentrationen im Vergleich zur Ausgangskonzentration stark ab. In der Messung ergibt sich bereits nach 300 s bei der Position der Liquidustemperatur eine mittlere Konzentration, die der des Festkörpers bei der Liquidustemperatur im Phasendiagramm ($c_s(T_L) = 0,4$ Gew.% Cu) nahekommt. Die Simulation überschätzt die mittlere Konzentration in diesem Bereich im Vergleich zu den experimentellen Werten etwas, zeigt aber auch einen steilen Abfall. Auch in Abbildung 4.24b sind die Änderungen der mittleren Konzentration im oberen Drittel der Mushy Zone am deutlichsten. Insgesamt ist der Unterschied zwischen gemessenen und simulierten Werten im Vergleich zu Abbildung 4.24a deutlich kleiner.



(a)



(b)

Abbildung 4.24: Berechnete (rote Linie) sowie gemessene (Punkte) Konzentrationsverläufe und temperaturabhängige Festkörperkonzentrationen (gestrichelte Linie), Ausgangskonzentration: 3,8 Gew.%, Verweilzeiten im Temperaturgradienten: 300 s (a) und 600 s (b)

5 Diskussion

Generell findet man zum Schmelzen schwerer einen experimentellen Zugang als zum inversen Prozess, dem Erstarren. Trotz eines hohen apparativen Aufwands gewähren in-situ-Experimente nur einen zeitlich und räumlich eingeschränkten Einblick. Transparente Modelllegierungen (z. B. Succinonitril und Aceton) liefern keine uneingeschränkt auf metallische Legierungen übertragbaren Ergebnisse. Dafür sind u. a. Unterschiede in der Viskosität der Schmelzen und der Diffusivität der Komponenten von Metallen und organischen Substanzen verantwortlich. Auch Untersuchungen mit metallischen Systemen mit kleinen Probenabmessungen liefern nicht die gleichen Ergebnisse, wie sie für ein massives Material zu erwarten sind.

Ein Anliegen dieser Arbeit ist es, mithilfe von gezielten Schmelzexperimenten im Temperaturgradienten einen Einblick in frühe Stadien des Schmelzens zu erlangen. Dafür wurden Proben einer einphasigen Al-Cu-Legierung wenige Sekunden in einem steilen Temperaturgradienten erhitzt und teilweise aufgeschmolzen. Durch anschließendes Abschrecken ist es möglich, Gefügeveränderungen beim Schmelzen zu konservieren und einer nachträglichen Untersuchung zugänglich zu machen. Nur in den teilweise aufgeschmolzenen Proben werden ehemals flüssige Bereiche durch die intermetallische Phase markiert. Schmilzt ein Festkörper ganz auf, bildet sich bei der Wiedererstarrung ein neuer Festkörper mit einer Struktur bilden, die völlig unabhängig von der vorherigen ist.

Im Temperaturgradienten gelingt es, entlang einer Probe definierte Temperaturen oberhalb der Solidustemperatur zu erzeugen und für einen definierten Zeitraum zu halten. Lokale Temperaturen werden durch die geringen Anteile der latenten Wärme am gesamten Wärmefluss durch die Probe nicht nennenswert beeinflusst. Prozesse wie beispielsweise LFM lassen sich so in Abhängigkeit von der lokalen (temperaturabhängigen) Übersättigung untersuchen. Auch besteht die Möglichkeit, die Keimbildungsrate der Schmelze zu bestimmen.

5.1 Bewegung flüssiger Filme

LFM ist die gekoppelte Bewegung zweier fest/flüssig Grenzflächen in die gleiche Richtung. Die Bewegung braucht einen Auslöser und eine anhaltende treibende Kraft. Kontrovers diskutiert wird der Auslöser der Bewegung der flüssigen Filme. Verbreitet ist die Theorie, wonach Kohärenzspannungen sowohl Auslöser als auch Aufrechterhalter der Bewegung sind. In Analogie zur Bewegung von Korngrenzen sind demnach Unterschiede in den Kohärenzspannungen und damit in den Gleichgewichtskonzentrationen zweier benachbarter Körner der Auslöser der Bewegung. Die

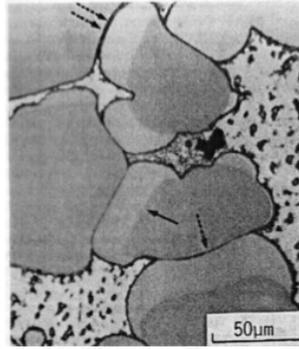


Abbildung 5.1: Gefüge mit (ehemaligen) Pulverteilchen nach dem Flüssigphasensintern, vermeintliche LFM (schwarze Pfeile) nach Rhee und Yoon [64]

in dieser Arbeit beobachtete Segmentierung der flüssigen Filme ist ein experimenteller Beweis gegen die Theorie, dass lokale Spannungen im Gitter die Bewegung eines flüssigen Films auslösen. Kohärenzspannungen entlang einer Korngrenze können in ihrem Vorzeichen nicht variieren. Eine Korngrenze kann nicht gleichzeitig unter Zug und Druck stehen. Ein solches Szenario wäre aber notwendig, um den Zerfall eines flüssigen Films in einzelne Segmente und deren voneinander unabhängige Bewegungen zu erklären.

Eine weitere diskussionswürdige Interpretation von Rhee und Yoon [64] ist die fehlende Unterscheidung von Pulverteilchenwachstum und LFM. In Abbildung 5.1 ist eine Gefüge aus Referenz [64] zu sehen. Es zeigt (ehemalige) Pulverteilchen, deren fest/flüssig Grenzflächen (markiert durch die schwarzen Pfeile) sich bewegt haben. An Unterschieden in den Grauwerten erkennt man das Auflegieren der Pulverteilchen an den entsprechenden Stellen. Ähnliche Gefügaufnahmen finden sich durchgängig im Zusammenhang von LFM und Flüssigphasensintern. Vergleicht man diese Aufnahme mit der Bewegung der flüssigen Filme zu Beginn des Schmelzens (Abbildung 4.7 und 4.8), handelt es sich im Fall von Rhee und Yoon eher um Pulverteilchenwachstum mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration als um LFM. Die flüssigen Filme verschwinden, während der Festkörper auflegiert wird. Im Gegensatz dazu bilden sich die flüssigen Filme in den frühen Stadien des Schmelzens und wachsen in ihrer Breite, indem sie die Übersättigung des Festkörpers abbauen. Zwar erstarrt in beiden Fällen der Festkörper mit der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration, dennoch sind die Vorgänge unterschiedlich.

Auch Kirkaldys [71] Vorschlag, wonach neben Unterschieden in der Kohärenzspannung auch unterschiedlich glatte oder raue fest/flüssig Grenzflächen die Bewegung der flüssigen Filme auslösen können, ist unwahrscheinlich. Neben der groben Vereinfachung, dass ein Kristallgitter aus Würfeln bzw. Quadern besteht, die in Abhängigkeit ihrer Orientierung für einen unterschiedlichen Rauheitsgrad von Grenzflächen

verantwortlich sind, liefert Kirkaldy keine Erklärung, warum eine vergleichsweise glattere fest/flüssig Grenzfläche erstarren soll und eine rauere schmelzen.

Eine denkbare Möglichkeit, die zufällige Bewegung der Segmente des flüssigen Films zu erklären, sind die von Buchmann und Rettenmayr [72] vorgeschlagenen Konzentrationsfluktuationen innerhalb der Schmelze senkrecht zur Korngrenze in einem Stadium, in dem die Breite des Films noch in der Größe von wenigen Nanometern liegt. In Anbetracht der Tatsache, dass für die Bildung der flüssigen Phase in einem Festkörper Legierungsatome in einer Menge benötigt werden, die in der kurzen Zeit durch Diffusion nicht zur Korngrenze transportiert werden können, sind Fluktuationen innerhalb der Schmelze wahrscheinlich. Diese Konzentrationsfluktuationen innerhalb des Films führen zu Konzentrationsgradienten und Diffusion innerhalb der flüssigen Phase. Sobald Legierungsatome zu einer Grenzfläche diffundieren, schmilzt sie. Von der dahinter liegenden Grenzfläche diffundieren die Atome weg, sie erstarrt und der Film bewegt sich.

Anhand der unterschiedlichen Breiten der partikelfreien Zonen (PFZ) in der Nachbarschaft der einzelnen Segmente des eutektischen Films in Abbildung 4.8 wird sichtbar, dass sich die Segmente unabhängig voneinander und vom Temperaturgradienten in unterschiedliche Richtungen bewegt haben. Die EDX-Linienanalyse (Punkte in Abbildung 5.2) belegt den Zusammenhang zwischen den Breiten der PFZ und der Bewegungsrichtung. Im Bereich der Position bei ca. $5\ \mu\text{m}$ hat sich der flüssige Film nach dem Überschreiten der Solidustemperatur an einer Korngrenze gebildet (graue Linie Abbildung 5.2). Während der Wärmebehandlung ist der Film nach rechts gewandert und in der Breite gewachsen (schwarze Linie Abbildung 5.2). Die rechte Grenzfläche des flüssigen Films war die schmelzende, zu der Atome diffundieren, die linke die erstarrende. Es ist zu erwarten, dass die erstarrende Grenzfläche mit einer Konzentration nahe der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration erstarrt. Diese entspricht der verminderten Konzentration auf der linken, vom Film durchwanderten Seite. Bei der Wiedererstarrung wachsen beide fest/flüssig Grenzflächen mit steigender Konzentration in der α -Phase aufeinander zu und bilden nach Erreichen der eutektischen Konzentration in der Schmelze einen eutektischen Saum (schwarze, gestrichelte Linie Abbildung 5.2). Aufgrund der Breite der Anregungsbirne des Elektronenstrahls ergibt sich beim Übergang zum Eutektikum kein Konzentrationssprung, sondern ein Übergang mit Konzentrationsgradient. Die gestrichelte Linie in Abbildung 5.2 zeigt die Position des Übergangs ins Eutektikum. Allein aus den experimentellen Ergebnissen ist es nicht möglich, die Frage nach dem Mechanismus der LFM vollständig zu beantworten, da nur die Zustände vor der Wärmebehandlung und nach der Wärmebehandlung einer Analyse zugänglich

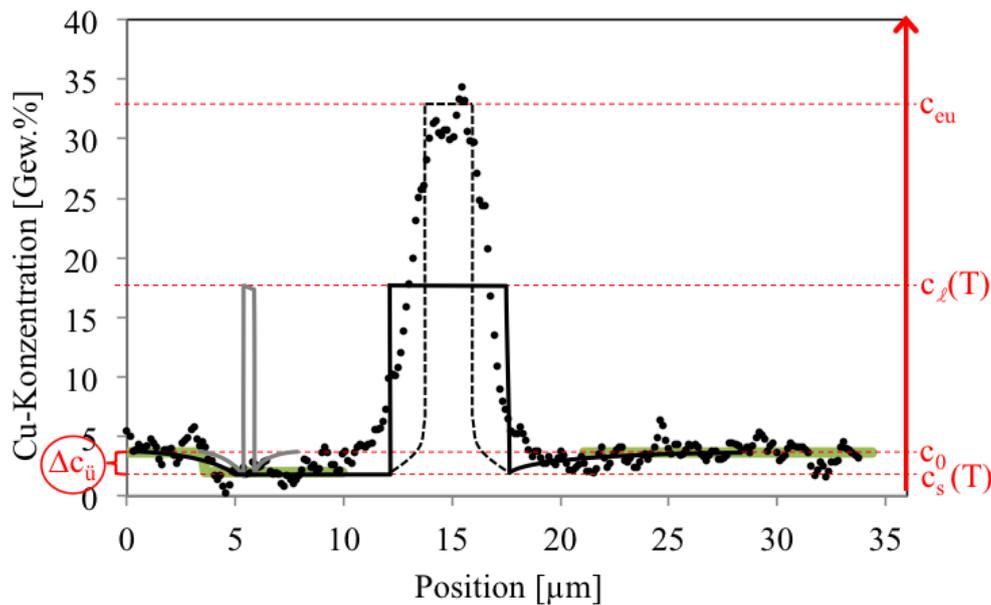


Abbildung 5.2: Konzentrationsprofile über den flüssigen Film nach dessen Bildung (grau), Wanderung (schwarz) und Wiedererstarrung (schwarz gestrichelt) wie aus der EDX-Messung (Punkte) nachvollzogen

sind. Zwischenstadien sind nicht direkt sichtbar. Sie können aber mithilfe von Simulationsrechnungen nachvollzogen werden. Mit dem im Kapitel 3.7.1 beschriebenen diffusiven Phasenumwandlungsmodell simulieren Kashin et al. [106] die Bewegung flüssiger Filme. Eine Fluktuation von $\Delta c = 10^{-5}$ At.% über einen 10 nm dünnen flüssigen Film reicht dabei aus, um den Film in Bewegung zu setzen. Der durch die Diffusion bedingte Teilchenstrom führt zum Schmelzen und Erstarren der Grenzflächen. Dieser als solutales Schmelzen bezeichnete Prozess wurde in jüngerer Zeit von Rettenmayr et al. experimentell untersucht (Ref. [108]) und in einer Simulation (Ref. [109]) unter Annahme lokalen Gleichgewichts nachvollzogen.

Das gemessene Konzentrationsprofil in Abbildung 5.2 belegt eine über 5 μm anhaltende Bewegung. Dafür ist eine anhaltende treibende Kraft notwendig. Solange der Fluss in der Schmelze zur schmelzenden Grenzfläche hin positiv ist (siehe Abbildung 5.3a), wird die Geschwindigkeit der Grenzfläche durch die Diffusion in der Schmelze kontrolliert. Jedoch dreht sich in der Simulation der Konzentrationsgradient in der Schmelze zwischen den zwei Grenzflächen innerhalb von 100 μs um. Ab diesem Zeitpunkt wird die Geschwindigkeit der schmelzenden Grenzfläche nicht mehr durch die Diffusion in der Schmelze, sondern nur noch durch die Diffusion im Festkörper vor der Front bestimmt. Einzig die Potenzialdifferenz im Festkörper, die aufgrund der Übersättigung aufrecht erhalten bleibt, liefert dann noch die treibende Kraft für das Schmelzen.

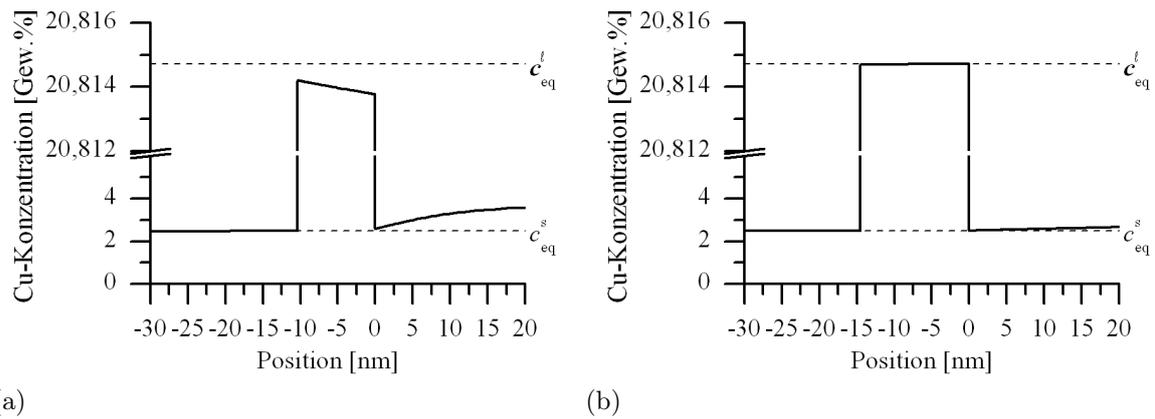


Abbildung 5.3: Konzentrationsprofil über einen flüssigen Film zu Beginn seiner Bewegung nach $1 \mu s$ (a) und nach $100 \mu s$ (b), Simulation von Kashin et al. [106]

Der Teilchenstrom innerhalb der Schmelze zur schmelzenden Grenzfläche hin wird innerhalb von $100 \mu s$ sogar leicht negativ (siehe Abbildung 5.3b). Solange der positive Fluss im Festkörper den negativen Fluss in der Schmelze überragt, bewegt sich die Grenzfläche weiter.

Zur mittleren Geschwindigkeit eines flüssigen Films hat man in bestimmten Rahmen auch experimentell einen Zugang. Die Laufweite eines flüssigen Films ist gleich der Differenz der Breiten der gegenüberliegenden partikelfreien Zonen (PFZ1 und PFZ2 aus Tabelle 4.1). In Tabelle 5.1 werden die aus den gemessenen PFZ berechneten Laufweiten der flüssigen Filme angegeben. Die mittleren Bewegungsgeschwindigkeiten der flüssigen Filme (\bar{v}_{LFM}) in jedem Zeit- bzw. Temperaturintervall sind die Quotienten der Laufweiten und der jeweiligen Verweilzeit über der Solidustemperatur. Zum Vergleich wird außerdem die Geschwindigkeit einer flüssigen Zone angegeben, die durch den TGZS-Mechanismus bewegt wird. Die mithilfe von Gleichung 2.1 berechneten TGZS-Bewegungsgeschwindigkeiten steigen mit zunehmender Verweilzeit, da T_{max} und der Diffusionskoeffizient steigen, die Liquiduskonzentration der Grenzfläche und die Steigung der Liquiduslinie sinken. Zudem trägt der zur Liquidustemperatur hin ansteigende Temperaturgradient zur Erhöhung der berechneten Geschwindigkeit bei.

