

EXPERIMENTE UND METHODEN ZUR  
BESTIMMUNG THERMODYNAMISCHER  
UND KINETISCHER DATEN

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. **Hannes Engelhardt**  
geboren am 12. Mai 1985 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. h.c. Markus Rettenmayr, Jena
2. Prof. Dr. Dr. h.c. Lorenz Ratke, Köln
3. Dr. habil. Fritz Falk, Jena

Tag der Disputation: 23. September 2015

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>2</b>
2.1	Temperaturgradienten und ihre Aspekte bei gerichteter Erstarrung . . .	2
2.1.1	Prozesse in der Mushy-Zone und Ausbildung der Fest-Flüssig- Phasengrenze . . . . .	2
2.1.2	Gerichtete Erstarrung im Temperaturgradienten . . . . .	5
2.2	Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten . . . . .	8
2.2.1	Nicht-isotherme Methoden zur Bestimmung von Solvustempera- turen . . . . .	8
2.2.2	isotherme Methoden zur Solvusbestimmung . . . . .	9
2.2.3	Experimente zur Bestimmung von Phasengleichgewichten mit ge- steigertem Durchsatz . . . . .	11
2.3	Ermittlung von Diffusionskoeffizienten . . . . .	12
2.3.1	Nomenklatur und Definitionen der Diffusionskoeffizienten . . . .	13
2.3.2	Isotherme Verfahren zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten	14
<b>3</b>	<b>Methodenentwicklung zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten</b>	<b>20</b>
3.1	Bestimmung von Solvuspfeilen auf Solvusflächen durch Auslagerung ei- ner einzelnen Probe . . . . .	20
3.2	Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten und ihrer Temperaturabhän- gigkeit durch eine Diffusionsglühung . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Experimente</b>	<b>25</b>
4.1	Urformen der Proben—Legierungsherstellung . . . . .	25
4.2	Wärmebehandlungen im Temperaturgradienten . . . . .	25
4.2.1	Versuchsordnung zur gezielten flüssig-fest Phasenumwandlung mit steilen Temperaturgradienten . . . . .	25
4.2.2	Versuchsordnung für Langzeitwärmebehandlungen mit mode- raten Temperaturgradienten . . . . .	27
4.3	Probenpräparation . . . . .	29
4.3.1	Längsschliffe im System Al-Cu und Al-Mg-Si . . . . .	29
4.3.2	Präparation von TEM-Proben . . . . .	30
4.4	Darstellung spezieller Gefügevariationen durch Gradientenerstarrung . .	31
4.5	Bestimmung von Solvuspfeilen im System Al-Mg-Si . . . . .	32
4.5.1	Herstellung der Probe mit Konzentrationsgradient . . . . .	32
4.5.2	Auslagerung im Temperaturgradient . . . . .	33

4.5.3	Messung der Solvuskonzentrationen im TEM . . . . .	35
4.6	Veränderung spezieller Konzentrationsprofile durch Diffusion im Temperaturgradienten . . . . .	35
4.6.1	Herstellung von Diffusionsproben mit speziellen Konzentrationsprofilen . . . . .	35
4.6.2	Diffusionsglühung im Temperaturgradienten . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Numerische Vorgehensweise zur Bestimmung von Diffusionsparametern</b>	<b>41</b>
5.1	Diffusionsrechnung im Temperaturgradienten . . . . .	42
5.2	Optimierungsalgorithmus zur Ermittlung der Diffusionsparameter . . .	45
5.3	Rechenexperimente . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>48</b>
6.1	Gezielte Darstellung großflächiger glatter Phasengrenzen in Gefügen des Systems Al-Cu . . . . .	48
6.2	Beschreibung eines Pfades auf einer Solvusfläche im System Al-Mg-Si .	52
6.3	Interdiffusionskoeffizienten bestimmt durch Gradientenexperiment in Verbindung mit numerischen Diffusionsrechnungen . . . . .	56
6.3.1	Ergebnisse aus Rechenexperimenten . . . . .	56
6.3.2	Ergebnisse aus experimentellen Konzentrationsprofilen und numerischer Auswertung . . . . .	58
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>65</b>
7.1	Darstellung spezieller Phasengrenzen im Gefüge durch Erstarrung im Temperaturgradienten . . . . .	65
7.2	Bestimmung von Pfaden auf Solvusflächen in mehrkomponentigen Systemen . . . . .	68
7.2.1	Fehlerabschätzung . . . . .	68
7.2.2	Einflussfaktoren der Ausscheidungen . . . . .	70
7.2.3	Vergleich der Solvusdaten mit Literaturdaten . . . . .	76
7.3	Bestimmung temperaturabhängiger Interdiffusionskoeffizienten . . . . .	78
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>86</b>

# 1 Einleitung

Der Zustand gleichförmiger Temperaturverteilung ist eine seltene Ausnahme in der metallverarbeitenden Industrie und ist auch im Labor nur mit gezielten Maßnahmen einstellbar. Lokale Temperaturunterschiede sind hingegen die Regel bei allen Prozessen, bei denen Temperaturanstieg oder -absenkung eine Rolle spielen. Nicht nur makroskopische Gradienten wie sie zwischen einer Gussform und der eingegossenen Metallschmelze entstehen, sondern auch mikroskopische Temperaturgradienten, beispielsweise durch das lokale Freisetzen von Kristallisationswärme, haben einen Einfluss auf die Ausbildung des Gefüges. In der Grundlagenforschung werden Temperaturgradienten ausgenutzt, um zum Beispiel durch gerichtete Erstarrung verschiedene Phasen rein und räumlich getrennt zu erstarren. Werden Legierungen in einen Temperaturgradienten eingebracht und schmelzen dabei teilweise, so bildet sich zwischen dem Festkörper und der entstandenen Schmelze ein fest/flüssig Zweiphasengebiet (Mushy-Zone). Die in der Mushy-Zone ablaufenden Prozesse bis zum Einstellen eines definierten Zustandes (z.B. als Ausgangsbasis für eine gerichtete Erstarrung), resultieren in besonderen Gefügemerkmalen wie langgestreckten Körnern, ehemals flüssigen Kanälen und insbesondere makroskopischen Konzentrationsgradienten.

Durch Kombination aus Haltezeiten von Proben im Temperaturgradient und Bewegung der Proben zur gerichteten Erstarrung können neuartige Gefüge hergestellt werden. Diese Gefüge haben potentiell andere Eigenschaften im Vergleich zu Gefügen die durch gleichachsige Erstarrung und isotherme Wärmebehandlung entstanden sind. Die Merkmale eines Gefüges wie Kornform, Phasenverteilung oder die Verteilung der Legierungselemente beinhalten Informationen über die Entstehung des Gefüges, welche direkt mit den jeweiligen thermodynamischen und kinetischen Parametern des Legierungssystems gekoppelt ist. Bei den Phasenumwandlungen, die zur Einstellung des Gefüges führen, sind die Triebkräfte für die Umwandlung von der Thermodynamik beschrieben. Die Kinetik bestimmt die Geschwindigkeit. Aus den Gefügen können Rückschlüsse auf Thermodynamik und Kinetik gezogen werden. Findet die Gefügeausbildung im Temperaturgradienten statt, können potentiell mehr Informationen zu thermodynamischen und kinetischen Daten der Legierung aus dem erzeugten Gefüge gewonnen werden.

Die Effekte, die bei flüssig/fest Phasenumwandlungen im Temperaturgradienten auftreten, im Besonderen die Ausbildung des Konzentrationsgradienten, sowie weitere Gefügemerkmale die sich nur in Temperaturgradienten ausbilden können, werden in dieser Arbeit auf verschiedene Weisen ausgenutzt: Es werden spezielle innere Grenzflächen erzeugt, sowie Konstitutionsdaten und Diffusionskoeffizienten bestimmt.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Temperaturgradienten und ihre Aspekte bei gerichteter Erstarrung

Wird eine Probe einer Legierung im Temperaturgradienten auf einer Seite komplett geschmolzen und bleibt auf der anderen Seite komplett fest, so bildet sich zwischen dem Festkörper und der Schmelze ein fest/flüssig Zweiphasengebiet. Dieses Gebiet wird auch als Mushy-Zone bezeichnet. Die in dieser Mushy-Zone ablaufenden Prozesse resultieren in einem Anfangsübergang der Konzentrationen nach dem Wiedererstarren. Ein Konzentrationsgradient entsteht. Die Ausbildung dieses Konzentrationsgradienten wird in dieser Arbeit auf verschiedene Weisen ausgenutzt.

#### 2.1.1 Prozesse in der Mushy-Zone und Ausbildung der Fest-Flüssig-Phasengrenze

In dem eingangs beschriebenen fest/flüssig Zweiphasengebiet nimmt entlang des Temperaturgradienten von kalt nach heiß der Anteil an Festphase kontinuierlich ab. Bei der zur Ausgangskonzentration  $c_0$  korrespondierenden Solidustemperatur  $T_s$  ist der Festphasenanteil 100 %, bei der Liquidustemperatur  $T_l$  ist er 0 %. Jede Position der Probe hat im stationären Temperaturgradienten eine bestimmte Temperatur. Es stellen sich zunächst an jeder Position die fest/flüssig Phasenanteile für die Ausgangskonzentration  $c_0$  entsprechend den Verläufen der Solidus- und Liquiduslinie (bzw. Solidus- und Liquidusfläche im Ternären) im Phasendiagramm ein. Die Schmelze und der Festkörper haben dabei an jeder Stelle die Gleichgewichtskonzentrationen. Diese Tatsache führt schon während des teilweisen Aufschmelzens der Mushy-Zone beim Aufheizen zum Ablaufen dynamischer Prozesse innerhalb des fest/flüssig Zweiphasengebietes, die unter anderem von Nguyen Thi et al. [1], Buchmann und Rettenmayr [2], Bösenberg et al. [3] und Su et al. [4] im Detail untersucht wurden. Wird eine teilweise geschmolzene Probe im stationären Temperaturgradienten gehalten, führen verschiedene Transportprozesse in der Mushy-Zone zum Durcherstarren des Zweiphasengebietes. Als Resultat entsteht im Idealfall eine ebene fest/flüssig Phasengrenze, die als definierte Startbedingung für gerichtete Erstarrung genutzt werden kann [4, 5]. Während der Durcherstarrung werden Festkörperanteile mit Konzentrationen, die über der lokalen Gleichgewichtskonzentration liegen, zurückgeschmolzen und gleichzeitig erstarrt an anderer Stelle Festkörper mit der lokalen Gleichgewichtskonzentration [1]. Die Legierungsatome werden in den Schmelzbereichen der Mushy-Zone angereichert, wobei sich der Volumenanteil

der Schmelze entsprechend dem Hebelgesetz einstellt. Aufgrund der lokalen Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen entsteht in den Schmelzpoolen ein zu höheren Temperaturen hin abfallender Konzentrationsgradient entsprechend den Liquiduskonzentrationen. Die in der Schmelze um einige Größenordnungen schnellere Diffusion ( $D$  von Cu in Al ist beispielsweise bei 640°C im Kristall  $9,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  und in der Schmelze  $4,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  [6]) trägt unter anderem zum raschen Transport der Legierungselemente durch die Schmelzgebiete zu höheren Temperaturen in den vollständig geschmolzenen Teil der Probe bei. Neben der Diffusion in den Schmelzbereichen tragen weitere Effekte zu einem Massetransport aus dem fest/flüssig Zweiphasengebiet zum komplett geschmolzenen Probenbereich bei. Diese Effekte werden von Bösenberg et al. [3] diskutiert. Die Autoren stellen fest, dass die Diffusion in den flüssigen Bereichen der Mushy-Zone allein zu langsam ist, um in der beobachteten Zeitspanne die Legierungsatome umzuverteilen. Als mögliche beschleunigende Effekte werden Flüssigfilmmigration (LFM) in Richtung des Temperaturgradienten und die damit verbundenen raschen Schmelz- und Wiedererstarrungsprozesse genannt. Weiterhin strömt zur Kompensation des Volumenschwundes bei der lokalen Erstarrung Schmelze mit  $c_0$  von oberhalb des Zweiphasengebietes ein. Das führt zusätzlich zu einer Verringerung der Schmelzkonzentration in der Mushy-Zone und makroskopisch zu einer Umverteilung von Legierungsatomen [3].

Flüssige Tröpfchen, flüssige Filme an Korngrenzen, Zwischenräume zwischen Dendritenarmen: Auf diese Erscheinungsformen von Schmelze in der Mushy-Zone wirkt der Mechanismus des Temperaturgradientenzonenschmelzens (TGZM), ebenso wie auf angrenzende feste Gefügebestandteile. TGZM wurde erstmals von Pfann [7] in seiner Phänomenologie beschrieben. Seine Betrachtungen beschränkten sich auf eine flache, flüssige Zone, die sich im Temperaturgradienten durch einen Einkristall bewegt. Tiller [8] beschreibt die Wirkung des TGZM auch auf Schmelzkanäle und -Tröpfchen. Allen und Hunt [9, 10] untersuchen, wie TGZM an Dendritenarmen die Mikrosegmentierung schon während des Erstarrens in Gussteilen verringert. Jeder Schmelzpool hat im Temperaturgradienten an der heißen flüssig/fest-Phasengrenze eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration als an der kalten. Die Legierungselemente diffundieren entlang des so entstandenen Konzentrationsgradienten in der Schmelze von der kalten Seite weg (dort führt der Abbau der Legierungsatome zum Erstarren) und hin zur heißen Seite, wo die Übersättigung der Schmelze zum lokalen Schmelzen führt. Eine flüssige Zone bewegt sich über diesen Mechanismus entlang des Temperaturgradienten durch die Mushy-Zone, bis  $T_i$  erreicht wird.

Flüssige Filme, wie sie beim Schmelzen zum Beispiel an Korngrenzen entstehen, können sich auch ohne die Anwesenheit eines Temperaturgradienten über den Mechanismus der Flüssigfilmmigration (Liquid Film Migration, LFM) bewegen. Es handelt sich bei LFM ebenfalls um einen Umschmelzprozess, bei dem übersättigte Festphasenteile

schmelzen und an anderer Stelle Festkörper mit Gleichgewichtskonzentration erstarrt. In der Mushy-Zone führt dieser Mechanismus zur Bewegung von Schmelzfilmen, unter anderem auch lateral zum Temperaturgradienten. Ein flüssiger Film beginnt sich zu bewegen, sobald die Symmetrie zwischen seinen beiden Phasengrenzen gestört wird [11]. Gründe für die Störung der Symmetrie können kleine Unterschiede in den Kohärenzverzerrungen [12, 13], Fluktuationen in den Festkörperkonzentrationen [14], anisotrope Grenzflächenenergien [15] oder verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen aufgrund unterschiedlicher lokaler Temperaturen an beiden Phasengrenzflächen (ähnlich TGZM) sein.

In-Situ-Untersuchungen im Synchrotron werden von Nguyen Thi et al. [16] und Salloum-Abou-Jaoude et al. [17] genutzt, um die Prozesse beim Durcherstarrten einer Mushy-Zone zu beobachten. Sie gehen bei ihren Beschreibungen der Abläufe während der Haltezeit im stationären Temperaturgradienten von vernachlässigbarer Konvektion in der Schmelze aus; der Konzentrationsausgleich in der Schmelze erfolgt nur durch Diffusion. Die Autoren unterteilen die Durcherstarrung der Mushy-Zone in drei Phasen. In der ersten Phase führt die Diffusion durch die Schmelzgebiete zum heißen Ende der Mushy-Zone zur Reduzierung der Länge der Selben, da sich die Legierungselemente direkt an der Grenzfläche zum komplett flüssigen Bereich anreichern. Die ersten Festkörperanteile am heißen Ende der Mushy-Zone schmelzen dadurch solutal. Das Wachstum des komplett festen Bereiches von unten durch die erstarrende Mushy-Zone in der zweiten Phase wird zusätzlich zum Massetransport durch Diffusion in den Schmelzkanälen durch TGZM und LFM unterstützt. Nachdem das flüssig/fest Zweiphasengebiet komplett erstarrt ist, bestimmt die Diffusion in der Schmelze über der fest/flüssig Phasengrenze das weitere Wachstum des Festkörpers. Der Abbau der Übersättigung vor der fest/flüssig Phasengrenze durch Diffusion in die Schmelze führt zum Weiterwachsen des Festkörpers bis zur Position der Liquidustemperatur zur aktuellen Schmelzkonzentration.

Fischer betrachtet Effekte im Zusammenhang mit dem Zurückschmelzen der ersten Festkörperanteile am heißen Ende der Mushy-Zone in den frühen Stadien der Erstarrung [18]. Sie beobachtete, so wie auch Siber [19], dass sich die Mushy-Zone im heißen Bereich bereits schließen kann (also über den gesamten Probenquerschnitt erstarrt), während an der Wurzel noch Schmelze in Kanälen eingeschlossen ist. Nach Fischers Interpretation führt das solutale Schmelzen der ersten Festkörperanteile am heißen Ende der Mushy-Zone zu einer stark veränderten Situation im Bereich der Grenze zum komplett flüssigen Probenbereich [18]. Über der Grenze, bis zur Position von  $T_l$  entsteht ein wesentlich steilerer Konzentrationsgradient in der Schmelze, als der Verlauf entlang der Liquiduslinie vorhersagen würde. Dieser steile Gradient in der Schmelze, der zu beschleunigter Diffusion führt, wird als ein Grund für die rasche Zunahme des Festkörperanteils an der Spitze der Mushy-Zone zu Beginn der Durcherstarrung genannt [18].

Nach dem Durcherstarren der Mushy-Zone hat sich eine ebene Grenzfläche zwischen dem Festkörper und der Schmelze gebildet. Die Konzentrationen der Legierungselemente im Festkörper sind dann unterhalb der Mushy-Zone noch immer gleich der Ausgangskonzentration  $c_0$ . Ab dem Beginn der Mushy-Zone, also der Position an der die Solidustemperatur  $T_s$  anliegt, sinken die Konzentrationen der Legierungselemente zu höheren Temperaturen entsprechend dem Verlauf der Soliduslinien, wie Buchmann und Rettenmayr zeigten [2]. Liegt  $c_0$  über der maximalen Löslichkeit des Legierungselementes in der erstarrenden Phase, so entspricht  $T_s(c_0)$  der eutektischen Temperatur und es gibt an dieser Stelle einen Konzentrationsprung von  $c_0$  auf die maximale Löslichkeit, wie in Abb. 2.1 nach Nguyen Thi et al. [1] dargestellt ist. An der fest/flüssig Phasengrenze hat der Festkörper die zur Liquidustemperatur  $T_l$  der Ausgangskonzentration korrespondierende Soliduskonzentration und die Schmelze die entsprechende Gleichgewichts-Liquiduskonzentration. Diese Bedingungen sind bei guter Durchmischung der Schmelze gegeben. Ist das Schmelzvolumen über dem Festkörper nicht viel größer als das Volumen der Mushy-Zone, so hat der Massetransport aus der Mushy-Zone während ihrer Durcherstarrung zu einem messbaren Anstieg der Konzentration der Legierungselemente in der Schmelze geführt. Dadurch wird die Mushy-Zone kürzer und endet bei der zur neuen (höheren) Schmelzkonzentration korrespondierenden Liquidustemperatur. Die Massenbilanz bleibt ausgewogen (Abb. 2.1).[1]

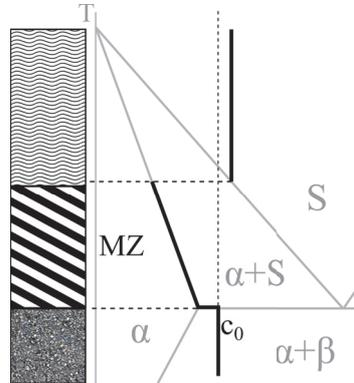


Abbildung 2.1: Konzentrationsverlauf entlang einer wiedererstarteten Mushy Zone mit Korrelation zu einem eutektischen Phasendiagramm (schematisch) [1]

### 2.1.2 Gerichtete Erstarrung im Temperaturgradienten

Die durcherstartete Mushy-Zone wird als definierter Ausgangszustand für eine gerichtete Erstarrung mit ebener Front betrachtet. Die erstarrenden Konzentrationen und die Stabilität der fest/flüssig Phasengrenze hängen dabei empfindlich von den experimentellen Rahmenbedingungen ab. Einer der möglichen Extremfälle ist dabei die ausschließlich diffusionskontrollierte Erstarrung, wobei sich ein Anfangsübergang der

erstarrenden Konzentrationen einstellt. Innerhalb der Länge dieses Übergangs steigt vor der Erstarrungsfront durch das Zurückwerfen von Legierungsatomen in die Schmelze die Konzentration. Eine Diffusionsgrenzschicht in der Schmelze vor der Front baut sich auf. Werden bei der Erstarrung genau so viele Legierungsatome in die Schmelze zurückgeworfen, wie durch Diffusion in die Schmelze abtransportiert werden, ist ein stationärer Zustand eingestellt. Die Erstarrung findet dann bei der Solidustemperatur statt. Es erstarrt so lange Festkörper mit  $c_0$  bis die Diffusionsgrenzschicht das Ende der Probe erreicht und sich die Legierungselemente in der Schmelze stark anreichern was zu einem Anstieg der erstarrenden Konzentrationen führt.[20]

Bei guter Durchmischung der Schmelze wird die Erstarrung besser vom „idealen Ungleichgewicht“, der Erstarrung unter den Scheil'schen Bedingungen, beschrieben. Die Erstarrung nach Scheil ist ein zweiter Extremfall mit den Randbedingungen komplette Durchmischung der Schmelze und keine Festkörperdiffusion hinter der Erstarrungsfront [21]. Die Erstarrung beginnt bei der Liquidustemperatur zu  $c_0$  mit der korrespondierenden Soliduskonzentration aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm. Die fest/flüssig-Phasenanteile lassen sich nicht mehr aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm vorher-sagen, da die Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Festkörper dazu führt, dass auch bei Erreichen der Solidustemperatur von  $c_0$  noch Restschmelze vorhanden ist. Die erstarrenden Konzentrationen erreichen dadurch in jedem Fall die maximale Löslichkeit oder bei uneingeschränkt mischbaren Systemen einen Gehalt des Legierungselementes von 100%. Die erstarrende Konzentration kann für die fest/flüssig-Phasenanteile mit der Scheil-Gleichung [21] berechnet werden:

$$c_s = kc_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (1)$$

$c_s$  ist die erstarrende Konzentration bei einem Festphasenanteil  $f_s$  und  $k$  ist der Verteilungskoeffizient aus dem linearisierten Gleichgewichtsphasendiagramm, der definiert ist als Quotient aus Solidus- und Liquiduskonzentration bei jeder Temperatur ( $k = \frac{c_s}{c_l}$ ). Gleichung 1 berechnet nicht nur die erstarrenden Konzentrationen, sondern sagt auch das erstarrende Konzentrationsprofil voraus, da Konzentrationsausgleich im Festkörper durch Diffusion vernachlässigt wird. Außerdem kann für eutektische Systeme der maximale Anteil an Eutektikum berechnet werden (also  $(1 - f_s)$  wenn  $c_s$  der maximalen Löslichkeit entspricht). Zhao und Rettenmayr [22] haben gezeigt, dass sich durch Optimierung des experimentellen Aufbaus zur gerichteten Erstarrung die realen Bedingungen auch für makroskopische Proben gut an die Scheil-Bedingungen annähern lassen. Die mit der Scheilgleichung vorhergesagten makroskopischen Konzentrationsgradienten über die Erstarrungslänge stimmen sehr gut mit den experimentell erzeugten Konzentrationsverläufen überein. Die Durchmischung der Schmelze wird durch induktives Heizen erreicht. Die Autoren optimierten die Eindringtiefe des elektischen Feldes

über die Frequenz des Induktionsstromes so, dass die Konvektion der Schmelze durch laterale Temperaturgradienten und die Lorentzkräfte maximal unterstützt wird. Durch Verändern der Position der fest/flüssig Phasengranze bezüglich der Induktionsspule wird eine nahezu ebene Grenzflächenmorphologie erreicht.[22]

Das Konzentrationsprofil, das sich nach der Erstarrung in einem so optimierten experimentellen Aufbau an den Konzentrationsgradienten der durcherstarrten Mushy-Zone (siehe Abb. 2.1) anschließt, steigt zunächst nur sehr flach an. Mit kleiner werdendem Schmelzreservoir führen die in die Schmelze zurückgeworfenen Legierungsatome zu einem immer schnelleren Anstieg der Konzentration in der Schmelze und somit zu immer stärker ansteigenden Erstarrungskonzentrationen. Der Anfangsbereich mit nur geringer Konzentrationsänderung kann durch ein großes Schmelzreservoir auf einige Millimeter Länge ausgedehnt werden.

Eine wichtige Bedingung für die gerichtete Erstarrung mit ebener Front ist die Stabilität der ebenen Front selbst. Sie wird beeinflusst vom Temperaturgradienten, der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront, sowie der Diffusion des Legierungselementes in der Schmelze und dem Verlauf von Solidus- und Liquiduslinie im Phasendiagramm. Kriterien für die Stabilität einer Erstarrungsfront wurden erstmals von Rutter und Chalmers [23] untersucht. Sie führten den Begriff der konstitutionellen Unterkühlung ein. Die Schmelze vor der Front kann aufgrund ihrer Zusammensetzung (auch Konstitution genannt) unterkühlt sein. Die Zusammensetzung der Schmelze bei der lokalen Temperatur vor der Erstarrungsfront befindet sich im Phasendiagramm unter die Liquiduslinie (Abb. 2.2). Es liegen dann vor der Erstarrungsfront günstigere Wachstumsbedingungen vor als an der Front selbst – die Front wird instabil. Gemeinsam mit W. Tiller und K. Jackson haben die Autoren die Bedingungen, unter denen konstitutionelle Unterkühlung auftritt, phänomenologisch und quantitativ untersucht [24].

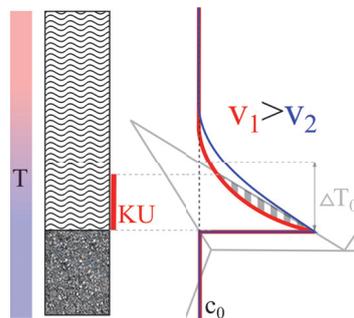


Abbildung 2.2: Einfluss der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront bei gerichteter Erstarrung (hier im stationären Zustand bei  $c_0$ ) mit stationärem Temperaturgradienten; das Diffusionsprofil vor der schnelleren Front liegt teilweise unterhalb der Liquiduslinie – die Schmelze vor der Front ist bei  $v_1$  konstitutionell unterkühlt über die Länge KU

Die Bedingungen für eine stabile ebene Front, also Erstarrung ohne konstitutionelle Unterkühlung der Schmelze, lassen sich wie folgt ausdrücken:

$$\frac{G_{T_S}}{v} > \frac{\Delta T_0}{D_S} \quad (2)$$

Der Temperaturgradient in der Schmelze  $G_{T_S}$  und die Frontgeschwindigkeit  $v$  lassen sich im Experiment einstellen. Die Einheitsunterkühlung  $\Delta T_0$  (Differenz zwischen Solidus- und Liquidustemperatur bei  $c_0$ ) und der Diffusionskoeffizient in der Schmelze  $D_S$  sind durch die Legierung vorgegeben. Die Relation in Gleichung 2 wurde für Gleichgewichtserstarrung aufgestellt, dennoch werden mit ihr auch die Rahmenbedingungen für Erstarrungsexperimente nahe dem idealen Ungleichgewicht abgeschätzt. Es wird sich im Experiment meist ein Zwischenzustand einstellen, bei dem die Schmelze nicht komplett durchmischt ist. Sobald eine Konzentrationsspitze vor der Erstarrungsfront entsteht, kann konstitutionelle Unterkühlung auftreten.

## 2.2 Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten

Zur Bestimmung von Phasengleichgewichten, die letztlich in Gleichgewichtsphasendiagrammen dargestellt sind, wurden über das vergangene Jahrhundert viele direkte und indirekte Wege gefunden. Die im Folgenden skizzierten Verfahren zur Ermittlung von Festphasengleichgewichten lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Mit nicht-isothermen Verfahren wird die Gleichgewichtstemperatur einer Phase mit fester Konzentration des Legierungselementes ermittelt. Mit isothermen Verfahren wird die Löslichkeitsgrenze für die Legierungselemente in einer Phase in Proben bestimmt, die jeweils bei einer festen Temperatur gegläht wurden.

### 2.2.1 Nicht-isotherme Methoden zur Bestimmung von Solvustemperaturen

**Thermoanalytische Methoden** Die am meisten verbreiteten Techniken zur Bestimmung von Solvustemperaturen einer vorgegebenen Legierungszusammensetzung sind thermoanalytische Methoden. Bei dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) entsteht durch das Auflösen von Ausscheidungen beim Aufheizen ein endothermer Peak (DSC) oder eine negative Temperaturdifferenz (DTA). Die Temperatur, bei der dieses Signal beim Aufheizen endet (Endset-Temperatur), mar-

kiert das Ende der Auflösung der Ausscheidungen. Da Thermoanalysen nicht isotherm messen, kann die so bestimmte Temperatur keine Gleichgewichts-Solvus-Temperatur repräsentieren. Die Analyse wird daher bei verschiedenen Aufheizraten durchgeführt und aus den erhaltenen Endset-Temperaturen auf die Temperatur des Endset bei Heizrate Null extrapoliert. Dieser Wert entspricht dann der isothermen Solvustemperatur. Bei messbaren Heizraten wird die Solvustemperatur überschätzt. Diese Technik wurde unter anderem von Pai et al. [25] an  $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ -Legierungen und von Noble und Bray [26] an Al-Li Legierungen angewandt. Damit die Extrapolation auf Heizrate Null möglichst genau die Gleichgewichtstemperatur trifft, führen die Autoren die thermischen Analysen bei mindestens vier (Noble und Bray [26]) und besser sieben (Pai et al. [25]) verschiedenen Heizraten durch. Nur so kann der asymptotische Verlauf der Endset-Temperaturen zu kleineren Heizraten sauber definiert werden. In der Literatur sind auch Arbeiten zu finden, die aus dem Peakmaximum die Gleichgewichtstemperatur ableiten, z.B. Ito et al. [27] für die Auflösung von Hydridpartikeln in Zr-Nb-Legierungen, und damit die Solvustemperatur unterschätzen.

In den frühen Jahren der thermischen Analyse (1928) hat L. Anastasias neben dem thermischen Signal beim Aufheizen auch den elektrischen Widerstand der Probe aufgezeichnet und eine Veränderung des Verlaufes beim Eintritt in das Einphasengebiet genutzt, um die Solvustemperatur zu bestimmen [28].

**Dilatometrische Messung** H. Feufel und Kollegen führen dilatometrische Analysen durch, um die Solvustemperaturen ihrer Legierungen zu bestimmen. Aus der Längenänderung, die über der Temperatur der überalterten Proben aufgezeichnet wird, berechnen Feufel et al. den technischen Ausdehnungskoeffizient  $\beta_{tech}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Mit steigender Temperatur beginnt  $\beta_{tech}$  zu sinken, sobald sich die Ausscheidungen auflösen und steigt nach beendetem Auflöseprozess abrupt wieder an. Es entsteht ein Knick in der Messkurve. Die Temperatur dieses Kurvenknicks am Ende der Auflösung wird wie bei den thermischen Analysen auf Heizrate Null extrapoliert. Die Autoren führen die Messung für jede Legierung bei vier verschiedenen Heizraten durch [29].

### 2.2.2 isotherme Methoden zur Solvusbestimmung

Bei den Verfahren mit isothermer Auslagerung der Probe wird die Gleichgewichtskonzentration zur jeweiligen Auslagerungstemperatur nach dem Abschrecken der Probe bei Raumtemperatur bestimmt. Als quantitative Elementanalysen, wie beispielsweise die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), noch nicht zur Verfügung standen,

wurde durch Gefügeanalyse an ausgelagerten Proben die Zugehörigkeit der jeweiligen Probenkonzentration zum einphasigen Mischkristall oder zum Zweiphasengebiet (wenn Ausscheidungen gefunden wurden) geklärt [30, 31]. Dazu wurden von Westlinning und Klemm Probenserien hergestellt, bei denen die Konzentration des Elementes, für das die Löslichkeitsgrenze in der Matrix bestimmt werden sollte, in kleinen Schritten zunahm [31]. Die gesamte Serie wurde dann homogenisiert, bei der interessierenden Temperatur über lange Zeit (bei niedrigen Temperaturen einige Wochen) ausgelagert und abgeschreckt. Zusätzlich zur lichtmikroskopischen Untersuchung des Gefüges wurde von den Autoren mit Röntgenbeugung das Vorhandensein der charakteristischen Reflexe der Ausscheidungsphase nachgewiesen, um die jeweilige Probe in eines der Phasengebiete einzuordnen. Die Genauigkeit der so ermittelten Löslichkeitsgrenze entspricht der Schrittweite der Probenkonzentrationen in der Probenserie. Der Versuch kann mit einer Probenserie beliebig oft für viele Auslagerungstemperaturen durchgeführt werden, um den Verlauf der Solvuslinie zu charakterisieren.

In binären Legierungen kann auch mit Röntgenbeugung die Konzentration des im Mischkristall gelösten Elementes ermittelt werden. Der aus den Röntgenreflexen ermittelte Gitterparameter des Mischkristalls korreliert mit der Konzentration der Fremdatome. Die Vegardsche Regel stellt den Zusammenhang der Elementanteile und der Gitterparameter der reinen Phasen mit der Elementkonzentration zum gemessenen Gitterparameter her [32]. Für eine Näherung wurde diese Methode von Kuznetsov und Makarov [33] auch im pseudobinären System Al-Mg<sub>2</sub>Si angewandt. Wenn sich der Gitterparameter bei schrittweise in den Proben erhöhten Konzentrationen nicht mehr änderte und weitere Reflexe durch eine neue Phase hinzukamen, war bei ihrer Messreihe die Sättigung im Mischkristall erreicht.

Mit der Verfügbarkeit von EDX, das meist in Elektronenmikroskope integriert ist, hat sich der experimentelle und präparative Aufwand zur Solvusbestimmung verringert. Legierungen im Mehrphasengebiet werden sehr lange bei der interessierenden Temperatur geglüht, sodass alle beteiligten Phasen im Gleichgewicht und damit mit dem entsprechenden Phasenanteil vorliegen. Ren et al. [34] bestimmten einen isothermen Schnitt im Mg-Zn-Al-Phasendiagramm mit wenigen Schlüssellegerungen, indem sie im stark vergrößerten, mehrphasigen Gefüge die Konzentrationen jeder Phase mit EDX ermittelten. Über den Kontrast des Bildes der Rückstreuungselektronen, der mit der durchschnittlichen lokalen Atommasse korreliert, waren die Phasen im Gefüge gut unterscheidbar. So konnten die Orte für eine EDX-Punktanalyse ausgewählt werden [34]. Da der Elektronenstrahl Röntgenquanten in einem Volumen unterhalb der präparierten Oberfläche erzeugt, ist diese Methode nur bei großen Gefügebestandteilen anwendbar. Ein gewisses Risiko der Anregung von Quanten aus anderen Phasen als der sichtbaren bleibt bestehen, da die zur Auswahl der Messorte genutzten Rückstreuungselektronen aus einem kleineren Volumen unterhalb der Einstrahlfläche stammen als die Röntgenquan-

ten [35].

Wang et al. haben jüngst in ihrer Untersuchung eines isothermen Schnittes im Mg-Zn-Ag-System gezeigt, dass auch Solvuskonzentrationen unter 1 at% mit aktuellen EDX-Systemen zuverlässig bestimmbar sind [36]. Mostafa und Medraj haben neben EDX im REM auch wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) durchgeführt, um die Stöchiometrie ternärer Phasen aus einem Multiphasendiffusionspaar zu bestimmen [37]. Außerdem wurden von Mostafa und Medraj an ausgewählten, bis zu 45 Tagen ge-  
glühten Schlüssellegierungen die Gleichgewichtskonzentrationen der enthaltenen Phasen mittels WDX gemessen. WDX hat aufgrund der Entfaltung des Spektrums über die unterschiedlichen Wellenlängen der emittierten Quanten eine bessere Linienauflösung als EDX. Daraus resultiert eine erhöhte Genauigkeit bei der Elementanalyse aus den gewonnenen Spektren.

### **2.2.3 Experimente zur Bestimmung von Phasengleichgewichten mit gesteigertem Durchsatz**

Eine nicht isotherme Methode, bei der in einem Experiment mehrere Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt werden können, wurde für Solidus- und Liquiduspfade in mehrkomponentigen Systemen von Tiller bereits 1959 theoretisch beschrieben [38]. Dabei macht er sich die Charakteristik der Erstarrung unter Scheil'schen Bedingungen zunutze mit den Annahmen der kompletten Durchmischung der Schmelze bei vernachlässigbarer Rückdiffusion im erstarrten Festkörper, sowie Gleichgewichtskonzentrationen im Festkörper und der Schmelze an der erstarrenden Phasengrenze [21]. Aus dem Konzentrationsprofil nach erfolgter Erstarrung mit ebener Front lassen sich für jeden Ort  $x'$  die erstarrten Soliduskonzentrationen direkt ablesen. Die korrespondierenden Liquiduskonzentrationen ergeben sich aus der Massenbilanz durch Integration über das Konzentrationsprofil ab der jeweiligen Position  $x'$  bis zum Ende der Probe (zum Zeitpunkt als die Position  $x'$  erstarrte, war der darüberliegende Probenbereich eine homogene Schmelze). In dieser theoretischen Arbeit macht Tiller keine konkreten Vorschläge, wie die Korrelation mit der Temperatur hergestellt werden kann, äußert aber, dass die Bestimmung von  $T(x')$  essenziell ist für die Ermittlung von Liquiduspfeilen mit den entsprechenden Konoden [38]. Weiterhin postuliert Tiller, dass die gesamte Liquidusfläche für ein beliebiges Mehrkomponentensystem beschrieben werden kann, indem man die Erstarrung mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen durchführt [38].

Eine erfolgreiche Umsetzung des theoretischen Ansatzes von Tiller gelang Bartholomew et al. [39] für das System Al-Cu-Mn. Die Zusammenführung der gemessenen Soliduskonzentrationen, der aus dem Verlauf berechneten Liquiduskonzentrationen und

der damit bekannten vektoriellen Verteilungskoeffizienten mit den jeweiligen Gleichgewichtstemperaturen gelang den Autoren durch Differenz-Thermoanalyse an kleinen Probensegmenten [39]. Zhao und Rettenmayr griffen die Methode auf und verbesserten die experimentellen Bedingungen zugunsten einer maximalen Durchmischung der Schmelze [22]. Die Autoren weisen darauf hin, dass mit dieser Methode aus einem Experiment eine Vielzahl von Konoden zwischen der Solidus- und Liquidusfläche bestimmt werden können, unabhängig von der Anzahl der Komponenten. Diese Konoden sind für Erstarrungssimulationen essentiell und können aus den Gleichgewichtsflächen (oder Hyperflächen bei hochkomponentigen Legierungen), die mit thermischen Analysen bestimmten wurden, nur aufwändig interpoliert werden.

Ein Ansatz zu einer effizienteren Bestimmungsmethode von fest/fest Gleichgewichtsdaten ist bei Strunz und Kollegen zu finden. Mit Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) charakterisieren die Autoren in einkristallinen Ni-Basis-Superlegierungen die mittleren Ausscheidungsgrößen und Volumenanteile der  $\gamma'$ -Phase [40]. Die Messung erfolgt bei vielen Temperaturen in situ, also während die Probe bei der Temperatur gegläht wird. Die Einzelmessungen sind demnach isotherm, doch in einem Messzyklus lässt sich ein großer Temperaturbereich untersuchen. Die „Ersatz-Solvustemperatur“ für die Bildung der metastabilen Phase liegt in dem Temperaturintervall zwischen der letzten Messung, bei der Ausscheidungen detektiert werden und der ersten Messung ohne Ausscheidungen. Die Methode ist zwar nicht allgemein anwendbar, da Ausscheidungen einen starken „SANS“-Effekt verursachen müssen [40], doch bietet sie eine Näherung für die Beschreibung der „Ersatz-Solvusfläche“ zwischen kfz-Ni und dem Zweiphasengebiet kfz-Ni+ $\gamma'$ . Die Autoren bestimmten temperaturabhängig die Volumenanteile der  $\gamma'$ -Phase, doch sie legten ihren Fokus nicht auf die Möglichkeit, daraus über die Hebel-Regel und die Ausgangskonzentration den Ersatz-Solvusverlauf abzuschätzen.

Eine Methode, um aus einem Experiment eine Vielzahl von Daten für Festphasengleichgewichte zu erhalten, die also in ihrer Effizienz mit der oben beschriebenen Methode zur Beschreibung von Solidus- und Liquidusflächen vergleichbar wäre, war bislang nicht veröffentlicht.

## 2.3 Ermittlung von Diffusionskoeffizienten

Im Allgemeinen ist die Diffusion von Atomen durch ein Gitter abhängig von der Sprungfrequenz  $\Gamma$  und der Sprungweite der Atome im Gitter  $\lambda$ , dabei gilt die fundamentale Beziehung  $D = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma$  [41]. Sprungweite und -Frequenz hängen neben der betrachteten Materialklasse (Metalle, Polymere, Keramiken, Halbleiter, Gläser) vom genauen Diffusionsmechanismus ab [42]. Entscheidend für den Mechanismus ist die Größe des diffundierenden Atoms relativ zu den Matrixatomen und die Auswirkungen von Gitter-

defekten [42].

### 2.3.1 Nomenklatur und Definitionen der Diffusionskoeffizienten

Es gibt nicht *einen* Diffusionskoeffizienten, der die Diffusion von einer Atomsorte in einem Wirtsgitter charakterisiert, sondern zum einen verschieden definierte Koeffizienten und zum anderen verschiedene Faktoren die jene Diffusivitäten beeinflussen. Da viele der Begriffe und Bezeichnungen in der Literatur nicht einheitlich verwendet werden, wird zunächst die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur definiert.

Wird Diffusion von A-Atomen in einem reinen A-Gitter betrachtet, so handelt es sich um Selbstdiffusion  $D_A^S$ . Sind nur sehr wenige B-Atome in einem A-Gitter gelöst (stark verdünntes System) und die Diffusion der B-Atome wird betrachtet, so handelt es sich um Fremddiffusion  $D_{BA}^*$ . Intrinsische Diffusion  $D_{BA}$  bezieht sich auf die Bewegung der B-Atome relativ zum A-Gitter, sie verändert sich mit steigender B-Konzentration. Wenn die B-Konzentration 100% wird, entspricht sie der Selbstdiffusion von B  $D_B^S$ . Bei starker Verdünnung entspricht die intrinsische Diffusion  $D_{BA}$  der Fremddiffusion  $D_{BA}^*$ . Um zu beschreiben, wie sich Konzentrationsprofile während einer Wärmebehandlung entwickeln, muss der Interdiffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  verwendet werden. Er beinhaltet Informationen darüber, wie sich zwei Atomsorten ineinander mischen. Wenn die Diffusion von B-Atomen in eine Richtung nicht durch einen gleichen Gegenfluss von A-Atomen kompensiert wird, entsteht ein Leerstellenstrom (auch Leerstellenwind genannt) und das Gitter bewegt sich. Dieser Gitterdrift wird vom Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  berücksichtigt.  $\tilde{D}$  ist daher der Diffusionskoeffizient, der aus Diffusionsprofilen direkt bestimmt werden kann und die höchste praktische Relevanz hat. Zur Ermittlung der intrinsischen Koeffizienten muss die reine Teilchendiffusion vom zusätzlich zu ermittelnden Gitterdrift getrennt werden. [42, 43] Da Diffusion thermisch aktiviert ist, besteht für Diffusionskoeffizienten im Allgemeinen eine Temperaturabhängigkeit über die Arrhenius Beziehung:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right) \quad (3)$$

mit dem Frequenzfaktor  $D_0$  und der Aktivierungsenergie für Diffusion  $Q_D$ . Die intrinsischen Koeffizienten sowie der Interdiffusionskoeffizient sind zudem konzentrationsabhängig.

### 2.3.2 Isotherme Verfahren zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten

In der Vergangenheit wurden viele kreative und elegante Wege gefunden, um Diffusionsprofile zu messen und auf Diffusionskoeffizienten zu schließen. Bei in der Literatur beschriebenen Methoden wird die Probe bei einer Temperatur geglüht und das entstandene Konzentrationsprofil auf verschiedene Weisen gemessen und ausgewertet. Es wird nach einem Diffusionsversuch ein Diffusionskoeffizient (auch Diffusivität genannt) mit Gültigkeit für die jeweilige Diffusionstemperatur erhalten. Die Temperaturabhängigkeit wird über eine Arrheniuskorrelation aus den Diffusionskoeffizienten, die bei vielen verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, ermittelt. Durch die ermittelten Diffusivitäten wird dazu in einem Arrheniusauftrag ( $\log D$  über  $1/T$ ) eine Gerade angepasst—der Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse liefert  $D_0$ , die Steigung der Geraden entspricht  $-Q_D/R$  (siehe Abb. 2.3 [44]).

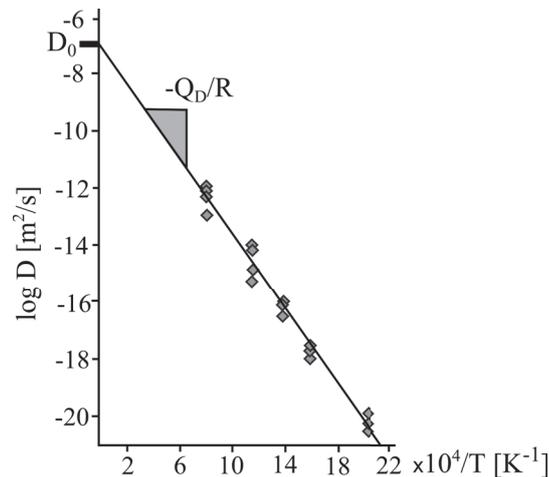


Abbildung 2.3: Bestimmung der Diffusionsparameter aus der Arrheniusauftragung für Au in Ag [44]

Die Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten orientiert sich hauptsächlich am System Al-Cu. Da dieses System in der Entwicklung aushärtbarer Legierungen seit Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von großer Bedeutung ist, wurden über die Jahrzehnte immer wieder auf verschiedene Weisen Diffusivitäten bestimmt. Im Verlauf dieser Arbeit wird auch Al-Cu als Beispielsystem zur Bestimmung temperaturabhängiger Interdiffusionskoeffizienten genutzt. Der Fokus dieser Literaturübersicht liegt auf Methoden zur Beschreibung von Interdiffusion und Fremddiffusion in metallischen Legierungen. Zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten oder der Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion wurden einige spezielle Methoden unter Nutzung von Kernspin-Resonanz-Spektroskopie oder quasielastischer

Neutronenstreuung (QENS) entwickelt. QENS ist auch geeignet um die Diffusion sehr leichter Elemente wie Wasserstoff in Metallen zu untersuchen. Eine Übersicht über diese Methoden gibt Murch [45].

**Arbeiten zu Fremddiffusionskoeffizienten** Bei der Messung von Fremddiffusionskoeffizienten müssen die Konzentrationen der Fremdatome so klein wie möglich sein. Wenn möglich wird daher auf radioaktive Isotope der zu untersuchenden Atomsorte zurückgegriffen, da diese über ihre Aktivität auch bei extremer Verdünnung detektierbar sind. Die Isotope werden auf eine Stirnfläche des reinen Metalls aufgebracht und nach der Diffusion die erreichte Eindringtiefe bestimmt. Eine saubere und experimentell aufwändige Methode wird von Alexander und Slifkin [46] beschrieben. *Al*-Einkristalle werden mit dem Chlorid der Isotope des zu untersuchenden Diffusors ( $\text{Ag}^*$ ,  $\text{Au}^*$ ,  $\text{Cu}^*$ ,  $\text{Cd}^*$ ,  $\text{Fe}^*$ ) beschichtet und unter angepassten *He* - und *Cl<sub>2</sub>* - Drücken in Glasampullen eingeschweißt. Bei der Wärmebehandlung dampft von der Probe rasch etwas  $\text{AlCl}_3$  ab und der radioaktive Tracer liegt metallisch vor und kann in das *Al* eindiffundieren. Nach der Diffusionsglühung werden dünne Schichten von der Stirnseite abgedreht. Die Späne werden aufgefangen und in einem NaI-Schachtkristall bezüglich ihrer Aktivität untersucht. Aus den Aktivitäten der einzelnen Schichten werden die jeweiligen Tracerkonzentrationen berechnet und die jeweiligen Diffusionskoeffizienten bestimmt. Über viele Jahre hat sich die generelle Methodik mit Verwendung von Tracerisotopen kaum geändert. Es gibt lediglich kleine Unterschiede in der Durchführung der Messung. So wird bei Anand et al. [47] und Hirano et al. [48] die Restaktivität an der Stirnfläche der Probe nach dem Abtrennen jeder dünnen Scheibe untersucht und daraus die lokale Konzentration abgeleitet. Bei Peterson und Rothman [49] werden Mikrotomschnitte von der Stirnfläche her abgetrennt. An den Schnittscheiben erfolgt die Aktivitätsmessung.

Erst die Entwicklung spektroskopischer Methoden wie Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) oder optische Glimmentladungs-Emmissions-Spektroskopie (GDOES), mit denen heutzutage Verunreinigungen im ppm-Bereich sicher quantitativ bestimmt werden können, macht die Messung von Fremddiffusionskoeffizienten auch für Elemente möglich, von denen Isotope kaum Verfügbar sind. Diese Methoden machen Isotope für die Diffusion überflüssig. Durch den bei der Messung stattfindenden Materialabtrag ist es außerdem möglich, während der Messung ein Tiefenprofil der gemessenen Elementkonzentrationen aufzuzeichnen. Brennan et al. [50] nutzt SIMS, um das Eindringprofil von Al in Mg zu messen. Zur Herstellung der Diffusionsprobe wird Al auf eine polierte Mg-Probe aufgesputtert und in Ar-Atmosphäre geglüht. Die Fremddiffusionskoeffizienten werden über die Tracer-Methode aus den Tiefenprofilen ermittelt. Dabei wird  $\ln(c)$  über der quadrierten Eindringtiefe abgetragen und der Anstieg der

entstehenden Geraden entspricht  $-\frac{1}{4Dt}$ . Zhang et al. [51] untersucht die Tiefenprofile von in Cu eindiffundiertem Ni mittels GDOES.

**Arbeiten zu Interdiffusionskoeffizienten** Alle im Folgenden beschriebenen Verfahren beziehen sich auf die Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  bei diskreten Temperaturen. Werden von den Autoren Temperaturabhängigkeiten untersucht, so verwendeten sie ausnahmslos die Arrheniuskorrelation aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten  $\tilde{D}$ .

Einen eleganten Ansatz zur Bestimmung von  $\tilde{D}$  ohne direkte Konzentrationsmessung wählt J.R. Cahoon [52]. Er schweißt eine mehrphasige Al-8,68 Gew.%Cu-Scheibe auf reines Al durch festes Klemmen und Aufheizen auf 525 °C für eine Stunde. Die Diffusionszeiten werden auf eine ungefähre Diffusionslänge von 70 µm angepasst. Nach der Diffusion wird die Verschiebung der Grenze zwischen einphasigem und zweiphasigem Probenbereich im Lichtmikroskop gemessen und als Maß für die Diffusionsreichweite sowie zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei der jeweiligen Auslagerungstemperatur herangezogen. Die Diffusionskoeffizienten werden bei fünf Temperaturen in einem relativ engen Intervall von 502-538 °C ermittelt. Die Werte für die Aktivierungsenergie  $Q_D$  und den präexponentiellen Faktor  $D_0$  aus dem Arrheniusauftrag werden als Durchschnittswert für den Konzentrationsbereich von 0 at% bis zur maximalen Löslichkeit bei der jeweiligen Temperatur angesehen.[52] Eine weitere, indirekte Methode wird von Bückle beschrieben. Er schließt aus einem Mikrohärteprofil über zuvor angefertigte Eichkuven auf die lokalen Konzentrationen entlang des Diffusionspaares [53]. Murphy untersucht die Interdiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al [54] mit Diffusionspaaren. An den äußeren Enden der beiden Diffusionspartner bleiben die Konzentrationen konstant. Diese Randbedingung ist für alle hier vorgestellten Versuchsansätze erfüllt. Die Diffusionspaare stellt Murphy durch Aufwalzen von reinem Al auf einen Al-Cu-Kern bei erhöhter Temperatur her. Eventuell vorhandene Oxidschichten werden laut Murphy bei einem Umformgrad von 70 % zerbrochen und ausreichend in der Grenzfläche verteilt, sodass die Oxide die Diffusion nicht signifikant beeinträchtigten. Aus einem großen, gewalzten, 9,5 mm dicken Laminat werden an einer homogenen Stelle die Proben für die isothermen Diffusionsglühungen entnommen. Die Diffusionszeiten werden bei den verschiedenen gewählten Temperaturen so angepasst, dass ähnliche Diffusionsweiten resultierten. Für jedes Diffusionspaar wird das Diffusionsprofil aus Serienschritten in 25 µm-Schritten nasschemisch ermittelt. Die Auswertung der Profile erfolgt anhand der Grube-Jedele-Näherung [42]. Dabei wird  $c(x, t)$  durch eine Errorfunktion beschrieben. Zur graphischen Lösung wird der Ort  $x$  (Abstand von der Fügeebene) über dem Konzentrationswert  $\phi$  ( $\phi = c_x/c_0$ ) auf Wahrscheinlichkeitspapier abgetragen. Der Anstieg der Auftragung ist für jedes gemessene Diffusionsprofil linear, woraus Murphy schließt,

dass  $\tilde{D}$  im betrachteten Intervall nicht Konzentrationsabhängig ist [54].  $\tilde{D}$  wird aus der Beziehung

$$\tilde{D} = \frac{K^2}{4} \frac{1}{t} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2$$

abgeleitet, wobei  $K$  eine von der Papierskalierung abhängige Konstante ist.

Die dokumentierten Verfahren, bei denen  $\tilde{D}$  aus Konzentrationsprofilen eines Diffusionspaares nach der Diffusion bestimmt wird, unterscheiden sich im Detail durch die verwendeten Analysemethoden und die Auswertestrategie, um aus den Profilen  $\tilde{D}$  zu ermitteln. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wird wegen ihrer Verfügbarkeit und der angemessenen Genauigkeit bei gleichzeitig geringem präparativen Aufwand in den vergangenen Jahren fast ausschließlich für die Profilanalyse genutzt. Mit der Verfügbarkeit von entsprechender Rechentechnik wandelt sich auch die Auswertung der Profile. Es findet ein Übergang der verwendeten Lösung der Diffusionsgleichung für Diffusionspaare zur Boltzmann-Matano-Methode mit numerischem Lösungsweg statt. Zeng et al. haben mit Boltzmann-Matano die mittels EDX gemessenen Profile ausgewertet und einen effektiven Interdiffusionskoeffizienten von Al in Ni mit etwas Re bestimmt [55]. Die Näherung mit einem effektiven  $\tilde{D}$  wird in mehrkomponentigen Systemen oft angewandt. Die Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Elementen werden dabei nicht getrennt berücksichtigt.

Die Boltzmann-Matano-Methode bietet neben der Anwendung auf einen mittleren oder effektiven Interdiffusionskoeffizienten [56] die Möglichkeit, aus dem Diffusionsprofil eines Diffusionspaares die Konzentrationsabhängigkeit von  $\tilde{D}$  zu ermitteln. Die Lösung des Boltzmann-Matano-Ansatzes liefert den Interdiffusionskoeffizienten für ein  $c'$  entlang des Konzentrationsprofils:

$$\tilde{D}(c') = \left( -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \right)_{c'} \int_{c_R}^{c'} (x - x_M) dc$$

Dabei ist  $x$  die Position an der  $c'$  gemessen wurde und  $x_M$  die Position der Matanoebene. Diese Ebene teilt das Profil so, dass die von der einen Seite abdiffundierte Stoffmenge der auf die andere Seite hindiffundierten Stoffmenge entspricht (Abb. 2.4).  $c_R$  ist die Ausgangskonzentration, bei der die Integration gestartet wird.

Sauer und Freise erweiterten die Methode so, dass die oft relativ ungenaue Bestimmung der Matano-Ebene nicht mehr nötig ist [57]. Fujiwara und Horita haben über diesen Weg die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion von Al in Ni<sub>3</sub>Al gemessen. Sie identifizieren aber dennoch die Lage der Matanoebene, womit sie Informationen zum Gitterdrift erhalten und berechnen die intrinsischen Diffusivitäten bei verschiedenen Temperaturen aus den Profilen [58].

Dass diese generelle Methodik (Diffusionspaare herstellen, bei einer Temperatur diffusionsglühen, senkrecht zur Fügeebene entlang der Diffusionsrichtung Konzentrationen

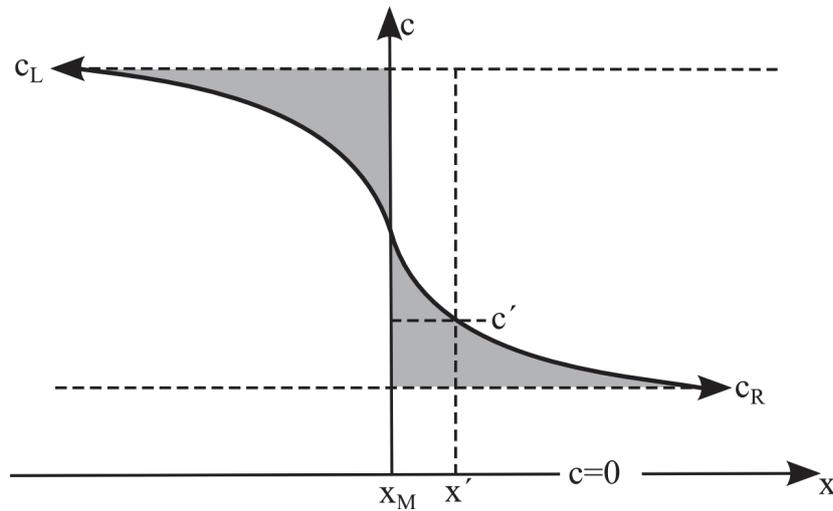


Abbildung 2.4: Konzentrationsprofil mit Matanoebene und Markierung der relevanten Größen bei Integration vom  $c_R$  bis  $c'$  bei Anwendung der Boltzmann-Matano-Methode; [42]

über EDX messen und anschließend über die Boltzmann-Matano-Methode  $\tilde{D}$  bestimmen) auch heute breit angewandt wird, zeigen unter anderem die Arbeiten von Kammerer et al. [59] (Al und Zn in Mg) und Epishin et al. [60] (Re in Ni) aus dem letzten Jahr. Die Methode wurde über die vergangenen Jahre lediglich durch bessere Rechen- und Analysetechnik beschleunigt.

Der Gewinn, den die Boltzmann-Matano-Methode für die Charakterisierung von Diffusivitäten in Legierungen brachte, ist beachtlich: Aus einem einzigen Diffusionsexperiment kann die Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten über ein vom Diffusionspaar bestimmtes Konzentrationsintervall beschrieben werden.

Ein ähnlich effizienter experimentell-analytischer Ansatz zur Beschreibung der *Temperaturabhängigkeit* von Diffusionskoeffizienten aus einer einzelnen Diffusionsglühung ist nicht bekannt.

### Arbeiten zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit erhöhter Effizienz

Die im vorherigen Absatz beschriebene Boltzmann-Matano-Methode ermöglichte einen Sprung in der Effizienz der Bestimmung von Diffusivitäten. Im Folgenden werden weitere Ansätze beleuchtet, die Diffusionsmessungen mit gesteigerter Effektivität ermöglichen.

van Dal et al. [61] führen eine Folientechnik ein, mit der sie intrinsische Diffusivitäten über einen ganzen Konzentrationsbereich in einem Diffusionsexperiment für eine Temperatur bestimmen. Zwischen den Folien liegen Wolframoxid-Partikel als inerte Marker. Jeder Diffusionspartner liegt als Foliensandwich vor. Durch die Interdiffusion entsteht ein kontinuierlicher Konzentrationsverlauf mit allen Gleichgewichtsphasen. Die

zahlreichen Markerschichten zwischen den ursprünglichen Folien mit gradualem Konzentrationsverlauf von Ni und Pd, bzw. Fe und Pd geben Auskunft über den lokalen Gitterdrift bei der entsprechenden lokalen Konzentration. Aus den Konzentrationsprofilen in den Phasen und dem lokalen Gitterdrift können die intrinsischen Diffusionskoeffizienten über ein ausgedehntes Konzentrationsintervall und in mehreren Phasen bestimmt werden.

Eine weitere Methode, um in einem Diffusionsexperiment viele Diffusivitäten zu bestimmen, bieten Diffusion Multiples. Das sind Diffusionsproben, bei denen einige Elemente in bestimmten Anordnungen miteinander in einem Block verpresst werden. Sie werden zum schnellen Erstellen von Phasendiagrammen genutzt, da durch Interdiffusion der verschiedenen Diffusionspartner große Konzentrationsbereiche überdeckt werden und sich die jeweiligen Gleichgewichtsphasen schließlich bilden [62, 63]. Aus den entstehenden binären Konzentrationsprofilen in einem Diffusion Multiple können die konzentrationsabhängigen  $\tilde{D}$  vieler Elemente in einem Versuch effizient bestimmt werden. Zhang und Zhao untersuchen auf diesem eleganten Wege die Diffusion in binären Systemen von Cr mit Co, Fe, Mo, Nb, Ni, Pd, Pt und Ta [64]. Zur Auswertung der Profile verwenden sie die Boltzmann-Matano-Methode mit der Sauer-Freise-Auswertung.