Beim Betrachten der Entwicklung der Geschwindigkeiten in Tabelle 5.1, sind die gegenläufige Abhängigkeit der Geschwindigkeit der flüssigen Filme und einer hypothetischen durch TGZS getriebenen flüssigen Zone klar zu erkennen. Dieses gegenläufige Verhalten zeigt, dass für die Bewegung der flüssigen Filme zu Beginn des Schmelzens TGZS keine Rolle spielt. Das beobachtete Verlangsamen der flüssigen Filme während der LFM ergibt sich auch aus der Simulationsrechnung. Nach $100 \mu s$

wird die Bewegung der Filme nur noch durch die Diffusion im Festkörper gesteuert (siehe Abbildung 5.3b) und mit zunehmender Zeit müssen die Legierungsatome aus immer größerer Entfernung zur Grenzfläche diffundieren.

Bei höheren T_{\max} spielt das Wachstum der flüssigen Filme (Schmelzen) aufgrund des aus dem Hebelgesetz folgenden hohen Schmelzanteils eine übergeordnete Rolle, TGZS und LFM haben keine Bedeutung. Hinzu kommt bei niedrigeren T_{\max} der Einfluss des Krümmungsdrucks: mit fortschreitender $t_{T>T_s}$ steigt der Krümmungsradius der Filme und die Geschwindigkeit sinkt, wie von Barker und Purdy [69] und Kuo und Fournelle [39] gezeigt.

Aus geometrischen Gründen sind die aus den zweidimensionalen Schliffen bestimmten Breiten der PFZ größer als die realen. Einzige Ausnahme bildet der Fall, bei dem die Schliffebene genau senkrecht zur PFZ steht. In diesem Fall ist die aus dem Schliff bestimmte Breite (d_{2D}) gleich der realen Breite (d_{3D}). Anhand von geometrischen Überlegungen kann man einen Faktor zur Umrechnung von d_{2D} in d_{3D} angeben. Ist α der Winkel zwischen der Schliffebene und der Orientierung der PFZ (oder auch des eutektischen Bands), gilt allgemein $d_{3D} = \sin\alpha \cdot d_{2D}$. Gemittelt aus allen möglichen Orientierungen zwischen $0^\circ < \alpha < 180^\circ$ ergibt sich $d_{3D} \approx 0,637 \cdot d_{2D}$ (0,637 ist der Mittelwert der positiven Halbwelle der Sinusfunktion). Somit sind die Breiten der flüssigen Filme und auch die Laufweiten der Filme geringer als im zweidimensionalen Schliff bestimmt. Aufgrund der fehlenden Statistik in der Auswertung der Filme (pro 10 K-Temperaturintervall $N \leq 12$) wird jedoch auf eine Umrechnung der Breiten der PFZ verzichtet. Die Entscheidung, in welche Richtung sich der Film bewegt hat, bleibt von der Orientierung des Films allerdings unbeeinflusst und auch der Trend in den Breiten ändert sich nicht. Da die Laufweiten der PFZ, wie eben diskutiert, aufgrund der Orientierung der Filme etwas geringer sind, ist auch die berechnete Bewegungsgeschwindigkeit der Filme entsprechend geringer.

Im Fall der Gradientenexperimente haben die Bewegung flüssiger Filme unabhängig vom Temperaturgradienten und die Segmentierung der Filme den gleichen Auslöser: Fluktuationen in der Schmelze zu Beginn des Schmelzens. Bei der Bildung eines flüssigen Films sind Fluktuationen in jedem Fall zu erwarten. Trotzdem wird nicht bei allen flüssigen Filmen ein Zerfall in einzelne Segmente beobachtet. Die Längen der Segmente in Abbildung 4.8 liegen zwischen 20 und 100 μm . Laut Simulation gleichen sich die Unterschiede in den chemischen Potentialen der beiden fest/flüssig Grenzflächen in der Schmelze innerhalb von 100 μs aus. Der Konzentrationsgradient innerhalb der Schmelze kann sogar leicht negativ werden. Bei Diffusionskoeffizienten von Cu in flüssigen Al zwischen $3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und $4,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (nach Du et al. [79]; Temperaturbereich: 570°C bis 650°C) beträgt die charakteristische Diffusionslänge

Tabelle 5.1: Laufweiten mit mittlerer absoluter Abweichung (MAD) und Bewegungsgeschwindigkeit der flüssigen Filme \bar{v}_{LFM} , zum Vergleich Bewegungsgeschwindigkeit durch TGZS (v_{TGZM})

	Bereich T_{max} [°C]	$t_{T>T_S}$ [s]	Laufweite \pm MAD [μm]	\bar{v}_{LFM} [$\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$]	v_{TGZM} nach Gl. 2.1 [$\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$]
Probe 1	640-650	16,5 \pm 2	28,3 \pm 2,6	1,7 \pm 0,4	6,5
	630-640	14,5 \pm 2	30,9 \pm 5,2	2,1 \pm 0,7	2,7
	620-630	13,4 \pm 2	19,9 \pm 3,1	1,6 \pm 0,5	1,7
	610-620	10,0 \pm 2	20,1 \pm 3,8	2,0 \pm 0,8	0,9
	600-610	7,3 \pm 2	17,8 \pm 2,3	2,4 \pm 1,0	0,5
	590-600	4,9 \pm 2	14,6 \pm 2,7	3,0 \pm 1,8	0,4
Probe 2	640-650	15,2 \pm 2	15,8 \pm 2,2	1,0 \pm 0,3	6,5
	630-640	13,0 \pm 2	21,2 \pm 5,3	1,6 \pm 0,7	2,7
	620-630	10,6 \pm 2	21,7 \pm 2,5	2,0 \pm 0,6	1,7
	610-620	8,3 \pm 2	23,9 \pm 3,0	2,9 \pm 1,0	0,9
	600-610	6,7 \pm 2	21,4 \pm 4,3	3,2 \pm 1,6	0,5
	590-600	5,1 \pm 2	17,4 \pm 4,0	3,4 \pm 2,1	0,4
	580-590	3,2 \pm 2	9,4 \pm 0,7	2,9 \pm 2,0	0,3

$x = \sqrt{2Dt}$ innerhalb der Zeit, welche die Schmelze die Bewegung des Films bestimmt nur $\sim 1 \mu\text{m}$. Somit ist die charakteristische Diffusionslänge eine Größenordnung geringer als das kleinste Segment lang ist. Dies lässt zwei Interpretationen zu. Es ist möglich, dass die Segmentierung unabhängig von der lateralen Diffusion ist. Das hieße aber gleichzeitig, dass Diffusion nur senkrecht zur Grenzfläche auftritt und dafür gibt es keinen Grund. Die zweite Interpretation ist, dass die Fluktuationen nicht lokal sehr begrenzt sein dürfen, sondern eine gewisse laterale Ausdehnung brauchen. Mithilfe der Erkenntnisse zur Bewegung und Segmentierung flüssiger Filme erweitert sich das bisherige Bild vom Schmelzen. Bisher ging man davon aus, dass sich die flüssigen Filme an den Korngrenzen bilden und wachsen, um die Übersättigung in ihrer Umgebung abzubauen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die LFM als Umschmelzmechanismus insbesondere in Probenbereichen mit geringem Festkörperteil zum Abbau der Übersättigung beiträgt. So sind im unteren Drittel der Mushy Zone (oberhalb der Solidustemperatur) die Bewegungsgeschwindigkeiten der Filme am höchsten. Der beobachtete Zerfall der flüssigen Filme in einzelne Segmente widerspricht der Interpretation, wonach Kohärenzspannungen die Bewegung initiieren. Fluktuation können sowohl die Bewegung der flüssigen Filme als auch den Zerfall der flüssigen Filme in einzelne Segmente hervorrufen, insofern die Fluktuationen in unterschiedliche Richtung wirken.

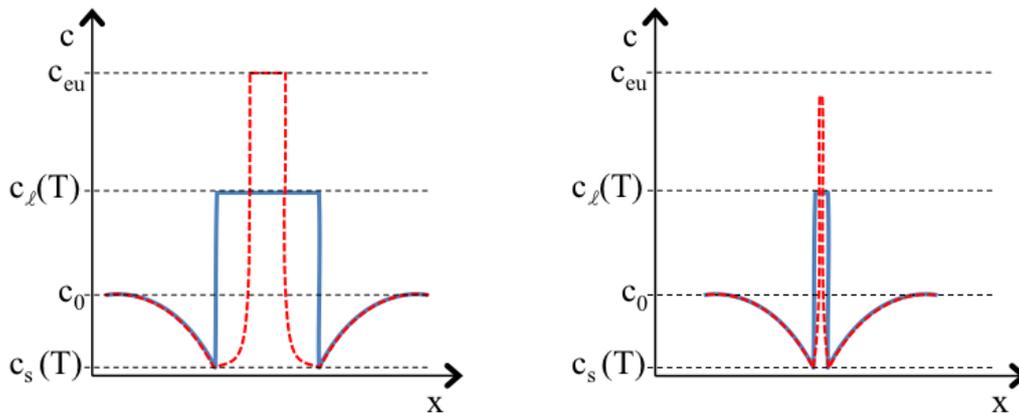
5.2 Belege für Keimbildung von Schmelze im Korninneren

Über die Keimbildung der Schmelze im Korninneren ist bisher wenig bekannt. Nach Wärmebehandlungen im Zweiphasengebiet fest/flüssig werden häufig Partikel im Korninneren beobachtet. Die Partikel entstehen nach der Wiedererstarrung von Schmelztröpfchen. Ihre Größe liegt im Bereich von einigen Mikrometern (für Beispiele siehe Kapitel 2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt Tröpfchen im Korninneren erzeugt. Durch die Anpassung der experimentellen Bedingungen ist es gelungen, bis zu 50 nm kleine Partikel zu erzeugen.

5.2.1 Zusammenhang von Tröpfchenradius und der Bildung von Partikeln

Im Inneren der Körner befinden sich eutektische oder einphasige, intermetallische Partikel (siehe Abbildung 4.11). Beide haben sich aus ehemaligen Schmelztröpfchen entwickelt. Im Folgenden wird die Bildung der Partikel beim Wiedererstarren der Schmelztröpfchen unter der Annahme lokalen Gleichgewichts diskutiert. Abweichungen vom lokalen Gleichgewicht würden nicht zu qualitativen Unterschieden führen, da fest/flüssig Grenzflächen innerhalb von Sekundenbruchteilen im Gleichgewicht sind, wie von Gamsjäger et al. [110] sowie Buchmann und Rettenmayr [103] gezeigt. Wird die Legierung mit der Ausgangskonzentration c_0 über ihre Solidustemperatur erhitzt, bilden sich Schmelzkeime. Diese wachsen mit den der Temperatur entsprechenden Liquidus- und Soliduskonzentrationen an der fest/flüssig Grenzfläche (Abbildung 5.4a, blau). Beim Abschrecken erstarren die Tröpfchen von außen nach innen. Zunächst wächst die α -Phase auf der Matrix, welche die Tröpfchen umgibt. Dabei steigt c_s mit sinkender Temperatur. Alle Legierungsatome, die nicht im Festkörper eingebaut werden, werden zurück in die Schmelze geworfen, deren Konzentration sich so erhöht. Beim Überschreiten der eutektischen Konzentration in der Schmelze bildet sich auch die Al_2Cu -Phase (Abbildung 5.4a, rot).

Bei kleinen Schmelztröpfchen verhindert die räumliche Beschränkung das gekoppelte eutektische Wachstum und einphasige Partikel entstehen. Im stationären Fall für (gekoppeltes) eutektisches Wachstum berechnet sich der Lamellenabstand z. B. nach der Theorie von Jackson und Hunt [111, 112]. Entstehen einphasige Partikel, ist das Schmelzvolumen so klein, dass ein stationärer Fall nicht erreicht wird. Zudem überlagern sich aufgrund der Kugelgeometrie der Schmelztröpfchen die Diffusionsfelder vor der Erstarrungsfront derart, dass die eutektische Konzentration schneller erreicht wird als bei einer ebenen Grenzfläche. Auf diese Weise ist es möglich, sehr kleine einphasige Partikel zu generieren. Bereits Terzi et al. [40] vermuteten anhand von Grauwertunterschieden zwischen einzelnen Partikeln in röntgenographischen Untersuchungen die Erstarrung eines entarteten Eutektikums.



- (a) Schematische Konzentrationsprofile eines Schmelztröpfchens (blau) und eines Partikels nach der Wiedererstarrung, bei dem die eutektische Konzentration erreicht wurde (rot). Erstarrung in kugelförmiger Geometrie von außen nach innen
- (b) Schematische Konzentrationsprofile eines Schmelztröpfchens (blau) und eines Partikels nach der Wiedererstarrung, bei dem die eutektische Konzentration nicht erreicht wurde (rot). Erstarrung in kugelförmiger Geometrie von außen nach innen

Bis zu einer Temperatur von 574°C , die für die gemessene Ausgangskonzentration $c_0 = 3,7 \text{ Gew.}\%$ der Solidustemperatur entspricht, werden weder im REM noch im TEM Partikel oder mit Zweitphase markierte Korngrenzen gefunden. Frühzeitiges Schmelzen an den Korngrenzen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts wurde folglich nicht beobachtet, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Die kleinsten gefundenen Partikel sind 50 nm klein. Mithilfe des aus der analytischen Massenbilanz hergeleiteten Verhältnisses von Partikel- und Tröpfchenradius (Gleichung 4.3) ist es möglich, in Abhängigkeit einer angenommenen Überhitzung die Größe des Tröpfchens zu berechnen. Bei einer Überhitzung von 5 K wäre das Schmelztröpfchen, aus dem sich der 50 nm große Partikel gebildet hat, 65 nm groß gewesen, bei 10 K Überhitzung 66 nm und bei 20 K Überhitzung 69 nm . Es ist nicht auszuschließen, dass es noch kleinere Tröpfchen als die eben berechneten gibt. Allerdings werden die Keimbildungsorte dieser Tröpfchen aufgrund ihrer geringen Größe nicht durch einen Partikel markiert. Bei zu kleinen Tröpfchen überschreitet die Schmelze die eutektische Konzentration beim Wiedererstarrten nicht, wie in Abbildung 5.4b skizziert. Zurück bleibt ein übersättigter Mischkristall. Unter der Annahme einer charakteristischen Diffusionslänge von $x = \sqrt{2Dt}$ ist es plausibel, dass der Festkörper die erhöhte Konzentration durch Diffusion in Sekunden abbaut. So bleiben Tröpfchen, die aufgrund ihrer geringen Größe bei der Wiedererstarrung die eutektische Konzentration nicht erreicht haben, einer Analyse unzugänglich.

5.2.2 Monomodale und bimodale Größenverteilungen von Partikeln

In den Querschliffen verschiedener Probenstellen mit jeweils einer definierten Temperatur vor dem Wiedererstarren (T_{\max}) und einer bestimmten Verweilzeit oberhalb der Solidustemperatur ($t_{T>T_S}$) wurden die Verteilungen der Partikel bestimmt. Die Verteilungen ändern mit zunehmender Verweilzeit ihre Modalität. Bei geringen Verweilzeiten sind die Verteilungen monomodal. Das Maximum der Verteilungen verschiebt sich mit zunehmenden Verweilzeiten zu höheren Durchmessern und in den unteren Klassen (kleine Durchmesser) wird ein zweites Maximum sichtbar. Dieses ist nicht bei allen Verteilungen so ausgeprägt wie in Abbildung 4.16c, jedoch fast immer erkennbar.

Es ist davon auszugehen, dass das zweite Maximum kein Auswertungsartefakt, sondern ein realer Effekt ist. Zwar kann sich die Größe der Partikel am Rand und in der Mitte einer Probenscheibe geringfügig unterscheiden (Bsp.: mittlerer Durchmesser einer Verteilung am Rand gemessenen: 913 nm und in der Mitte der Probenscheibe gemessenen: 892 nm). Allerdings liegt der Unterschied im Bereich des Messfehlers. Deshalb werden radiale Temperaturgradienten, die durch das induktive Heizen und die Wärmeabgabe über die Probenoberfläche auftreten können, als Grund für die Änderung der Modalität ausgeschlossen. Auch ein Einfluss von Mikroseigerungen, aufgrund derer die Keimbildung bevorzugt an Stellen erhöhter Konzentration stattfindet, wird nach der 24 h langen Homogenisierung vor der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten ausgeschlossen. Wegen der geringen Korngrenzendichte (Korndurchmesser liegt in der Größenordnung des Probendurchmessers) ist es auch nicht möglich, dass der bimodale Charakter der Verteilungen eine Folge der Keimbildung an Tripellinien ist, wie von Terzi et al. [40] beobachtet.

Der mit der Verweilzeit über Solidustemperatur zunehmend bimodale Charakter der Verteilungen spricht für zwei unterschiedliche Klassen von Keimbildungsorten. Dass Leerstellen beim Schmelzen eine Rolle spielen, ist spätestens seit den Arbeiten von Górecki [26, 27, 28, 29] bekannt. Die Keimbildung eines einzelnen Tröpfchens an einer Leerstelle lässt sich experimentell aber nicht nachweisen. Als ein zweiter Keimbildungsort kommen Versetzungen infrage. Experimentell wurde dies bisher aber noch nicht gezeigt.