Ein experimenteller Ansatz, der es ermöglicht, die Temperaturabhängigkeit von  $\tilde{D}$  mit nur einer Probe zu bestimmen, wird von S. Ceresara [65] entwickelt. Zunächst beschreibt der Autor gemeinsam mit Kollegen eine indirekte Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Cu in  $\alpha$ -Al aus dem elektrischen Widerstand. Ein 500 mm langer und 1 mm dicker Al-Draht wird mit dem zu diffundierenden Element beschichtet und ein Startwiderstand des gesamten Drahtes bei 77 K bestimmt. Nach Temperung gleicher Drähte bei verschiedenen Temperaturen wird der Widerstand erneut gemessen, sowie der Endwiderstand nach sehr langem Tempern bei 600 °C. Durch Vergleich mit berechneten Widerstandswerten bei verschiedenen Diffusionskoeffizienten kann für jede Probe, also jede Auslagerungstemperatur ein Diffusionskoeffizient gefunden werden [65]. Die Arrheniusauftragung liefert dann die entsprechenden Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit. Die Methode baut Ceresara selbst weiter aus [66]. Er führt an einer Diffusionsprobe (beschichteter Draht) in einem Stufenprozess nacheinander isotherme Diffusionsglühungen durch und misst zwischen den Glühungen den elektrischen Widerstand der Probe. Aus der Widerstandsänderung, der Glühtemperatur und der Diffusionszeit bei der jeweiligen Glühstufe kann er für jede der gewählten Temperaturen  $\tilde{D}$  berechnen. Die Auswertung ermöglicht es ihm, aus nur einer Diffusionsprobe Informationen zum Interdiffusionskoeffizienten von 440 bis 614 °C zu erhalten [66].

## 3 Methodenentwicklung zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten

Kern dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Methoden Bestimmung von thermodynamischer und kinetischer Daten. Die erste Methode dient der effizienten Bestimmung von maximalen Löslichkeiten von Legierungsatomen in einer Phase über einen ausgedehnten Temperaturbereich. Diese Methode ist bereits auf Legierungen mit drei und mehr Komponenten anwendbar. Die zweite erarbeitete Methode ermöglicht die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mitsamt ihrer Temperaturabhängigkeit in nur einem Diffusionsexperiment. Beide Methoden kombinieren Temperatur- und Konzentrationsgradienten, um auf möglichst effiziente Weise Konstitutionsdaten (Gleichgewichtskonzentrationen) und kinetische Daten (Diffusivitäten) zu ermitteln.

### 3.1 Bestimmung von Solvuspfeilen auf Solvusflächen durch Auslagerung einer einzelnen Probe

Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode können fest/fest Phasengleichgewichte beschrieben werden – es werden Daten über maximale Löslichkeiten der Legierungselemente in der Matrixphase (Solvuskonzentrationen) über ein Temperaturintervall mit nur einem Auslagerungsexperiment im Temperaturgradienten gewonnen. Eine Probe mit einem flachen Konzentrationsgradienten der Legierungselemente wird so in einen Temperaturgradienten eingebracht, dass sich der gesamte Bereich des Konzentrationsgradienten im fest/fest Zweiphasengebiet des Phasendiagramms befindet. Im betrachteten Temperaturintervall liegt dann ein übersättigter Mischkristall mit ähnlichen Übersättigungen bezüglich der Matrixphase vor. Es kommt zur Ausscheidungsbildung und die Konzentration der Legierungselemente in der Matrixphase nähert sich der Gleichgewichtskonzentration (Solvuskonzentration) bei der jeweiligen lokalen Proben temperatur an. Sind die Ausscheidungen ausreichend vergrößert, so kann man zwischen den Ausscheidungen die Solvuskonzentration der Matrix bestimmen. Mit einer Probe kann durch die Untersuchung von vielen Querschnitten, die alle einer Auslagerungstemperatur zugeordnet werden, ein ganzer Pfad von Solvuskonzentrationen auf einer Solvusfläche (in ternären Systemen) oder einer Solvus-„hyper“-Fläche (in quarternären und höherkomponentigen Systemen) bestimmt werden.

**Herstellen von Konzentrationsgradienten in mehrkomponentigen Systemen** Zunächst wird eine stabförmige Probe mit den Konzentrationen der Legierungselemente

$c_{0A}$  und  $c_{0B}$  gegossen und homogenisiert. Die Probe wird in einen Gradientenaufbau nach Abschnitt 4.2.1 eingebracht und im oberen Teil geschmolzen. Der gewünschte Gradient der Konzentrationen beider Legierungselemente entsteht durch die Durcherstarrung des fest/flüssig Übergangsbereiches (Mushy-Zone), dabei laufen die in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Prozesse ab. Nach der Durcherstarrung der Mushy-Zone wird die Probe schnell ins Kühlwasser abgesenkt. Die Konzentrationen in der so erstarrten Probe sinken, beginnend mit  $c_{0A}$  und  $c_{0B}$  im Gussgefüge, kontinuierlich bis zu der Position, an der die Mushy-Zone endete (Position von  $T_L$  der Ausgangslegierung).

Für die spätere Auslagerung der Probe ist ein flacher Konzentrationsgradient erwünscht. Bei der Erzeugung des Konzentrationsprofils wird daher ein flacher Temperaturgradient verwendet. Die Durcherstarrung der entsprechend langen Mushy-Zone braucht dann Zeiten in der Größenordnung von Tagen. Eine weitere Methode zum Erzeugen eines sehr flachen Konzentrationsanstieges ist das mechanische Verlängern einer Probe mit einem nach der oben beschriebenen Methode erzeugten Konzentrationsprofil durch Walzen.

**Auslagerung im Temperaturgradienten zum Einstellen der Gleichgewichtskonzentrationen** Die erzeugte Gradientenprobe wird um  $180^\circ$  gedreht, sodass der bislang noch im Gusszustand vorliegende Probenanteil nun oben ist und geheizt wird. Nach unten, zu niedrigeren Temperaturen, sinken die Konzentrationen der Legierungselemente. Das entspricht qualitativ dem Verlauf von Solvuslinien (-flächen), da bei niedrigeren Temperaturen im Festen meist die Löslichkeit im Mischkristall sinkt. Während der Auslagerung soll ein möglichst großer Temperaturbereich überdeckt werden, um die Effizienz der Methode zu optimieren. Ein großer Temperaturbereich geht mit einem steilen Temperaturgradienten einher. Da die Probe bei der Herstellung bereits so lang wie möglich gestaltet wurde, lassen sich in dem Auslagerungsschritt die Temperaturen gut anpassen. In Abbildung 3.1 ist die Auswirkung von zu flachen Temperaturgradienten, von zu hohen Temperaturen und von einem optimal eingestellten Temperaturgradient auf die Lage der Probenkonzentrationen im Phasendiagramm schematisch dargestellt. In der Probe soll über den gesamten Temperaturbereich eine Übersättigung bezüglich der zu untersuchenden Solvusfläche vorliegen. Da die Lage und Form eben dieser Solvusfläche beschrieben werden soll und somit unbekannt ist, können zur Abschätzung der Auslagerungstemperaturen zu den lokalen Konzentrationen die jeweiligen binären Phasendiagramme genutzt werden. Im Anschluss an die Wärmebehandlung im Temperaturgradienten wird die Probe abgeschreckt.

**Messung der Gleichgewichtskonzentrationen** Nach der Auslagerung im Temperaturgradienten liegen in der Probe vergrößerte Ausscheidungen in einer Matrixphase vor,

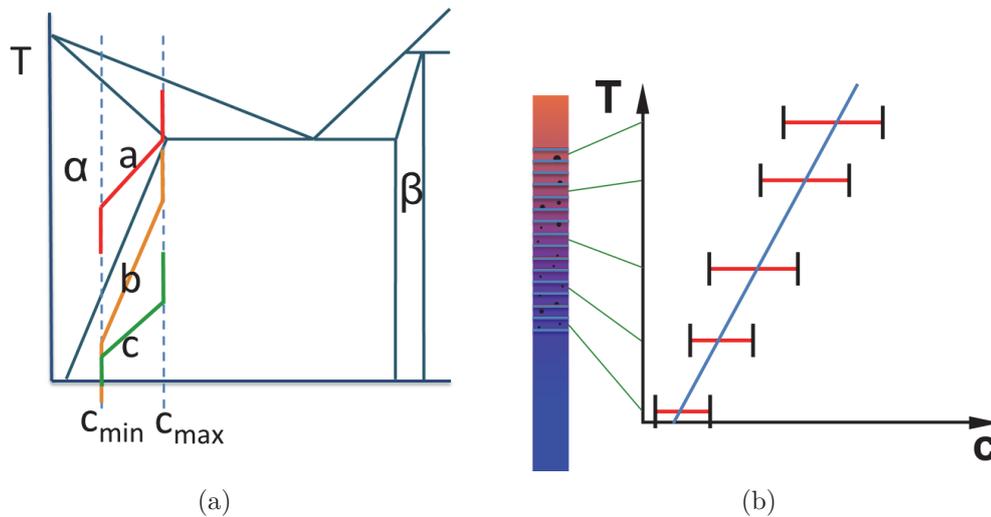


Abbildung 3.1: (a): Schematisches Phasendiagramm mit Positionierung des Konzentrationsverlaufes der Probe beim Auslagern: Bei zu hohen Temperaturen bleibt die Probe einphasig(a-a), bei guter Temperaturanpassung liegen in der gesamten Probe ähnliche Übersättigungen vor und ein großer Temperaturbereich wird überdeckt(a-b), bei zu flachen Temperaturgradienten wird nur ein kleines Temperaturintervall untersucht(a-c); (b): Schema zur Konzentrationsmessung an isothermen Sektionen

deren Gehalt der Legierungselemente die Gleichgewichtskonzentrationen bei der Auslagerungstemperatur repräsentieren. Jeder Probenposition kann eine Auslagerungstemperatur zugeordnet werden. Die Probe wird in Scheiben von 150  $\mu\text{m}$  Dicke zertrennt und eine Auswahl der Scheiben für die Transmissionselektronenmikroskopie gedünnt (Abbildung 3.1 b).

Die quantitative Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) erfolgt im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Nur die Konzentrationsmessung im TEM kann garantieren, dass ausschließlich Röntgenquanten in die Elementanalyse einfließen, die aus der Matrixphase stammen. Da die Probenstelle durchstrahlend auf dem Fluoreszenzschirm abgebildet wird, kann vor jeder Spektrenaufnahme sichergestellt werden, dass im angeregten Probenvolumen keine Ausscheidungen liegen. An jeder TEM-Probe, die jeweils eine isotherm ausgelagerte Probenposition darstellt, werden an vielen Positionen Spektren aufgenommen und quantitativ ausgewertet. Aus allen Einzelmessungen einer TEM-Probe werden Mittelwert und Standardabweichung als Ergebnis der Konzentrationsmessung für die jeweilige Isotherme bestimmt. Auf diese Weise erhält man aus nur einer ausgelagerten Probe für viele Temperaturen die entsprechenden Solvuskonzentrationen. Diese Konzentrationen liegen auf einem stetigen Pfad auf der Solvusfläche (für ternäre Legierungen). Die Anpassung einer Kurve durch die gemessenen Konzentrationen erhöht somit die Genauigkeit des bestimmten Konzentrations-Temperatur-Verlaufes (Abbildung 3.1 b).

### 3.2 Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten und ihrer Temperaturabhängigkeit durch eine Diffusionsglühung

Die entwickelte Methode zur Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten bietet nach bestem Wissen des Autors erstmals die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Diffusion aus nur einer Diffusionsglühung einer einzelnen Probe abzuleiten. Ermöglicht wird dies durch Diffusion im Temperaturgradienten. An jeder Position längs der Probenachse liegt dabei eine andere Temperatur an und somit auch verschiedene Diffusivitäten. Um auch an jeder Stelle entlang der Probe eine Triebkraft für Diffusion zu erhalten, muss ein Konzentrationsgradient im betrachteten Probenbereich vorliegen. Die Veränderung des zu Beginn der Diffusionsglühung vorliegenden Konzentrationsprofils wird bei höheren Auslagerungstemperaturen schneller von statten gehen als bei niedrigen. Die lokale Konzentrationsänderung über die Dauer der Diffusionsglühung hängt demnach von der Position im Temperaturgradienten ab. Aus diesen lokalen Konzentrationsänderungen entlang der Probe werden über mathematische Methoden die Diffusionsparameter bestimmt. Auf diese mathematischen Methoden zur Auswertung der Konzentrationsprofile wird in Kapitel 5 ab Seite 41 im Detail eingegangen. Um innerhalb einer vernünftigen Diffusionszeit (wenige Wochen) einen ausgeprägten Effekt der lokal unterschiedlichen Konzentrationsveränderung zu erhalten, muss nicht nur der Temperaturgradient, sondern auch der Konzentrationsgradient ideal eingestellt werden.

Im Gegensatz zu der im vorherigen Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode zur Solvusbestimmung, bei der Diffusion nur lokal zur Ausscheidungsbildung dienen soll, ist bei dieser Methode Diffusion längs der Probenachse der Zweck der Wärmebehandlung im Temperaturgradienten. Konzentrationsgradienten für diese experimentelle Methode müssen möglichst steil sein, damit die relevante Probenlänge, in der die Diffusion untersucht werden soll, möglichst kurz ist. Es ergibt sich aber aus zu kurzen Konzentrationsprofilen der Nachteil, dass sich die gewünschten Temperaturgradienten nicht mehr auf die Probe anpassen lassen. Im Vorfeld der experimentellen Arbeit soll an dieser Stelle auf die Auswahl eines geeigneten Konzentrations- und Temperaturregimes eingegangen werden. Aus Abb. 3.2 a ist ersichtlich, dass eine einfache Konzentrationsrampe, wie sie für die Methode der Solvusbestimmung angemessen ist, nicht allgemein anwendbar wäre. Bei einer Diffusionsglühung im Temperaturgradienten kann es, je nach Verlauf der Solidus- und Solvuslinien, zum Schmelzen oder zur Ausscheidungsbildung kommen. Eine doppelte Konzentrationsrampe mit steileren lokalen Konzentrationsgradienten lässt sich gut im Einphasigen positionieren (Abb. 3.2 a) und führt bei der Vorab-Rechnung zu ausgeprägten lokalen Konzentrationsänderungen entlang des gesamten Profils (Abb. 3.2 b). Für die Modellrechnung wurde die später in dieser Arbeit

erläuterte Diffusionsrechnung angewandt (Kapitel 5) – über 45 Tage Diffusionszeit und mit den Diffusionsparametern  $D_0 = 2,9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_D = 130,2 \text{ kJ/mol}$  (für Cu in  $\alpha\text{-Al}$  [54]). Wie ein derartig gestaltetes Konzentrationsprofil hergestellt wird, wird in Kapitel 4.6.1 ab Seite 35 im Detail am experimentellen Beispiel gezeigt.

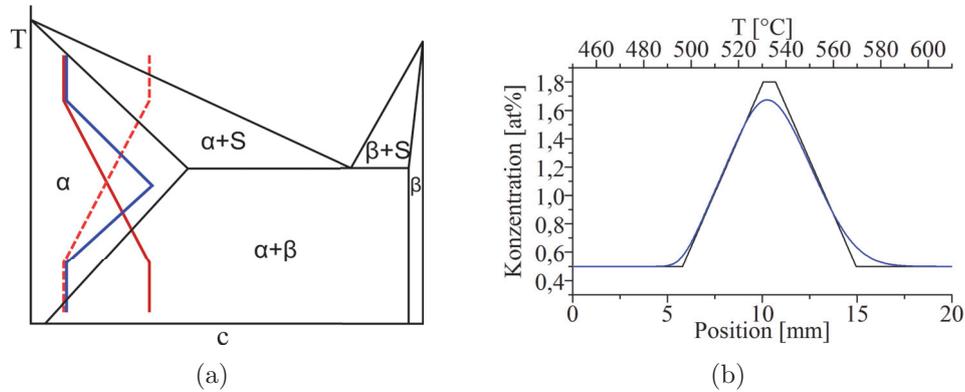


Abbildung 3.2: Schema zur Anpassung von Konzentrationsprofilen auf das Einphasengebiet im Phasendiagramm: die einfache Rampe schmilzt im heißen Bereich oder liegt im kalten Bereich im Zweiphasengebiet (rote Profile), die doppelte Rampe lässt sich gut im Einphasigen positionieren (blaues Profil) (a); theoretisches Ausgangsprofil und berechnetes Diffusionsprofil nach 45 Tagen Diffusion im Temperaturgradienten (b)

## 4 Experimente

### 4.1 Urformen der Proben—Legierungsherstellung

Alle in dieser Arbeit verwendeten Legierungen wurden in einem abgedeckten  $Al_2O_3$ -Tiegel induktiv erschmolzen und in eine stabförmige Stahkokille mit 8 mm Innendurchmesser gegossen. Beim Einschmelzen von Mg-haltigen Legierungen wurde zusätzlich Argon in den Schmelztiegel eingeströmt, um die starke Oxidation und das Entzünden des Mg zu vermeiden. Die Reinheiten der Elemente waren: Al–99,99 %, Mg—99,5 %, Si–Verunreinigungen im ppm-Bereich, Cu–99,99 %. Alle gegossenen Stangen wurden homogenisiert um Mikroseigerungen auszugleichen und um Spannungen abzubauen. Die Homogenisierung erfolgte für die Al-Cu Legierungen bei 540 °C für 5 h und für die Al-Mg-Si Legierung bei 560 °C für 2 h. Folgende Legierungen wurden für die unterschiedlichen Experimente hergestellt:

Tabelle 1: Übersicht der erschmolzenen Legierungen

Bezeichnung	Zusammensetzung [at%]			Verwendung
	Al	Mg	Si	
SOLV01	Al	Mg	Si	Solvusbestimmung
	96,75	2,77	0,48	
Al-Cu-01	Al	Cu		Diffusionskoef.
	98,2	1,8		
Al-Cu-02	Al	Cu		Diffusionskoef.
	98,1	1,9		
Al-Cu-REF	Al	Cu		Diffusionskoef.
	99,3	0,7		
T-A	Al	Cu		Gefügeübergänge
	78	22		
A-T	Al	Cu		Gefügeübergänge
	95,5	4,5		

### 4.2 Wärmebehandlungen im Temperaturgradienten

#### 4.2.1 Versuchsanordnung zur gezielten flüssig-fest Phasenumwandlung mit steilen Temperaturgradienten

Für die Erzeugung steiler, variabler Temperaturgradienten zur gerichteten Erstarrung wird ein Aufbau mit induktiver Probenheizung und mit Kühlung des kalten Probenendes über ein strömendes Wasserbad genutzt. Die Probe befindet sich teilweise in einem Rohrtiegel aus Quarzglas oder gasdicht gesinterter  $Al_2O_3$  Keramik, sodass der

zu erhitzende, schmelzende Teil der Probe im Rohr, der im Wasser zu kühlende Teil der Probe aber außerhalb des Rohres ist. Die induktive Erwärmung erfolgt mittels eines Hochfrequenzgenerators mit maximal 10 kW Ausgangsleistung (*Hüttinger-Axio 10/450*). Der zu erwärmende Teil der Probe befindet sich innerhalb einer Induktionsspule, deren Durchmesser und Windungszahl (und damit die Länge der Spule) auf die Probendimensionen abgestimmt sein müssen. Die Wasserkühlung ist über ein überlaufendes Steigrohr mit Brauchwasser realisiert. Am Auslass ist das Steigrohr verjüngt. Dieser Aufbau ermöglicht hohe Strömgeschwindigkeiten des Wassers und damit gute Probenkühlung bei geringem Wasserfluss (Abbildung 4.1). Für einen besseren Wärmeübergang aus der Probe in das Kühlwasser, wird das Probenende zu einer Spitze mit einem Winkel von  $30^\circ$  abgedreht. Der Abstand zwischen Arbeitsspule und Wasserbad kann beliebig gewählt werden. Durch Variation dieses Abstandes, der Strömgeschwindigkeit des Wassers und der Heizleistung des Generators kann der Temperaturgradient über große Bereiche eingestellt werden. Wird die Probe in dem Aufbau abgesenkt, so bleiben alle Parameter unverändert und bei ausreichend langsamer Absenkung bewegt sich die Probe durch den statischen Temperaturgradienten.

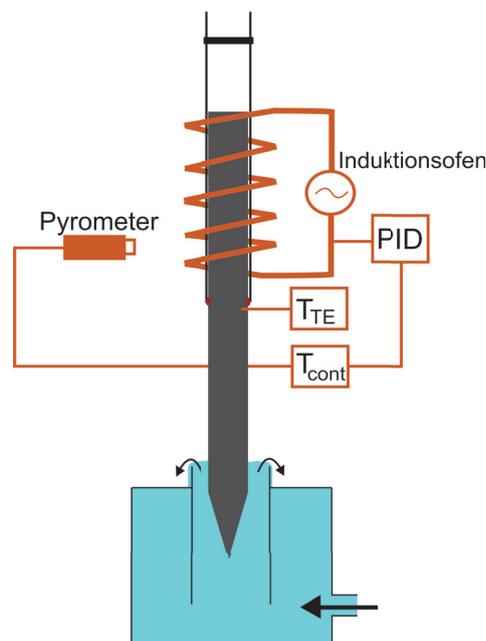


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau zur Erzeugung steiler Temperaturgradienten. Die Temperatur am Messort des Pyrometers wird vom PID-Regler auf  $T_{\text{cont}}$  geregelt

Um eventuelle experimentelle Variationen wie beispielsweise ein sich veränderndes Probenvolumen innerhalb der Induktionsspule zu kompensieren, wird die Generatorleistung von einem Temperaturregler gesteuert. Dieser Regler erhält ein Temperatursignal von einem Pyrometer. Durch diese optische Temperaturmessung bleibt der Messort statisch, auch wenn die Probe abgesenkt wird. Die Temperaturmessung erfolgt im Bereich

der Induktionsspule (meist in der untersten Spulenwindung), wodurch die Temperaturanpassung bei einer Änderung der äußeren Parameter sehr direkt erfolgen kann. Der Temperaturgradient kann in erster Näherung abgeschätzt werden aus der Temperaturdifferenz zwischen Pyrometermesswert und Kühlwassertemperatur gegen den entsprechenden Abstand von Messpunkt und Wasseroberfläche. Da in dem Experimentalaufbau das Pyrometer zur relativen Temperaturmessung im Regelkreis eingebunden ist, hat sich ein in die Probe eingebrachtes Mantelthermoelement (Durchmesser 0,5 mm) zur Kontrolle der absoluten Temperatur und zur Bestimmung des Temperaturgradienten bewährt. Das Thermoelement wird am Ende des Tiegelrohres in eine kleine Bohrung in der Probe eingeklebt. Beim Aufheizen der Probe und dem Einstellen der Regeltemperatur ist diese Position knapp unterhalb der Induktionsspule. In dieser Aufwärmphase wird die Regeltemperatur (optisch in der ersten Spulenwindung gemessen) so lange angehoben bis vom Thermoelement eine Temperatur knapp unterhalb der Solidustemperatur der Probe gemessen wird. Beim Absenken der Probe wird das Thermoelement dann durch den statischen Temperaturgradienten bewegt und aus der Aufzeichnung der Messwerte in Verbindung mit der Absenkgeschwindigkeit kann der Gradient sehr genau bestimmt werden. In Spulennähe ist wegen der zunehmenden Feldliniendichte des e-Feldes mit einem steileren Temperaturgradienten zu rechnen. Für die gerichtete Erstarrung ist zur Stabilisierung der ebenen Front relevant, dass die fest/flüssig Phasengrenze in einem möglichst steilen Bereich des Temperaturgradienten liegt. Dieser befindet sich im Bereich der untersten Spulenwindung, wie von Zhao et al. [22] gezeigt wurde. Auch die Krümmung der Phasengrenze durch laterale Temperaturgradienten ist an dieser Position minimal.

#### **4.2.2 Versuchsanordnung für Langzeitwärmebehandlungen mit moderaten Temperaturgradienten**

Der in 4.2.1 beschriebene Aufbau lässt sich generell auch für beliebig flache Temperaturgradienten nutzen, doch für Wärmebehandlungen über mehrere Wochen, bei denen zudem ein möglichst flacher, linearer Temperaturgradient vorausgesetzt wird, ist dieser Experimentalaufbau ungeeignet. Darum wurde über verschiedene Entwicklungsstadien im Rahmen dieser Arbeit ein isolierter, widerstandsbeheizter Ofen entworfen. Die drei Ofenaufbauten, in denen die in dieser Arbeit besprochenen Proben gegläht wurden, werden in ihrer Entwicklungschronologie im Folgenden näher beschrieben.

- a In der erste Entwicklungsstufe wurde die Probenheizung über einen vorhandenen vertikalen Rohrofen (Rohrlänge 500 mm) mit mehreren Heizelementen und drei getrennt voneinander regelbaren Temperaturzonen realisiert. Unterhalb des

Rohrofens schließt sich ein strömendes Wasserbad zur Probenkühlung an (Abbildung 4.2 a).

Dieser Ofenaufbau ist für relativ lange Proben geeignet, die neben dem interessanten Bereich noch ausreichend Probenlänge bieten, die geschmolzen werden kann. Aus der Schmelze ist der Wärmeübergang in die darunterliegende, interessierende Festphasenregion sehr gut. In dieser Arbeit wird der Aufbau für Festphasengleichgewichte genutzt ( Kapitel4.5).

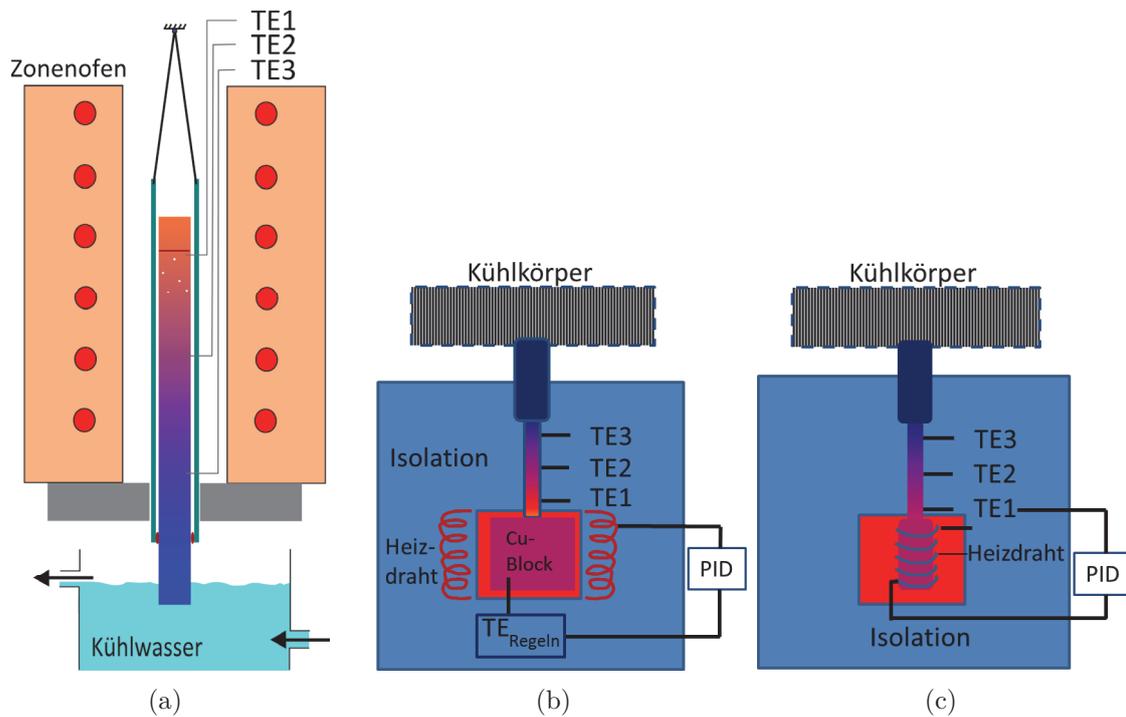


Abbildung 4.2: Ofenarten zur Glühung bei moderaten Temperaturgradienten: Rohrofen mit Wasserkühlung (a), Kammerofen mit Probenheizung über Cu-Block (b), Kammerofen mit direkter Probenheizung (c)

- b Für kürzere Proben, die nicht partiell schmelzen sollen, wurde ein kleiner Ofen entworfen mit einer Kammer von 20 mm Durchmesser und 30 mm Tiefe, in die ein Probenende eingeführt wird. Die Ofenkammer besteht aus  $Al_2O_3$  und der Heizleiter ist außen um die Kammer gewickelt. In den kleinen Probenraum ist durch die Wandung ein Thermoelement zur Regelung eingeführt. Der Ofen ist gut isoliert und die Probe ist ebenfalls formschlüssig in Isolationsmaterial ( $Al_2O_3$ -Fasermatte) eingehüllt; die Probenenden sind nicht isoliert. Das nach außen aus der Isolation herausragende Probenende kann über verschiedene Kühlkörper oder weitere Isolation mehr oder weniger gekühlt werden. Mit diesem Aufbau lassen sich zwar langzeitstabile Temperaturgradienten erzeugen, doch die maximal erreichbaren Probertemperaturen sind wegen des limitierten Wärmeüberganges auf die Probe in der Ofenkammer beschränkt. Um den Wärmeübergang in die Probe zu verbessern wurde ein Cu-Block in die Ofenkammer eingebracht, auf den

die Stirnseite der Probe mit Wärmeleitpaste aufgesetzt wird. In diesem Block wird auch das Regelthermoelement eingesetzt (Abbildung 4.2 b). Der Wärmetransport durch die Probe wird zusätzlich durch die Verjüngung der Probe im interessierenden Probenbereich verringert, wodurch die maximal erreichbare Proben­temperatur etwas erhöht wird, da weniger Wärme durch die Probe aus der Ofenkammer abgeführt wird.

- c Aufbau b wurde für einen besseren Wärmeübergang vom Heizleiter in das heiße Probenende verbessert. Der Heizdraht wird direkt um den Endbereich der Probe gewickelt (Abbildung 4.2 c). Um Kurzschlüsse und Legierungsbildung zwischen Probe und Heizdraht zu vermeiden, wird die Probe in diesem Bereich zuvor mit einer dünnen Schicht keramischen Klebers (*Thermeez 7030*) auf  $SiO_2$ -Basis überzogen. Schon bei der Herstellung der Probe muss dem Fakt Rechnung getragen werden, dass dieses Probenende bei konstant hoher Temperatur gehalten wird. Die Zusammensetzung innerhalb dieses Probenbereiches muss annähernd konstant sein. Zur Regelung der Temperatur wird ein Thermo­element am heißen Ende des verjüngten, relevanten Probenbereiches genutzt.