Nach der langen Homogenisierung der Proben liegt zwar eine geringe Versetzungsdichte vor. Aber in realen Kristallen wird eine Versetzungsdichte in der Größenordnung von 10^{10}m^{-2} (Gottstein [113]) kaum unterschritten. Deshalb ist trotz Homogenisierung davon auszugehen, dass Versetzungen als Keimbildungsorte im Kristall mit ausreichender Dichte vorliegen. Im TEM ist es theoretisch möglich, Versetzungen bzw. die Spannungsfelder um Versetzungen zu erkennen. Der Versetzungscontrast

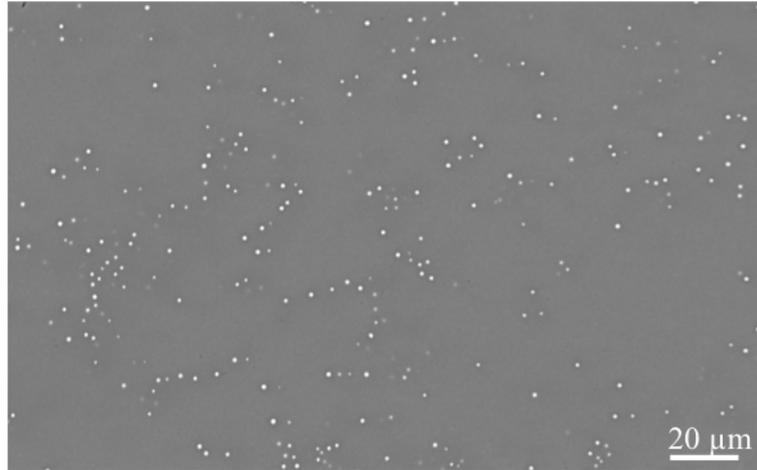


Abbildung 5.4: Gefüge mit augenscheinlich nicht nur zufällig verteilten Partikeln

wurde aber in den zur Verfügung stehenden Proben von weiteren Kontrasten so überlagert, dass eine weiterführende Untersuchung nicht möglich war. Dennoch finden sich in den Gefügen Hinweise, die den Einfluss von Versetzungen nahelegen. Die Partikel in Abbildung 5.4 sind nicht statistisch zufällig angeordnet, sondern einige verlaufen aufgereiht entlang von (teilweise gekrümmten) Linien. Außerdem treten Al_2Cu -Partikel in Probenbereichen mit geringem Volumenanteil an Partikeln im Korninneren nicht gleichmäßig verteilt auf, sondern gehäuft wie in Abbildung 4.14. Das spricht ebenfalls für bevorzugte Regionen für die Keimbildung.

Durch die Wärmebehandlung im Temperaturgradienten ist es gelungen sehr kleine, einphasige Partikel zu erzeugen. Jeder Partikel entsteht beim Wiedererstarren eines Schmelztröpfchens und markiert den Keimbildungsort. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Tröpfchen, aus denen die kleinsten Partikel (Partikeldurchmesser 50 nm) entstanden, auch die kleinsten Tröpfchen waren. Die Keimbildung von Tröpfchen wird nur beobachtbar, wenn die Tröpfchengröße ausreicht, um beim Wiedererstarren die eutektische Konzentration zu erreichen. Abschätzungen hinsichtlich einer minimalen Tröpfchengröße bedürfen weiterer Untersuchung hinsichtlich der Erstarrungskinetik der Tröpfchen mit Hilfe realistischer Simulationsrechnungen. Die bimodalen Größenverteilungen der Partikel legen nahe, dass es zwei unterschiedliche Klassen von Keimbildungsorten im Korninneren gibt. Es ist denkbar, dass sich Schmelzkeime im Korninneren bevorzugt entlang von Versetzungslinien und später an Leerstellen bilden.

5.3 Keimbildungsraten im Korninneren

Mithilfe der Größenverteilungen der Partikel ist es möglich, die Keimbildungsrate der Schmelze im Korninneren zu bestimmen. Allerdings muss dafür die zeitliche Entwicklung der Tröpfchengröße bekannt sein. Mit Kenntnis des Wachstumsverhaltens kann rückwirkend auf den Zeitpunkt der Keimbildung geschlossen werden.

5.3.1 Bestimmung des Zeitpunkts der Keimbildung

In Abbildung 5.5 ist die Abhängigkeit des Tröpfchendurchmessers am Ende des Experiments (D) vom Zeitpunkt der Keimbildung dargestellt. Die Werte wurden jeweils mithilfe des in Kapitel 3.7.1 beschriebenen diffusiven Modells nach Fink und Rettenmayr [105] berechnet. Die Änderung der Temperatur während des Experiments wird durch Verwenden des gemessenen T-t-Profiles für die Probenstelle mit $T_{\max} = 610^\circ\text{C}$ in der Simulation berücksichtigt (für einen qualitativen Verlauf eines T-t-Profiles, siehe Abbildung 4.5).

Der Zeitpunkt der Keimbildung gleich Null bedeutet, dass sich das Tröpfchen unmittelbar beim Überschreiten der Solidustemperatur gebildet hat, bis zum Ende des Experiments gewachsen ist und den maximalen Durchmesser von $3,75\ \mu\text{m}$ erreicht hat. Der Tröpfchendurchmesser zu Beginn der Rechnung beträgt für jeden Punkt $20\ \text{nm}$. Infolge des Anstiegs der Temperatur im Experiment sind Tröpfchen, die sich zu einem späteren Zeitpunkt bilden, von einer Matrix mit höherer Übersättigung umgeben. Dementsprechend ist die Änderung der Durchmesser in Abbildung 5.5 zu Beginn gering und wird zu späteren Zeitpunkten der Keimbildung größer. Die Tröpfchen, die sich unmittelbar vor dem Ende des Experiments bilden, wachsen am schnellsten. Das Ende des Experiments ist in der Abbildung durch die rote senkrechte Linie markiert.

Zur Berechnung der Keimbildungsrate wird die Zeit benötigt, die ein Tröpfchen zum Wachsen (Wachstumszeit) hatte. Die Wachstumszeit ist die Differenz zwischen der Verweilzeit der Probenstelle oberhalb der Solidustemperatur ($t_{T>T_S} = 13,6\ \text{s}$) und dem Zeitpunkt der Keimbildung. In Abbildung 5.6 ist Wachstumszeit (t) als Funktion des Tröpfchendurchmessers (D) aufgetragen. Mathematisch wurde der Zusammenhang zwischen Tröpfchendurchmesser und Wachstumszeit mit einer Funktion der Form $f(x) = \frac{a}{x-b} + cx^2 + d$ (rote Linie in Abbildung 5.6) angepasst. Mithilfe dieser Funktion lässt sich für jeden Tröpfchendurchmesser die Wachstumszeit oder auch der Zeitpunkt der Keimbildung berechnen.

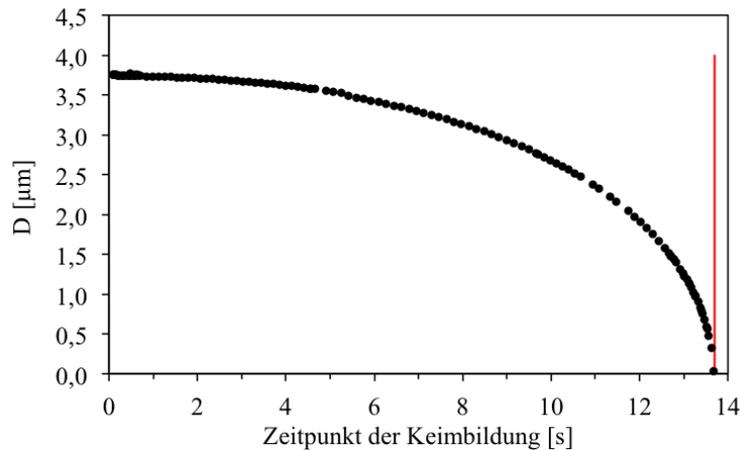


Abbildung 5.5: Tröpfchendurchmesser am Ende des Experiments in Abhängigkeit des Zeitpunkts der Keimbildung (Punkte), simuliert nach Fink und Rettenmayr [105] unter Verwendung eines gemessenen T-t-Profiles, Ende des Experiments nach 13,6 s (rote senkrechte Linie)

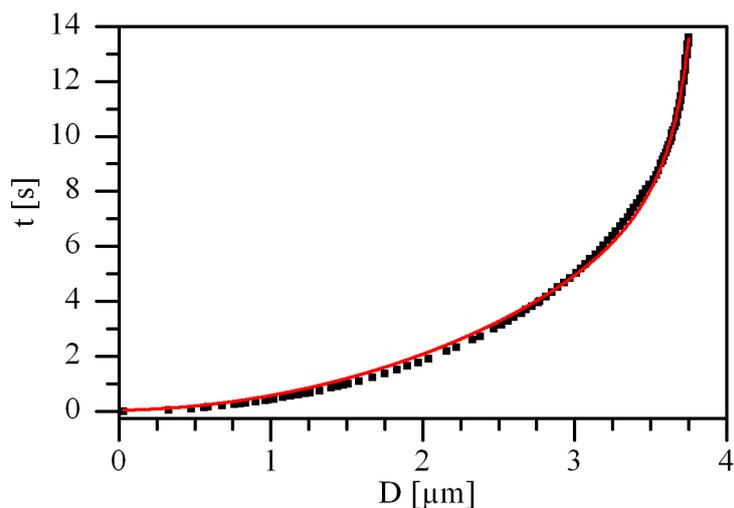


Abbildung 5.6: Wachstumszeit eines Tröpfchens bis zum Erreichen eines bestimmten Durchmessers für die Probenstelle mit $T_{\max} = 610^{\circ}\text{C}$, simulierte Werte (schwarze Punkte) und Fit (rote Linie).

5.3.2 Berechnung der Größenverteilung der Tröpfchen aus der Größenverteilung der Partikel

In Abbildung 5.7 sind die Größenverteilungen von Partikeln und Tröpfchen zu sehen. Für die Bestimmung der Größenverteilung der Tröpfchen wurden zunächst die Schnittkreisdurchmesser der Al_2Cu -Partikel geometrischen Klassen zugeordnet (grüne Balken). Anschließend wurde die Verteilung nach der Methode von Exner [114] in eine räumliche Größenverteilung von Al_2Cu -Partikeln umgerechnet (rote Balken).

Vergleicht man die zweidimensionale und dreidimensionale Verteilung der Partikel, zeigt sich, dass zur Kompensation des Erfassungs- und Projektionsfehlers die Häufigkeit in den kleinen Klassen zugunsten der Häufigkeiten größerer Klassen sinkt. Die höchstbesetzte Klasse bleibt auch nach der Umrechnung als höchstbesetzte Klasse erhalten.

Unter Verwendung der im Kapitel 4.3.3 hergeleiteten Massenbilanz wurde die dreidimensionale Verteilung der Al_2Cu -Partikel in eine Verteilung von Tröpfchen umgerechnet (schwarze Balken). Es wurde $\bar{c}_s = c_s(T = 610^\circ\text{C}) = 2,0 \text{ Gew.}\%$ gesetzt. Dadurch wird das Konzentrationsprofil um den Al_2Cu -Partikel vernachlässigt. Das wahre \bar{c}_s liegt etwas unterhalb von $2,0 \text{ Gew.}\%$. Jedoch aufgrund der im Vergleich zur eutektischen Konzentration des Partikels geringen Konzentration der α -Phase ändert sich die Größe des Tröpfchens bei der Annahme $\bar{c}_s = c_s(T = 610^\circ\text{C})$ nur in der zweiten Nachkommastelle.

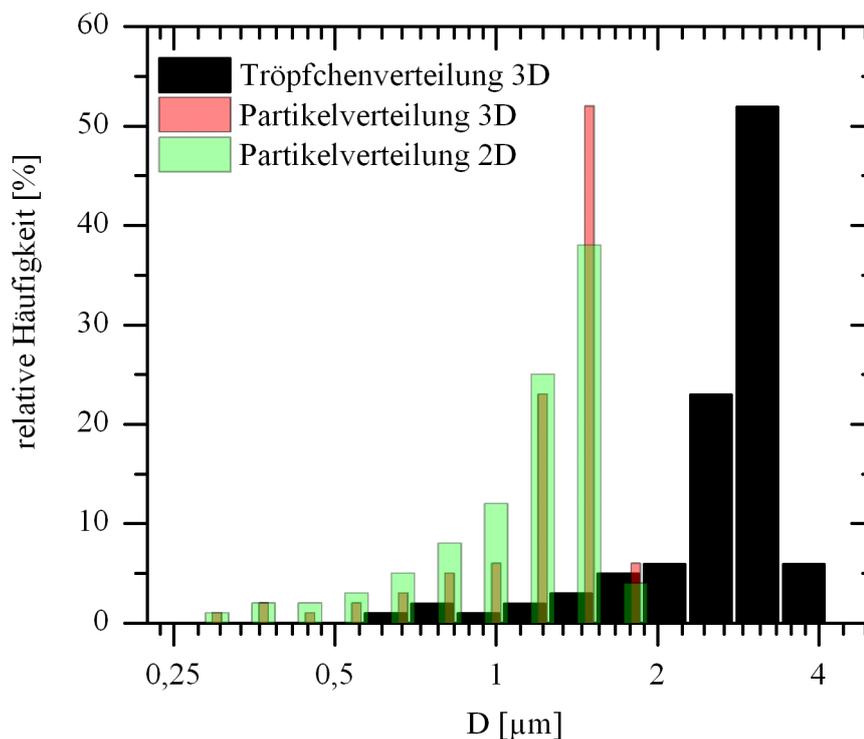


Abbildung 5.7: Größenverteilungen von Al_2Cu -Partikeln und Tröpfchen

5.3.3 Bestimmung der Keimbildungsraten der Schmelztröpfchen

Mithilfe der relativen Häufigkeiten der Tröpfchen und ihrer Gesamtzahl ($N = 322$) wurden die absoluten Häufigkeiten jeder Größenklasse bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.2 zu sehen. Bei einer bimodalen Verteilung kann es passieren, dass die

Tabelle 5.2: Keimbildungsraten in der Fläche als Quotient aus Tröpfchendichte und Zeitintervall einer Größenklasse zur Keimbildung (t_{KB})

D_T [μm]	relative Häufigkeit [%]	absolute Häufigkeit	Tröpfchen- dichte [m^{-2}]	Wachs- tumszeit [s]	Δt_{KB} [s]	Keimbild- ungsrate [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]
0,620	0,5	2	$3,6 \cdot 10^7$	0,03	0,03	$1,1 \cdot 10^9$
0,758	1,8	6	$1,2 \cdot 10^8$	0,14	0,11	$1,1 \cdot 10^9$
0,926	1,3	4	$8,3 \cdot 10^7$	0,29	0,15	$5,4 \cdot 10^8$
1,131	1,6	5	$1,1 \cdot 10^8$	0,52	0,23	$4,8 \cdot 10^8$
1,381	3,0	10	$2,0 \cdot 10^8$	0,86	0,26	$5,8 \cdot 10^8$
1,687	5,1	16	$3,3 \cdot 10^8$	1,36	0,50	$6,6 \cdot 10^8$
2,060	6,4	21	$4,2 \cdot 10^8$	2,13	0,77	$5,5 \cdot 10^8$
2,516	23,0	74	$1,5 \cdot 10^9$	3,32	1,19	$1,3 \cdot 10^9$
3,073	52,5	169	$3,5 \cdot 10^9$	5,35	2,03	$1,7 \cdot 10^9$
3,751	5,7	18	$3,7 \cdot 10^8$	13,57	8,22	$4,5 \cdot 10^7$

relative Häufigkeit in der ersten Klasse negativ wird. Dies ist unphysikalisch und der Umrechnung in eine dreidimensionale Verteilung geschuldet. Sobald in Gleichung 3.7 $n_i \cdot C_0 < \sum_{j=1}^k P \cdot C_j$ wird, ergibt sich eine negative Wahrscheinlichkeit. Das Trennen der bimodalen Verteilung würde das Auftreten eines negativen Wertes in der ersten Klasse verhindern. Jedoch kann aufgrund der geringen Anzahl an Teilchen im ersten Maximum eine separate Umrechnung ins Dreidimensionale nicht sinnvoll durchgeführt werden. Für die weiteren Berechnungen werden die zwei Teilchen der ersten Klasse deshalb vernachlässigt.

Im Gefüge der im Temperaturgradienten wärmebehandelten Proben ist jeder einzelne Partikel während der Wiedererstarrung eines Schmelztröpfchens entstanden. Da die Größe der analysierten Fläche ($A = 4,8687 \cdot 10^{-8} \text{m}^2$) und die Anzahl der Tröpfchen (absolute Häufigkeiten in Tabelle 5.2) bekannt ist, ergibt sich die Tröpfchendichte in der Fläche als deren Quotient. Unter Verwendung des simulierten Zusammenhangs von Tröpfchendurchmesser und der Verweilzeit oberhalb der Solidustemperatur (Abbildung 5.6) wird für jede Größenklasse der Tröpfchenverteilung (schwarze Balken Abbildung 5.7) die Zeit bis zum Erreichen ihrer jeweiligen Größe (Wachstumszeit, siehe Abbildung 5.6) berechnet. Für jede Größenklasse ergibt sich aus der Differenz der Wachstumszeiten aufeinanderfolgender Größenklassen das Zeitintervall (Δt_{KB}), in dem die Tröpfchen einer Größenklasse Keim gebildet haben. Die Keimbildungsraten der Tröpfchen zu verschiedenen Zeitpunkten sind der Quotient aus Tröpfchendichte und Zeitintervall, das einer Größenklasse zur Keimbildung zur Verfügung stand. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die in Tabelle 5.2 angegebenen Keimbildungsraten sind auf die Fläche bezogen. Die

Aufnahmen der Bilder, aus denen die Partikelverteilungen stammen, wurden mit dem Rückstreuelektronendetektor des REM gemacht. Da die Rückstreuelektronen aus einer gewissen Tiefe der Probe stammen, geben die Bilder genau genommen nicht nur die Information aus einer Fläche wieder, sondern die Information aus einem kleinen Volumen.

Die Tiefe, aus der die Rückstreuelektronen kommen, entspricht in erster Näherung der halben Tiefe des durch den Elektronenstrahl angeregten Volumens (Anregungsbirne) [115]. Die Partikel sind in einer Matrix aus α -Al eingebettet. Die Eindringtiefe der Anregungsbirne in α -Al bei einer Anregungsspannung von 20 kV beträgt $4,2 \mu\text{m}$. Für Al_2Cu ist die Anregungsbirne aufgrund der höheren Ordnungszahl von Cu geringer. Sie kann aus der Tiefe für Al und Cu gewichtet mit deren Ordnungszahl abgeschätzt werden. Demnach ergibt sich mit Al ($Z = 13$, Tiefe = $4,2 \mu\text{m}$) und Cu ($Z = 29$, Tiefe = $1,1 \mu\text{m}$) für Al_2Cu eine Tiefe von $2,5 \mu\text{m}$. Dieselbe Umrechnung gilt für die Breite der Anregungsbirne. Hier ergeben sich für Al_2Cu $4,4 \mu\text{m}$ unter Verwendung der Breite von Al = $7,5 \mu\text{m}$ und Cu = $1,6 \mu\text{m}$. Die Größe der Al_2Cu -Partikel ($50 \text{ nm} < D_P < 2 \mu\text{m}$) ist im Vergleich zur Breite der Anregungsbirne und zum Volumenanteil der Al_2Cu -Partikel gering. Deshalb werden Al_2Cu -Partikel in der Abschätzung vernachlässigt. Als Tiefe wird die halbe Eindringtiefe der Anregungsbirne in α -Al ($2,1 \mu\text{m}$) veranschlagt. Das Wissen um die Tiefe, aus der die Rückstreuelektronen kommen, ermöglicht das Ausrechnen von Keimbildungsraten im Volumen.

In Abbildung 5.8 ist die berechnete Keimbildungsrate der Tröpfchen im Volumen zu verschiedenen Zeitpunkten oberhalb der Solidustemperatur aufgetragen. Der Verlauf hat zwei Maxima. Das erste Maximum der Keimbildungsrate innerhalb der ersten halben Sekunde entspricht dem ersten Maximum der bimodalen Tröpfchenverteilung in Abbildung 5.7. Das zweite Maximum der Keimbildungsraten bei $5,35 \text{ s}$ entspricht der Keimbildungsrate der höchstbesetzten Klasse der Größenverteilung. Folglich spiegelt sich die Bimodalität der Größenverteilung auch in den Keimbildungsraten wieder. Die Schwankung zwischen den zwei Maxima bei $1,3 \text{ s}$ ist ein Rechenartefakt. Die geometrische Klasseneinteilung weitet die kleinen Klassen und die schnelle Änderung des Durchmessers zu Beginn ($1,5 \mu\text{m}$ in 1 s) verursacht diese Schwankung der Keimbildungsrate.

Die einzige Veröffentlichung über Experimenten, in denen die Keimbildungsrate der flüssigen Phase im Korninneren quantifiziert wird, ist die von Terzi et al. [40]. Die Autoren beobachten Schmelztröpfchen im Korninneren und bestimmen die Anzahl der Keime in Abhängigkeit der Zeit. Auch in diesem Zusammenhang ist die Keimbildungsrate enthalten, aber Terzi et al. gehen nicht so weit, die Keimbildungsrate

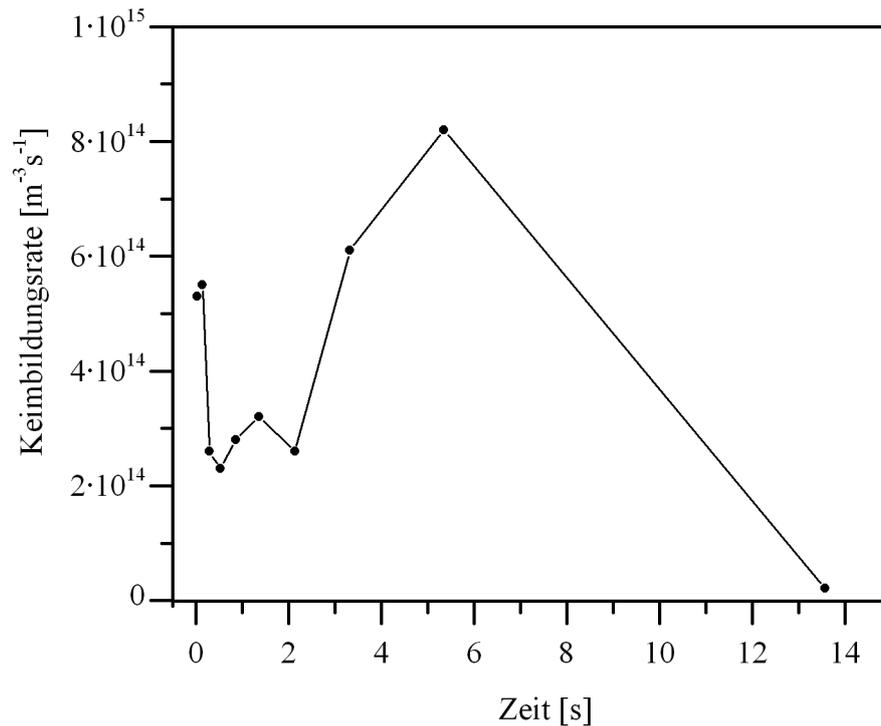


Abbildung 5.8: Keimbildungsraten der Schmelze im Volumen zu verschiedenen Zeitpunkten (Punkte)

zu berechnen. Ein quantitativer Vergleich zwischen den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen und der Arbeit von Terzi et al. ist aufgrund ihrer viel geringeren Aufheizrate ($1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) nicht sinnvoll. Aufgrund der geringeren Auflösung (1 Pixel entspricht $1,4 \mu\text{m}$) beginnen Terzi et al. mit der Detektion von Tröpfchen erst ab einer Größenordnung, bei der die Analyse der Tröpfchen im Temperaturgradienten endet. Deshalb ist es für Terzi et al. nicht möglich, eine bimodale Keimbildung im Korninneren zu erkennen.

In Zukunft scheint es möglich, Keimbildungsraten auch durch in-situ-Untersuchungen mittels Synchrotronstrahlung zu untersuchen. Bisher sind derartige Experimente hinsichtlich der räumlichen und zeitlichen Auflösung beschränkt. In einem Artikel beschreiben Mathiesen et al. [116] die dritte Generation von Synchrotronquellen und eine fortgeschrittene Detektortechnik, mit der es nach ihren Aussagen möglich ist, die Entwicklung des Gefüges mit einer Auflösung von bis zu 100 nm bei einer Frequenz von 20 Hz zu dokumentieren. Damit wäre ein Einblick in den Beginn des Schmelzen in situ zumindest denkbar, wenn auch noch nicht realisiert. Unabhängig von der Weiterentwicklung der Detektortechnik bleibt die Beschränkung der Proben Dicke für in-situ-Experimente in der Größenordnung von $< 250 \mu\text{m}$ [61], um die Durchstrahlbarkeit zu gewährleisten. Bei solchen Abmessungen ist die Keimbildung

der Schmelze an den Probenwänden wahrscheinlich und macht eine Auswertung der Kinetik der frühen Stadien unmöglich. Somit sind die aus den Gefügen der Gradientenexperimente nachträglich berechneten Keimbildungsraten hinsichtlich ihrer zeitlichen und räumlichen Auflösung vorerst unerreichbar.

Mithilfe der Größenverteilungen der Partikel und der Simulation der Wachstumskurven der Tröpfchen ist es erstmals gelungen, Keimbildungsraten der Schmelze zu quantifizieren. Der bimodale Charakter in den Größenverteilungen zeigt sich auch in den Keimbildungsraten. Damit wurde erstmalig gezeigt, dass es unterschiedliche Klassen von Keimbildungsstellen gibt. Bisher wurde darüber mithilfe von Simulationen mit kolloidalen Modellsystemen von Alsayed et al. [18] nur spekuliert. Im Hinblick auf die Bestimmung der räumlichen Größenverteilung ist eine Weiterentwicklung der Analyse mithilfe von durchstrahlenden Verfahren oder Serienschliffen denkbar.

5.4 Schmelzpunkterniedrigung durch Krümmung der Grenzfläche

Die Herausforderung der thermischen Analyse bestand in der Bestimmung des Schmelzpunkts von Partikeln mit einem geringen Volumenanteil von unter 1 Vol.% und der Tendenz zur Auflösung der Partikel während des Aufheizens und Abkühlens in der DSC. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, sowohl die Schmelzsignale als auch deren Abhängigkeit von der Tröpfchengröße in den Schmelzsignalen zu messen. Aus den Messungen des Schmelzpunkts geht hervor, dass die Onsettemperaturen der Schmelzpeaks mit sinkender Partikelgröße sinken. Im Fall von Probe P3 betrug der Unterschied der Onsettemperaturen zwischen den herausgetrennten Probenscheiben P3-1 und P3-3 5 K (siehe Tabelle 4.3). Allerdings sind die bestimmten Onsettemperaturen der Al_2Cu -Partikeln mit Werten zwischen 547°C und 552°C im Vergleich zur Onsettemperatur der AlCu10-Probe zu hoch. Der Schmelzpunkt der AlCu10-Probe mit ihren relativ groben Gefügebestandteilen ist die eutektische Temperatur und wurde in der DSC-Messung zu 547°C bestimmt. Die Al_2Cu -Partikel sollten zusammen mit der sie umgebenden Matrix aufgrund ihrer Größe bei einer geringeren Temperatur als der eutektischen schmelzen. Die Erniedrigung des Schmelzpunkts kleiner Partikel lässt sich mithilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung [98] berechnen. Demnach ergibt sich die Schmelzpunkterniedrigung ΔT zu:

$$\Delta T = \Gamma_{sl} \cdot K \quad (5.1)$$

- Γ_{sl} Gibbs-Thomson-Koeffizient einer fest/flüssig Grenzfläche,
 $\Gamma_{sl} = 1 \cdot 10^{-7}$ Km für Al_2Cu - ℓ nach Kurz und Fisher [98],
 $\Gamma_{sl} = (5,54 \pm 0,30) \cdot 10^{-8}$ Km für Al_2Cu - ℓ nach Marasli und Hunt [117]
 K Krümmung, Kugel: $K = \frac{2}{r} = \frac{4}{D}$

Die kleinsten gefundenen Al_2Cu -Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm sollten nach Gleichung 5.1 in Abhängigkeit der gewählten Quelle für die Grenzflächenenergie einen um 4 bis 8 K erniedrigten Schmelzpunkt im Vergleich zu einer Probe mit grobem Eutektikum aufweisen. Für einen Durchmesser von 100 nm beträgt ΔT theoretisch 2 bis 4 K. Schmelzvorgänge bei einer Temperatur unterhalb T_E in dieser Größenordnung konnten experimentell aber nicht nachgewiesen werden. Die gemessene Erhöhung des Schmelzpunkts der kleinen Partikel ist physikalisch nicht plausibel. Eine Schmelzpunkterhöhung kleiner Partikel wurde bisher nur für eingebettete, facettierte Partikel gefunden. Facettierung spielt im vorliegenden Fall allerdings keine Rolle. Also gibt es auch keinen Grund für eine Erhöhung des Schmelzpunkts.

Als eine unmittelbare Folge aus dem Auflösen der Partikel während des DSC-Temperaturzyklus ergibt sich die Notwendigkeit, die Schmelzpunkte und Enthalpien aus den ersten Durchläufen der DSC-Messungen zu bestimmen. In den ersten Durchläufen kommt es zu zusätzlichen Signalen im Wärmefluss aufgrund von oberflächlich adhäriertem Wasser oder adhärierter Organik. Allerdings treten derartige Signale wenn überhaupt in Temperaturbereichen unterhalb des für die Auswertung interessanten Bereichs auf.

Die leistungskompensierende DSC ist eine Methode mit vergleichsweise hoher Sensitivität. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass das Schmelzsignal der kleinsten Partikel aufgrund ihres äußerst geringen Volumenanteils (1 Vol.% Gesamtvolumenanteil, davon 0,02% in der kleinsten Größenklasse) nicht sichtbar ist und die Onsettemperaturen generell zu hoch angesetzt werden. Damit lässt sich aber weder die relative Schmelzpunkterniedrigung zwischen verschiedenen Regionen im Temperaturgradienten erklären, noch die Tatsache, dass die AlCu10 -Probe den geringsten Schmelzpunkt aufweist. Auch kann das Auflösen der Partikel während des Aufheizens nicht die Ursache für das Ausbleiben der Schmelzpunkterniedrigung sein, da eine Größenklasse nicht vollständig verschwindet. Zwar nimmt sie einerseits in ihrer Häufigkeit ab, andererseits aber steigt die Häufigkeit durch das Auflösen der nächst höheren Klasse auch wieder an und so existieren immer kleine Partikel, die eine Schmelzpunkterniedrigung aufweisen sollten.

Einen plausiblen Grund für einen zu hoch bestimmten Schmelzpunkt bietet der Einfluss der inaktiven thermischen Masse, die mit aufgeheizt wird, aber kein Messsignal liefert. Die AlCu10+Al-Probe zeigt mit exakt dem gleichen Schmelzvolumen wie die AlCu10-Probe und einem in seinen charakteristischen Größen vergleichbaren Gefüge aufgrund der dreifachen thermischen Masse einen um 10 K höheren Schmelzpeak (Abbildung 4.21). Zudem ist der Schmelzpeak stark geweitet. Dies deutet darauf hin, dass bei den verwendeten hohen Heizraten und hohen thermischen Massen ein Temperaturgradient zwischen Probe und Temperatursensor entsteht. Da dieser Effekt stark vom thermischen Kontakt zwischen Probe und Messzelle sowie von der Probenmasse abhängt, wird er nur bedingt durch eine entsprechende Kalibrierung ausgeglichen. Daher muss von einer absoluten Messgenauigkeit von ± 5 K ausgegangen werden. Die relative Messgenauigkeit ist geringer, da sich die Proben untereinander in ihrer Form und in ihrer Masse gleichen. Sie wird zwischen den einzelnen Proben mit ± 1 K abgeschätzt. Folglich liegen die genannten relativen Unterschiede der Schmelzpunkte zwischen den herausgetrennten Probenscheiben P3-1 und P3-3 mit 5 K im Bereich der theoretisch möglichen Schmelzpunkterniedrigung.

Neben dem Schmelzsignal beeinflusst die thermische Masse auch das Erstarrungssignal. Während Schmelz- und Erstarrungssignal der AlCu10-Probe in Abbildung 4.21 vergleichbar sind, ist das Erstarrungssignal der AlCu10+Al-Probe aufgrund der höheren thermischen Masse im Vergleich zum Schmelzsignal noch viel stärker geweitet. Im Allgemeinen sind Erstarrungssignale aufgrund der Rekaleszens schärfer. Dieses Verhalten lässt sich bei der AlCu10+Al-Probe nicht beobachten.

Die hohe inaktive thermische Masse ist eine Möglichkeit für das vermeintliche Fehlen eines Erstarrungssignals der Gradientenproben. Wird das ohnehin schon geringe Messsignal zusätzlich geweitet und dadurch in der Amplitude abgesenkt, ist es im Rahmen der Signalschwankungen nicht mehr sichtbar. Es ist andererseits auch möglich, dass das Erstarrungssignal vom Geräteeinschwinger überdeckt wird. Bei einer einzigen Probe ist in der Abkühlkurve des ersten Zyklus ein Erstarrungssignal sichtbar (Abbildung 4.20). Allerdings zeigt diese Probe auch im zweiten Durchlauf ein (wenn auch wesentlich schwächeres) Schmelzsignal.