Bei den drei verwendeten Experimentalaufbauten zur Auslagerung im Temperaturgradienten wird der Gradient im relevanten Probenbereich jeweils mit drei äquidistanten Mantelthermo­elementen gemessen, die 0,5–1,0 mm in die Probe eingesteckt sind.

## 4.3 Probenpräparation

### 4.3.1 Längsschliffe im System Al-Cu und Al-Mg-Si

Zur Präparation der Längsschliffe an den verschiedenen stabförmigen Proben, wurde zunächst mit grobem Schleifpapier ein bis zwei Millimeter in die Probe hinein präpariert, um später Randeffekte bei den Messungen auszuschließen. Die so geschaffene Fläche wurde nach der Routine in Tabelle 2 geschliffen und poliert. Nach der Präparation wird die Probe mit einer Tensidlösung von den Rückständen der reaktiven Suspension gereinigt, mit Ethanol gespült und anschließend mit einem fussel­freien Tuch das Ethanol abgewischt.

Tabelle 2: Präparationsroutine für Al-Cu und Al-Mg-Si-Legierungen

	Arbeitsscheibe	Körnung	Lubrikant	Zeit
Schleifen	SiC-Schleifpapier	320	Wasser	nach Abtrag
	SiC-Schleifpapier	800	Wasser	15-30 s
	SiC-Schleifvlies	1200	Wasser	15-30 s
Polieren	DP MOL	6 $\mu\text{m}$ Diamant	Lubricant blue	2-3 min
	DP MOL	3 $\mu\text{m}$ Diamant	Lubricant blue	3 min
	OP CHEM	<0,25 $\mu\text{m}$ reaktives Oxid	Wasser	3 min

### 4.3.2 Präparation von TEM-Proben

Die stabförmige Ausgangsprobe wird mit einer Wassergekühlten Präzisionstrennmachine (*Buehler Isomet 5000*) in 150  $\mu\text{m}$  dünne Scheiben zertrennt. Die verwendete Diamanttrennscheibe hat eine Dicke von 400  $\mu\text{m}$ . Die Position jeder Scheibe wird zum einen über den additiven Fortschritt beim Abnehmen der Scheiben (Scheibendicke + Trennblattstärke), zum anderen durch Abstandsmessungen bezüglich der Löcher der Thermolemente vor jedem Schnitt bestimmt und dokumentiert. Die Dünnung der Scheiben auf Elektronentransparenz erfolgt in zwei Schritten:

1. Politur der Scheibenoberfläche mit Diamantsuspensionen (bis 1  $\mu\text{m}$  Korngröße) auf Seidentüchern und Lubrikant auf Ethanolbasis (Lubricant blue). Anschließend werden Kreisscheiben mit 3 mm Durchmesser ausgestanzt.
2. Die Elektrolytische Doppelstrahldünnung (*Struers Tenupol 5*) erfolgt mit einem Elektrolyt aus 70 % Methanol und 30 % Salpetersäure bei  $-20^\circ\text{C}$ . Folgende Parameter für Elektrolytfluss und Potentialunterschied zwischen Probe und Elektrolytdüse werden zur Dünnung verwendet:

Tabelle 3: Parameter der elektrolytischen Doppelstrahldünnung

	Spannung [V]	Flussrate [Herstellereinheit]	Dauer
Vordünnen	20	30	10 s
Zieldünnung	20	15	optische Abschaltung

Die gedünnte Scheibe wird umgehend aus dem Probenhalter entnommen und die Elektrolytreste in Ethanol abgespült.

#### 4.4 Darstellung spezieller Gefügeübergänge und -Variationen durch Ausnutzung von Temperaturgradienten

Das Ziel dieses experimentellen Ansatzes ist die Erstarrung von zwei reinen Phasen nacheinander mit einer möglichst glatten, ebenen Grenze. Diese Phasen stehen aber nicht entlang einer Liquiduslinie nacheinander mit der sich an Legierungsatomen anreichernden Schmelze im Gleichgewicht (wie es beispielsweise bei einem Peritektikum der Fall ist). Es wurden  $\alpha$ -Al und  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, die im Al-Cu Phasendiagramm durch ein Eutektikum getrennt sind, rein und mit ebener Grenzfläche in einem einzigen Erstarrungsexperiment aufeinander erstarrt. In den Versuchen wurde zunächst eine Probe mit einer Ausgangszusammensetzung, bei der entweder  $\alpha$  oder  $\theta$  primär erstarren, mit dem Aufbau nach Kapitel 4.2.1 gerichtet erstarrt. Dabei sollte sich zunächst die entsprechende Primärphase phasenrein bilden. Um den Wechsel der primär erstarrenden Phase zu ermöglichen, musste die Restschmelze ihre Cu-Konzentration während des Versuches über die eutektische Konzentration hinaus verändern. Wurde mit der Erstarrung von  $\alpha$  begonnen, so wurde durch Zugabe von Cu zur  $\theta$ -Seite gewechselt. War  $\theta$  die zuerst erstarrte Phase, wurde der Restschmelze Al zugegeben, um anschließend  $\alpha$  zu erstarren. Um dieses „Umlegieren“ der Schmelze zu gewährleisten, wurde der Aufbau nach Abbildung 4.1 um eine Vorrichtung erweitert, die die Zugabe von Legierungselementen zur Schmelze während des Versuches ermöglichte (Abbildung 4.3 a). Außerdem wurde der Probenraum gasdicht gestaltet und mit Schutzgas (Argon) gespült, um die Schlackebildung auf der Schmelze zu verringern.

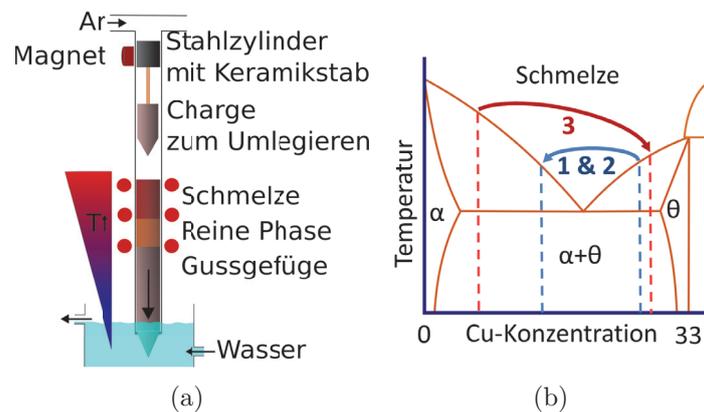


Abbildung 4.3: Experimenteller Aufbau zum Umlegieren der Schmelze während der Erstarrung (a), und schematisches partielles Al-Cu Phasendiagramm mit den durchgeführten Konzentrationswechseln (b)

Zum Erzeugen der ebenen  $\alpha$ - $\theta$ -Phasengrenze wurden drei verschiedene Versuchspfade beschriftet:

- 1 Mit dem Ziel, zuerst  $\theta$  zu erstarren, wurde als Startzusammensetzung Legierung

T-A (Al-22 at.%Cu) verwendet. Die Phasengrenze wurde zunächst 38 h stabilisiert und die Probe anschließend mit  $0,48 \mu\text{m/s}$  abgesenkt. Der Temperaturgradient war  $17 \text{ K/mm}$ . Nach 20 mm Erstarrungsstrecke wurde das Absenken gestoppt und zu der Restschmelze so viel Al zugegeben, dass die neue Schmelzkonzentration ca.  $12,4 \text{ at.\% Cu}$  betrug. Nach dem Umlegieren wurde die Probe zur Stabilisierung der fest/flüssig Phasengrenze 24 h gehalten und anschließend wieder mit  $0,48 \mu\text{m/s}$  abgesenkt um  $\alpha$  zu erstarren.

2 Als Startlegierung wurde ebenfalls T-A (Al-22 at.%Cu) verwendet, um  $\theta$  primär zu erstarren. Zunächst wurde die Phasengrenze 24 h stabilisiert und die Probe anschließend mit  $0,48 \mu\text{m/s}$  abgesenkt ( $T_G = 17 \text{ K/mm}$ ). Nach 19 mm Erstarrungsstrecke wurde das Absenken gestoppt und zu der Restschmelze so viel Al zugegeben, dass die neue Schmelzkonzentration ca.  $12,4 \text{ at.\% Cu}$  betrug. Nach dem Umlegieren wurde die Probe um 8 mm nach oben gefahren um eventuelle Übergangseffekte vom Aufschmelzen des Al zurückzuschmelzen. Dann wurde die Probe für 14 h zur Stabilisierung gehalten und anschließend mit  $0,2 \mu\text{m/s}$  abgesenkt um  $\alpha$  zu erstarren.

3 Als Startlegierung wurde A-T (Al-4,5 at.% Cu) gewählt, um  $\alpha$  primär zu erstarren. Nach 7 h Haltezeit wurde mit  $0,2 \mu\text{m/s}$  über 22 mm  $\alpha$ -Al gerichtet erstarrt und anschließend der Cu-Gehalt der Restschmelze durch Zugabe von Cu auf  $23,5 \text{ at.\% Cu}$  angehoben. Der beim Umlegieren eventuell entstandene Übergangsbereich wurde durch Hochfahren der Probe um 6 mm wieder entfernt. Nach einer weiteren Halteperiode von 24 h wurde die Probe langsam mit  $0,2 \mu\text{m/s}$  abgesenkt, um  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  mit ebener Front zu erstarren.

Die drei Proben wurden longitudinal entsprechend der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Präparationsroutine geschliffen und poliert und die Gefügeübergänge lichtmikroskopisch untersucht.

## 4.5 Bestimmung von Solvuspfeilen im System Al-Mg-Si

### 4.5.1 Herstellung der Probe mit Konzentrationsgradient

Die gegossene, homogenisierte Stabprobe SOLV01 wurde in einen Gradientenaufbau nach Abschnitt 4.2.1 eingebracht. Als Tiegel diente ein Quarzglasrohr. Die Probe wurde vor dem Einführen in den Tiegel mit Graphitfolie umwickelt, um Reaktionen zwischen der Schmelze und dem Glastiegel zu verhindern. Der Spalt zwischen dem Quarzglasrohr

und der herausragenden Probe wurde mit temperaturbeständigem Silikon abgedichtet, um das Eindringen von Kühlwasser und Wasserdampf in den Rohrtiegel zu verhindern. Die Probe wurde im oberen Teil geschmolzen und die Temperatur über 24 h konstant gehalten um die Mushy-Zone vollständig durcherstarrten zu lassen. Die Temperaturregelung erfolgte über die optische Temperaturmessung in der untersten Spulenwindung in Verbindung mit einem PID-Regler. Der Temperaturgradient betrug 5 K/mm. Die Restschmelze wurde durch Abschalten des Ofens zügig erstarrt. Um die Lage und Länge des durch die Durcherstarrung entstandenen Konzentrationsgradienten zu bestimmen, wurde eine Zwischenuntersuchung der Probe durchgeführt. Dazu wurde nach der Routine in Kapitel 4.3.1 ein Längsschliff präpariert und im Rasterelektronenmikroskop (REM) die Einphasigkeit und der Konzentrationsverlauf überprüft. Die Lage der ehemaligen Mushy-Zone kann aus dem Gefüge gut abgeleitet werden, sie befindet sich zwischen dem ursprünglichen Gussgefüge und dem fein dendritischen Gefüge der abgeschreckten Restschmelze. Die Länge der ehemaligen Mushy-Zone und damit des Konzentrationsgradienten betrug 11 mm.

Damit bei der anschließenden Auslagerung zur Festphasenumwandlung keine Veränderungen der Matrixkonzentrationen durch Diffusion in Längsrichtung der Probe auftreten, war ein längeres Profil erwünscht. Die Probe mit dem Konzentrationsprofil wurde in einer Kaliberwalze in mehreren Stichen gewalzt, bis sich die Länge verdreifacht hatte. Zwischen den Walzstichen erfolgten Glühungen zur Erhöhung für wenige Minuten bei 420 °C. Durch das Walzen entstandene laterale Konzentrationsschwankungen und Spannungen wurden durch eine anschließende Homogenisierungsglühlung bei 580 °C für 90 Minuten abgebaut. Nach der Homogenisierung wurde die Probe im Wasserbad abgeschreckt, um eine hohe Leerstellenkonzentration einzufrieren.

An dieser verlängerten Probe SOLV01 wurde erneut ein Längsschliff präpariert um im REM den Konzentrationsgradienten zu charakterisieren. Ihre Länge betrug nun 32 mm.

#### **4.5.2 Auslagerung im Temperaturgradient**

Zur Auslagerung im Temperaturgradienten wurde die Probe so herumgedreht, dass der Bereich, der bei der Erzeugung des Konzentrationsgradienten geschmolzen war, gekühlt wurde. Der Konzentrationsgradient lag dann so im Temperaturgradienten, dass bei niedrigeren Temperaturen auch die niedrigeren Konzentrationen von Mg und Si vorlagen. Drei Mantelthermoelemente an beiden Enden und in der Mitte des Konzentrationsgradienten wurden zur Anpassung und Überwachung des Temperaturgradienten während der Auslagerung angebracht. Dazu wurden in die Probe kleine Bohrungen mit 0,6 mm Durchmesser und ca. 1 mm Tiefe eingebracht in denen die 0,5 mm Ther-

Thermoelemente zusätzlich mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fixiert wurden. Die Probe mit den Thermoelementen wurde in ein Quarzglasrohr eingeführt und der geheizte Bereich oberhalb des interessierenden Probenteils mit Graphitfolie umwickelt. Dieser Bereich konnte beim Auslagern schmelzen. Die am kalten Ende der Rampe anschließende Probenlänge ragte gemeinsam mit den Thermoelementdrähten aus dem unteren Rohrende und die Öffnung wurde mit Silikon abgedichtet. Diese Probenkapsel wurde in einen Gradientenaufbau mit widerstandsbeheiztem Rohrofen und Wasserkühlung nach Abschnitt 4.2.2-a (Abbildung 4.2 a) eingebracht. Der Temperaturgradient konnte durch Veränderung der Kühlwasserposition, der Probenposition und durch verschiedene Temperaturen der Zonen im Rohrofen exakt eingestellt werden. Die Temperaturen wurden so justiert, dass die gesamte Probenlänge mit dem Konzentrationsgradienten im Bereich des übersättigten krz-Al-Mischkristalls lag. Dazu wurden berechnete Darstellungen von Iothermen auf der zu untersuchenden Solvusfläche aus der Literatur [29] herangezogen. Die in der Gradientenprobe vorliegenden lokalen Bruttokonzentrationen mussten bei der Auslagerung immer bezüglich ihrer, aus der Literatur abgeschätzten Solvustemperatur unterkühlt sein. In Abb. 4.4 ist diese Bedingung während der Auslagerung schematisch dargestellt. Die Messwerte der drei Thermoelemente wurden über die Auslagerungszeit gespeichert. Nach 24 h Haltezeit wurde die Probe zum Abschrecken schnell in das Kühlwasser abgesenkt.

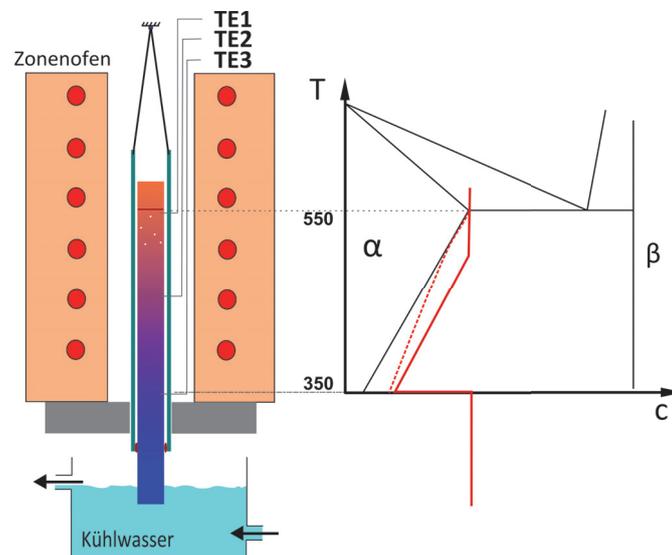


Abbildung 4.4: Temperaturen und Konzentrationen in der Probe während der Auslagerung; Abbau der Übersättigung durch lokale Ausscheidungsbildung

### 4.5.3 Messung der Solvuskonzentrationen im TEM

Nach der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Routine wurde die Probe in Scheiben segmentiert und eine Auswahl der Scheiben bis zur Elektronentransparenz gedünnt. Der relative Abstand der präparierten Scheiben zu den Positionen der Thermoelemente (markiert durch die Bohrungen) wurde dokumentiert. Jede TEM-Scheibe konnte so einer Auslagerungstemperatur zugeordnet werden. Aus dem 32 mm langen Bereich der Konzentrationsrampe wurden 16 Scheiben im TEM untersucht. Die Größe und Phase der Ausscheidungen wurde qualitativ begutachtet. Die Phase gibt Auskunft darüber, auf welcher Solvusfläche die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen liegen. Die Größe der Ausscheidungen wurde bewertet, um sicher zu stellen, dass die gemessenen Matrixkonzentrationen nicht von Krümmungsunterkühlungen (-übersättigungen) durch kleine Ausscheidungen im nm-Skalenbereich verfälscht waren.

Für die quantitative Elementanalyse wurde die im *JEOL JEM-3010*-TEM integrierte energiedisperive Röntgenanalyse (EDX) *Link ISIS- Serie 300 (Oxford)* genutzt. Zur Messung wurde der Elektronenstrahl an einer ausscheidungsfreien Position so weit zusammengezogen, dass mit Sicherheit keine Röntgenquanten in Ausscheidungen erzeugt wurden, aber das Analysevolumen groß genug war, um in einer vertretbaren Zeit (wenige Minuten) mindestens 300.000 Quanten auszuwerten. Auf jeder der untersuchten TEM-Scheiben wurden auf diese Weise Spektren an 30 verschiedenen Positionen aufgezeichnet und quantitativ ausgewertet. Die Messergebnisse der Gehalte an Si und Mg wurden dann für jede untersuchte TEM-Scheibe durch den Mittelwert und die Standardabweichung aus den 30 Analysen bestimmt. Im dreidimensionalen Temperatur-Konzentrationsdiagramm wurde so mit jeder Probe ein Messpunkt an der Stelle  $(X,Y,Z)=(c_{Mg}, c_{Si}, T)$  mit einer „X-Y-Fehlerscheibe“ in der Dimension  $\pm$ Standardabweichung- $c_{Mg}$  und  $\pm$ Standardabweichung- $c_{Si}$  bestimmt.

## 4.6 Veränderung spezieller Konzentrationsprofile durch Diffusion im Temperaturgradienten

### 4.6.1 Herstellung von Diffusionsproben mit speziellen Konzentrationsprofilen

In Abschnitt 3.2 wurde darauf hingewiesen, dass die erfolgreiche Umsetzung der Methode vom gewählten Konzentrationsprofil abhängt. Ein Profil mit zwei Rampen in Dachform mit angrenzenden Bereichen konstant niedriger Konzentration hat sich in den Vorrechnungen, die in Kapitel 5.3 ausführlich dargestellt werden, als sehr vorteilhaft herausgestellt. Im Folgenden wird ausgeführt, wie so gestaltete Konzentrations-

profile im Legierungssystem Al-Cu experimentell dargestellt wurden.

Die gegossenen, homogenisierten Proben Al-Cu-01 und Al-Cu-02 wurden zusätzlich 100 h bei 540 °C vergrößert, um von Beginn an die Korngrenzdicke niedrig zu halten. Alle im Folgenden beschriebenen experimentellen Schritte wurden für die Proben Al-Cu-01 und Al-Cu-02 exakt gleich durchgeführt, sofern keine Abweichungen beschrieben werden. Die vergrößerten Proben wurden zur besseren Kühlung an einem Ende mit einer Spitze versehen und der zu heizende Teil in einen Rohrtiegel aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingeführt und mit anorganischem Hochtemperaturkleber (*Fix-Tec DK27*) fixiert und abgedichtet. Ein Mantelthermoelement, das 2 mm unterhalb des Rohrendes in die Probe gesteckt wurde, diente der genauen Temperatureinstellung für die nachfolgende gerichtete Erstarrung. In einem Gradientenaufbau nach Abbildung 4.1 wurde der im Tiegel befindliche Probenteil geschmolzen. Der Temperaturgradient wurde auf 15 K/mm eingestellt, wodurch die erwartete Länge der entstehenden Mushy-Zone 5 mm betrug. Die Temperaturmessung für die Regelung erfolgte mit einem Quotientenpyrometer. Die Regeltemperatur am Messfleck des Pyrometers in der ersten Spulenwindung wurde so gewählt, dass das in die Probe eingebrachte Referenzthermoelement 435 °C anzeigte. Eine Haltezeit von 6 h diente der Durcherstarrung der Mushy-Zone zur Ausbildung des ersten Konzentrationsgradienten (im folgenden auch Rampe genannt) (Abb. 4.5 a). Eine ebene Front als definierter Ausgangszustand für die folgende gerichtete Erstarrung bildete sich aus. Die gerichtete Erstarrung wurde für Probe Al-Cu-01 für 5 mm mit einer Absenkgeschwindigkeit von 0,6 µm/s durchgeführt und dann die Restschmelze abgeschreckt. Bei Probe Al-Cu-02 wurde über 20 mm mit 0,6 µm/s gerichtet erstarrt. Es sollte sich ein langer Bereich mit niedriger Cu-Konzentration an die Rampe der durcherstarrten Mushy-Zone anschließen (Abb. 4.5 b). Bei Probe Al-Cu-02 stand über der Mushy-Zone ein wesentlich größeres Schmelzreservoir zur Verfügung als bei Probe Al-Cu-01, damit sich auch bei der längeren gerichteten Erstarrung die Cu-Konzentration in der Schmelze, und damit die erstarrende Cu-Konzentration, nur wenig zu veränderte.

Nach diesem Erstarrungsschritt war die erste Hälfte des Profils mit einer Konzentrationsrampe und dem angrenzenden Bereich niedriger Konzentration erzeugt. Die Proben wurden anschließend mit einem Längsschliff nach der Routine in Abschnitt 4.3.1 versehen und die exakte Lage und Länge des Konzentrationsgradienten im REM bestimmt. Der erste Teil des Konzentrationsprofils musste spiegelsymmetrisch zur Position des Beginns der Konzentrationsrampe noch einmal erzeugt werden. Die Probe wurde an dem Ende, das im ersten Schritt geschmolzen war, angespitzt. Die neue Spitze hatte exakt den gleichen Abstand zum Rampenbeginn bei der Ausgangskonzentration wie die Spitze vom ersten Versuchsteil. Die „alte“ Spitze wurde dann in den Rohrtiegel eingeführt und eingeklebt. Auch bei der Position des Rohrendes und des erneut eingesetzten Referenzthermoelementes war auf analoge Symmetrie zu achten, damit die beim Auf-

heizen entstehende Mushy-Zone exakt am Symmetriepunkt begann (Abb. 4.5 c). Die erste Hälfte des Profils befand sich beim zweiten Schritt im gekühlten Teil der Probe unterhalb der zweiten Mushy-Zone und wurde nicht beeinflusst. Die im Tiegel befindliche Probenlänge war durch die Länge des gekühlten Probenendes beim ersten Teil der Profilerzeugung vorbestimmt. Darum musste für die Probe Al-Cu-02 noch ein separates Stück der Ausgangslegierung in den Tiegel eingelegt werden. Dieses Stück verschmolz beim Aufheizen mit der Probe und ein großes Schmelzreservoir stand auch im zweiten Teil der Profilerzeugung zur Verfügung. Die Haltezeit zur Durcherstarrung der Mushy-Zone und die anschließende gerichtete Erstarrung waren analog zum ersten Teil der Profilerzeugung. Durch diese Routine wurde in den Proben Al-Cu-01 und Al-Cu-02 ein Profil erzeugt, das aus zwei Konzentrationsrampen, die sich bei der Ausgangskonzentration der Legierung treffen (evtl. entsteht ein kurzes Plateau mit  $c_0$ ), und zwei angrenzenden Bereichen niedrigerer Cu-Konzentrationen besteht (Abb. 4.5 d).

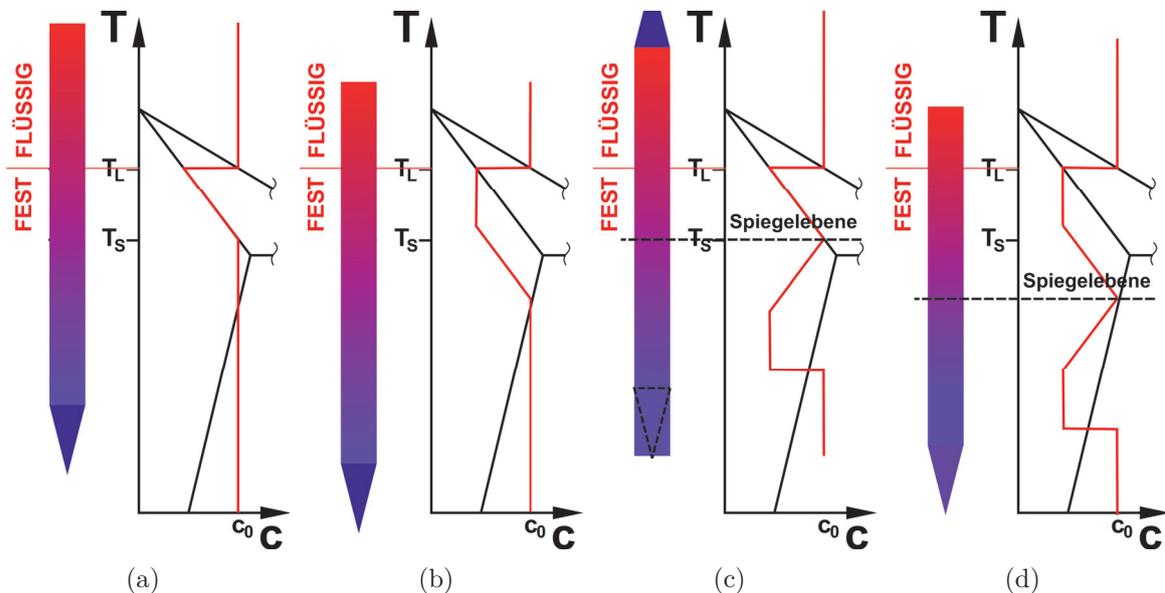


Abbildung 4.5: Durcherstarrung der ersten Mushy-Zone (a), anschließende gerichtete Erstarrung mit niedriger Konzentration (b), nach Drehung der Probe erstarrt zweite Mushy-Zone (c), nochmalige gerichtete Erstarrung mit niedriger Konzentration (d)

Während die Probe beim letzten Schritt der Profilerzeugung abgesenkt wurde, könnten sich im Bereich der Doppelrampe Ausscheidungen gebildet haben. Zur Lösungsglühung wurde die gesamte Probe zum Abschluss der Profilerzeugung bei  $540^\circ\text{C}$  im Kammerofen 15 Minuten geglüht und anschließend abgeschreckt. Die Einphasigkeit war für die anschließende, exakte quantitative Analyse nötig. Die Proben wurden erneut in Längsrichtung präpariert und entlang der Probenachse bezüglich der Cu-Konzentrationen ausführlich charakterisiert. Dazu wurden im REM im Abstand von  $50\ \mu\text{m}$  Analysen auf einer Scanfläche von  $50 \times 50\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Die große Detektorfläche des *Oxford*

*X-Max* von 80 mm<sup>2</sup> ermöglichte dabei die Auswertung von über 1.000.000 Röntgenquanten in nur 10 s Messzeit pro Position. An jeder Probe wurden die Probenischkoordinaten von charakteristischen Probenpositionen wie Thermoelementbohrungen während der REM-Messung gespeichert. Dadurch konnte die Lage des Konzentrationsprofils relativ zur Probe beschrieben werden. Das Konzentrationsprofil über die Probenlänge ist der Ausgangszustand für die Diffusion im Temperaturgradienten und die gemessenen Konzentrationen werden später als Start für die Diffusionsrechnungen zur Bestimmung der Diffusionsparameter genutzt.

#### 4.6.2 Diffusionsglühung im Temperaturgradienten

Zur Diffusionsglühung wurde von Probe Al-Cu-01 auf der zu heizenden Seite das Endstück abgetrennt, das durch das Abschrecken der Restschmelze den Sprung zu höheren Konzentrationen beinhaltet. Die Probe endete dann wenige Millimeter nach der Konzentrationsrampe. Bei Probe Al-Cu-02, die wesentlich längere Bereiche mit niedrigen Cu-Konzentrationen zeigte, konnten beide Endstücke mit den hohen Cu-Konzentrationen entfernt werden, ohne dass die Probenlänge zu kurz für eine gute Temperaturanpassung wurde. Die niedrigen Konzentrationen am heißen Probenende sind wichtig, um höhere Glühtemperaturen zu ermöglichen (siehe Abb. 3.2 a).

Im Bereich der Konzentrationsrampen wurden beide Proben verjüngt. Dadurch wurde trotz der guten Wärmeleitung der Legierung ein steiler Temperaturgradient bei moderatem Wärmetransport gewährleistet. Die Verjüngung durch Schleifen erfolgte nicht um den gesamten Probenumfang, wie es beim Drehen der Fall wäre. Die präparierte Fläche des Längsschliffs zur Messung des Konzentrationsverlaufes musste erhalten bleiben, um nach der Diffusion erneut poliert und analysiert werden zu können. Bei Probe Al-Cu-01 musste an der heißen Seite bis zum Probenende verjüngt werden, bei Probe Al-Cu-02 ergab sich die in Abbildung 4.6 b dargestellte Hantelform. Dieser Unterschied in der Probengeometrie wurde durch die unterschiedlichen Längen der Bereiche niedriger Cu-Konzentration nötig und hatte zur Folge, dass auch die Einleitung der Wärme bei der Diffusionsglühung im Temperaturgradienten unterschiedlich realisiert werden musste. Bei Probe Al-Cu-01 wurde die Stirnfläche auf einen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten, im Ofen geheizten Cu-Block aufgesetzt (Abbildung 4.6 a). Die Glühung im Temperaturgradienten erfolgte bei dieser Probe in einem Ofenaufbau mit Cu-Block in einer kleinen Heizkammer, drei Kontrollthermoelementen an der Probe und Kühlkörper am kalten Probenende. Der Aufbau wurde in Abschnitt 4.2.2 (Abbildung 4.2 b) ausführlich beschrieben. Durch diesen Aufbau konnte in die kleine Stirnfläche der Probe, die zudem nur einen sehr kurzen Bereich niedriger Konzentration vor dem Beginn der Rampe aufwies, ausreichend Wärme eingeleitet werden. Knapp hinter der Stirnfläche wurden am

Thermoelement  $610^{\circ}\text{C}$  erreicht und ein Temperaturgradient von  $11\text{ K/mm}$  eingestellt. Über die Länge des verjüngten Probenbereiches von  $15\text{ mm}$  ergab sich so ein Temperaturintervall von  $155\text{ K}$ . Probe Al-Cu-01 wurde 45 Tage im Temperaturgradienten diffusionsgeglüht.

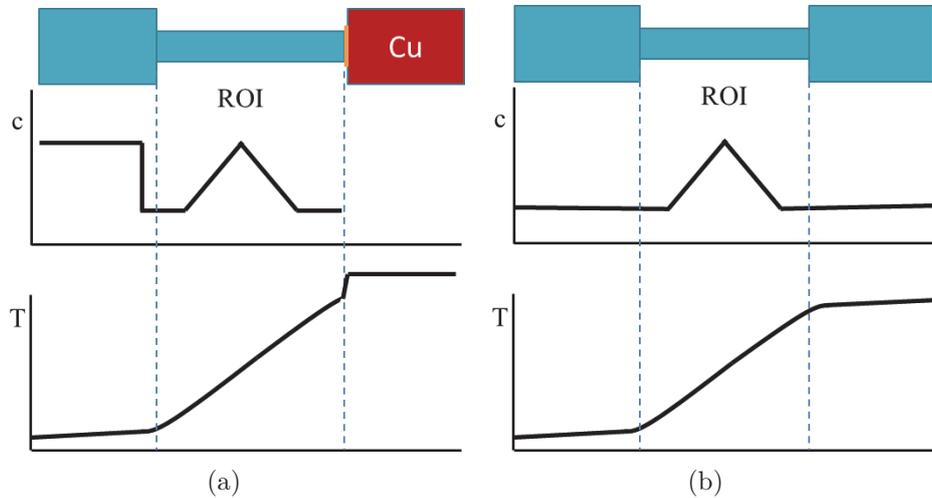


Abbildung 4.6: Schematische Probenform, Konzentrationen und Glühtemperaturen für Probe Al-Cu-01 (a), und Al-Cu-02 (b).

Bei Probe Al-Cu-02 wurde die Temperaturanpassung bei der Diffusionsglühung optimiert. Wie in Abschnitt 4.2.2 c beschrieben, wurde ein Probenende neben dem verjüngten, relevanten Bereich (ROI) direkt mit dem Heizleiter umwickelt. Das umwickelte Probenende konnte mit diesem Aufbau auf  $620^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt werden. Da die Probe aus einem Stück bestand, war der Wärmeübergang exzellent. An den Positionen der Thermoelemente am Beginn, in der Mitte und am Ende der Doppelrampe wurden  $580$ ,  $536$  und  $493^{\circ}\text{C}$  gemessen. Über den verjüngten Probenbereich, in dem die Diffusion untersucht werden sollte, entsprach das einem Temperaturgradient von  $7,4\text{ K/mm}$  der sich von  $450$  bis  $605^{\circ}\text{C}$  erstreckte. Die Probe Al-Cu-02 wurde für eine Gesamtdiffusionszeit von 41 Tagen im Ofen belassen. Die Diffusionsglühung wurde mehrfach unterbrochen da der Heizleiter durch Reaktionen mit der Ofenisolation versagte. Nach Erneuerung des Heizleiters wurde die Glühung jeweils fortgesetzt. Da kontinuierlich die Proben Temperaturen aufgezeichnet wurden, waren diese Zeiten niedriger Proben Temperaturen nicht kritisch hinsichtlich der Auswertung des Versuches.

Neben den Proben Al-Cu-01 und Al-Cu-02 wurde zusätzlich eine homogene Referenzprobe im Temperaturgradienten von  $9\text{ K/mm}$  im Intervall  $450$  bis  $610^{\circ}\text{C}$  für 40 Tage geglüht. Diese Probe Al-Cu-REF hatte eine einheitliche Cu-Konzentration von  $0,7\text{ at\%}$  und war vor der Diffusionsglühung ebenfalls für  $100\text{ h}$  bei  $540^{\circ}\text{C}$  homogenisiert und vergrößert worden. Probe Al-Cu-REF wurde im Temperaturgradienten geglüht, um den Einfluss von Thermomigration, also die Diffusion aufgrund von Temperaturgradienten ohne Wirkung eines Konzentrationsgradienten, auf die Proben im System Al-Cu zu

untersuchen.

Nach der Diffusionszeit wurden die Proben heiß aus dem Gradientenofen entnommen und abgeschreckt, um Ausscheidungsbildung zu verhindern. Die noch von der Messung der Ausgangskonzentrationsprofile vorhandenen Längsschliffe wurden erneut poliert und die Konzentrationsprofile analog zur ersten Messung analysiert. An der Probe Al-Cu-REF wurde ebenfalls die Cu-Konzentration entlang der Probe gemessen; Thermomigration hätte zu einer inhomogenen Elementverteilung geführt.

Nach dieser experimentellen Route standen für die Proben Al-Cu-01 und Al-Cu-02 mit hoher Güte gemessene Konzentrationsprofile im Zustand vor und nach der Diffusion im Temperaturgradienten zur Verfügung. Auch die lokalen Probentemperaturen konnten aus den über die gesamte Diffusionszeit gespeicherten Messdaten der Thermoelemente bestimmt werden. Im folgenden Kapitel 5 wird erläutert, wie aus diesen Daten die Diffusionsparameter für Interdiffusion abgeleitet werden können.

## 5 Numerische Vorgehensweise zur Bestimmung von Diffusionsparametern

Die in Kapitel 4.6 beschriebene experimentelle Route liefert Messdaten des Konzentrationsprofils einer Probe vor der Wärmebehandlung zur Diffusion im Temperaturgradienten, Daten zu den lokalen Temperaturen entlang der Probe während der Diffusion und einen Messdatensatz mit den finalen Konzentrationen der Legierungselemente nach der Diffusionsglühung im Temperaturgradienten. Die lokal unterschiedlich verlaufende Veränderung des Konzentrationsprofils in der Probe während der Diffusion spiegelt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wieder. Im Folgenden werden die numerischen Methoden erläutert, mit deren Hilfe aus den experimentell ermittelten Datensätzen die Diffusionsparameter  $D_0$  und  $Q_D$  zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden können. Es wurde eine inverse Berechnungsmethode entwickelt, die aus den zwei wesentlichen Elementen Diffusionsrechnung und Parameteroptimierung besteht.

Das vor der Diffusionsglühung gemessene Dachprofil (DP) ist der Ausgangspunkt für eine Diffusionsrechnung. Dazu wird in einer expliziten Finite-Differenzen-Rechnung die Diffusionsgleichung nach Fick numerisch integriert. In der generalisierten Form von Ficks zweitem Gesetz ist der Diffusionskoeffizient ortsabhängig:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Der an der Probe anliegende Temperaturgradient ist für die Berechnung im Gradienten der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten ( $D = D(T)$ ) berücksichtigt. Da  $T = T(x)$  ist auch  $D = D(x)$ . Der Zusammenhang zwischen  $D$  und  $T$  wird durch die Arrheniusrelation hergestellt:

$$D = D_0 \cdot \exp \left( \frac{-Q_D}{RT} \right) \quad (5)$$

Der präexponentielle Faktor  $D_0$  und die Aktivierungsenergie für Diffusion  $Q_D$  sind die zu bestimmenden Parameter. Die Bestimmung erfolgt durch einen Optimierungsalgorithmus. Mit abgeschätzten Werten für  $D_0$  und  $Q_D$  wird dazu eine erste Konzentrationsprofilentwicklung berechnet, Temperaturverteilung und Diffusionszeit werden dabei vom Experiment übernommen. Anschließend wird das berechnete Diffusionsprofil mit dem finalen, gemessenen Profil aus dem Experiment verglichen. Die Abweichungen der Profile werden durch Quadrieren und Summieren der Differenzen an jedem Knotenpunkt quantifiziert und die Diffusionsrechnung mit variierten Parametern erneut durchgeführt. Ein Optimierungsalgorithmus, der im Programm *Matlab* zur Verfügung steht,

variiert  $D_0$  und  $Q_D$  so, dass die Abweichung des berechneten Profils vom experimentell bestimmten Diffusionsprofil immer kleiner wird. Wenn die Summe der Quadrate der lokalen Abweichungen der Profile minimal ist, repräsentiert der entsprechende Parametersatz für  $D_0$  und  $Q_D$  das Ergebnis für die Bestimmung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten.

## 5.1 Diffusionsrechnung im Temperaturgradienten

Auf die generalisierte Diffusionsgleichung wird die Produktregel zur Differenzierung angewandt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

Für die Lösung der Differentialgleichung mit der Methode der Finiten Differenzen wird die Raumrichtung  $x$ , in der sich das Konzentrationsprofil eindimensional ausdehnt, diskretisiert. Auch die Diffusionszeit wird in diskrete Schritte  $\Delta t$  unterteilt. Jeder Knoten  $x_i$  repräsentiert eine Masche, die sich von  $x_i^-$  bis  $x_i^+$  ausdehnt (siehe Abb. 5.1). Es werden konstante Maschenweiten der Größe  $\Delta x$  angenommen.

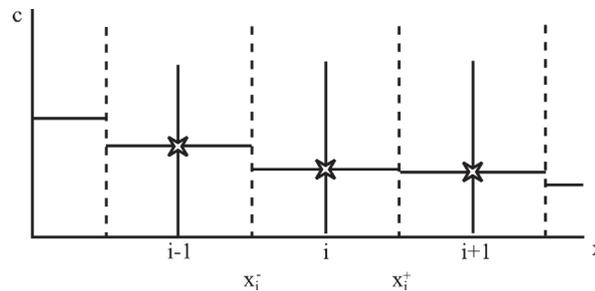


Abbildung 5.1: Diskretisierung von  $x$ : für den Knoten  $x_i$  an der Stelle  $x=i$  gilt die mittlere Konzentration der Masche von  $x_i^-$  bis  $x_i^+$ .

An jedem Knoten wird über die Masche von  $x_i^-$  bis  $x_i^+$  integriert:

$$\int_{x_i^-}^{x_i^+} \frac{\partial c}{\partial t} dx = \int_{x_i^-}^{x_i^+} \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} dx + D_i \int_{x_i^-}^{x_i^+} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \quad (7)$$

Innerhalb jeder Masche werden die Gradienten der Konzentration und der Diffusionskoeffizienten durch Differenzenquotienten gebildet. Nach Einsetzen der Integralgrenzen

lautet die diskretisierte Diffusionsgleichung an der Stelle  $x_i$ :

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{t+\Delta t} - c_i^t}{\Delta t} (x_i^+ - x_i^-) &= \overbrace{\left( \frac{D_{i+1} - D_i}{x_{i+1} - x_i} \cdot \frac{c_{i+1}^t - c_i^t}{x_{i+1} - x_i} \right)}^{\int \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} dx} (x_i^+ - x_i^-) \\ &+ \overbrace{\left( D_i \frac{c_{i+1}^t - c_i^t}{x_{i+1} - x_i} - D_i \frac{c_i^t - c_{i-1}^t}{x_i - x_{i-1}} \right)}^{\int D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx} \end{aligned} \quad (8)$$

Für den ersten Term in Gleichung 8 auf der rechten Seite wurden dabei Vorwärtsdifferenzenquotienten gebildet. Da alle Maschen gleich groß sind, entspricht überall der Knotenabstand dem Abstand der Maschengrenzen und alle  $x$ -Differenzen werden zu einem konstanten  $\Delta x$ :

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{t+\Delta t} - c_i^t}{\Delta t} \Delta x &= \left( \frac{D_{i+1} - D_i}{\Delta x} \cdot \frac{c_{i+1}^t - c_i^t}{\Delta x} \right) \Delta x \\ &+ \left( D_i \frac{c_{i+1}^t - c_i^t}{\Delta x} - D_i \frac{c_i^t - c_{i-1}^t}{\Delta x} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Um die Diffusion über die gesamte Probe zu berechnen, muss der Konzentrationswert  $c_i^{t+\Delta t}$  für jeden Knoten  $i$  entlang der Probe im Zeitschritt  $t + \Delta t$  berechnet werden. Gleichung 9 wird nach  $c_i^{t+\Delta t}$  umgestellt und durch Zusammenfassen und Ausklammern der  $D$  vereinfacht:

$$\begin{aligned} c_i^{t+\Delta t} &= \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[ \left( \frac{(D_{i+1} - D_i) \cdot (c_{i+1}^t - c_i^t)}{\Delta x} \right) + D_i \left( \frac{c_{i+1}^t - 2c_i^t + c_{i-1}^t}{\Delta x} \right) \right] + c_i^t \\ c_i^{t+\Delta t} &= \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \left[ D_{i+1} (c_{i+1}^t - c_i^t) + D_i (c_{i-1}^t - c_i^t) \right] + c_i^t \end{aligned} \quad (10)$$

Die Diffusionsrechnung erfolgt explizit in einer Matrix mit  $k$  Spalten für jeden Knoten und  $l$  Zeilen für jeden Zeitschritt. Die Größe der Zeitschritte  $\Delta t$  und der Knotenabstand können für eine stabile Rechnung angepasst werden (Fourierkoeffizient:  $\frac{D \Delta t}{\Delta x^2} \leq 0,5$ ). Für eine gegebene Gesamtdiffusionszeit ergibt sich dann die Anzahl der zu berechnenden Zeitschritte  $l$  zu  $t_{gesamt}/\Delta t$ . In die erste Zeile der Matrix werden Konzentrationswerte eingetragen, die das Konzentrationsprofil vor der Diffusion im Temperaturgradienten repräsentieren. Dazu wird aus den EDX-Messwerten, die an der realen Probe vor der Diffusionsglühung dokumentiert wurden, auf die jeweiligen Positionen der Knoten interpoliert. Ab der zweiten Zeile werden die Zeileneinträge 2 bis  $k - 1$  mit Gleichung 10 berechnet. Die Diffusionskoeffizienten  $D_i$  sind wie der Temperaturgradient zeitstabil und stehen in einem Vektor  $\mathbf{D}$  mit  $k$  Einträgen für jeden Knoten. Die Einträge des

Vektors werden vor der Diffusionsrechnung mit den übergebenen Diffusionsparametern  $D_0$  und  $Q_D$  und den lokalen Temperaturen  $T_i$  wie folgt berechnet:

$$D_i = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q_D}{RT_i}\right); \text{ für } i=1 \text{ bis } k \quad (11)$$

In der ersten und in der  $k$ -ten Spalte sind die zur Berechnung der Matrixelemente benötigten Werte für  $D$  und  $c$  an den Positionen  $(i-1)$  bzw.  $(i+1)$  nicht definiert. Es wird an beiden Enden des Konzentrationsprofils als Randbedingung ein Konzentrationsgradient von Null definiert (homogene Neumann Randbedingung). Dadurch existiert keine treibende Kraft für Diffusion von Legierungselementen aus dem betrachteten Probenbereich heraus. Diese Randbedingung passt zu den im Experiment erzeugten Diffusionsprofilen, die sich an den Randbereichen im Laufe der Diffusionsglühung nicht verändern. Für den linken Rand ( $i=1$ ) wird die Konzentration wie folgt berechnet:

$$c_1^{t+\Delta t} = 2 \left( \frac{D_1 \Delta t}{\Delta x^2} \cdot (c_2^t - c_1^t) \right) + c_1^t, \quad (12)$$

und für den rechten Rand ( $i=k$ ) gilt:

$$c_k^{t+\Delta t} = -2 \left( \frac{D_k \Delta t}{\Delta x^2} \cdot (c_k^t - c_{k-1}^t) \right) + c_k^t. \quad (13)$$

Die Berechnung der Matrix wird im Programm *MATLAB* (*MathWorks, Inc.*) iterativ implementiert. Die Architektur besteht aus einer äußeren Schleife für die Zeitschritte 1 bis  $l$  und einer inneren Schleife für die Berechnung der Knoten 1 bis  $k$  in jedem Zeitschritt. In der inneren Schleife wird unter der Bedingung `if (i=1)` die Berechnung des linken Randes durchgeführt und unter der Bedingung `elseif (i=k)` die Berechnung der Elemente des rechten Randes. Für alle übrigen Orte, `else`, wird mit Gleichung 10 die lokale Konzentration im aktuellen Zeitschritt berechnet.

Nach erfolgter Berechnung der gesamten Matrix wird die letzte Zeile, also das Konzentrationsprofil nach dem letzten Zeitschritt, als Ergebnis in einen Zeilenvektor  $CP_{\text{diff}}$  geschrieben. Die hier beschriebene Diffusionsrechnung ist in die Funktion

$$CP_{\text{diff}} := \text{Diffusionsrechnung}(CP_{\text{ini}}, D_0, Q_D)$$

eingebettet. Wird `Diffusionsrechnung` aufgerufen, so muss der Zeilenvektor  $CP_{\text{ini}}$  mit dem Ausgangskonzentrationsprofil und die beiden Diffusionsparameter  $D_0$  und  $Q_D$  übergeben werden. Als Ergebnis wird dann das berechnete Konzentrationsprofil  $CP_{\text{diff}}$  zurückgegeben. Die so aufgebaute Funktion kann zur Ermittlung der Diffusionsparameter von einem Optimierungsalgorithmus aufgerufen werden, der im Folgenden

beschrieben wird.

## 5.2 Optimierungsalgorithmus zur Ermittlung der Diffusionsparameter

Die im vorherigen Abschnitt 5.1 beschriebene Funktion zur Berechnung der Entwicklung des Konzentrationsprofils nimmt die experimentellen Werte für den Temperaturgradienten und die Diffusionszeit an. Die zur Berechnung des Vektors  $\mathbf{D}$  benötigten Diffusionsparameter  $D_0$  und  $Q_D$  sind unbekannt. Ihre Bestimmung erfolgt nach der Erzeugung der Daten im Diffusionsexperiment schließlich durch eine Optimierungsroutine.

*MATLAB* bietet in der *Optimization Toolbox* den numerischen Optimierungsalgorithmus *lsqcurvefit*. Dieser vergleicht einen mit dem zu optimierenden Koeffizienten  $x$  und einem Anfangsdatensatz  $xdata$  berechneten Vektor  $V$  mit einem Vergleichsvektor  $ydata$  der gleichen Dimension durch die Bildung der Summe der Fehlerquadrate. Diese Fehlersumme wird durch iterative Variation des Koeffizienten  $x$  minimiert.  $x$  kann auch als Vektor aus zwei Parametern vorliegen, dann wird  $x(1)$  und  $x(2)$  variiert.

$$\min_x \|V(x, xdata) - ydata\|_2^2 = \min_x \sum_i ((V(x, xdata))_i - ydata_i)^2 \quad (14)$$

Beim Aufruf des Lösungsalgorithmus muss ein Startwert für den zu optimierenden Koeffizienten übergeben werden. Das konkrete Optimierungsproblem, um  $x = \begin{pmatrix} D_0 \\ Q_D \end{pmatrix}$  zu finden, lautet:

$$\min_x \|\text{Diffusionsrechnung}(x, CP_{ini}) - DP_{exp}\|_2^2 = \min_x \sum_i (CP_{diff_i} - DP_{exp_i})^2 \quad (15)$$

Der Vektor  $DP_{exp}$ , mit dem das jeweils berechnete Profil  $CP_{diff}$  verglichen wird, beinhaltet das Konzentrationsprofil nach dem Diffusionsexperiment.  $DP_{exp}$  wird durch Interpolation zwischen EDX-Messdaten, die an der Probe nach der Diffusionsglühung dokumentiert wurden, erzeugt. Dabei wird mit auf die laterale Übereinstimmung der Profile  $CP_{ini}$  und  $DP_{exp}$  bezüglich der Probenpositionen und damit der Temperaturreferenzpunkte (Bohrungen der Thermolemente) geachtet.

Nach dem Aufruf des Lösungsalgorithmus mit

$$[x_{result}] = \text{lsqcurvefit}(@\text{Diffusionsrechnung}, x_0, CP_{ini}, DP_{exp}) \quad (16)$$

wird in  $x_{result}$  das Parameterpaar  $D_0$  und  $Q_D$  ausgegeben, für das die Summe der Fehlerquadrate unter der gewählten Abbruchbedingung minimal war. Ein Abbruch erfolgt

immer unter der Bedingung, dass sich  $x$  durch weitere Optimierungsiterationen nur sehr wenig verändert. Diese minimale Veränderung wird zwei Größenordnungen kleiner als das erwartete Ergebnis gewählt. Der Algorithmus kann lokale Minima nicht vom globalen Minimum unterscheiden. Durch Variation der Startwerte in  $x_0$  und Vergleichen der mit dem Ergebnis ausgegebenen minimalen Fehlerquadratsumme werden eventuelle lokale Minima vom Nutzer identifiziert.

### 5.3 Rechenexperimente zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der Numerischen Methode an verschiedenen Profilformen

In Beispielrechnungen wurde die in Abschnitt 5.1 beschriebene Finite-Differenzen-Methode auf drei mögliche Formen eines Ausgangsprofils angewandt. Die angenommenen experimentellen Bedingungen für den Temperaturgradient und die Diffusionszeit, sowie die für das Beispiel Cu in  $\alpha$ -Al von Murphy [54] entnommenen Diffusionsparameter wurden konstant gehalten. Die Entwicklung der lokalen Konzentrationen entlang der unterschiedlichen Profilformen durch Diffusion wurde verglichen. Vergleichskriterien für die Eignung eines Profils zur Anwendung in der Methode sind die absolute lokale Konzentrationsveränderung und der Temperaturbereich, in dem signifikante Konzentrationsveränderung durch Diffusion stattfindet. Die betrachteten Profile sind: ein Stufenprofil (ähnlich einem Diffusionspaar), eine einzelne Konzentrationsrampe, sowie die doppelte Konzentrationsrampe in Form eines Daches. Die Ergebnisse der Beispielrechnungen sind in Kapitel 6.3.1 dargestellt. An dem doppelten Rampenprofil, das die Kriterien am besten erfüllt, wird im Folgenden die Zuverlässigkeit des Optimierungsalgorithmus betrachtet.

Um zu überprüfen, ob die erarbeitete numerische Methode bei Verwendung experimenteller, mittels EDX gemessener Konzentrationsprofile zuverlässige Ergebnisse für die Diffusionsparameter liefert, wurde ein Rechenexperiment durchgeführt. Die statistische Streuung der Messwerte aus einer EDX Messung wurde dazu simuliert. Das Rechenexperiment hat mehrere Schritte. Zunächst wurde ein Datensatz mit einem glatten, stetigen Ausgangsprofil erzeugt, welches die Doppelrampe und die angrenzenden Bereiche niedriger Konzentration enthält. Mit diesem Profil als Ausgangszustand wurde die Diffusionsrechnung mit dem gewählten Satz der Diffusionsparameter für 45 Tage Diffusionszeit in einem Temperaturintervall von 400-600 °C durchgeführt. Der dazu verwendete Parametersatz für  $D_0$  und  $Q_D$  sollte später von dem Optimierungsalgorithmus wieder gefunden werden und wird als „wahrer“ Wert bezeichnet. Aus dem berechneten, glatten Profil nach der Diffusion wurden fünf Datensätze mit rauschbehafteten emulierten „Messwerten“ erzeugt, wie sie von einer Linienmessung im REM

geliefert werden würden. Dazu wurden zu dem Konzentrationswert an jedem Knoten Zufallszahlen zwischen  $-0,04$  und  $+0,04$  addiert. Das entspricht der doppelten Standardabweichung der EDX-Messungen die an den Proben für den Versuch durchgeführt wurden. Als letzter Schritt des Rechenexperimentes wurde die Optimierungsrechnung für jedes der fünf emulierten Ergebnisprofile durchgeführt, mit dem Ausgangsprofil und einem zufälligen Start-Parameterpaar für  $D_0$  und  $Q_D$  als weitere Eingabegrößen. Die durch die Optimierungsrechnung ermittelten Parameter  $D_0$  und  $Q_D$  sollten möglichst gut mit dem wahren Wert übereinstimmen. In diesem Fall konnte die Methode mit Diffusionsrechnung und Optimierungsalgorithmus auf reale, gemessene Konzentrationsprofile angewandt werden.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Gezielte Darstellung großflächiger glatter Phasengrenzen in Gefügen des Systems Al-Cu

In einer Versuchsserie wurde untersucht, in wieweit eine ebene, makroskopisch glatte Grenzfläche zwischen zwei Phasen, die im Phasendiagramm durch ein Eutektikum getrennt sind, durch gerichtete Erstarrung erzeugt werden kann. Dazu wurden mögliche Wege, den Übergang von reinem  $\alpha$ -Al zu reinem  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu durch einen erzwungenen Konzentrationswechsel in der Schmelze während einer gerichteten Erstarrung zu erzeugen, betrachtet. Der Konzentrationswechsel durch Zulegieren von Al oder Cu wurde so gewählt, dass die Phase, die aus der umlegierten Schmelze im Gleichgewicht erstarrt, wechselte. Es wurde im Phasendiagramm also immer das Eutektikum überquert. Im ersten Ansatz (Kapitel 4.4 Pfad 1) wurde zunächst phasenreines  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu gerichtet erstarrt, dann Al zur Restschmelze zugegeben und nach einer Stabilisierungszeit weiter gerichtet erstarrt. Der entstandene Übergangsbereich ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

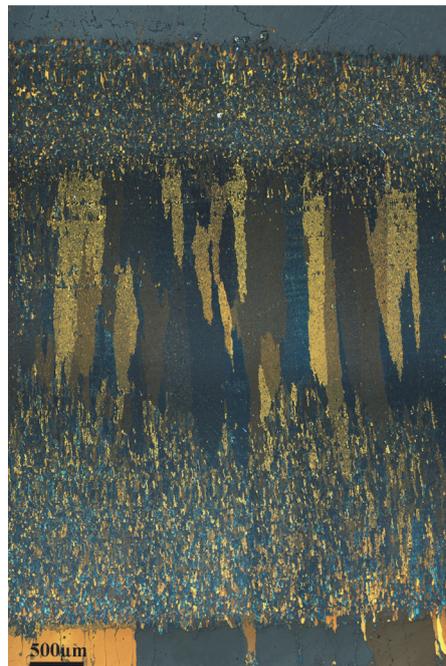


Abbildung 6.1: breiter eutektischer Übergangsbereich zwischen den nahezu phasenreinen Gebieten der  $\theta$ -Phase (unten) und der  $\alpha$  Phase nach Zugabe von Al zur Restschmelze und anschließendem gerichtetem Erstarren

Im unteren Teil liegt  $\theta$  phasenrein vor, am oberen Bildrand ist  $\alpha$  mit feinen  $\theta$ -Säumen an den Korngrenzen fast phasenrein zu sehen. Der Orientierungskontrast zwischen den

$\theta$ -Kristalliten entsteht durch die Verwendung von zwei Polarisationsfiltern im Strahlengang des Lichtmikroskops. Die großen, zusammenhängenden Bereiche gleicher Färbung und Struktur im Zentrum des Übergangsbereiches werden bei stärkerer Vergrößerung als eutektische Zellen identifiziert. Um die beiden beteiligten Phasen im Übergangsbereich besser unterscheiden zu können, und ihre Anteile zu quantifizieren, wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen mit Rückstreuelektronen (RE) erzeugt. Helle Bereiche in RE-Bildern enthalten schwerere Elemente als dunkle Bereiche. Die kupferarme  $\alpha$ -Phase erscheint im RE-Kontrast also dunkel und die kupferreiche  $\theta$ -Phase hell (Abb. 6.2). Ausgewählte Bildbereiche in den unterschiedlichen Zonen des Übergangsbereiches wurden binarisiert, um die lokalen Phasenanteile zu bestimmen. Das Gefüge direkt über dem reinen  $\theta$ -Gebiet im unteren Teil des Übergangsbereiches besteht aus ca. 55 %  $\theta$ . Im Zentrum, in eutektischen Zellen werden 47 %  $\theta$  gemessen und vor dem Übergang zur fast reinen  $\alpha$ -Phase 43 %  $\theta$ .

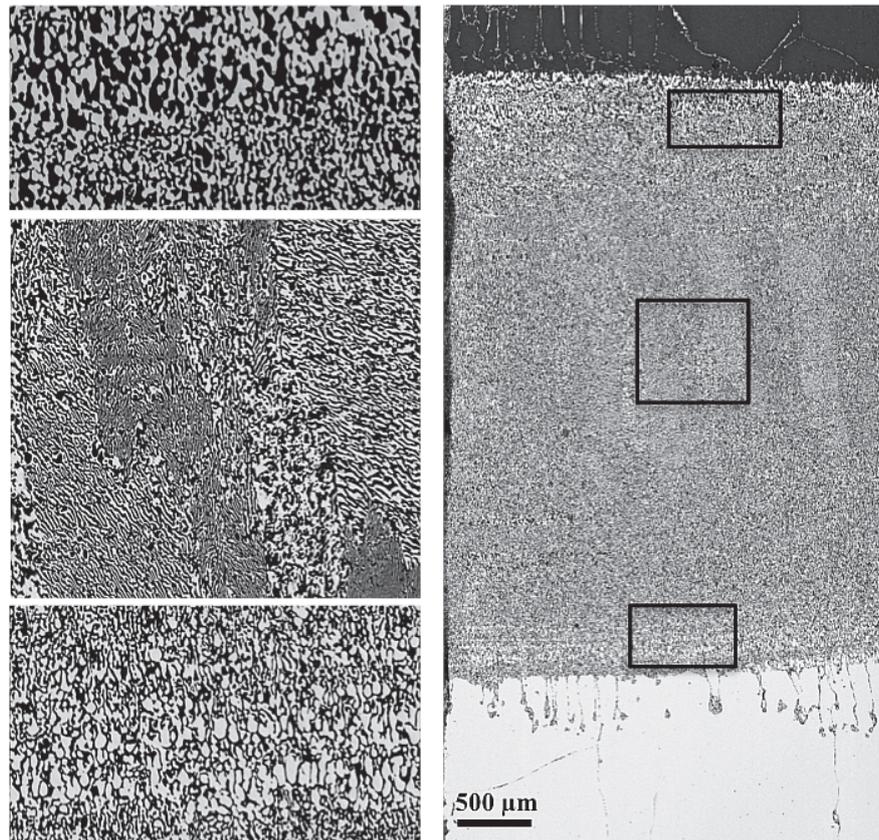


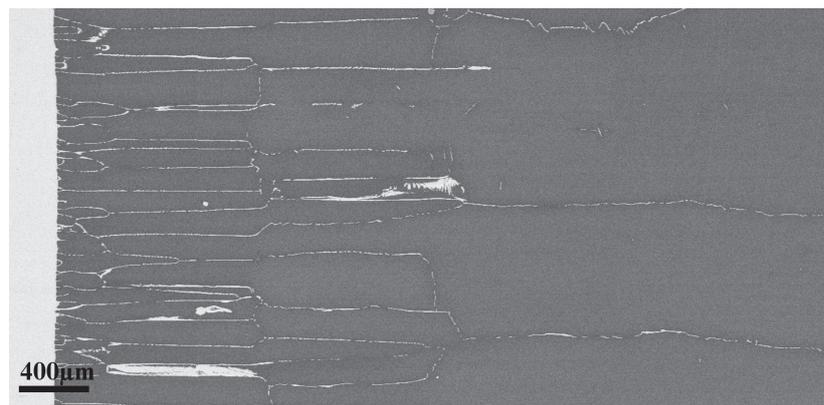
Abbildung 6.2: REM-Aufnahme des Gefügeübergangs von  $\theta$  zu  $\alpha$  im RE-Kontrast ( $\theta$ -hell,  $\alpha$ -dunkel) und vergrößerte Ausschnitte, in denen die  $\theta$ -Anteile zu 43, 47 und 55 % bestimmt wurden (von oben nach unten)

Nach der Zugabe von Al zur Schmelze, die mit dem gerichtet erstarrten  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  im Gleichgewicht stand, wurde das Al kontinuierlich aufgelöst. Die Temperatur unterhalb

der fest/flüssig Phasengrenze wurde durch die Leistungsregelung konstant gehalten. Der durch den Konzentrationswechsel entstandene, ca. 6 mm lange Übergangsbereich wurde im zweiten Ansatz für dieses Experiment (Kapitel 4.4 Pfad 2) nach der Al-Zugabe zurückgeschmolzen. Dazu wurde die Probe um 8 mm nach oben gefahren. Das nach anschließender Haltezeit und gerichteter Erstarrung von  $\alpha$  entstandene Gefüge im Bereich des Phasenwechsels ist in Abbildung 6.3 dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 6.3: Phasenübergang im Gefüge nach Erstarren von  $\alpha$  auf  $\theta$  durch Al-Zugabe zur Schmelze und Wiederaufschmelzen des eutektischen Übergangsbereiches mit  $\theta$ -Restkanälen im  $\alpha$ -Bereich, lichtmikroskopische Darstellung im polarisationskontrast (a) und REM-Übersicht des  $\alpha$ -Gebietes mit Entwicklung der  $\theta$ -Kanäle im RE-Kontrast (b)- (Darstellung im Vergleich zu a um  $90^\circ$  gedreht)

Im Vergleich zum ersten Versuchspfad zeigt sich hier ein abrupter Übergang ohne eutektischen Zwischenbereich. Zwischen den  $\alpha$ -Körnern ist entlang der Korngrenzen noch  $\theta$  eingelagert, wie der RE-Kontrast in Abbildung 6.3 b deutlich zeigt. Mit fortlaufender Erstarrung (in Abbildung 6.3 b nach rechts) wird der Anteil an  $\theta$  zwischen den immer größer werdenden  $\alpha$ -Körnern immer geringer.