Jedem gemessenen Schmelzpeak einer Probenscheibe lag eine zuvor gemessene Verteilung zugrunde. Aufgrund der Peakaufweitung infolge der hohen Heizraten und der thermischen Masse war es aber nicht möglich, die Form des Schmelzpeaks mit der Form der Verteilung in Übereinstimmung zu bringen. Bei moderaten Heizraten ($< 20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) besteht die Möglichkeit, wie bei Moros et al. [51] gezeigt, den bimodalen Charakter einer Verteilung auch in der Form des Schmelzpeaks zu sehen. In einem solchen Fall lassen sich bestimmte Peaktemperaturen sogar einzelnen Größenklassen

zuordnen. Im vorliegenden Fall verhindert die Trägheit der Probe eine Zuordnung. Zusammenfassend kann man sagen, dass es bei den DSC-Messungen eine ganze Reihe von Herausforderungen gibt, deren Bewältigung auf den ersten Blick nur schwer zu erreichen ist. Das Auflösen der Partikel während des Aufheizens in der DSC steht dem Wunsch, den Schmelzpunkt kleinster Partikel zu messen, konträr gegenüber, da der Phasenanteil der Partikel sinkt. Das Verwenden größerer Proben verträgt sich nicht mit dem negativen Einfluss der inaktiven thermischen Masse. Oberstes Ziel weiterführender Arbeiten sollte es deshalb sein, höhere Keimbildungsraten durch größere Überhitzungen zu generieren und so den Phasenanteil der Partikel zu erhöhen. Mithilfe von derartigen Proben ist es denkbar, über die Schmelzpunktniedrigung Zugang zu thermophysikalischen Größen wie beispielsweise der fest/flüssig Grenzflächenenergie zu erlangen, deren direkte Messung nicht möglich ist und indirekte Messungen stark fehlerbehaftet sind (siehe Jones [118, 119]).

5.5 Änderung der spezifischen Schmelzenthalpie mit dem Radius

Es ist bekannt, dass auch die spezifische Schmelzenthalpie sensitiv auf die Änderung der Partikelgröße ist (siehe beispielsweise Ehrhardt et al. [50] oder Lai et al. [120]). Zum Vergleich der Schmelzenthalpien der einzelnen Probenscheiben untereinander und mit tabellierten Werten wurde mithilfe der Messwerte in Tabelle 4.3 die spezifische Schmelzenthalpie der Al_2Cu -Partikel bestimmt. Mit Erreichen der größenabhängigen Schmelztemperatur schmelzen die Al_2Cu -Partikel und die sie umgebende α -Al-Matrix auf. Das Verhältnis des Volumenanteils der α -Al-Matrix und der Al_2Cu -Partikel bei der eutektischen Temperatur lässt sich mithilfe des Phasendiagramms unter Vernachlässigung einer Größenabhängigkeit wie folgt ausdrücken:

$$\frac{f_\alpha}{f_{\text{Al}_2\text{Cu}}} = \frac{c_\theta - c_E}{c_E - c_s(T_E)} \quad (5.2)$$

f_α	Volumenanteil der α -Al
$f_{\text{Al}_2\text{Cu}}$	gemessener Volumenanteil der Al_2Cu -Partikel
c_E	Cu-Konzentration der Schmelze bei T_E , $c_E = c_1(T_E) = 33\text{At.}\%$
$c_s(T_E)$	Cu-Konzentration des Festkörpers bei T_E , $c_s(T_E) = 5,7\text{At.}\%$
c_θ	Cu-Konzentration der Al_2Cu -Partikel bei T_E , $c_\theta = 53,7\text{At.}\%$

Aus der gemessenen Probenmasse und der Dichte der Ausgangslegierung (Al-Cu mit 4 Gew.% Cu) lässt sich das Gesamtvolumen der Probenscheibe berechnen. Daraus wird das Volumen des schmelzenden Eutektikums bestimmt:

$$V_E = V_{\text{Al}_2\text{Cu}} + V_\alpha = (f_{\text{Al}_2\text{Cu}} + f_\alpha) \cdot V_{\text{Probe}} = f_E \cdot V_{\text{Probe}} = f_E \cdot \frac{m_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{AlCu4}}} \quad (5.3)$$

V_E	Volumen des schmelzenden Eutektikums
$V_{\text{Al}_2\text{Cu}}$	Volumen der Al_2Cu -Phase am Eutektikum
V_α	Volumen des α -Al am Eutektikum
V_{Probe}	Gesamtvolumen der Probe
f_E	Volumenanteil des Eutektikums
m_{Probe}	Masse der Probe
ρ_{AlCu4}	Dichte der Probe, $\rho_{\text{AlCu4}} = 2,93 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Die Masse des schmelzenden Eutektikums ist das Produkt aus dem eutektischen Volumen und der Dichte des Eutektikums. Da das Eutektikum $\text{Al}_2\text{Cu}/\alpha$ -Al aus zwei Phasen mit unterschiedlicher Dichte besteht, wird eine mittlere Dichte des Eutektikums mithilfe der Volumenanteile von Al_2Cu und α -Al verwendet. Laut Phasendiagramm hat die α -Phase direkt bei der eutektischen Temperatur die Konzentration $c_s(T_E)$. Diese Konzentration weist die Matrix aber nur an der Grenzfläche zum Partikel auf, in Abhängigkeit des Abstands vom Partikel unterschreitet die lokale Konzentration sogar c_0 aufgrund des Abbaus der Übersättigung während des Tröpfchenwachstums (siehe Abbildung 5.4a). Deshalb wird im Mittel die Konzentration der Matrix mit c_0 angenommen und mit der entsprechenden Dichte (ρ_{AlCu4}) in der Rechnung veranschlagt.

$$m_E = V_E \cdot \rho_E = V_E \cdot \left(\frac{c_E - c_s(T_E)}{c_\theta - c_s(T_E)} \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{Cu}} + \frac{c_\theta - c_E}{c_\theta - c_s(T_E)} \cdot \rho_{\text{AlCu4}} \right) \quad (5.4)$$

m_E	Masse des schmelzenden Eutektikums
ρ_E	Dichte des schmelzenden Eutektikums, $\rho_E = 3,63 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
$\rho_{\text{Al}_2\text{Cu}}$	Dichte Al_2Cu , $\rho_{\text{Al}_2\text{Cu}} = 4,34 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

In Tabelle 5.3 sind für alle analysierten Probenscheiben die Verweilzeiten oberhalb der Solidustemperatur ($t_{T>T_S}$), T_{max} , f_E , m_E und die berechneten spezifische Schmelzenthalpie (Δh_f) dokumentiert. Bei den herausgetrennten Probenscheiben von Probe 1 und 2 sinkt die spezifische Schmelzenthalpie innerhalb einer Probe mit der Verweilzeit und liegt unterhalb der der AlCu10-Probe ($\rho_{\text{AlCu10}} = 3,17 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). Für die AlCu10-Probe wird aufgrund des lamellaren Eutektikums keine größenabhängige Änderung der Schmelzenthalpie erwartet. Sie dient wie bei der Bestimmung des Schmelzpunkts als Referenz zur Einordnung der erzielten Größeneffekte. Probe 3 zeigt ebenfalls eine Abnahme der spezifische Schmelzenthalpie von mit der Verweil-

zeit, allerdings liegt der Wert einer Probenscheibe mit $143 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ wesentlich höher als alle anderen. Bei Probe 4 ist nur der Wert der Probenscheibe P4-3 signifikant kleiner als $100 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ und zeigt damit eine Größenabhängigkeit im Vergleich zur Referenz.

Theoretisch müssten alle ermittelten spezifischen Schmelzenthalpien kleiner oder gleich der der Referenz sein. Es ist möglich, dass höhere Werte die Folge eines unterschätzten eutektischen Volumenanteils sind. Der Volumenanteil der Al_2Cu -Partikel und damit auch der eutektische wurde mithilfe einer Referenzprobe bestimmt (siehe Abbildung 4.17), da die Proben für die DSC-Untersuchungen weitgehend ausscheidungsfrei sein mussten und deshalb eine zeitaufwendige mikroskopische Analyse vermieden wurde. Allerdings steigt der Anteil der Al_2Cu -Partikel und somit auch des Eutektikums mit T_{max} nicht linear (siehe Abbildung 4.17). Deshalb wirken sich kleine versuchsbedingte Ungenauigkeiten in der Zuordnung von T_{max} bzw. der Verweilzeit stärker aus.

Insgesamt zeichnet sich der Trend ab, dass die spezifische Schmelzenthalpie mit sinkender Verweilzeit oberhalb der Solidustemperatur und Partikelgröße geringer wird. Jedoch unterliegen die Messwerte zu hohen Schwankungen, um eine Gesetzmäßigkeit abzuleiten. Verwunderlich ist, dass alle bestimmten Werte der spezifischen Schmelzenthalpie des Eutektikums (selbst die der Referenz) deutlich unterhalb der errechneten spezifischen Schmelzenthalpie eines massives Materials eutektischer Zusammensetzung von $381 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ (Quelle: FactSage, Datenbank: SGTE 2007) liegen. Die Ursache für diesen beträchtlichen Unterschied ist noch nicht geklärt, hängt aber möglicherweise mit Messungenauigkeiten bei den sehr kleinen Schmelzvolumina zusammen.

Eine Einschätzung der Messgenauigkeit im vorliegenden Fall ist nicht trivial. Die Messschwankungen der Kalibriersubstanzen geben jedenfalls keinen Hinweis auf die Messgenauigkeit, da das Messsignal der Kalibriersubstanzen im Bezug auf die Probenmasse um Größenordnungen größer ist als im Fall der Partikel. Stolen und Gronvold [121] geben bei der verwendeten Methode für moderate Heizraten und ein ausgeprägtes Schmelzsignal eine relative Abweichung bei der Bestimmung der Enthalpie von $<5\%$. Im Fall der Partikel wurden die mit den Probenmassen höchstmöglichen Heizraten verwendet. Zudem sind die Schmelzsignale klein und die Wahl der Basislinie ist nicht eindeutig. Nach dem Offset des Schmelzsignals sinkt das Niveau des Wärmeflusses häufig unter einen mithilfe der Messdaten vor dem Signal extrapolierten Verlauf. Es ist nicht eindeutig, ob dieses Verhalten echt oder ein Überschwinger ist. Daher ist nicht klar, ob von einer linear verlaufenden Basislinie oder einer komplexeren Form auszugehen ist. Hinzu kommt, dass die Schwankungen in den Messungen zum Teil nur unwesentlich kleiner sind als die Schmelzsignale selbst.

Tabelle 5.3: Bestimmung der spezifischen Schmelzenthalpie Δh_f aus der DSC-Analyse, f_E Volumenanteil des Eutektikums, m_E Masse des schmelzenden Eutektikums

Proben- scheibe	$t_{T>T_s}$ [s]	T_{\max} [°C]	f_E [Vol.%]	m_E [mg]	Δh_f [$\frac{J}{g}$]
P1-1	12,1	611	0,999	0,097	39,6
P1-2	10,8	606	0,388	0,045	13,9
P2-1	12,4	613	1,34	0,156	68,7
P2-2	11,9	609	0,715	0,077	39,2
P3-1	13,1	615	1,73	0,185	143
P3-2	12,5	613	1,34	0,144	73,1
P3-3	11,3	608	0,593	0,063	61,3
P4-1	13,0	615	1,73	0,194	95,5
P4-2	11,8	610	0,850	0,099	104
P4-3	10,9	606	0,388	0,044	68,4
AlCu10	-	-	15,8	1,80	99,7
					96,9
					100

Alle genannten Effekte tragen zum absoluten Messfehler bei, der deshalb deutlich höher als die genannten 5% sein dürfte.

Alle im vorangegangenen Kapitel vorgeschlagenen Verbesserungen zur Messung des Schmelzpunkts kleinster Partikel würden darauf abzielen, eine Krümmungsunterkühlung in der Größenordnung von 2 bis 8 K zu messen. Die Änderung der Schmelzenthalpie kann ebenfalls einen Zugang zur Grenzflächenenergie bieten. Es existieren bereits Modelle, die einen Zusammenhang zwischen der Grenzflächenenergie und der Schmelzenthalpie beschreiben. Miedema und den Broeder [122] spalten in ihrem Modell die Grenzflächenenergie in einen physikalischen und einen chemischen Anteil auf. Der chemische Anteil lässt sich aus den Mischungsenthalpie der beteiligten Elemente berechnen. Der physikalische Anteil wird noch einmal in einen enthalpischen und einen entropischen Anteil aufgespalten. Der entropische Anteil beschreibt die Änderung des Ordnungsgrads der Atome und ist durch Ewings radiale Dichtefunktion [123] gegeben. Im enthalpischen Anteil steckt der Unterschied in der Enthalpie von Atomen an der Grenzfläche oder im Volumen. Da für kleine Partikel der Einfluss der Grenzfläche relevanter ist, als bei größeren, ist es denkbar, dass auch die enthalpische Anteil der Grenzflächenenergie größenabhängig ist.

In den Untersuchungen zur Änderung der spezifischen Schmelzenthalpie in Abhängigkeit der Partikelgröße sind relative Unterschiede innerhalb der gleichen Proben sichtbar. Diese sind aber kleiner als die relativen Unterschiede zwischen verschied-

denen Proben. Eine belastbare Aussage über die Abhängigkeit der spezifischen Schmelzenthalpie von der Partikelgröße lässt sich aufgrund der diskutierten Einschränkungen noch nicht treffen.

5.6 Massetransport innerhalb der Mushy Zone

Das Anlegen eines Temperaturgradienten an eine Legierung führt im Bereich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur zum teilweisen Aufschmelzen der Probe. Aufgrund der mit steigender Temperatur sinkenden Gleichgewichtskonzentrationen stellt sich ein gerichteter Massetransport ein. Dieser bewirkt das Wiedererstarren mit den temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentrationen. Buchmann und Rettenmayr [72] erklären am Beispiel von Al-Cu-Legierungen, dass die Festkörperkonzentration entlang der Mushy Zone nach der Wiedererstarrung der Soliduslinie des Phasendiagramms folgt. Zwischenstadien bleiben in dieser Arbeit von Buchmann und Rettenmayr noch unbeachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Massetransport innerhalb der Mushy Zone anhand der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationsprofile entlang der Mushy Zone quantifiziert und mit Simulationsrechnungen nach dem Modell von Combeau et al. [75] nachgestellt. Die Anfangsbedingung der Simulation, wonach sich die Phasenanteile zunächst instantan nach dem Hebelgesetz einstellen und anschließend Diffusion zur Änderung der Phasenanteile führt, ist unrealistisch. In der Realität laufen die Schmelz- und Wiedererstarrungsprozesse simultan ab. Diese Vereinfachung in der Simulation ist ein Grund, weshalb die berechneten und die gemessenen Konzentrationsprofile zu Beginn stärker voneinander abweichen.

Die gemessenen Werte der mittleren Konzentrationen schwanken über ein durch die EDX-Messung erwartetes Maß hinaus, was sich durch die Entwicklung des Gefüges begründet lässt. In Abbildung 4.22 sind die partikelfreien Zonen mit Breiten bis zu 300 μm ausgeprägt. Linienanalysen, die (teilweise) in partikelfreien Zonen liegen, zeigen eine etwas geringere Konzentration als benachbarte Bereiche.

Auffällig ist, dass der Massetransport im Bereich der Liquidustemperatur besonders schnell ist. Zur Veranschaulichung wurde in Abbildung 5.9 die Differenz (Δc) der gemessenen mittleren Konzentration (\bar{c}_s) und der Temperatur der Probenstelle entsprechenden Gleichgewichtskonzentration des Festkörpers ($c_s(T)$) entlang der Mushy Zone aufgetragen. Die gemessenen Konzentrationen zeigen ein Maximum bei 4,6 mm. Diese Position entspricht dem Ende von Bereich 2 in Abbildung 4.22. Im Bereich 4 (1 mm unterhalb der Liquidustemperatur) ist Δc nahe Null. Da $\Delta c = 0$ gleichbedeutend mit einem Festkörperanteil von 1 ist, wird deutlich, dass sich die Mushy Zone im Bereich der Liquidustemperatur bereits schließt, während in der

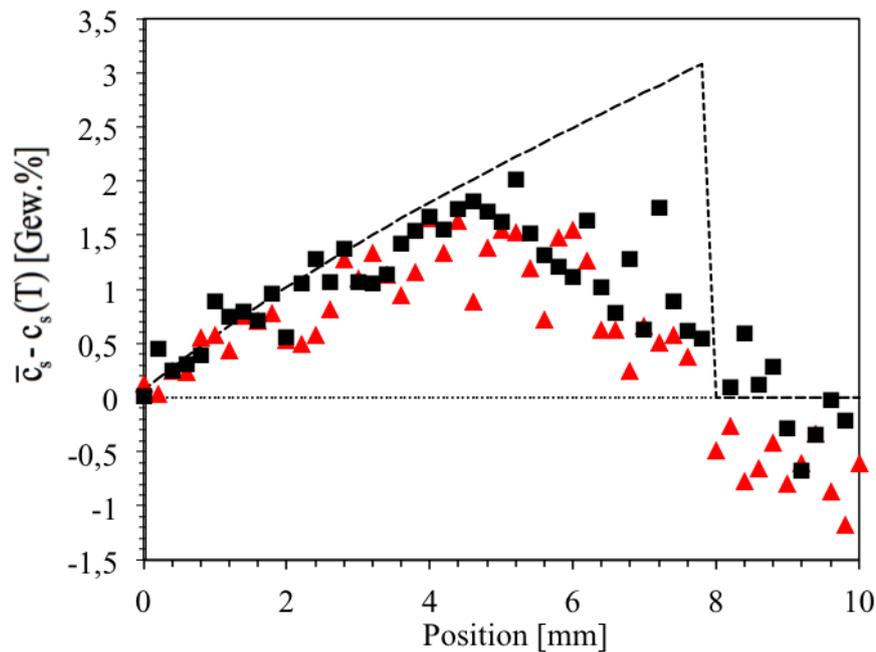


Abbildung 5.9: Differenz der gemessenen mittleren Konzentration (\bar{c}_s) und der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration des Festkörpers ($c_s(T)$) nach 300 s (Dreiecke) und nach 600 s (Quadrate), Ausgangszustand (gestrichelte Linie), Endzustand (gepunktete Linie)

unteren Hälfte der Mushy Zone noch keine gravierenden Veränderungen stattfanden. In der Simulation erstarrt die Mushy Zone von unten (T_S) nach oben (T_L). Die Festkörperkonzentration erreicht auch nach 600 s noch nicht $c_s(T_L)$.