Da trotz langer Haltezeiten zur Durcherstarrung der neu entstandenen Mushy-Zone noch beachtliche Mengen der Phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu die  $\alpha$ -Al Phase durchdringen, wurde in einem weiteren Versuch die zu erstarrende Phasenfolge gewechselt. Damit änderte sich auch die Richtung des Konzentrationswechsels während des Experimentes. Es wurde zunächst  $\alpha$  gerichtet erstarrt und die Restschmelze durch Zugabe von Cu so umlegiert, dass  $\theta$  im Gleichgewicht erstarrte. Der beim Konzentrationswechsel zu erwartende Übergangsbereich wurde wieder durch Hochfahren der Probe im Temperaturgradienten zurückgeschmolzen (siehe Kapitel 4.4 c). Der Wechsel der Konzentration in der Schmelze zu einem höheren Cu-Gehalt hat den Vorteil, dass mit einem vergleichsweise kleinen zugegebenen Cu-Stück wegen der viel größeren Dichte ein großer Konzentrationsprung in der Schmelze erreicht wird. Das Schmelzvolumen ändert sich dabei nur wenig. Das erzeugte Gefüge im Bereich des Phasenwechsels ist in Abbildung 6.4 in einer lichtmikroskopischen Darstellung zu sehen. Es entstand eine ebene Grenzfläche mit scharfem Übergang und ohne ein Durchdringen der Phasen.

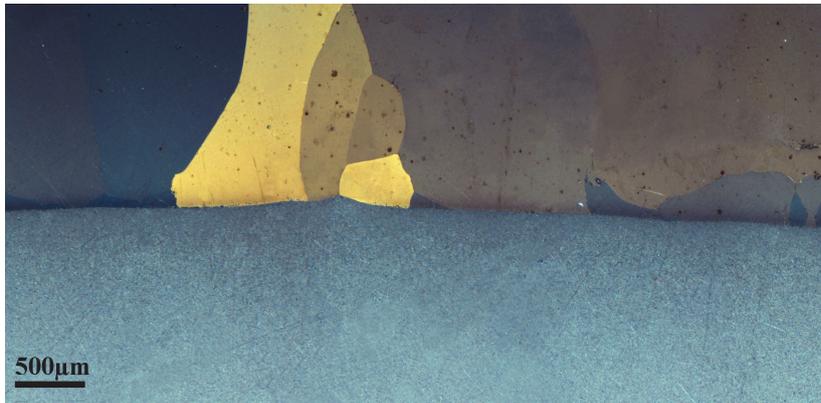
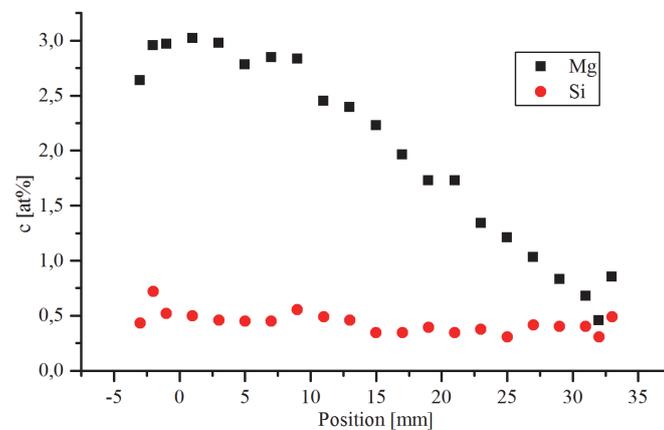


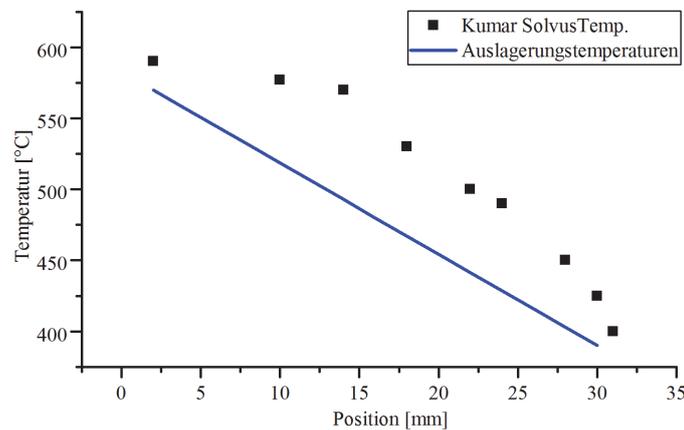
Abbildung 6.4: Phasenübergang im Gefüge nach Erstarren von  $\theta$  auf  $\alpha$  durch Cu-Zugabe zur Schmelze und Wiederaufschmelzen des eutektischen Übergangsbereiches. Die Phasen durchdringen einander nicht.

## 6.2 Beschreibung eines Pfades auf einer Solvusfläche im System Al-Mg-Si

Die Konzentrationen entlang der Probe SOLV01 wurden nach dem Walzen und anschließendem Homogenisieren mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) im REM bestimmt. Aus dieser Messung wurde die Länge und Lage der Konzentrationsgradienten bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen (Abbildung 6.5 a) sind die Grundlage zur Bestimmung der lokalen Auslagerungstemperaturen im zweiten Schritt des Experiments.



(a)



(b)

Abbildung 6.5: Konzentrationen der durchgestarrten Mushyzone nach dem Verlängern durch Walzen in Probe SOLV01 (a) und zu den lokalen Konzentrationen aus Isothermen aus Literatur [29] abgeschätzte Solvustemperaturen mit daraus abgeleitetem Temperaturverlauf (Zielwerte) während der Auslagerung im Temperaturgradient (b)

Für einige der gemessenen Konzentrationen entlang der Probe wurden die korrespondierenden Solvustemperaturen aus den verfügbaren isothermen Phasendiagrammschnitten nach H. Feufel et al. [29] abgeschätzt (Abb. 6.5 b). Auf der Grundlage dieser, als Annäherung zu verstehen, Solvustemperaturen wurde der Temperaturverlauf für die Auslagerung der Probe festgelegt. Die Auslagerungstemperaturen müssen überall entlang der Konzentrationsrampe unterhalb dieser abgeschätzten lokalen Solvustemperaturen liegen. Fortan ist nur die mit der Unterkühlung einhergehende Übersättigung bezüglich des Mischkristalls von Interesse. In Abbildung 6.5 b ist der für die Auslagerung eingestellte Temperaturverlauf entlang der Probe aufgetragen. Zusätzlich sind die zur Abschätzung genutzten, jeweils zur lokalen Probenkonzentration korrespondierenden Solvustemperaturen aus der Literatur [29] dargestellt. Während der Auslagerung im Temperaturgradient wurden die Temperaturen von in die Probe eingebrachten Thermoelementen gemessen. Die Temperaturen waren über die Auslagerungszeit von 24 h stabil, bis auf eine maximale Schwankung um  $\pm 0,69$  K.

Die Korrelation von Probenposition und Auslagerungstemperatur erfolgte über die kleinen Bohrungen für die Thermoelemente. Sie markierten mit einem Ortsfehler von  $\pm 0,25$  mm den Ort der Temperaturmessung an zwei Positionen. Jede abgetrennte Scheibe wurde durch ihre Position bezüglich einer Bohrung ihrer Auslagerungstemperatur zugeordnet. Der Ortsfehler der Positionsmessung war  $\pm 0,05$  mm.

Während der Untersuchungen im TEM wurden zunächst Ausscheidungen nachgewiesen. Nur das Vorhandensein von Ausscheidungen ist ein sicherer Beweis dafür, dass eine Übersättigung abgebaut wurde und eine zusätzliche Bestätigung, dass die untersuchte Probenscheibe im Mehrphasengebiet gegläht wurde. In den 16 untersuchten TEM-Proben wurden ausschließlich  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Ausscheidungen gefunden, die gesamte Probe wurde also im Zweiphasengebiet  $\alpha\text{-Al} + \text{Mg}_2\text{Si}$  ausgelagert. In Abbildung 6.6 ist eine Übersichtsaufnahme einer TEM-Probe mit Ausscheidungen und exemplarisch zwei Ausscheidungen aus TEM-Scheiben zweier verschiedener Auslagerungstemperaturen dargestellt.

Die mit EDX im TEM gemessenen Konzentrationen sind zur besseren Anschaulichkeit in Abb. 6.7 für beide Elemente getrennt in binären Diagrammen dargestellt. Dabei wurden die Achsen so gewählt, dass sich der für Phasendiagramme übliche Auftrag von Temperatur über der Konzentration ergibt.

Die beiden Diagramme stellen die Projektion eines Pfades auf die binären Randflächen Al-Mg und Al-Si des ternären Al-Mg-Si Phasendiagramms dar. Die ermittelten Werte für Gleichgewichtskonzentrationen bei 16 diskreten Auslagerungstemperaturen liegen wegen der statistischen Messunsicherheit und zufälliger Fehler während der Messung nicht auf einer stetigen Linie. Im untersuchten Bereich des Phasendiagramms wur-

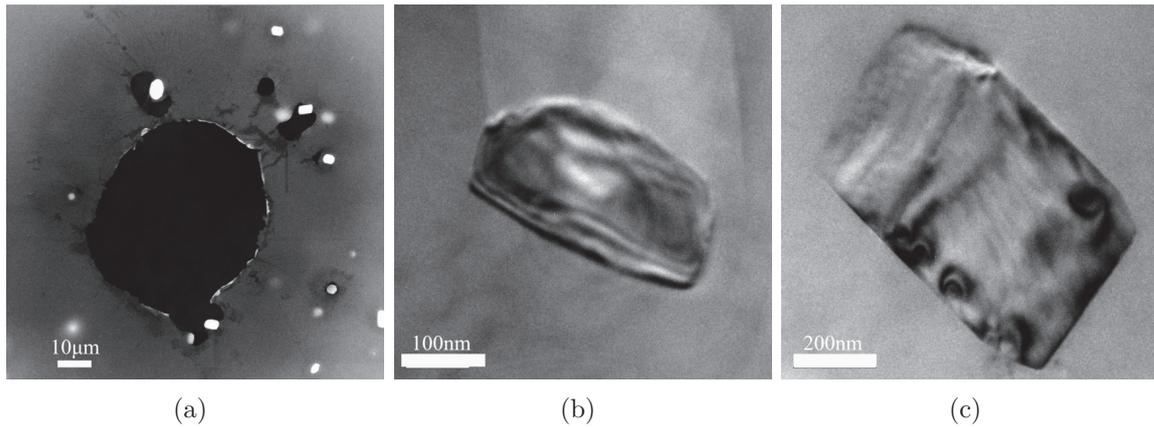
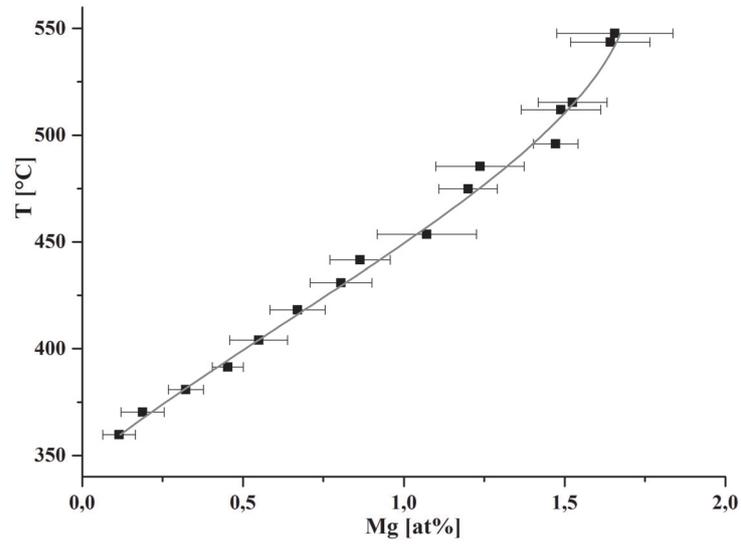
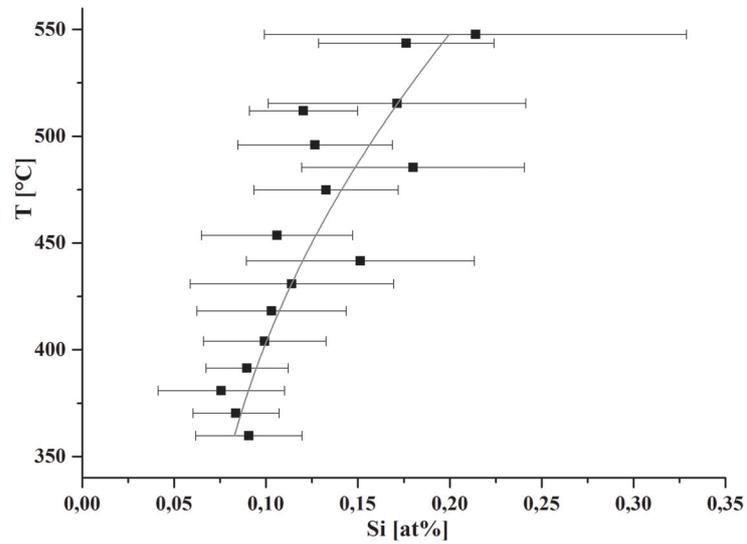


Abbildung 6.6: Übersicht einer Probenscheibe mit Ausscheidungen im REM (a), TEM-Aufnahmen von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Ausscheidungen bei 381 °C (b) und 475 °C (b)

den in den Proben ausschließlich  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Ausscheidungen gefunden, es wird daher eine stetige Solvusfläche erwartet (Unstetigkeiten könnten durch Phasenwechsel im Temperaturbereich auftreten). Mit der Bedingung, dass der Verlauf des Pfades stetig sein muss, kann die Beschreibung des Solvuspades durch die Anpassung eines Polynoms höherer Ordnung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verbessert werden. Dieser stetige Verlauf durch die gemessenen Konzentrations-Temperatur-Messwerte ist das Ergebnis der auf die Probe Al-Mg-Si angewandten Methode zur Bestimmung von Solvuspäden aus einer einzelnen Auslagerungswärmebehandlung. Der Verlauf der angepassten Funktion ist in Abb. 6.7 ebenfalls dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 6.7: Gemessene Konzentrations-Temperatur-Paare, Projektionen des Pfades im ternären System Al-Mg-Si auf die Randsysteme Al-Mg und Al-Si

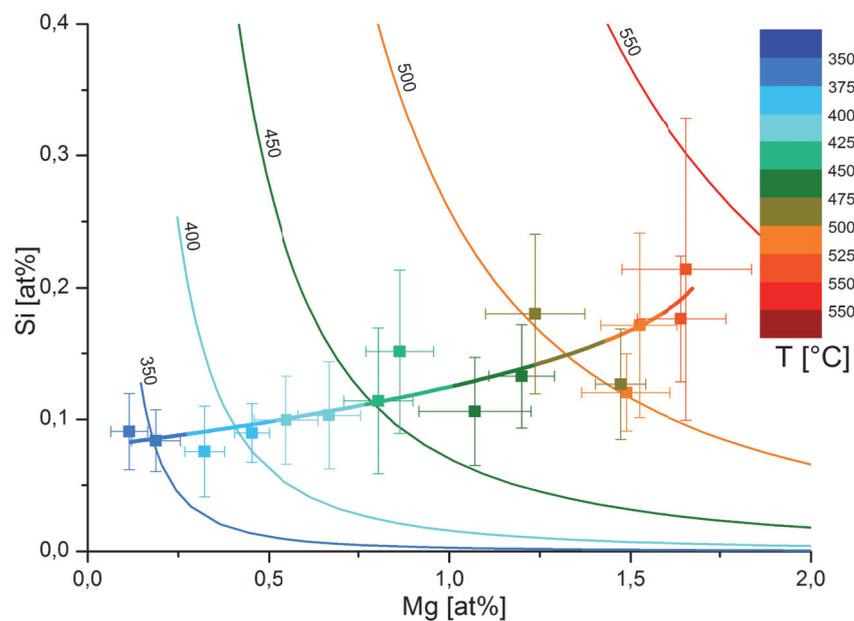


Abbildung 6.8: Gemessene Konzentrationen und polynomisch angepasster Pfad im Vergleich zu mit Calphad berechneten Isothermen [67]

### 6.3 Interdiffusionskoeffizienten bestimmt durch Gradientenexperiment in Verbindung mit numerischen Diffusionsrechnungen

#### 6.3.1 Ergebnisse aus Rechenexperimenten

Die berechneten Diffusionsprofile für 45 Tage Diffusionszeit mit den angenommenen Diffusionsparametern  $D_0=2,9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_D=130,2 \text{ kJ/mol}$  sind für ein Stufenprofil, eine Konzentrationsrampe und eine Doppelrampe in Dachform in Abbildung 6.9 dargestellt. Das Stufenprofil zeigt nach der simulierten Wärmebehandlung im Temperaturgradienten deutliche lokale Konzentrationsänderung. Der Temperaturbereich, aus dem Informationen zur Diffusion aus den geänderten Konzentrationen gewonnen werden können, ist jedoch mit ca. 30 K (von 520–550 °C) klein (siehe Abb. 6.9 a). Bei der einzelnen Konzentrationsrampe erstreckt sich das Konzentrationsprofil über einen ausgedehnten Temperaturbereich während der Diffusionsglühung. Das Diffusionsprofil zeigt nur an den Rampenenden, korrespondierend zu zwei kleinen Temperaturintervallen, eine Änderung der lokalen Konzentrationen. Am Rampenende bei niedrigen Glühtemperaturen sind die Konzentrationsänderungen zudem sehr klein (siehe Abb. 6.9 b). Abbildung 6.9 c zeigt die doppelte Konzentrationsrampe vor und nach der

simulierten Diffusionsglühung. Das Profil erstreckt sich anfänglich über die gleiche Probenlänge wie die einfache Rampe, doch die lokalen Konzentrationsgradienten sind ungefähr doppelt so steil. Nach der Diffusionsglühung liegen fast kontinuierlich über ein Temperaturintervall von ca. 100 K Informationen zur lokalen Konzentrationsänderung vor.

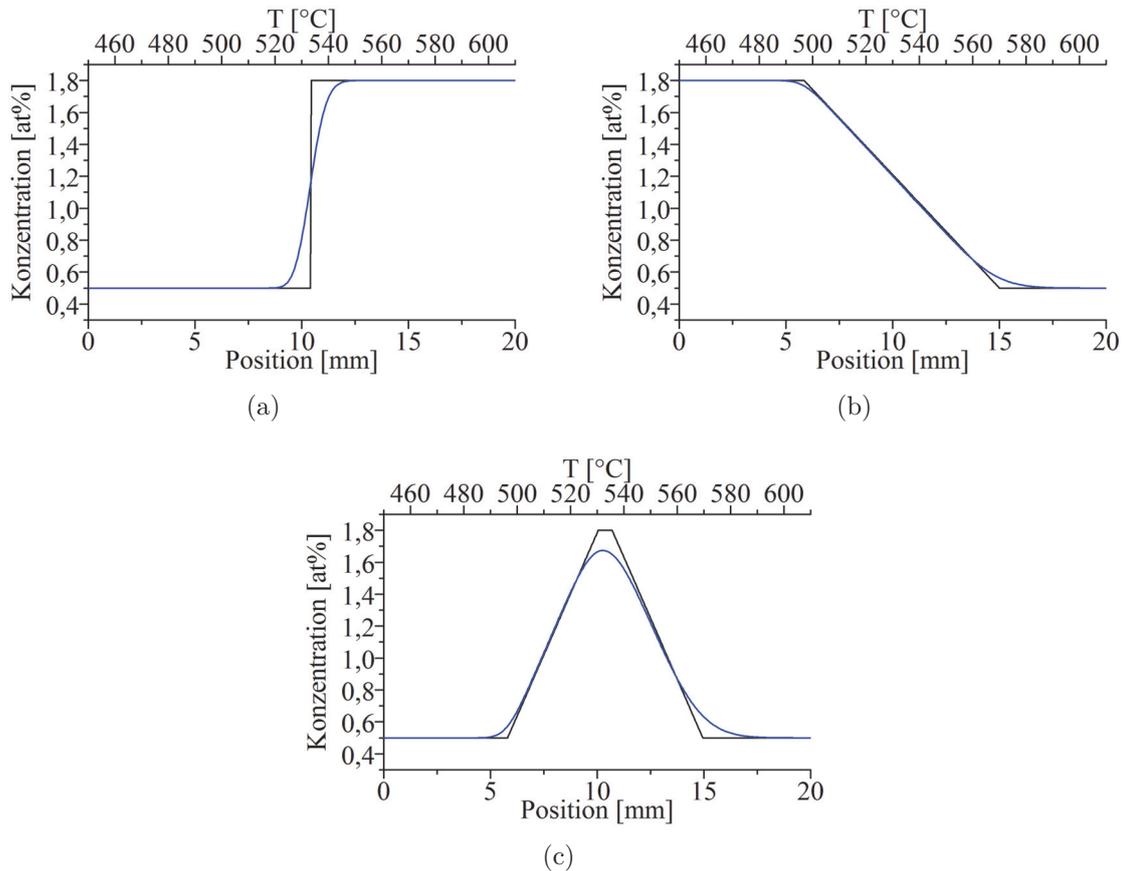


Abbildung 6.9: Simulierte Diffusionsprofile nach Diffusionsglühung im Temperaturgradienten für verschiedene Ausgangsprofile: Stufenprofil(a), einzelne Konzentrationsrampe (b) und eine über die gleiche Probenlänge ausgedehnte Doppelrampe (c)

Um die Zuverlässigkeit der erhaltenen Diffusionsparameter  $D_0$  und  $Q_D$  zu überprüfen, die aus statistisch streuenden Messwerten durch einen Optimierungsalgorithmus bestimmt werden, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Aus dem mit den Parametern  $D_0=2,9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_D=130,2 \text{ kJ/mol}$  berechneten Diffusionsprofil aus Abbildung 6.9c wurden durch Addition von Zufallszahlen aus dem Intervall  $\pm 0,04$  mehrere mit Streuung behaftete Profile emuliert. Diese Profile repräsentieren Messdatensätze. Einer dieser Datensätze ist in Abbildung 6.10 a dargestellt. Die Ergebnisse der Parameteroptimierungen mit den jeweiligen emulierten Messdatensätzen sind in Ab-

bildung 6.10 b zusammengefasst. Die Parameterpaare liegen auf einer Diagonalen im Diagramm und schwanken um weniger als eine viertel Größenordnung für  $D_0$  und ca.  $\pm 3$  kJ/mol für  $Q_D$  um den Erwartungswert, mit dem die Berechnung des zugrundeliegenden Diffusionsprofils durchgeführt wurde. Die Methode hat eine ausgezeichnete Genauigkeit für ein Verfahren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten, wie später in dieser Arbeit gezeigt wird.

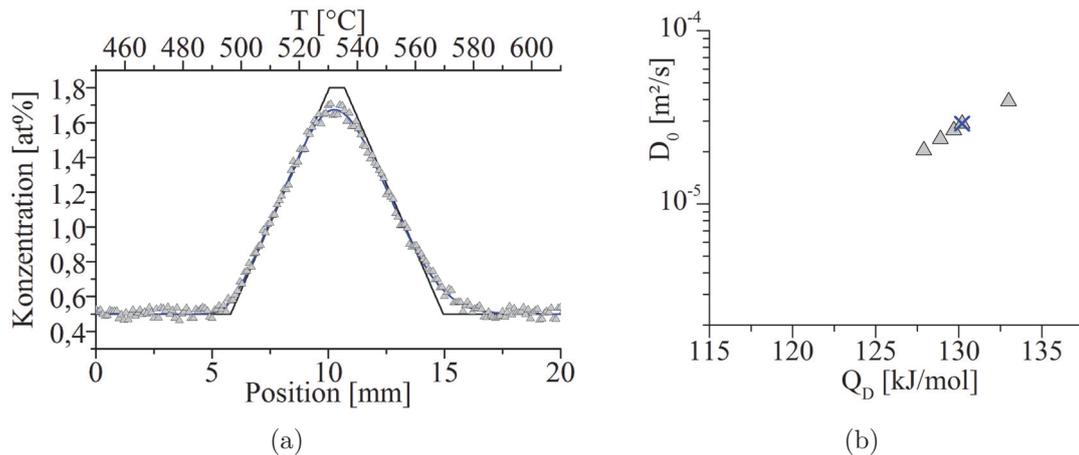


Abbildung 6.10: Ausgangsprofil und ideales Profil, berechnet mit dem Wertepaar  $D_0=2,9 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s und  $Q_D=130,2$  kJ/mol [54] und Überlagerung mit einem der emulierten Messdatensätze (a); Resultate der Optimierungsrechnungen mit verschiedenen emulierten Messdatensätzen (Dreiecke) neben dem Erwartungswert (b)

### 6.3.2 Ergebnisse aus experimentellen Konzentrationsprofilen und numerischer Auswertung

Die Ergebnisse der EDX- Konzentrationsmessungen an Probe Al-Cu-01 vor und nach der Diffusionsglühung sind in Abbildung 6.11 dargestellt. In dem Diagramm sind die lokalen Konzentrationen sowohl über dem Ort, als auch über der lokalen Proben temperatur abgetragen. Der Vergleich der beiden Konzentrationsverläufe zeigt die während der Diffusion entstandene Asymmetrie. Aus dem Plateau zwischen den beiden Rampen hat sich ein Konzentrationsmaximum, das zur kalten Seite des ehemaligen Plateaus verschoben ist, entwickelt. Bei den hohen Temperaturen hat sich das ehemalige Ende der Konzentrationsrampe so weit verändert, dass sich der Konzentrationsgradient im ehemaligen Bereich konstant niedriger Konzentrationen bis zur Stirnfläche, an der die Wärme eingeleitet wurde, erstreckt. Der Übergang der Rampe zum Gebiet konstant niedriger Cu-Konzentration bei niedrigen Temperaturen hat sich nur wenig verschoben.

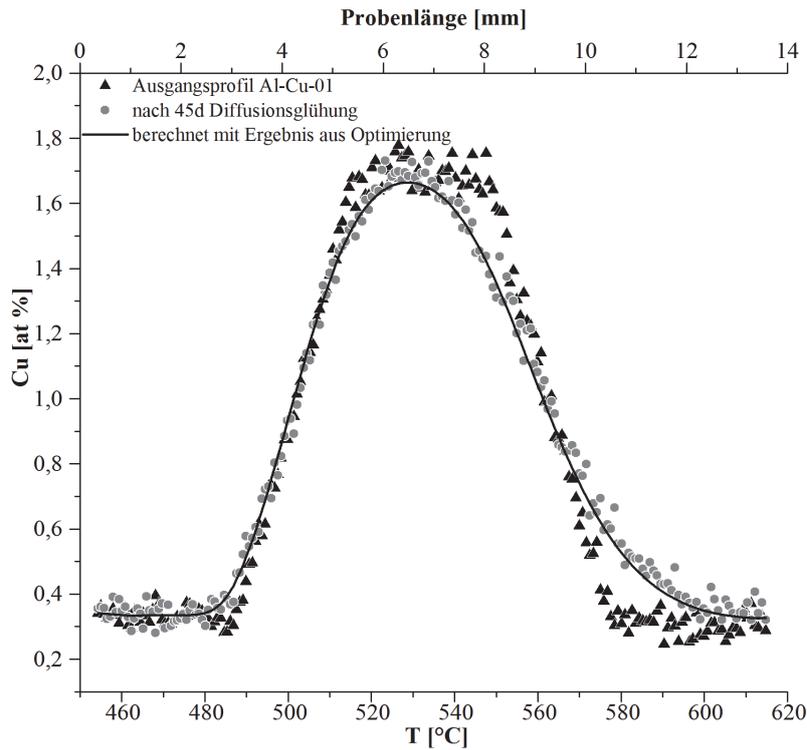


Abbildung 6.11: EDX-Konzentrationsprofile vor und nach dem Langzeitdiffusionsversuch für Probe Al-Cu-01 sowie berechnetes Konzentrationsprofil mit  $D_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_D = 118 \text{ kJ/mol}$  aus dem Optimierungsergebnis

Im REM wurde auf der Stirnfläche eine Oxidkruste nachgewiesen (Abbildung 6.12), die vorrangig aus CuO besteht, das sich auf dem beheizten Cu-Block im Ofen gebildet hatte. Die auf den Cu-Block aufgebraachte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht konnte die Oxidation des Kupfers nicht verhindern. Es wurde nach diesem Befund geprüft, ob Cu von der Stirnfläche in die Probe eindiffundiert ist. Dazu wurde eine Linienmessung der Cu-Konzentration parallel zur Stirnfläche, knapp oberhalb der Oxidkruste durchgeführt. Entsprechend der unebenen Grenzfläche zum Oxid, würde das eindiffundierende Kupfer zu schwankenden Cu-Konzentrationen entlang dieser gemessenen Linie führen.