Wäre allein die Diffusion aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen in Bereichen mit hohem Phasenanteil von Schmelze für den Massetransport verantwortlich, dürften Simulation und Messung sich nicht so stark unterscheiden wie in Abbildung 4.24. Umschmelzprozesse wie LFM oder TGZS werden oft als beschleunigende Prozesse für das Einstellen des lokalen Gleichgewichts angeführt. Allerdings sind sie in Bereichen mit hohem Festkörperanteil dominant, nicht im Bereich der Liquidustemperatur, wo zu Beginn der Festkörperanteil nahe Null ist und die Diffusionswege in den vollkommen flüssigen Bereich der Probe kurz sind.

Im Folgenden wird ein weiterer Mechanismus diskutiert, der zur Verringerung der Konzentration in Bereichen mit hohem Schmelzanteil beiträgt. Es ist bekannt, dass sich die Länge der Mushy Zone mit der Zeit ändert. Die Verkürzung der Mushy Zone mit zunehmender Verweilzeit wurden bereits von Nguyen-Thi et al. [61] beobachtet. Nach ihrer Vorstellung bewegen sich die Isothermen T_S und T_L als eine Folge der Wiedererstarrung der Mushy Zone. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von Schmelze und Festkörper ändert sich der Temperaturgradient, wenn

sich die Phasenanteile ändern. Diese Interpretation soll ist dann sinnvoll, wenn der Punkt in der Schmelze, an dem die Temperatur geregelt wird, hinreichend weit von der Mushy Zone entfernt ist und der Temperaturgradient nicht während des Experiments nachgeregelt wird. Deshalb soll nun ein zusätzlicher Aspekt hinzugeführt werden.

Aufgrund der gerichteten Diffusion in der Mushy Zone kommt es im Bereich der Liquidustemperatur zum Rückschmelzen, d. h. der Verschiebung der Position mit dem Schmelzanteil $f_l = 1$ bzw. $f_s = 0$ zu niedrigeren Temperaturen. Als Folge entsteht vor dem ersten Festkörper eine Zone niedrigerer Konzentration, die den Massetransport aus der Mushy Zone und damit die Änderung der mittleren Konzentration zusätzlich beschleunigt. Zur Veranschaulichung ist der Effekt schematisch in Abbildung 5.10 dargestellt. Zu sehen sind nebeneinander ein Ausschnitt des Phasendiagramms, die Mushy Zone einer Probe (die Temperatur steigt von unten nach oben) und ein Konzentrationsprofil entlang einer wiedererstarteten Probe zusammen mit den lokal zu erwartenden Konzentrationen in Festkörper und Schmelze nach dem Phasendiagramm. Innerhalb der Mushy Zone diffundieren Legierungsatome in Richtung steigender Temperatur (1). Im Phasendiagramm ist dargestellt, wie sich die Konzentration der Schmelze durch Diffusion an der Position des ersten Festkörpers lokal erhöht (2). Da die erhöhte Konzentration in der Schmelze nicht der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration entspricht, schmilzt der Festkörper (3). Tritt dieses solutale Schmelzen an der Position der Liquidustemperatur auf, wo f_s ohnehin schon klein ist, verschwindet der geringe Festkörperanteil und die Position mit $f_l = 1$ verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Die Position der Isothermen ändert sich infolge der Änderung des Phasenanteils auch, ist aber nicht die Ursache für den hier diskutierten Mechanismus des Rückschmelzens. Nach dem Rückschmelzen ist die Konzentration der Schmelze an der Festkörperfront höher als c_0 (4). Die erhöhte Konzentration in der Schmelze wird durch Diffusion abgebaut. Beim Vernachlässigen der Konvektion und unter der Annahme eindimensionaler Diffusion entwickelt sich die Konzentrationsverteilung nach Crank [124] nach folgender Gleichung:

$$c(x, t) = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (5.5)$$

Der exponentielle Zusammenhang aus Gl. 5.5 führt zwangsläufig zu einem steileren Konzentrationsgradienten in der Schmelze als der vorher dort vorliegende annähernd lineare Gradient. Der exponentielle Konzentrationsgradient in der Schmelze beschleunigt die Diffusion, zusätzlich trägt noch die Konvektion zum raschen Massetransport weg von der Mushy Zone bei.

Das Auftreten einer erhöhten Konzentration der Schmelze direkt oberhalb der Mus-

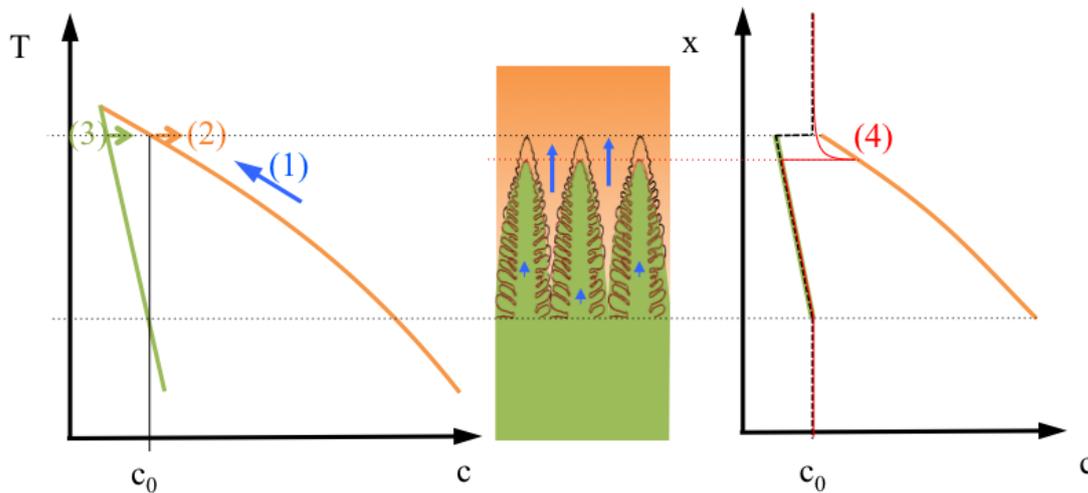


Abbildung 5.10: Ausschnitt eines Phasendiagramms (links), Ausschnitt der Probe mit der Mushy Zone (Mitte), Konzentrationsprofil entlang der Probe (rechts), Diffusion in der Schmelze innerhalb der Mushy Zone (blaue Pfeile), Verschiebung der Position $f_1 = 1$ aufgrund solutalen Schmelzens, beschleunigter Massetransport durch exponentiell verlaufenden Konzentrationsgradient

hy Zone wie in Abbildung 4.24a beobachten auch Nguyen-Thi et al. [43]. In einer späteren Arbeit nennen Nguyen-Thi et al. [61] den TZGS-Mechanismus als verantwortlichen Prozess für den Transport der Legierungselemente aus der Mushy Zone und die Erhöhung der Konzentration oberhalb der Mushy Zone. Diese Interpretation ist fraglich. Ohne Rückschmelzen gibt es keinen Grund, warum die Konzentration der Schmelze höher sein sollte als $c_\ell(T_L) = c_0$.

Bemerkenswert an den gemessenen Konzentrationsprofilen zur Quantifizierung des Massetransports ist außerdem, dass die Konzentration im Bereich der ehemaligen Schmelze (direkt oberhalb der Mushy Zone) in Abbildung 4.24b einmal sogar geringer als die Ausgangskonzentration ist. Eine Konzentration in der Schmelze, die geringer als die Ausgangskonzentration ist, kann es mit den vereinfachenden Annahmen des teilweisen Aufschmelzens und Wiedererstarrens mit Grenzflächen im thermodynamischen Gleichgewicht laut Phasendiagramm nicht geben. Die einzige Möglichkeit, die Konzentration in der Schmelze zu verringern, ist das Rückschmelzen des Festkörpers mit niedrigerer Konzentration als c_0 . Hat die Schmelze bei der Liquidustemperatur die Konzentration c_0 und schmilzt der Festkörper mit $c_s(T_L) = k \cdot c_0$ auf, sinkt die Konzentration der Schmelze unter die Ausgangskonzentration. Verstärkt wird dieser Effekt, wenn der lokale Festkörperanteil aufgrund der Wiedererstarrung bereits erhöht ist.

Der Vergleich des experimentell quantifizierten Massetransports und mit den Ergeb-

nissen der Simulation, welche die diffusionsbedingte Wiedererstarrung der Mushy Zone berücksichtigt, beweist, dass allein die Diffusion aufgrund der temperaturabhängig unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen der fest/flüssig Grenzflächen nicht ausreicht, die schnelle Änderung der mittleren Konzentration zu erklären. Während in Bereichen mit geringem Festkörperanteil die LFM die Einstellung der lokalen Gleichgewichte vorantreibt und Legierungselemente in Richtung höherer Temperaturen transportieren kann, spielen derartige Umschmelzprozesse in wärmeren Bereichen mit höherem Schmelzanteil zu Beginn keine wesentliche Rolle. Durch Rückschmelzen im Bereich der Liquidustemperatur wird der Massetransport aus der Mushy Zone beschleunigt. Diese Interpretation liefert ebenfalls eine Erklärung für die bereits in der Literatur beschriebene Erhöhung der Konzentration direkt oberhalb der Liquidustemperatur und stimmt mit den dokumentierten Beobachtungen überein, dass sich die Länge der Mushy Zone ändert und die Position der Liquidustemperatur verschiebt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine experimentelle Methode entwickelt, mit der frühe Stadien des Schmelzens zugänglich werden. Nach dem Wiedererstarren von im Temperaturgradienten teilweise angeschmolzenen, ausgangs einphasigen Legierungen waren ehemals flüssige Bereiche im Gefüge durch eine Sekundärphase markiert. Neben der erwarteten Keimbildung der Schmelze an den Korngrenzen wurde auch die Bildung von Schmelztröpfchen im Korninneren beobachtet. In Abhängigkeit von der Größe der Schmelztröpfchen bildeten sich beim Wiedererstarren entweder eutektische oder einphasige Partikel. Die größten einphasigen Partikel hatten einen Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$ und die kleinsten von $50\ \text{nm}$.

Ein Querschliff einer Temperaturgradientenprobe zeigt das Gefüge einer Probenstelle mit einer bestimmten Temperatur vor dem Wiedererstarren. In den Gefügen einer Reihe von Querschliffen wurden die Größenverteilungen von Partikeln bestimmt. Bei Temperaturen geringfügig oberhalb der Solidustemperatur traten monomodale Größenverteilungen auf. Mit zunehmender Überhitzung wurde ein Übergang von monomodalen zu bimodalen Größenverteilungen dokumentiert.

Die Größenverteilungen der Partikel wurden in Größenverteilungen von Schmelztröpfchen umgerechnet. Daraus wurden erstmals Keimbildungsraten der Schmelze bestimmt. Die Keimbildungsraten lagen zwischen 10^{13} und $10^{14}\ \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Wie die Größenverteilungen waren auch die Keimbildungsraten bimodal. Dies ist der erste experimentelle Beleg, dass im Korninneren zwei Klassen von Keimbildungsstellen existieren.

Mittels leistungskompensierender dynamischer Differenzkalorimetrie wurde das Schmelzsignal der Partikel auch in Probenbereichen mit vergleichsweise geringem Volumenanteil gemessen. Die Änderung der mittleren Größe der Partikel wurde mit einer Änderung des Schmelzpunkts sowie der Schmelzenthalpie korreliert. Dabei lag die relative Schmelzpunktniedrigung im Rahmen der nach Gibbs-Thomson-Beziehung theoretisch vorhergesagten.

In Bereichen, wo Korngrenzen während des Schmelzens mit flüssigen Filmen belegt waren, fanden sich nach der Wiedererstarrung eutektische Säume und partikelfreie Zonen. Einige der eutektischen Säume verlaufen im zweidimensionalen Schliff nicht entlang einer Linie, sondern wellig. Anhand der senkrechten Konzentrationsverläufe wurde nachgewiesen, dass sich einzelne Segmente eines flüssigen Films unabhängig voneinander, unabhängig vom Temperaturgradienten und teilweise in entgegengesetzter Richtung bewegen. Die Segmentierung der flüssigen Filme verneint eindeutig die in der Literatur kontrovers diskutierte Frage, ob Kohärenzspannungen die Bewegung flüssiger Filme auslösen oder aufrechterhalten. Es wurde ein Konzept vor-

gestellt, wonach Fluktuationen und nicht Kohärenzspannungen die Bewegung der flüssigen Filme initiieren und die Übersättigung des schmelzenden Festkörpers die treibende Kraft für die Aufrechterhaltung der Bewegung bereitstellt.

Es ist bekannt, dass sich aufgrund von temperaturabhängig unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen an den fest/flüssig Grenzflächen innerhalb der Mushy Zone ein gerichteter Diffusionsstrom zu höheren Temperaturen einstellt, als dessen Folge die gesamte Mushy Zone mit der temperaturabhängigen Festkörperkonzentration wiedererstartet. In den ersten Minuten reicht die Diffusion aufgrund temperaturabhängiger Grenzflächenkonzentrationen nicht aus, die gemessene Änderung der mittleren Konzentration innerhalb der Mushy Zone zu erklären. Am meisten unterscheiden sich die vorhergesagten mittleren Konzentrationen und die gemessenen im Bereich der Liquidustemperatur. Umschmelzprozesse, die in Bereichen mit geringem Schmelzanteil zum Massetransport beitragen, haben nahe der Liquidustemperatur keinen dominanten Einfluss. Es wurde ein neues Bild vorgestellt, bei dem der Massetransport nahe der Liquidustemperatur durch das Rückschmelzen des Festkörpers beschleunigt wird.

Anhand der unterschiedlichen Breiten der partikelfreien Zonen lassen sich Bewegungsrichtung und Laufweite der flüssigen Filme direkt nachweisen und die mittleren Geschwindigkeiten der flüssigen Filme nachträglich aus dem Gefüge bestimmen. Die Abnahme der mittleren Bewegungsgeschwindigkeit der Filme in Richtung der Liquidustemperatur ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass die Bewegung flüssiger Filme als Umschmelzprozess vorwiegend den lokalen Massetransport und die Einstellung lokaler Gleichgewichte in Probenbereichen mit hohem Festkörperanteil beschleunigt. In Bereichen mit hohem Schmelzanteil spielt es keine Rolle mehr, ob sich ein Film bewegt hat.

Durch die genaue Untersuchung und Interpretation der im Temperaturgradienten erzeugten Gefüge wurde in der vorliegenden Arbeit das Bild vom Schmelzen insbesondere im Hinblick auf die Kinetik der Keimbildung und der Umverteilungsprozesse erweitert.

Literatur

- [1] BENIELLI, D., N. BERGEON, H. JAMGOTCHIAN, B. BILLIA und P. VOGEL: *Free growth and instability morphologies in directional melting of alloys*. Physical Review E, 65(5):051604.051601–051610, 2002.
- [2] RETTENMAYR, M.: *Solidification and melting processes - one of the fundamental asymmetries in nature*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 62(4-5):265–268, 2009.
- [3] MEI, Q.S. und K. LU: *Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals*. Progress in Materials Science, 52(8):1175–1262, 2007.
- [4] DASH, J.G.: *Surfaces and surface films*. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 84:4690–4691, 1987.
- [5] DASH, J.G.: *Surface melting*. Contemporary Physics, 30(2):89–100, 1989.
- [6] BALLUFFI, R.W. und T.E. HSIEH: *On the search for experimentally observed grain-boundary phase-transitions*. Journal De Physique, 49(C-5):337–349, 1988.
- [7] JOOS, B.: *The Role of Dislocations in Melting*. In: Dislocations in Solids. Nabarro, F. R. N. und Duesbery, M.S. (Herausgeber), Elsevier Verlag, Amsterdam, 1996.
- [8] CHAN, S.W., J.S. LIU und R.W. BALLUFFI: *Test for a possible melting transition in grain boundaries in Al near the melting point*. Scripta Metallurgica, 19(10):1251–1255, 1985.
- [9] LUTSKO, J.F., J.W. DUFTY und S.P. DAS: *Fluctuations and dissipation in a fluid under shear - Linear dynamics*. Physical Review A, 39(3):1311–1324, 1989.
- [10] PHILLPOT, S.R., J.F. LUTSKO, D. WOLF und S. YIP: *Molecular dynamics study of lattice defect nucleated melting in Si*. Physical Review B, 40(5):2831–2840, 1989.
- [11] FENSIN, S.J., D. OLMSTED, D. BUTA, M. ASTA, A. KARMA und J.J. HOYT: *Structural disjoining potential for grain-boundary premelting and grain coalescence from molecular-dynamics simulations*. Physical Review E, 81(3):031601.031601– 031610, 2010.