Die Messungen der Konzentrationen in Querrichtung in Abbildung 6.13a zeigen eine konstante Kupferkonzentration knapp oberhalb der Grenzfläche zum Oxid. In Zusammenhang mit dem innerhalb der Probe zur Stirnfläche hin abfallenden Gradienten der Cu-Konzentration wird geschlussfolgert, dass aus der Richtung des Cu-Heizblocks kein Cu in die Probe eindiffundiert ist. Die Auswertung der Flächen unter den gemessenen Konzentrationsprofilen vor und nach der Diffusion ergab dennoch eine Flächenzunahme um 1,6 % während der Diffusion.

Abbildung 6.13b zeigt die Konzentrationen beim Kurvenmaximum in Querrichtung von

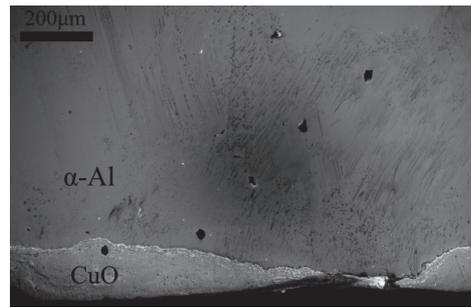
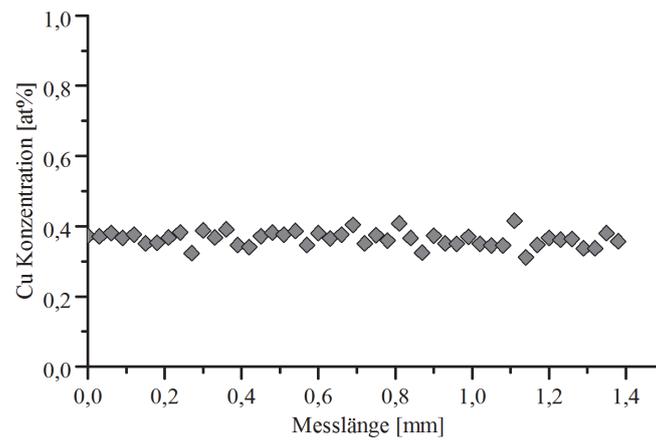
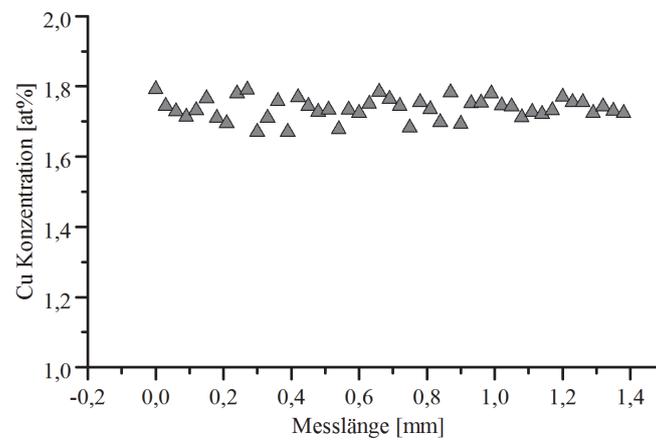


Abbildung 6.12: Eine Oxidkruste (hauptsächlich CuO) liegt an der beheizten Stirnfläche formschlüssig an

einer Kante des Schliffs zur anderen. Die Konzentration ist homogen im Rahmen der Messunsicherheit. Es wird davon ausgegangen, dass keine Diffusion in Querrichtung der Probe aufgetreten ist, wie sie beispielsweise durch Oxidbildung an der Oberfläche auftreten würde. Diese Messung bestätigt, dass die Diffusion in den Proben bei dieser experimentellen Bestimmungsmethode der Diffusionsparameter eindimensional verläuft.



(a)



(b)

Abbildung 6.13: Cu-Konzentrationsmessungen quer zur Längsachse der Probe: knapp oberhalb der Oxidkruste (a) und im Bereich des Konzentrationsmaximums (b)

Die gemessenen Konzentrationsprofile vor und nach der Diffusion wurden als Vektoren zusammen mit dem Temperaturverlauf während der Auslagerung in das *Matlab*-Programm eingepflegt. Die Optimierung wurde von verschiedenen Startwerten für die Diffusionsparameter begonnen, um lokale und globale Minima zu identifizieren. Die Optimierungsergebnisse für  $D_0$  und  $Q_D$ , die von verschiedenen Startwerten erreicht wurden, und die jeweils verbleibende Restdifferenz (Summe der quadrierten Abweichungen über alle Knoten) zwischen dem berechneten und dem experimentellen Profil nach der Diffusion, sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht der Optimierungsergebnisse von verschiedenen Startwerten für Probe Al-Cu-01

Startwerte		Ergebnis		Restdifferenz
$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$Q_D$ [kJ/mol]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$Q_D$ [kJ/mol]	
$1,0 \cdot 10^{-5}$	122	<b><math>4,23 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>118</b>	<b>0,2988</b>
$1,5 \cdot 10^{-7}$	90	$6,88 \cdot 10^{-8}$	90	0,3189
$2,0 \cdot 10^{-6}$	140	<b><math>4,35 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>118</b>	<b>0,2988</b>
$2,0 \cdot 10^{-4}$	200	$2,1 \cdot 10^{-3}$	161	0,3345
$3,0 \cdot 10^{-8}$	80	$1,55 \cdot 10^{-8}$	80	0,3368

Aus den beiden Ergebnissen mit minimaler Restdifferenz wird das Resultat der auf die Probe Al-Cu-01 angewandten Methode aus beiden Werten gemittelt und auf eine signifikante Stelle gerundet zu  $D_0 = 4,3 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s und  $Q_D = 118$  kJ/mol. Das mit diesen Diffusionsparametern berechnete Diffusionsprofil ist als durchgezogene Linie in Abbildung 6.11 dargestellt. Der Verlauf der Linie stimmt gut mit dem experimentellen Profil nach der Diffusion überein.

Zwei Ergebnisse aus der Auswertung von Probe Al-Cu-01, namentlich die Ausdehnung des Konzentrationsgradienten bis zur Stirnfläche der Probe und die Zunahme des Brutto-Cu-Gehaltes, lassen Spielraum zum Anzweifeln des Resultates für  $D_0$  und  $Q_D$ . Für Probe Al-Cu-02 wurden daher einige Rahmenbedingungen für den Diffusionsversuch abgeändert. Zum einen waren die Bereiche niedriger Cu-Konzentration neben den Konzentrationsrampen wesentlich länger und zum anderen wurde der Temperaturgradient bei der Diffusionsglühung etwas flacher gewählt. Durch den veränderten Temperaturgradienten wurde sichergestellt, dass sich am kälteren Rampenende die lokalen Konzentrationen signifikant durch Diffusion veränderten, aber gleichzeitig die Diffusionsfront auf der heißen Seite das Probenende nicht erreichte.

Die Ergebnisse der EDX- Konzentrationsmessungen an Probe Al-Cu-02 vor und nach der Diffusionsglühung sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Flächen unter den beiden Profilen sind gleich (99,8% Übereinstimmung) und auf der heißen Seite wird das Probenende von der Diffusion mit Sicherheit nicht erreicht; die Konzentrationen bleiben ca. 2 mm nach dem ursprünglichen Ende der Konzentrationsrampe konstant.

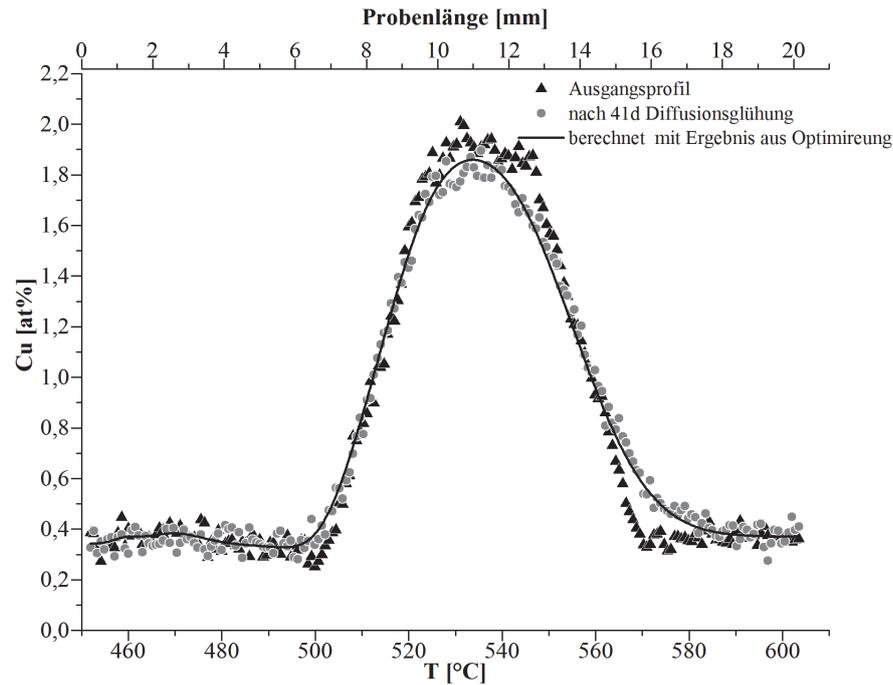


Abbildung 6.14: EDX-Konzentrationsprofile vor und nach dem Langzeitdiffusionsversuch für Probe Al-Cu-02 sowie berechnetes Konzentrationsprofil mit  $D_0 = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_D = 124 \text{ kJ/mol}$  aus dem Optimierungsergebnis

Die Bestimmung der Diffusionsparameter aus den gemessenen experimentellen Konzentrationsprofilen der Probe Al-Cu-02 erfolgte ebenfalls von verschiedenen Startwerten für  $D_0$  und  $Q_D$ . Die jeweiligen Zeilwerte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Übersicht der Optimierungsergebnisse von verschiedenen Startwerten für Probe Al-Cu-02

Startwerte		Ergebnis		Restdifferenz
$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q_D$ [kJ/mol]	$D_0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q_D$ [kJ/mol]	
$8,3 \cdot 10^{-6}$	115	$1,53 \cdot 10^{-5}$	124,11	0,1034
$8,3 \cdot 10^{-7}$	95	$2,21 \cdot 10^{-7}$	95,35	0,1231
$8,3 \cdot 10^{-7}$	140	$1,57 \cdot 10^{-5}$	124,33	0,1034
$5,15 \cdot 10^{-4}$	145	$1,59 \cdot 10^{-5}$	124,38	0,1034
$5,15 \cdot 10^{-4}$	125	$1,57 \cdot 10^{-5}$	124,33	0,1034

Nur einer der gewählten Startwerte führte in ein lokales Minimum. Alle anderen Ergebnisse mit gleicher Restdifferenz (nach Rundung auf vier signifikante Stellen durch *MATLAB*) werden gemittelt und auf eine signifikante Stelle gerundet. Das Resultat für die Diffusionsparameter für Interdiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al, die aus der verbesserten

experimentellen Durchführung an Probe Al-Cu-02 ermittelt wurden, ist

$$D_0 = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \text{ und}$$

$$Q_D = 124,3 \text{ kJ/mol.}$$

Die Referenzprobe Al-Cu-REF mit der ursprünglich homogenen Konzentration von 0,7at% Cu hatte nach der Glühung im Temperaturgradienten die in Abbildung 6.15 dargestellte Konzentrationsverteilung über die Probenlänge. Es konnte keine Veränderung der Cu-Konzentration hinsichtlich einer Anreicherung am heißen oder kalten Probenende festgestellt werden. Thermomigration verursacht bei der Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten Methode im System Al-Cu demnach keinen überlagerten Effekt zur lokalen Veränderung der Konzentrationen.

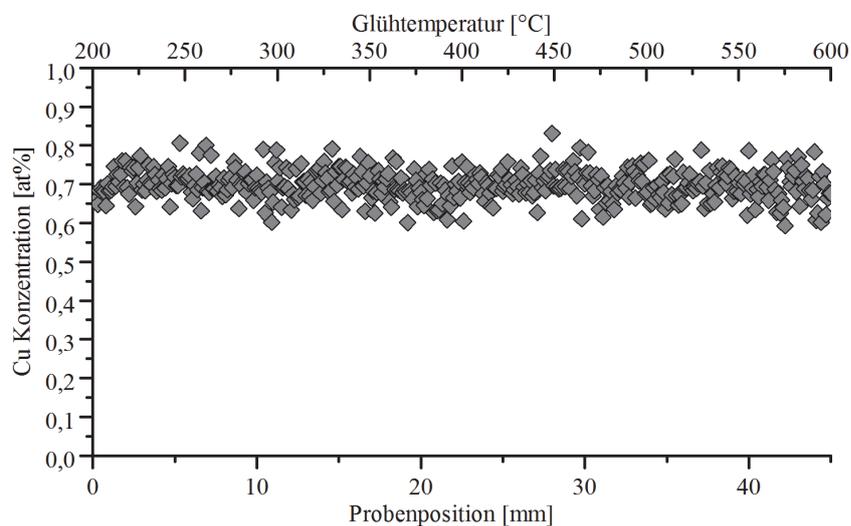


Abbildung 6.15: EDX-Konzentrationsverlauf entlang Probe Al-Cu-REF nach 40 Tagen Glühung im Temperaturgradienten

## 7 Diskussion

### 7.1 Darstellung spezieller Phasengrenzen im Gefüge durch Erstarrung im Temperaturgradienten

Zwei reine Phasen an einer ebenen, glatten, großflächigen Grenzfläche miteinander in stoffschlüssigen Kontakt zu bringen, ist im einfachsten Fall durch eine Diffusionsglühung der zwei aneinander gepressten, polierten Oberflächen möglich. Die Oxidschicht, die meist auf den Oberflächen vor dem Fügen vorlag und sich dann in der Grenzschicht befindet, kann für verschiedene Anwendungen oder Untersuchungen an der Grenzfläche störend sein. Zudem lassen sich viele intermetallische Phasen aufgrund ihrer Sprödigkeit bei gleichzeitig geringer Festigkeit nicht auf diesem Wege mit anderen Phasen verbinden. Schon kleine mechanische Spannungen führen zum Zerfallen der Proben. Meist ist die Herstellung großer Proben der reinen intermetallischen Phase nur durch gerichtete Erstarrung mit ebener Erstarrungsfront möglich, sofern die Phase in einem kleinen Temperaturbereich mit Schmelze im Gleichgewicht vorliegt [68]. Da gerade intermetallische Phasen aufgrund ihrer Struktur oft besondere Eigenschaften haben (piezoelektrische, magnetische, thermoelektrische), die für funktionelle Materialien von Interesse sind, kann die Erzeugung einer idealen Kontaktfläche zu einer anderen Phase des Legierungssystems erwünscht sein. Für funktionelle Grenzflächen oder für die Untersuchung von Grenzflächeneffekten, kann die im Folgenden besprochene Erstarrungsmethode zur Erzeugung einer großflächig ausgedehnten, ebenen und verunreinigungsfreien Grenzfläche zwischen zwei festen Phasen (beispielsweise einer metallischen und einer intermetallischen Phase) genutzt werden.

Nach eutektischer Erstarrung liegt die Grenzfläche zwischen lamellar fein verteilten Phasen vor. Bei Ausscheidungsbildung kann aufgrund vieler kleiner Partikel eine große Grenzflächendichte erzeugt werden. Eine ebene, glatte über einige  $\text{mm}^2$  ausgedehnte Grenzfläche zwischen zwei Phasen, die durch ein Eutektikum getrennt sind, konnte bislang durch Erstarrung oder Festphasenumwandlung nicht erzeugt werden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie eine intermetallische Phase rein auf einer zweiten, zuvor im gleichen Erstarrungsexperiment erzeugten Phase, erstarrt werden kann. Die Phasen sind dabei im Phasendiagramm durch ein Eutektikum getrennt. In einer Machbarkeitsstudie wurden experimentelle Wege für die Erstarrung der Phasen  $\alpha\text{-Al}$  und  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  untersucht. In Abhängigkeit von den eingestellten Schmelzkonzentrationen und der Probenpositionierung im Temperaturgradient kommt es zu einem abrupten, ebenen Phasenübergang im Gefüge oder es wird ein zweiphasiger Übergang im Gefüge erzeugt, in welchem sich die Phasen über eine gewisse Probenlänge durchdringen. Es wurden drei experimentelle Pfade untersucht. Jeder Pfad hat folgende generelle Ab-

folge: Erstarrung der ersten Phase, Änderung der Konzentration der Restschmelze die bei der Erstarrung über der ersten Phase steht, und Erstarrung der zweiten Phase aus der neuen Schmelzzusammensetzung.

Die bei den jeweiligen Erstarrungsfolgen gewählten Startlegierungen und die Zielzusammensetzung nach dem Umlegieren der Schmelze sind zum besseren Verständnis in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.

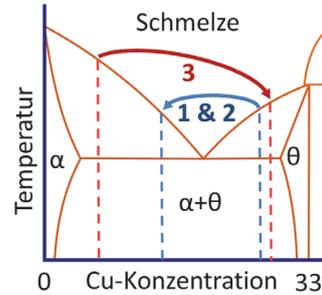


Abbildung 7.1: Teil des Al-Cu Phasendiagramms (schematisch) mit den durchgeführten Konzentrationswechseln in den Versuchspfaden 1–3

Die aus Versuchspfad 1 hervorgegangene Probe zeigt einen breiten Übergang des Gefüges in welchem sich die  $\alpha$ - und  $\theta$ -Phasenanteile zu höheren  $\alpha$ -Anteilen verändern und über eine gewisse Strecke auch eutektische Erstarrung stattfand (Abb. 6.3). Während des Konzentrationswechsels und für eine anschließende Stabilisierungszeit wurde die Probe nicht bewegt. Die Solidustemperatur der Zusammensetzungen vor und nach dem Umlegieren (und aller dazwischenliegenden) entspricht der eutektische Temperatur  $T_{\text{eut}}$ . Trotz der konstanten Regeltemperatur unterhalb der Induktionsspule, hat sich die Position der eutektischen Temperatur (innerhalb der ersten Spulenwindung) und der fest/flüssig Phasengrenze innerhalb der Induktionsspule nach oben verschoben. Während der Verschiebung von  $T_{\text{eut}}$  beim Auflösen der zugegebenen Al-Menge fand kurzzeitig eutektische Erstarrung statt. Die Veränderung des Temperaturgradienten innerhalb der Induktionsspule durch das Zulegieren einer großen Menge Al kann diese Verschiebung der Position von  $T_{\text{eut}}$  verursacht haben. In der Schmelze haben sich beim Umlegieren viele Parameter wie Schmelzvolumen, elektrischer Widerstand, Wärmeleitung oder Konvektionsverhalten verändert. Da die flüssig/fest Phasengrenze innerhalb der Spule lag, wo der Temperaturgradient nicht linear ist (bedingt durch die zunehmende Feldliniendichte des e-Feldes mit dem Eintritt in die Induktionsspule), kann sich die lokale Temperatur innerhalb der Spule um einige 10 K verändern, trotz der Regelung der Temperatur knapp unterhalb der Spule!

Bei Versuchspfad 2 wurden die gleichen Konzentrationen vor und nach dem Umlegieren gewählt. Nachdem sich die beim Umlegieren zugegebene Al-Menge aufgelöst hatte, wurde die Probe um 8 mm nach oben gefahren und anschließend zur Stabilisierung

ortsfest gehalten. Durch das Hochfahren wurde die oben beschriebene Verschiebung der eutektischen Temperatur in der Probe korrigiert. Der Bereich, wo sich die Phasen durchdringen und eutektische Erstarrung stattfand, wurde dabei zurückgeschmolzen. Bei Versuchspfad 1 und 2 findet in der Stabilisierungszeit nach dem Umlegieren die Durcherstarrung des Zweiphasengebietes  $\alpha$ -Al/Schmelze statt. In den Proben aus beiden Pfaden ist eine ebene Grenze zum fast phasenreinen  $\alpha$ -Gebiet entstanden. An der Position dieser Grenze lag während der Haltezeit die eutektische Temperatur vor. In den Proben sind im  $\alpha$ -Gebiet noch  $\theta$ -Säume zu sehen (siehe Abb. 6.2 & 6.3). Das flüssig/fest Zweiphasengebiet ist in 24 h Haltezeit (bei Pfad 1) demnach nicht komplett durcherstarrt. An der Wurzel dieser Mushy-Zone lagen noch Schmelzkanäle vor. Die Cu-Konzentration der Schmelze nach dem Umlegieren lag weit über der maximalen Cu-Löslichkeit von  $\alpha$ . Dadurch war zu Beginn der Durcherstarrung an der Wurzel der Mushy-Zone ein hoher Schmelzanteil vorhanden. Die von Fischer [18] und Siber [19] beobachtete „Schließung“ der Mushy Zone in den oberen, heißen Bereichen führt zum Einschließen der Schmelze an der Wurzel. Der Massetransport in die darüberliegende Schmelze ist dann behindert. Zur Erzeugung einer Grenzfläche, an der beide Phasen über die gesamte Fläche jeweils phasenrein vorliegen, sollte die Zielkonzentration nach dem Umlegieren so nah wie möglich an der maximalen Löslichkeit der Legierungselemente in der zu erstarrenden Phase liegen. Dadurch ist der initiale Schmelzanteil bei  $T_{\text{eut}}$  klein.

Der Wechsel der Erstarrungsfolge im experimentellen Pfad 3 erleichterte die Umsetzung eines großen Konzentrationssturzes, da durch Zugabe eines kleinen Cu-Volumens eine große Konzentrationsänderung erzeugt werden kann. Der erwartete zweiphasige Bereich, der beim Umlegieren entsteht, wurde ebenfalls durch Hochfahren der Probe zurückgeschmolzen. Die auf dem zuerst erstarrten  $\alpha$  entstandene  $\theta$ /Schmelze-Mushy-Zone ist komplett durcherstarrt. An der Position, wo während der Haltezeit nach dem Umlegieren  $T_{\text{eut}}$  anlag, befindet sich ein idealer Übergang zwischen den jeweils reinen Gebieten bestehend aus  $\alpha$  und  $\theta$  (siehe Abb. 6.4). Die Elementkonzentrationen in den Phasen an der Grenzfläche haben sich während der Haltezeit entsprechend den Gleichgewichtskonzentrationen der Phasen bei  $T_{\text{eut}}$  eingestellt.

Die beschriebene Methode der gerichteten Erstarrung mit Konzentrationswechsel in der Schmelze während des Prozesses ermöglicht die Herstellung einer ebenen, über einige  $\text{mm}^2$  ausgedehnten Grenzfläche zwischen zwei reinen Phasen. Nur durch die Ausnutzung von Temperaturgradienten während der Erstarrung mit zwischenzeitlichem Halten und Umlegieren ist es möglich, zwei räumlich getrennte Phasen, die bei hoher Temperatur im Phasendiagramm durch einen Bereich mit Schmelze getrennt sind, bei der eutektischen Temperatur an der Grenzfläche über eine große ebene Fläche in Kontakt zu bringen.

Neben den eingangs erwähnten Anwendungsfeldern, kann an einer Probe mit einer sol-

chen Grenzfläche beispielsweise die Grenzflächenmobilität untersucht werden. Bei einer Wärmebehandlung unterhalb der eutektischen Temperatur sind beide Phasen entsprechend der unterschiedlichen Anstiege der Solvuslinien (Solvusflächenlängen in ternären Systemen) unterschiedlich stark übersättigt. Ist die intermetallische Phase eine „Linienphase“ ohne Löslichkeitsbereich, so wird nur die metallische Phase übersättigt. Wird die Temperatur zudem so gewählt, dass die kritische Unterkühlung für Keimbildung im Phasenvolumen nicht erreicht wird, kann die bereitgestellte Übersättigung nur durch das Wachstum der anderen Phase an der ebenen Phasengrenze abgebaut werden. Aus der Bewegung der Grenzfläche über eine gewisse Glühzeit und einem über die Phasengrenze gemessenen Konzentrationsprofil können Informationen zur Diffusion in beiden Phasen und zur Grenzflächenmobilität gewonnen werden.

## 7.2 Bestimmung von Pfaden auf Solvusflächen in mehrkomponentigen Systemen

### 7.2.1 Fehlerabschätzung

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Bestimmung von fest/fest-Phasengleichgewichten über ein ausgedehntes Temperaturintervall besteht aus mehreren Prozessschritten. Dabei ist die Korrelation von Probenposition und Auslagerungstemperatur essentiell für die Güte der Messwertpaare von Auslagerungstemperatur und Gleichgewichtskonzentration. Es werden im Folgenden die Fehlerquellen und -größen für die Bestimmung der Auslagerungstemperatur der analysierten TEM-Proben diskutiert und auf die Güte der Konzentrationsmessung im TEM eingegangen.

Unter der Annahme einer konstanten Wärmeleitfähigkeit über das an der Probe anliegende Temperaturintervall, lag während der Auslagerung ein linearer Temperaturgradient zwischen dem geheizten Bereich der Probe und dem Probenende im Kühlwasser vor. Der Ort der Temperaturmessung jedes Thermoelementes entlang des 32 mm langen relevanten Probenbereiches ist auf  $\pm 0,25$  mm genau bestimmbar, wodurch der tatsächliche Temperaturgradient bei der Auslagerung  $6,1 \pm 0,1$  K/mm betrug. Der Nullpunkt der relativen Probenpositionierung wurde in das Zentrum der Bohrung für das Thermoelement am kalten Ende der Konzentrationsrampe gelegt. Aus der Ortsunsicherheit der Temperaturmessung und dem maximal annehmbaren Temperaturgradienten ergibt sich der Temperaturmessfehler  $\Delta T_{TE}$  für jede Probenposition zu:

$$\Delta T_{TE} = \pm 0,25 \text{ mm} \cdot 6,2 \text{ K/mm} = \pm 1,55 \text{ K}$$

Der Ortsfehler der Positionsbestimmung setzt sich zusammen aus der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Position jeder TEM-Scheibe bezüglich der Referenzpunkte der Thermoelemente ( $\Delta x_P = \pm 0,05 \text{ mm}$ ) und der Dicke jeder abgetrennten Scheibe ( $\Delta x_D = \pm 0,2 \text{ mm}$ ). Damit ergibt sich der Temperaturfehler aus der Positionsmessung  $\Delta T_P$  für jede TEM-Scheibe zu:

$$\Delta T_P = (\Delta x_P + \Delta x_D) \cdot G_T$$

$$\Delta T_P = \pm 0,25 \text{ mm} \cdot 6,2 \text{ K/mm} = \pm 1,55 \text{ K}$$

Die letzte zu beachtende Komponente der Fehlerabschätzung bei der Temperaturmessung bildet die Schwankung der Messwerte der Thermoelemente während der Auslagerung ( $\Delta T_M$ ). Aus den Standardabweichungen der aufgezeichneten Messdaten an den Messorten wird der größere Wert von  $\pm 0,69 \text{ K}$  in die Fehlerabschätzung übernommen. Der Gesamtfehler der Temperatur jeder TEM-Scheibe, die der zu den gemessenen Konzentrationen korrespondierenden Solvustemperatur entspricht, beträgt damit:

$$\Delta T = \Delta T_{TE} + \Delta T_P + \Delta T_M = \pm 3,79 \text{ K}$$

An jeder der 16 TEM-Scheiben, die jeweils als isotherm ausgelagert betrachtet werden können, wurden 30 quantitative Elementanalysen in der Matrixphase zwischen den Ausscheidungen durchgeführt. Die Spektren wurden in möglichst dicken, aber noch gut durchstrahlbaren Bereichen aufgenommen. Mit größerer Scheibendicke am Messpunkt wird das Analysevolumen und damit die Anzahl der emittierten Röntgenquanten größer. Eine Messung in Bereichen die nicht mehr durchstrahlbar sind, wäre zwar möglich, denn der EDX-Detektor befindet sich oberhalb der Probe, aber nicht sinnvoll, da dabei nicht sichergestellt werden kann, dass sich keine Ausscheidungen im angeregten Probenvolumen befinden. Außerdem ist nur in durchstrahlbaren Gebieten eine Abschätzung der lokalen Probendicke möglich. Diese Abschätzung ist für die quantitative Analyse der aufgenommenen Spektren relevant, um die gemessenen Quanten zur Konzentrationsberechnung mit einem Volumen in Relation zu setzen. Al-Legierungen sind mit 300 kV am verwendeten Gerät bis zu einer Dicke von ca. 200 nm durchstrahlbar. Bei konvergenter Elektronenbeugung kann die lokale Probendicke aus der Anzahl der abgebildeten Kossel-Möllenstedt-Streifen im Beugungsmuster der transmittierten Elektronen berechnet werden [69].

Die Analysen wurden an Positionen von 150 nm Scheibendicke entlang des gesamten Lochumfangs durchgeführt. Die Messzeit und der Strahlstrom wurden so angepasst, dass bei jeder Messung mindestens 300.000 Röntgenquanten zur Spektrenerstellung zur Verfügung standen. Nur durch eine große Anzahl ausgewerteter charakteristischer

Röntgenquanten kann das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Im hier verwendeten System liegen die Energien der  $K_{\alpha}$ -Linien von Mg, Al und Si jeweils bei 1,25 keV, 1,49 keV und 1,74 keV. Dass die charakteristischen Röntgenquanten so eng beieinanderliegende Energien haben, hängt direkt mit den benachbarten Ordnungszahlen 12,13 und 14 der zu quantifizierenden Elemente zusammen. Gerade bei dieser Elementkombination ist die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses essentiell für eine Unterscheidung der sich überlagernden Energiepeaks. Die Aufnahme von Spektren mit 300.000 bis 500.000 Quanten über einige hundert Sekunden machte eine abgesicherte Quantifizierung der Elemente im System Al-Mg-Si möglich. Für die Quantifizierung werden im TEM interne, gespeicherte Standards verwendet (diese Art der Quantifizierung wird auch als „standardlos“ bezeichnet). Charakteristische Strahlung aus den Gerätekomponenten wird durch eine im Algorithmus integrierte Normierung von den Spektren abgezogen. Referenzanalysen von Al-Cu Proben im TEM mit internen Standards und im REM, das mit einem Co-Standard kalibriert wurde, zeigten sehr gute Übereinstimmung. Beide Geräte sind mit *Oxford*-EDX-Detektoren der gleichen Generation ausgestattet. Den erhaltenen Messwerten für die Gleichgewichtskonzentrationen in der  $\alpha$ -Al-Matrix wird darum eine hohe Konfidenz zugesprochen. Der Vergleich mit älteren und neuen Literaturwerten für Solvuskonzentrationen in den folgenden Abschnitten bestätigt zudem die Zuverlässigkeit der hier durchgeführten EDX-Analysen im TEM.