- [12] DAEGES, J., H. GLEITER und J.H. PEREPEZKO: *Superheating of metal crystals*. Physics Letters A, 119(2):79–82, 1986.
- [13] FAN, W. und X.G. GONG: *Superheated melting of grain boundaries*. Physical Review B, 72(6):064121.064121–064125, 2005.
- [14] CHATTOPADHYAY, K. und R. GOSWAMI: *Melting and superheating of metals and alloys*. Progress in Materials Science, 42:287–300, 1997.
- [15] GOSWAMI, R. und K. CHATTOPADHYAY: *The superheating of Pb embedded in a Zn matrix - the role of interface melting*. Philosophical Magazine Letters, 68(4):215–223, 1993.
- [16] ZHANG, L., L.H. ZHANG, M.L. SUI, J. TAN und K. LU: *Superheating and melting kinetics of confined thin films*. Acta Materialia, 54(13):3553–3560, 2006.
- [17] ABBASCHIAN, G.J. und S.F. RAVITZ: *Melting kinetics of Ga single crystals*. Journal of Crystal Growth, 28(1):16–20, 1974.
- [18] ALSAYED, A.M., M.F. ISLAM, J. ZHANG, P.J. COLLINGS und A.G. YODH: *Premelting at defects within bulk colloidal crystals*. Science, 309(5738):1207–1210, 2005.
- [19] LINDEMANN, F.A.: *Molecular frequencies*. Physikalische Zeitschrift, 11:609–612, 1910.
- [20] BORN, M.: *Thermodynamics of crystals and melting*. Journal of Chemical Physics, 7:591–603, 1939.
- [21] BRILLOUIN, L.: *On thermal dependence of elasticity in solids*. Physical Review, 54:916–917, 1938.
- [22] TALLON, J.L. und W.H. ROBINSON: *A melting criterion based on the dilatation dependence of shear moduli*. Nature, 266:337–338, 1977.
- [23] BOYER, L.L.: *Theory of melting based on lattice instability*. Phase Transitions, 5(1):1–47, 1985.
- [24] KUHLMANN-WILSDORF, D.: *Theory of melting*. Physical Review A, 140(5):1599–1610, 1965.

-
- [25] COTTERILL, M.J., W. DAMGAARD KRISTENSEN und E.J. JENSEN: *Molecular dynamics studies of melting: III. Spontaneous dislocation generation and the dynamics of melting*. Philosophical Magazine, 30(2):245–263, 1974.
- [26] GORECKI, T.: *Vacancies and changes of physical properties of metals at the melting point*. Zeitschrift für Metallkunde, 65(6):426–431, 1974.
- [27] GORECKI, T.: *Vacancies of changes of the first coordination sphere radius of metals at the melting point*. Zeitschrift für Metallkunde, 67(4):269–273, 1976.
- [28] GORECKI, T.: *Vacancies and melting curves of metals at high pressure*. Zeitschrift für Metallkunde, 68(3):231–236, 1977.
- [29] GORECKI, T.: *Vacancies and changes of the thermal conductivity of metals at the melting point*. Zeitschrift für Metallkunde, 69(11):697–700, 1978.
- [30] CAHN, R.W.: *Crystal defects and melting*. Nature, 273(5663):491–492, 1978.
- [31] WANG, L.W., L. ZHANG und K. LU: *Vacancy-decomposition-induced lattice instability and its correlation with the kinetic stability limit of crystals*. Philosophical Magazine Letters, 85:213, 2005.
- [32] LU, K. und Y. LI: *Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal*. Physical Review Letters, 80(20):4474–4477, 1998.
- [33] LENNARD-JONES, J.E. und A.F. DEVONSHIRE: *Critical and co-operative phenomena IV - A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting*. Proceedings of the Royal Society A, 170:464–484, 1939.
- [34] LENNARD-JONES, J.E. und A.F. DEVONSHIRE: *Critical and co-operative phenomena III - A theory of melting and the structure of liquids*. Proceedings of the Royal Society A, 169:317–338, 1939.
- [35] MANSON-WHITTON, E.D., I.C. STONE, J.R. JONES, P.S. GRANT und B. CANTOR: *Isothermal grain coarsening of spray formed alloys in the semi-solid state*. Acta Materialia, 50(10):2517–2535, 2002.
- [36] TERZI, S., N. LIMODIN, E. BOLLER, L. SALVO und M. SUERY: *X-ray microtomography investigation of the effect of Ba additions on the microstructure of partially remelted Al-4%Cu Alloys*. Solid State Phenomena, 141-143:475–480, 2008.

- [37] KLEINER, S., O. BEFFORT und P.J. UGGOWITZER: *Microstructure evolution during reheating of an extruded Mg-Al-Zn alloy into the semisolid state*. Scripta Materialia, 51(5):405–410, 2004.
- [38] ANNAVARAPU, S. und R.D. DOHERTY: *Inhibited coarsening of solid-liquid microstructures in spray casting at high volume fraction of solid*. Acta Metallurgica et Materialia, 43(8):3207–3230, 1995.
- [39] KUO, M. und R.A. FOURNELLE: *Diffusion Induced Grain-boundary Migration (DIGM) and Liquid Film Migration (LFM) in an Al-2.07wt.% Cu alloy*. Acta Metallurgica et Materialia, 39(11):2835–2845, 1991.
- [40] TERZI, S., L. SALVO, M. SUERY und E. BOLLER: *In situ X-ray microtomography characterization of the entrapped liquid formed during partial remelting of a cold-rolled Al-8 wt.% Cu alloy*. Scripta Materialia, 60(8):671–674, 2009.
- [41] WOODRUFF, D.P. und A.J. FORTY: *A pre-melting phenomenon in Sodium-Potassium alloys*. Philosophical Magazine, 15(137):985–993, 1967.
- [42] WOODRUFF, D.P.: *The stability of planar interface during melting of a binary alloy*. Philosophical Magazine, 17(146):283–294, 1968.
- [43] NGUYEN-THI, H., B. DREVET, J.M. DEBIERRE, D. CAMEL, Y. DABO und B. BILLIA: *Preparation of the initial solid-liquid interface and melt in directional solidification*. Journal of Crystal Growth, 253(1-4):539–548, 2003.
- [44] KUCHERENKO, E.S.: *Nucleation and growth of the liquid phase when melting solid solution*. Russian Metallurgy, (6):67–70, 1973.
- [45] KUCHERENKO, Y.: *Discontinuous decomposition with precipitation of a liquid phase*. Fizika Metallov i Metallovedenie, 39(4):815–820, 1975.
- [46] KUCHERENKO, E.S.: *The two-phase zone and the transition to non-selective melting*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally, (5):92–96, 1986.
- [47] BUFFAT, P. und J.P. BOREL: *Size effect on melting temperature of Au particles*. Physical Review A, 13(6):2287–2298, 1976.
- [48] ALLEN, G.L., W.W. GILE und W.A. JESSER: *The melting temperature of micro crystals embedded in a matrix*. Acta Metallurgica, 28(12):1695–1701, 1980.

-
- [49] ALLEN, G.L., R.A. BAYLES, W.W. GILE und W.A. JESSER: *Small particle melting of pure metals*. Thin Solid Films, 144(2):297–308, 1986.
- [50] EHRHARDT, H., J. WEISSMÜLLER und G. WILDE: *Size-depending melting of matrix-embedded Pb-nanocrystals*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 634:B8.6.1–6, 2001.
- [51] MOROS, A., H. ROSNER und G. WILDE: *Melting of faceted Pb nanoparticles at reduced latent heat*. Scripta Materialia, 65(10):883–886, 2011.
- [52] RETTENMAYR, M.: *Melting and remelting phenomena*. International Materials Reviews, 54(1):1–17, 2009.
- [53] PFANN, W.G.: *Principles of Zone Melting*. Journal of Metals, 4(7):747–753, 1952.
- [54] PFANN, W.G.: *Temperature Gradient Zone Melting*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 203(9):961–964, 1955.
- [55] PFANN, W.G.: *Zone Melting*. Science, 135(3509):1101–1109, 1962.
- [56] PFANN, W.G.: *How Zone Melting was invented*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 6(1):R3–R4, 1983.
- [57] TILLER, W.A.: *Migration of a liquid zone through a solid: part I*. Journal of Applied Physics, 34(9):2757–2763, 1963.
- [58] TILLER, W.A.: *Migration of a liquid zone through a solid: part II*. Journal of Applied Physics, 34(9):2763–2769, 1963.
- [59] ALLEN, D.J. und J.D. HUNT: *Temperature gradient zone melting and micro-segregation in castings*. Proceedings of an International Conference on Solidification 39–43, 1979.
- [60] LI, B., H.D. BRODY und A. KAZIMIROV: *Synchrotron microradiography of temperature gradient zone melting in directional solidification*. Metallurgical and Materials Transactions A, 37(3):1039–1044, 2006.
- [61] NGUYEN-THI, H., G. REINHART, A. BUFFET, T. SCHENK, N. MANGELINCK-NOEL, H. JUNG, N. BERGEON, B. BILLIA, J. HARTWIG und J. BARUCHEL: *In situ and real-time analysis of TGZM phenomena by synchrotron X-ray radiography*. Journal of Crystal Growth, 310(11):2906–2914, 2008.

-
- [62] YOON, D.N. und W.J. HUPPMANN: *Chemically driven growth of W grains during sintering in liquid Ni*. Acta Metallurgica, 27(6):973–977, 1979.
- [63] HILLERT, M.: *On the driving force for diffusion induced grain-boundary migration*. Scripta Metallurgica, 17(2):237–240, 1983.
- [64] RHEE, W.H. und D.N. YOON: *The grain boundary migration induced by diffusional coherency strain in Mo-Ni alloy*. Acta Metallurgica, 37(1):221–228, 1989.
- [65] YOON, D.N.: *Chemically induced interface migration in solids*. Annual Review of Materials Science, 19:43–58, 1989.
- [66] FERRO, R. und A. SACCONI: *Structure of intermetallic compounds and phases*. In: Physical Metallurgy. Cahn, R.W. und Haasen, P. (Herausgeber), Elsevier Verlag, Amsterdam, 1996.
- [67] BAIK, Y.J. und D.N. YOON: *Migration of liquid film and grain boundary in Mo-Ni induced by temperature change*. Acta Metallurgica, 33(10):1911–1917, 1985.
- [68] PURDY, G.R. und Y.J.M. BRECHET: *Transformations involving interfacial diffusion*. In: Phase Transformations in Materials. Kostorz, G. (Herausgeber), WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2001.
- [69] BARKER, S.W. und G.R. PURDY: *On liquid film migration in Al-Cu alloys*. Acta Materialia, 46(2):511–524, 1997.
- [70] BÖSENBERG, U.: *Kornvergrößerung in Gegenwart von flüssigen Filmen an den Korngrenzen*. Diploma thesis, Friedrich-Schiller-University, 2005.
- [71] KIRKALDY, J.S.: *Liquid film migration as a broken symmetry due to an unbalanced anisotropy of surface tension*. Acta Materialia, 46(14):5127–5133, 1998.
- [72] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Microstructure evolution during melting and resolidification in a temperature gradient*. Journal of Crystal Growth, 284(3-4):544–553, 2005.
- [73] LOGRASSO, T.A. und A. HELLAWEEL: *Temperature gradient zone melting - approach to steady-state*. Journal of Crystal Growth, 66(3):531–540, 1984.

- [74] BÖSENBERG, U., M. BUCHMANN und M. RETTENMAYR: *Initial transients during solid/liquid phase transformations in a temperature gradient*. Journal of Crystal Growth, 304(1):281–286, 2007.
- [75] COMBEAU, H., B. APPOLAIRE und J.M. SEILER: *Interface temperature between solid and liquid corium in severe accident situations: A comprehensive study of characteristic time delay needed for reaching liquidus temperature*. Nuclear Engineering and Design, 240(8):1975–1985, 2010.
- [76] EXNER, H.E. und H.P. HOUGARDY: *Einführung in die Quantitative Gefügeanalyse*. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 1986.
- [77] BENKOWSKY, G.: *Grundlagen der Induktionserwärmung*. VEB Verlag Technik, Berlin, 1965.
- [78] *Graphite Specialties SGL CARBON GmbH: SIGRAFLEX FOLIE - Flexible Graphitfolie aus expandiertem Naturgraphit (Datenblatt)*. http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/eg/sigraflex-graphite-foil/DB_SIGRAFLEX_Folie_dt.pdf, Stand: 4.4.2013.
- [79] DU, Y., Y.A. CHANG, B. HUANG, W. GONG, Z. JIN, H. XU, Z. YUAN, Y. LIU, Y. HE und F.-Y. XIE: *Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation*. Mat. Science and Engineering A, 363:140–151, 2003.
- [80] GRUGEL, R. und W. KURZ: *Growth of interdendritic eutectic in directionally solidified Al-Si alloys*. Metallurgical Transactions A, 18(6):1137–1142, 1987.
- [81] GRUGEL, R.N. und Y. ZHOU: *Primary dendrite spacing and the effect of off-axis heat flow*. Metallurgical Transactions A, 20(5):969–973, 1989.
- [82] ELLIOTT, A.J., S. TIN, W.T. KING, S.C. HUANG, M.F.X. GIGLIOTTI und T.M. POLLOCK: *Directional solidification of large superalloy castings with radiation and liquid-metal cooling: A comparative assessment*. Metallurgical and Materials Transactions A, 35A(10):3221–3231, 2004.
- [83] POLLOCK, T.M. und W.H. MURPHY: *The breakdown of single-crystal solidification in high refractory nickel-base alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 27(4):1081–1094, 1996.

-
- [84] WHITESELL, H.S., L. LI und R.A. OVERFELT: *Communication - Influence of solidification variables on the dendrite arm spacings of Ni-based superalloys*. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 31(3):546–551, 2000.
- [85] LI, L. und R.A. OVERFELT: *Influence of directional solidification variables on the cellular and primary dendrite arm spacings of PWA1484*. Journal of Materials Science, 37(16):3521–3532, 2002.
- [86] DREVERMANN, A., L. STURZ, N. WARNKEN und G. ZIMMERMANN: *Investigation of the initial transient in directional solidification of binary AlCu alloys*. Materials Science and Engineering A, 413:259–262, 2005.
- [87] TENSI, H.M. und H. BORCHERS: *Concentration distribution in binary cylindrical alloy rods after zone melting with a variable length of melted zone*. Zeitschrift für Metallkunde, 60(5):357–364, 1969.
- [88] TENSI, H.M. und G. DOEMENS: *Determination of crystallization characteristics by temperature measuring during zone melting of rods of binary Cu alloys*. Zeitschrift für Metallkunde, 64(7):473–478, 1973.
- [89] TENSI, H.M. und G. KOHLHAAS: *Influence of convection upon liquation by zone melting of binary alloys II. experimental analysis*. Zeitschrift für Metallkunde, 67(7):498–502, 1976.
- [90] ZHAO, G. und M. RETTENMAYR: *Using directional solidification to determine solid/liquid equilibria in multicomponent phase diagrams*. Journal of Crystal Growth, 279(3-4):540–550, 2005.
- [91] ALKEMPER, J., S. SOUS, C. STOCKER und L. RATKE: *Directional solidification in an aerogel furnace with high resolution optical temperature measurements*. Journal of Crystal Growth, 191(1-2):252–260, 1998.
- [92] AHRWEILER, S., L. RATKE und J. LACAZE: *Microsegregation and microstructural features of directionally solidified AlSi and AlSiMg alloys*. Advanced Engineering Materials, 5(1-2):17–23, 2003.
- [93] RETTENMAYR, M. und O. POMPE: *Instability of coarse microstructures during equiaxed growth*. In: Solidification and Gravity. Roos, A. und Rettenmayr, M. (Herausgeber), Transtec Publication Ltd., Zürich-Uetikon, 1996.
- [94] RETTENMAYR, M. und O. POMPE: *Interface instabilities on solidifying globulitic particles*. Journal of Crystal Growth, 173(1-2):182–188, 1997.

- [95] SPEAR, R.E. und G.R. GARDNER: *Dendrite cell size*. Transactions of the American Foundrymen's Society, 71:209–215, 1963.
- [96] ROOSZ, A., E. HALDER und H.E. EXNER: *Numerical calculation of microsegregation in coarsened dendritic microstructure*. Materials Science and Technology, 2(11):1149–1155, 1986.
- [97] FEURER, U. und R. WUNDERLIN: *Einfluss der Zusammensetzung und der Erstarrungsbedingungen auf die Dendritenmorphologie binaerer Aluminiumlegierungen*. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 1977.
- [98] KURZ, W. und F.D. FISHER: *Fundamentals of Solidification*. Enfield Publishing and Distribution Company, New Hampshire, 1998.
- [99] EXNER, H.E.: *Analysis of grain- and particle-size distributions in metallic materials*. International Metallurgical Reviews, 17:25–42, 1972.
- [100] EXNER, H.E.: *Analyse der Größenverteilung von Körnern, Poren und Pulverteilchen*. Zeitschrift für Metallkunde, 57(10):755–763, 1966.
- [101] *Perkin Elmer Instruments: PYRIS Diamond DSC - Get the whole story from your sample (Datenblatt)*. <http://www-omcs.materials.ox.ac.uk/uploads/diamond%20dsc%20tech%20sheet.pdf>, Stand: 4.4.2013.
- [102] HILLERT, M. und M. RETTENMAYR: *Deviation from local equilibrium at migrating phase interfaces*. Acta Materialia, 51(10):2803–2809, 2003.
- [103] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Non-equilibrium transients during solidification - A numerical study*. Scripta Materialia, 58(2):106–109, 2008.
- [104] BUCHMANN, M. und M. RETTENMAYR: *Numerical study of steady state melting of a binary alloy*. Journal of Crystal Growth, 310(21):4623–4627, 2008.
- [105] FINK, M. und M. RETTENMAYR: *Transient growth of solid nuclei in the liquid - a numerical study on early stages of solidification (submitted)*. Journal of Crystal Growth, 2013.
- [106] KASHIN, O., M. FINK, S. FISCHER und M. RETTENMAYR: *Simulation of Liquid Film Migration (submitted)*. Acta Materialia, 2013.
- [107] HORNBOGEN, E. und B. SKROTZKI: *Mikro-und Nanoskopie der Werkstoffe*. Springer-Verlag, Berlin, 2009.

- [108] RETTENMAYR, M., O. WARKENTIN und H.E. EXNER: *Deviations from equilibrium at remelting solid/liquid interfaces*. Zeitschrift für Metallkunde, 88(8):617–619, 1997.
- [109] RETTENMAYR, M., O. WARKENTIN, M. RAPPAZ und H.E. EXNER: *Simulation of solutal remelting*. Acta Materialia, 49(13):2499–2510, 2001.
- [110] GAMSJAGER, E., J. SVOBODA, F.D. FISCHER und M. RETTENMAYR: *Kinetics of solute driven melting and solidification*. Acta Materialia, 55(8):2599–2607, 2007.
- [111] JACKSON, K.A. und J.D. HUNT: *Lamellar and rod eutectic growth*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 236(8):1129, 1966.
- [112] HUNT, J.D. und K.A. JACKSON: *Binary eutectic solidification*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 236(6):843, 1966.
- [113] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [114] EXNER, H.E.: *Modellversuche zu den Umrechnungsverfahren von linearen und ebenen in räumliche Größenverteilungen*. Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft, (5):431–438, 1967.
- [115] ARDENNE, M. VON, G. MUSIOL und U. KLEMRADT: *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2005.
- [116] MATHIESEN, R.H., L. ARNBERG, H. NGUYEN-THI und B. BILLIA: *In situ X-ray video microscopy as a tool in solidification science*. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 64(1):76–82, 2012.
- [117] MARASLI, N. und J.D. HUNT: *Solid-liquid surface energies in the Al-CuAl₂, Al-NiAl₃ and Al-Ti systems*. Acta Materialia, 44(3):1085–1096, 1996.
- [118] JONES, H.: *The solid-liquid interfacial energy of metals: calculations versus measurements*. Materials Letters, 53(4-5):364–366, 2002.
- [119] JONES, H.: *An evaluation of measurements of solid/liquid interfacial energies in metallic alloy systems by the groove profile method*. Metallurgical and Materials Transactions A, 38A(7):1563–1569, 2007.
- [120] LAI, S.L., J.Y. GUO, V. PETROVA, G. RAMANATH und L.H. ALLEN: *Size-dependent melting properties of small Sn particles: Nanocalorimetric measurements*. Physical Review Letters, 77(1):99–102, 1996.

- [121] STOLEN, S. und F. GRONVOLD: *Critical assessment of the enthalpy of fusion of metals used as enthalpy standards at moderate to high temperatures*. Thermochemica Acta, 327(1-2):1–32, 1999.
- [122] MIEDEMA, A.R. und F.J.A. DEN BROEDER: *Interfacial energy in solid-liquid and solid-solid metal combinations*. Zeitschrift für Metallkunde, 70(1):14–20, 1979.
- [123] EWING, R.H.: *Free-Energy of crystal-melt interface from Radial Distribution Function*. Journal of Crystal Growth, 11:221–224, 1971.
- [124] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, 1975.

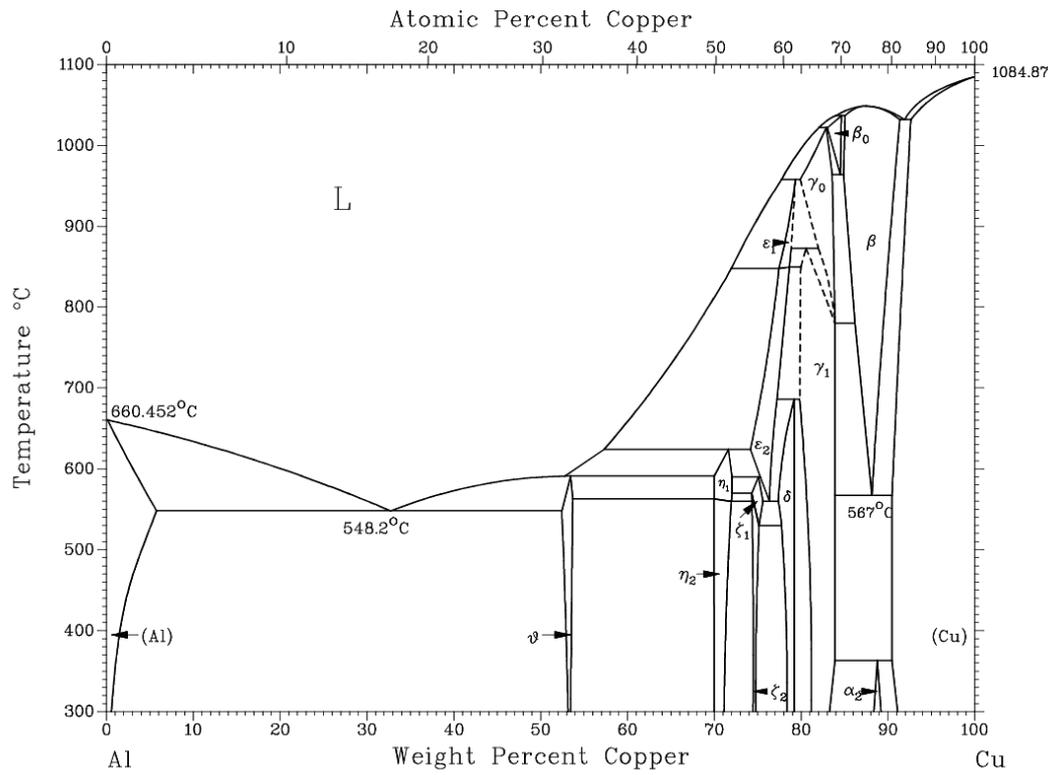


Abbildung 6.1: Phasendiagramm Al-Cu

Abbildungsverzeichnis

3.1	Experimenteller Aufbau (links) und drei schematische Temperaturverläufe entlang der Probe (rechts)	23
3.2	Versuchsaufbau zur Quantifizierung des Massetransports (links) und Anordnung der Linien der EDX-Analyse zur Bestimmung der mittleren Konzentration entlang der Mushy Zone (rechts)	26
3.3	Versuchsanordnung für die Kalibrierung der Infrarot-Zeilenkamera, Zuordnung von Intensität und Temperatur über Thermoelement im Inneren der Probe sowie Quotientenpyrometer und Infrarot-Zeilenkamera von außen	28
3.4	Zusammenhang von Intensität der infraroten Strahlung und Temperatur für Al (schwarze Punkte) sowie Graphit hinter Quarzglasiegel (blaue Punkte)	29
4.1	Homogenes, einphasiges Ausgangsgefüge einer Al-Cu-Legierung mit 3,7 Gew.% Cu	37
4.2	Zweiphasiges Gefüge einer Al-Cu-Legierung mit 3,7 Gew.% Cu nach partiellem Aufschmelzen im Temperaturgradienten, Probe in der Darstellung entlang der gestrichelten Linie getrennt, Schliffebene mithilfe durchgängiger Linie vom Probenrand abgegrenzt	39
4.3	Vier identische Temperaturverläufe entlang zylinderförmiger Proben, drei davon aus Experimenten zur Erzeugung kleiner Partikel (grün, blau, rot), eins aus einem Experiment zur Untersuchung flüssiger Filme (schwarz), Minimum zwischen 2,5 und 5 mm im Bereich der letzten Spulenwindung (wassergekühlt), danach in erster Näherung linearer Temperaturabfall	40
4.4	Zwei Temperaturverläufe eines Experiments zur Untersuchung flüssiger Filme, Gradient im Bereich der Liquidustemperatur mit der Zeit steiler (gestrichelt)	40
4.5	T-t-Profile ausgewählter Probenstellen im Laufe des Aufheizprozesses	41
4.6	Gefüge mit Korngrenzen mit unterschiedlich breiten partikelfreien Zonen (PFZ), Richtung fallender Temperatur (weiße Pfeile)	42
4.7	Längsschliff einer Probe zur Untersuchung der Bewegung der flüssigen Filme, Messgrößen der Charakterisierung (Inlay)	43
4.8	Welliges eutektisches Band zwischen zwei benachbarten Körnern, Richtung sinkender Temperatur (weißer Pfeil), Richtung EDX - Linienanalyse über Segment des eutektischen Bands (gelber Pfeil)	44

4.9	Konzentrationsprofil über PFZ und eutektisches Band, durchschnittliche Konzentrationen (grüne Linien), Konzentration in der Nähe des eutektischen Bands geringer als Ausgangskonzentration	45
4.10	Gefüge einer im Temperaturgradienten wärmebehandelten Probe ohne eutektische Bänder oder PFZ, unterhalb von T_L nur Partikel in der α -Phase sichtbar, Richtung sinkender Temperatur (weißer Pfeil) .	46
4.11	Gefüge mit eutektischen und einphasigen Partikeln in α -Al in Abhängigkeit von der Temperatur	47
4.12	Partikel umgeben von Ausscheidungen, TEM-Bild im Hellfeld	48
4.13	Al_2Cu -Partikel mit (mindestens) zwei ebenen Grenzflächen zur Matrix (a), hochauflösende Abbildung des rot markierten Bereichs der ebenen Grenzfläche aus 4.13a, keine Kohärenz oder Orientierungsbeziehung zwischen Grenzfläche Partikel-Matrix	49
4.14	Ansammlung von Partikeln an einer Probenstelle mit geringem Volumenanteil an Al_2Cu -Partikeln	50
4.15	EDX-Mapping um drei Partikel, $c_0 = 3,7$ Gew.%	50
4.16	Größenverteilung von Probenstellen mit unterschiedlichen $t_{T>T_S}$, monomodale und bimodale Größenverteilungen	52
4.17	Volumenanteil der Al_2Cu -Partikel in Abhängigkeit von T_{max}	53
4.18	Konzentrationsprofil über einen Partikel, EDX-Analyse entlang des weißen Pfeils	54
4.19	Onsettemperatur der Schmelzpeaks von drei verschiedenen Proben-scheiben (P4-1 bis P4-3), Abnahme der Onsettemperatur $552^\circ C$ (grün, P4-1), $548^\circ C$ (rot, P4-2), $547^\circ C$ (blau, P4-3) mit dem Partikeldurchmesser	56
4.20	Auflösen der Partikel während der DSC-Messung, endothermes Schmelzsignal der ersten Aufheizkurve (blau) größer als das der zweiten Aufheizkurve (rot)	57
4.21	DSC-Aufheiz- und Abkühlkurven von Probe (P4, 9,67 mg), Referenz (AlCu10, 9,54 mg) und Referenz mit (durch Zugabe von Al) erhöhter thermischer Masse (AlCu10+Al, 27,36 mg), Aufweitung des Schmelz- und Erstarrungspeaks aufgrund hoher thermischer Masse	58
4.22	Gefüge mit Mushy Zone einer Al-Cu-Legierung nach einer Wärmebehandlung von 300 s im Temperaturgradienten, Einteilung in vier charakteristische Bereiche	59

4.23	Festkörperanteil entlang der Mushy Zone zu verschiedenen Zeitpunkten (blau: 0 s, rot: 300 s und schwarz: 600 s), Wiedererstarrung nahe der Position der Liquidustemperatur am schnellsten	60
4.24	Berechnete (rote Linie) sowie gemessene (Punkte) Konzentrationsverläufe und temperaturabhängige Festkörperkonzentrationen (gestrichelte Linie), Ausgangskonzentration: 3,8 Gew.%, Verweilzeiten im Temperaturgradienten: 300 s (a) und 600 s (b)	61
5.1	Gefüge mit (ehemaligen) Pulverteilchen nach dem Flüssigphasensintern, vermeintliche LFM (schwarze Pfeile) nach Rhee und Yoon [64] .	63
5.2	Konzentrationsprofile über den flüssigen Film nach dessen Bildung (grau), Wanderung (schwarz) und Wiedererstarrung (schwarz gestrichelt) wie aus der EDX-Messung (Punkte) nachvollzogen	65
5.3	Konzentrationsprofil über einen flüssigen Film zu Beginn seiner Bewegung nach 1 μ s (a) und nach 100 μ s (b), Simulation von Kashin et al. [106]	66
5.4	Gefüge mit augenscheinlich nicht nur zufällig verteilten Partikeln . . .	72
5.5	Tröpfchendurchmesser am Ende des Experiments in Abhängigkeit des Zeitpunkts der Keimbildung (Punkte), simuliert nach Fink und Rettenmayr [105] unter Verwendung eines gemessenen T-t-Profiles, Ende des Experiments nach 13,6 s (rote senkrechte Linie)	74
5.6	Wachstumszeit eines Tröpfchens bis zum Erreichen eines bestimmten Durchmessers für die Probenstelle mit $T_{\max} = 610^{\circ}\text{C}$, simulierte Werte (schwarze Punkte) und Fit (rote Linie).	74
5.7	Größenverteilungen von Al_2Cu -Partikeln und Tröpfchen	75
5.8	Keimbildungsraten der Schmelze im Volumen zu verschiedenen Zeitpunkten (Punkte)	78
5.9	Differenz der gemessenen mittleren Konzentration (\bar{c}_s) und der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration des Festkörpers ($c_s(T)$) nach 300 s (Dreiecke) und nach 600 s (Quadrate), Ausgangszustand (gestrichelte Linie), Endzustand (gepunktete Linie)	87
5.10	Ausschnitt eines Phasendiagramms (links), Ausschnitt der Probe mit der Mushy Zone (Mitte), Konzentrationsprofil entlang der Probe (rechts), Diffusion in der Schmelze innerhalb der Mushy Zone (blaue Pfeile), Verschiebung der Position $f_1 = 1$ aufgrund solutalen Schmelzens, beschleunigter Massetransport durch exponentiell verlaufenden Konzentrationsgradient	89
6.1	Phasendiagramm Al-Cu	104

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der durchgeführten Versuche	25
3.2	Präparationsschritte für manuelles Schleifen und Polieren	31
3.3	Korrekturfaktoren C_n nach Exner [100]	34
4.1	Auswertung der Breite der zwei PFZ und der Breite des eutektischen Bands, Mediane der in den jeweiligen Bereichen gemessenen Größe mit ihren mittleren absoluten Abweichungen (MAD) angegeben . . .	44
4.2	Charakteristische Größen der Verteilungen der Schnittkreisdurchmesser	51
4.3	Ergebnisse der DSC-Messungen, angegeben für jede Probenscheibe die Verweilzeit über Solidustemperatur ($t_{T>T_s}$), die maximal erreichte Temperatur (T_{max}), die Probenmasse (m_{Probe}), der Al_2Cu -Phasenanteil (f_{Al_2Cu}), die Onsettemperatur (Onset), die Offsettemperatur (Offset), die Temperatur des Maximums des Schmelzpeaks (Peak) und die Schmelzenthalpie (ΔH_f)	56
5.1	Laufweiten mit mittlerer absoluter Abweichung (MAD) und Bewegungsgeschwindigkeit der flüssigen Filme \bar{v}_{LFM} , zum Vergleich Bewegungsgeschwindigkeit durch TGZS (v_{TGZM})	68
5.2	Keimbildungsraten in der Fläche als Quotient aus Tröpfchendichte und Zeitintervall einer Größenklasse zur Keimbildung (t_{KB})	76
5.3	Bestimmung der spezifischen Schmelzenthalpie Δh_f aus der DSC-Analyse, f_E Volumenanteil des Eutektikums, m_E Masse des schmelzenden Eutektikums	85

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Dipl.-Ing. Marcel Fink (FSU Jena, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Durchführung von Simulationsrechnungen zum Tröpfchenwachstum
2. Dr. Oleg Kashin (FSU Jena, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Durchführung von Simulationsrechnungen zur Bewegung flüssiger Filme
3. Dipl.-Phys. Joachim Bokeloh (WWU Münster, Institut für Materialphysik): Durchführung von kalorimetrischen Messungen mit leistungskompensierter DSC
4. Dipl.-Ing. Martin Seyring (FSU Jena, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Erstellung hochauflösender TEM-Bilder
5. Benjamin Bohne, Dirk Weller, Nadja Felde, Stefan Szemkus, Carmen Marschner (FSU Jena, IMT, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Charakterisierung von Gefügen im Rahmen von mir betreuten Abschlussarbeiten

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt. Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 7. April 2013

Stephanie Fischer