### **7.2.2 Einflussfaktoren der Ausscheidungen auf die gemessenen Matrixkonzentrationen**

Die Konzentrationen in der Probe zur Auslagerung im Temperaturgradienten wurden durch die spezielle Erstarrungstechnik so angepasst, dass sich über die betrachtete Probenlänge ähnliche Übersättigungen bezüglich der zu untersuchenden Solvusfläche ergaben. Bei niedrigen lokalen Auslagerungstemperaturen, wo die Diffusion wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von T stark verlangsamt ist, sind nicht zu hohe Übersättigungen vorteilhaft. Aus den ähnlichen Übersättigungen über das gewählte Temperaturintervall ergeben sich zwei weitere Effekte für eine ausgeglichene Ausscheidungsbildung entlang der Probe. Die Variation der lokalen Keimbildungsraten ist mit einem angepassten Konzentrationsgradienten wesentlich kleiner als bei Verwendung einer Probe mit homogener Konzentration. In Abb. 7.2 a ist an zwei unterschiedlichen Konzentrationen exemplarisch die Auswirkung des Konzentrationsgradienten auf die lokalen Keimbildungsraten entlang der Probe dargestellt. Für jede Konzentration entlang des Konzentrationsprofils nimmt mit steigender Unterkühlung,

ab Erreichen einer kritischen Unterkühlung, die Keimbildungsrate zunächst zu (aufgrund der steigenden Übersättigung). Da Keimbildung von der Mobilität der Spezies, die zum Keimbildungsort diffundieren muss, abhängig ist, sinkt die Keimbildungsrate bei niedrigen Temperaturen (großen Unterkühlungen) wieder. Das Intervall der Keimbildungsrate für eine Probe mit konstant hoher Konzentration der Legierungselemente und damit hoher Solvustemperatur ist im Temperaturgradienten relativ groß (siehe Verlauf  $N(1)$  für Konzentration 1 in Abb. 7.2 a). Durch den Konzentrationsgradienten entstehen für jede Probenposition bei Auslagerung im Temperaturgradienten ähnliche Unterkühlungen bezüglich der lokalen Solvustemperaturen wodurch die Variation der Keimbildungsraten wesentlich verkleinert ist. Ähnliche Keimbildungsraten resultieren in vergleichbaren Ausscheidungsichten zu Beginn der Auslagerung.

Für das Wachstum der Ausscheidungen ergibt sich bei Auslagerung der Konzentrationsrampe ebenfalls ein homogenisierender Effekt. Ähnliche Übersättigungen als treibende Kraft für das Ausscheidungswachstum führen zu ähnlichen Wachstumsgeschwindigkeiten (Abb. 7.2 b). Zu niedrigeren Temperaturen sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch durch die immer langsamere Diffusion der Legierungselemente zur Phasengrenze.

Neben der Diffusion über einige Mikrometer beim Ausscheidungswachstum findet innerhalb der Auslagerungszeit Diffusion in Längsrichtung der Probe statt, begünstigt durch den makroskopischen Konzentrationsgradienten. Die Diffusionsreichweite im Modellsystem Al-Mg-Si wird über  $\sqrt{2Dt}$  bei der höchsten Auslagerungstemperatur von  $550^\circ\text{C}$  auf  $0,3\text{ mm}$  abgeschätzt. Die Reichweite ist zum einen um zwei Größenordnungen kleiner als die relevante Probenlänge, nimmt zum anderen im Temperaturgradienten exponentiell ab und hat weiterhin kaum Einfluss auf die gemessenen lokalen Solvuskonzentrationen. Sobald sich durch Rückdiffusion in einer isothermen Probenscheibe die Matrixkonzentration verringert, lösen sich lokal Ausscheidungen teilweise auf – die Solvuskonzentration bleibt erhalten, solange noch Ausscheidungen vorhanden sind.

Die Ausscheidungsbildung selbst läuft über metastabile Zwischenzustände ab, wobei sich zunächst kleine, kohärente GPI-Zonen bilden und sich dann weiter umwandeln. Im Fall des Systems Al-Mg-Si bildet sich die Gleichgewichtsphase  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si über mindestens zwei metastabile Phasen  $\beta''$  und  $\beta'$ . Eskin et al. [70] haben ermittelt, dass sich nach 29 h Auslagerung bei  $350^\circ\text{C}$  nur noch kleine fragmentierte  $\beta'$ -Stäbchen an globulitischen  $\beta$ -Partikeln anliegend finden lassen. Globulitisches  $\beta$  entsteht aus den teilkohärenten  $\beta'$  Stäbchen. In der sehr früh entstehenden und sich bald weiter umwandelnden  $\beta''$ -Phase kann in der Struktur noch Mg oder Si durch Al ausgetauscht sein, je nachdem ob in der Legierung relativ zum pseudobinären System Al-Mg<sub>2</sub>Si ein Überschuss an Si oder Mg vorliegt [71]. Zandbergen et al. [72] schlagen für  $\beta''$  die Struktur Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> vor, bei der wesentlich mehr Si eingelagert ist, als in der Gleichgewichtsphase Mg<sub>2</sub>Si. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass Ausscheidungen in der TEM-Probe zwar

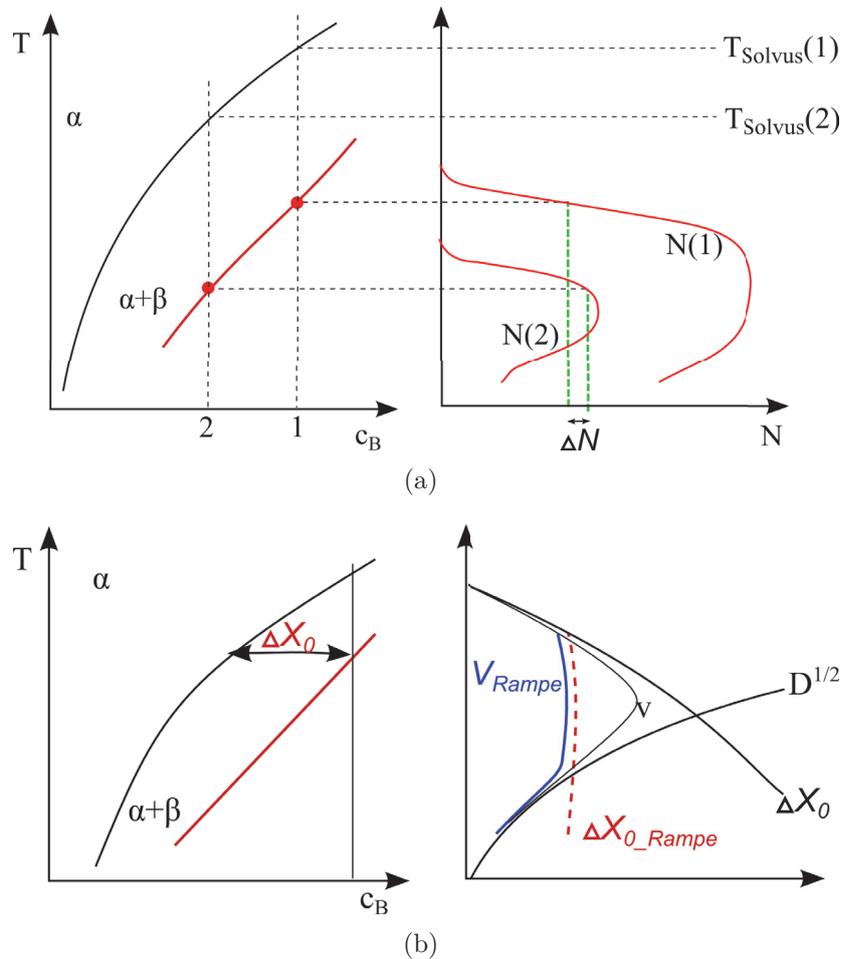


Abbildung 7.2: Bei Auslagerung einer Konzentrationsrampe (rot) im Temperaturgradienten verkleinert sich das Intervall der Keimbildungsraten  $N$  (gezeigt für zwei Konzentrationen 1 & 2) (a); die effektive Wachstumsrate schwankt durch ähnliche Übersättigungen entlang der Probe im Temperaturintervall deutlich weniger als bei konstanter Probenkonzentration (b), in Anlehnung an Porter et al. [20]

eine notwendige Bedingung für die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration in der Matrix sind, aber keineswegs eine hinreichende. Frühe Ausscheidungsstadien, wie das oben beschriebene  $\beta''$ , können im TEM beobachtet werden, ihre Struktur und die darin enthaltene Elementverteilung entspricht aber keineswegs der der stabilen Phase. Bei der Anwendung der hier vorgestellten Methode wurde darauf geachtet, dass die Gleichgewichtsphase als Ausscheidung vorliegt. Im verwendeten Beispielsystem hatte die Gleichgewichtsphase  $\beta$  eine Morphologie, die sich deutlich von den metastabilen Phasen unterschied. Andernfalls kann im TEM über Beugungsbilder unmittelbar die Struktur überprüft werden. Wird die Gleichgewichtsphase nachgewiesen, kann davon ausgegangen werden, dass auch die gemessenen Konzentrationen in der umgebenden Matrix die Gleichgewichtskonzentrationen repräsentieren.

Sehr kleine Ausscheidungen können mit einer Konzentration der Legierungselemente in der sie umgebenden Matrix im Gleichgewicht stehen, die aber nicht unbedingt der Gleichgewichts-Solvuskonzentration bei der betrachteten Temperatur entspricht. Die Krümmungen der Partikelgrenzflächen können messbare Effekte auf die Gleichgewichtskonzentrationen haben. Für kugelförmige Teilchen kann man den Einfluss der Partikelkrümmung auf die Matrixkonzentration nach der linearisierten Gibbs-Thomson-Gleichung abschätzen [73]:

$$\Delta c = c_{eq} \left( \frac{\sigma V_m}{RT} \cdot \frac{2}{r} \right) \quad (17)$$

Betrachtet man eine kugelförmige Ausscheidung mit einem Radius  $r = 0,5 \mu\text{m}$ , einer abgeschätzten isotropen Grenzflächenenergie  $\sigma = 0,5 \text{ J/m}^2$  und nimmt ein durchschnittliches molares Volumen  $V_m$  für Al-Legierungen von  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  an, so ergibt sich aus Gleichung 17 bei  $400^\circ\text{C}$  und einer Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  von 2 at% eine Übersättigung  $\Delta c = 0,03 \text{ at}\%$ . Haben die Ausscheidungen Dimensionen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, so liegen die durch die Teilchenkrümmung verursachten Konzentrationsabweichungen relativ zur Gleichgewichtskonzentration bei nur 1,5 % und sind somit vernachlässigbar klein.

In allen in dieser Arbeit untersuchten TEM-Proben wurden ausreichend große und als Gleichgewichts- $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{Si}$  identifizierte Ausscheidungen gefunden, was die ausreichende Auslagerungsdauer auch bei den niedrigen Probertemperaturen bestätigt. Für jedes mit dieser Methode untersuchte System müssen die Kriterien von ausreichender Ausscheidungsgröße und Phasenidentität überprüft werden. In den meisten Fällen gibt die Morphologie der Phasen bereits Aufschluss über die Identität, wie im hier verwendeten Modellsystem Al- $\text{Mg}_2\text{Si}$ , bei dem metastabiles  $\beta'$  stäbchenförmig vorliegt und die stabile  $\beta$ -Phase globulitisch. Sollten die metastabilen und stabilen Phasen in anderen betrachteten Systemen nicht durch ihre Morphologie unterscheidbar sein, so bietet das TEM eine elegante Analysemethode zur Strukturuntersuchung der ausgeschiedenen

Phase. Mittels Feinbereich-Elektronenbeugung werden Beugungsbilder ausschließlich von einer Ausscheidung erzeugt. Daraus sind Informationen zur Gitterstruktur der Partikel zugänglich. Ist die Struktur der erwarteten Gleichgewichtsphase bekannt, so kann auch aus Beugungsbildern von Ausscheidungen mit zufälliger Orientierung zum Elektronenstrahl (der Elektronenstrahl ist dabei nicht an einer Zonenachse des Gitters ausgerichtet) über einen Rechenalgorithmus [74] die Aussage getroffen werden, ob die Struktur des jeweiligen Partikels diejenige der Gleichgewichtsphase ist. Diese Methode der Phasenidentifizierung erspart in großem Maße Messzeit am TEM, da die Partikel nicht zum Elektronenstrahl orientiert werden müssen.

Wird die Methode der Bestimmung von Solvuspfeilen im Temperaturgradienten auf Systeme angewandt, bei denen die ausgeschiedene Phase einen ausgedehnten Löslichkeitsbereich hat, so kann der instrumentelle Vorteil des TEM, Analysen aus sehr kleinen Volumina zu gewinnen, noch weiter ausgenutzt werden. Die quantitative Elementanalyse in den Ausscheidungen kann analog zu den Analysen in der Matrixphase an möglichst vielen Ausscheidungen in jeder TEM-Probe durchgeführt werden. Es ist dabei allerdings darauf zu achten, dass die Ausscheidungen nahe am Lochrand liegen. So kann durch geschickte Probenkipfung die Anregung von Röntgenquanten aus der umgebenden Matrix verhindert werden. Der Mittelwert der Analyseergebnisse liefert dann auch die zur Matrixkonzentration korrespondierende Gleichgewichtskonzentration der Ausscheidungsphase. Die auf diesem Wege ermittelten Solvuskonzentrationen von Matrix und Ausscheidung bestimmen dann die Endpunkte der Konode zur Bruttokonzentration der isothermen Probenscheibe. Über die in dieser Arbeit entwickelte Methode können somit nicht nur Solvuspfade auf einer Solvusfläche ermittelt werden, es kann darüber hinaus eine Konodenschar über den gewählten Temperaturbereich der Auslagerung beschrieben werden.

Für die Zuordnung der gemessenen Matrixkonzentrationen zu einer der Solvusflächen, die den Löslichkeitsbereich der Matrixphase im Phasendiagramm zu den verschiedenen Mehrphasengebieten hin abgrenzen, sind ebenfalls die Ausscheidungen ausschlaggebend. In dieser Arbeit wurde eine relativ niedrige Si-Konzentration für die Ausgangslegierung gewählt. Bei der Durcherstarrung der Mushy Zone stellten sich die Soliduskonzentrationen entlang eines Pfades auf der Solidusfläche ein. Die Si-Konzentrationen entlang dieses Pfades waren ebenfalls klein und annähernd konstant (Abb. 6.5 a). In allen isothermen Schnitten wurden bei den TEM-Untersuchungen ausschließlich  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Ausscheidungen gefunden, der untersuchte Solvuspfad liegt somit über den gesamten Temperaturbereich auf der Solvusfläche, die  $\alpha\text{-Al}$  vom Zweiphasengebiet [ $\text{Mg}_2\text{Si} + \alpha\text{-Al}$ ] trennt.

In Abhängigkeit von der gewählten Ausgangslegierung bei der Erstellung des Ausgangsprofils kann der Konzentrationspfad bei der Auslagerung in unterschiedlichen Mehrphasengebieten liegen. Bei der Erzeugung des Konzentrationsprofils durch Wiedererstarrung

des flüssig/fest Zweiphasengebietes legen die Konoden zwischen der Solidus- und der Liquidusfläche den tatsächlich erstarrenden Konzentrationspfad auf der Solidusfläche fest. In der Darstellung der Isothermen der  $\alpha$ -Solidusfläche des Systems Al-Mg-Si in Abb. 7.3 a ist ein möglicher erstarrender Pfad für die mit dem Dreieck gekennzeichnete Ausgangskonzentration blau eingezeichnet. Abbildung 7.3 b zeigt die Solvusflächen in dieser Ecke des Phasendiagramms und den möglichen Konzentrationsgradienten. In diesem Beispiel findet ein Wechsel der Solvusflächen selbst bei isothermer Auslagerung statt.

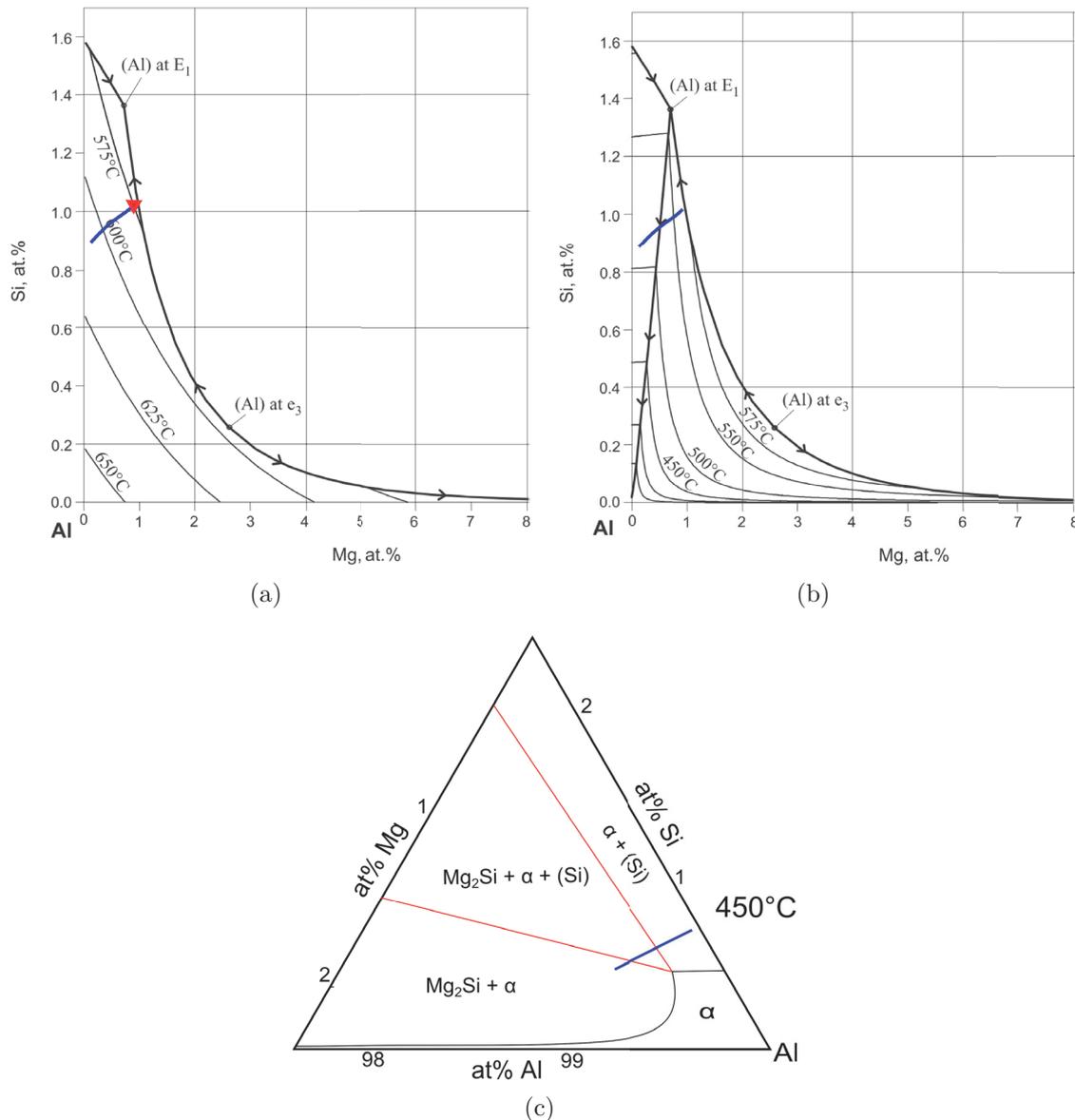


Abbildung 7.3: Möglicher Pfad der erstarrenden Konzentrationen abgeschätzt aus dem Anstieg der Solidusfläche (blau)(a); Lage des Pfades bezüglich der Solvusflächen (b); in Abhängigkeit von der lokalen Brutto-Konzentration werden unterschiedliche Phasen ausgeschieden—exemplarisch für einen isothermen Schnitt bei 450 °C (c); Phasendiagrammausschnitte nach Kumar et al. [75] (a & b) und Feufel et al. [29] (c)

In Abb. 7.3 c sind die verschiedenen Mehrphasengebiete, in denen sich der Übersättigte  $\alpha$ -Al-Mischkristall befinden kann, exemplarisch bei 450 °C dargestellt. Der Pfad der Gleichgewichtskonzentrationen, der sich bei der Auslagerung in der Matrix entlang der Probe einstellt, liegt dann auch auf mehreren Solvusflächen. Wird im Dreiphasengebiet  $[\text{Mg}_2\text{Si} + \alpha\text{-Al} + (\text{Si})]$  ausgelagert, so liegen die Solvuskonzentrationen der Matrixphase auf der Kante, die die beiden Solvusflächen zu den Zweiphasengebieten miteinander bilden.

### 7.2.3 Vergleich der Solvusdaten mit Literaturdaten

In dieser Arbeit wurde für die Erprobung der entwickelten Methode zur Bestimmung von Solvuspfeilen in mehrkomponentigen Systemen über ein ausgedehntes Temperaturintervall mit nur einer Auslagerungswärmebehandlung im Temperaturgradienten das Beispielsystem Al-Mg-Si gewählt. Die von Kumar et al. [75] berechneten Isothermen der Solvusfläche basieren im wesentlichen auf experimentellen Untersuchungen der binären Randsysteme und wenigen Datenpunkten zur Löslichkeit von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  in  $\alpha$ -Al im pseudobinären System Al- $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

In einer aus dieser Arbeit hervorgegangenen Veröffentlichung [67] wurden von Hallstedt unter Einbeziehung neuerer Evaluierungen des Al-Mg [76] und des Mg-Si Systems [77] die Isothermen der  $\alpha$ -Al/ $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Solvusfläche neu berechnet. Besonders die Einbeziehung von Interaktionsenergien zwischen Al und Mg in  $\alpha$ -Al aus *ab initio*-Rechnungen von Zhong et al. [76] und der von Schick et al. [77] sorgfältig ermittelten Schmelzenthalpie und Gibbs-Energie ( $G(p, T)$ ) von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  führen zu einer deutlichen Veränderung der  $\alpha$ / $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Solvusfläche im Vergleich zur Kumar-Evaluierung.

Der Vergleich der Solvuswerte aus beiden Berechnungen mit dem in dieser Arbeit ermittelten Solvuspfad ist in Abb. 7.4 dargestellt. Zur besseren Beurteilung ist der Pfad in den beiden Projektionen auf die jeweiligen Randflächen Al-Mg und Al-Si abgebildet. Sowohl für Mg als auch für Si liegen die gemessenen Konzentrationen bei den jeweiligen Auslagerungstemperaturen näher an der aktuelleren Berechnung von Hallstedt. Bei der Projektion auf das Al-Mg Randsystem fällt auf, dass sich die Verläufe der beiden Berechnungen in ihren lokalen Steigungen deutlich von dem experimentellen Pfad unterscheiden. Der in dieser Arbeit ermittelte Pfad durchstößt die berechneten Solvusflächen an zwei Stellen. Zwischen 375 °C und 525 °C liegt die Löslichkeitsgrenze beider Elemente aus dem Experiment über den berechneten Werten, für Temperaturen über 525 °C und unter 375 °C liegt sie darunter. Die Verläufe der Solvusflächen aus den Berechnungen von Kumar et al. und Hallstedt sind Extrapolationen auf der Grundlage vieler verschiedener Daten, vorrangig aus den binären Randsystemen. Der durch die neue

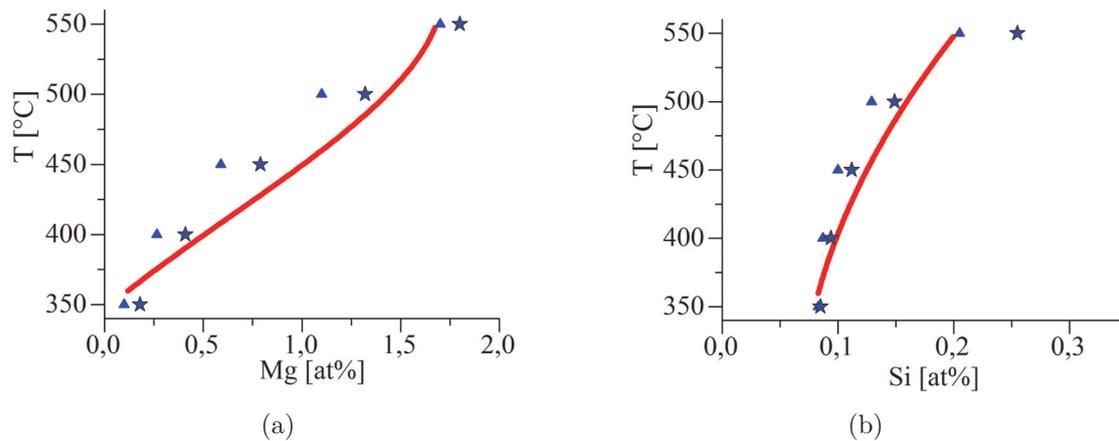


Abbildung 7.4: Projektionen des ermittelten Pfades auf der  $\alpha/\text{Mg}_2\text{Si}$ -Solvusfläche auf die binären Randflächen Al-Mg (a) und Al-Si (b) mit Vergleichswerten von Kumar et al. [75] (Dreiecke) und Engelhardt et al. [67] (Sterne)

experimentelle Methode bestimmte Pfad der Solvuskonzentrationen weist auf einen anderen Verlauf der realen Solvusfläche hin. Gleichzeitig wird durch diesen Vergleich deutlich, dass die Möglichkeit, viele Solvus-Datenpunkte effizient zu generieren, zu einer verbesserten Qualität von Phasendiagrammoptimierungen führen kann. Einerseits können die experimentellen Gleichgewichtsdaten verwendet werden, um existierende Phasendiagramme durch zusätzliche Stützpunkte zu verbessern, andererseits können durch die Methode in unbekanntem, hochkomponentigen Phasendiagrammen viele Informationen über Löslichkeitsbereiche und Ausscheidungsphasen gewonnen werden. In den meisten Multikomponentensystemen sind die Extrapolationen aus den existierenden thermodynamischen Datenbanken wenig zuverlässig. Der experimentelle Aufwand für die hier vorgestellte Methode bleibt für eine wachsende Anzahl betrachteter Komponenten gleich.

Mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Bestimmung von Solvuskonzentrationen ist es erstmals möglich, in Phasen mehrkomponentiger Systeme, die eine temperaturabhängige Löslichkeit der Legierungselemente aufweisen, in nur einem experimentellen Zyklus eine Vielzahl von Temperatur-Konzentrations-Paaren auf der Solvusfläche zu bestimmen. Dabei kann ein großer Temperaturbereich mit nur einer Probe überdeckt werden. Alle in der Literatur vorkommenden Methoden, um Solvuskonzentrationen bei einer festen Auslagerungstemperatur, oder Solvustemperaturen bei einer festen Konzentration zu bestimmen, ermitteln aus jeder Probe genau einen Punkt auf der Solvusfläche. Bei den nicht-isothermen Methoden (Dilatometrie und thermische Analyseverfahren) ist zudem die Messung des Signals am Ende der Auflösung von Ausscheidungen (beim Aufheizen) bei mehreren Aufheizraten für jede Probenkonzentration nötig, um die Temperatur des Signals auf Heizrate Null zu extrapolieren.

Die Vorteile der vorgestellten Methode werden mit steigender Anzahl der Komponenten noch deutlicher. Mit wenigen Versuchen bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen kann eine Region eines hochkomponentigen Phasendiagramms durch viele zuverlässige Messdaten beschrieben werden.

### 7.3 Bestimmung temperaturabhängiger Interdiffusionskoeffizienten

Die Ergebnisse der Diffusionssimulation an unterschiedlichen Ausgangsprofilen in Kapitel 6.3.1 (S. 56ff) zeigen, dass sowohl steile Konzentrationsgradienten, als auch eine Ausdehnung des Profils über ein möglichst langes Segment entlang der Probe im Temperaturgradienten wichtig sind, um Informationen über die Temperaturabhängigkeit aus einem einzelnen Diffusionsprofil zu entnehmen.

Das Stufenprofil, wie es bei Diffusionspaaren vorliegt, führt bei der Diffusion lokal zu starken Konzentrationsänderungen in der Nähe der Fugestelle. Die Ausdehnung des Konzentrations sprungs im Temperaturgradienten ist zu Beginn der Diffusion infinitesimal klein. Auch nach den angenommenen 45 Tagen Diffusionszeit enthält das diffundierte Profil nur Informationen über ein kleines Temperaturintervall, in dem sich die Konzentration des diffundierenden Elementes in der Probe geändert hat. Unter diesen Bedingungen aus einer Probe im Temperaturgradienten die Temperaturabhängigkeit zu bestimmen, ist nicht möglich.

Ein einfaches Rampenprofil, wie es beispielsweise durch die Wiedererstarrung einer Mushy-Zone im Temperaturgradienten erzeugt werden kann, bietet durch den annähernd konstanten Konzentrationsgradienten eine Triebkraft für Diffusion über eine ausgedehnte Probenlänge. Das Ergebnis der Diffusionssimulation zeigt zwar lokale Änderungen der Konzentrationen an beiden Enden der Konzentrationsrampe (also Konzentrationsänderung in zwei kleinen Temperaturintervallen), doch sind diese Konzentrationsänderungen aufgrund des flachen Konzentrationsgradienten sehr klein. Zwischen den beiden Enden findet Diffusion entlang des Konzentrationsgradienten statt, das heißt es diffundieren Atome in Richtung der niedrigeren Konzentration, aber gleichzeitig diffundieren an die gleiche Stelle auch Atome aus der Richtung höherer Konzentration nach. Aus diesen kleinen Konzentrationsänderungen können die Diffusionsparameter nicht zuverlässig ermittelt werden. Wesentlich längere Diffusionszeiten wären nötig, um signifikante Konzentrationsänderungen an beiden Seiten des Konzentrationsgradienten zu erhalten. Ein weiteres Hindernis kann in Systemen mit rasch sinkender Löslichkeit des diffundierenden Elementes in der betrachteten Phase zu niedrigen Temperaturen auftreten. Wird die Rampe so geglüht, dass am heißen Ende höhere Temperaturen möglich sind (also die niedrigeren Rampenkonzentrationen vorliegen), so kann im kälteren Probenbereich Ausscheidungsbildung auftreten, da die Solvuslinie vom Konzentrati-

onsprofil überquert wird (siehe Abb. 3.2, S. 24).

Das Konzentrationsprofil mit zwei aufeinanderfolgenden Konzentrationsgradienten, entlang derer die Elementkonzentration zuerst ansteigt und dann wieder abfällt, ist für den Diffusionsversuch im Temperaturgradienten zur Ermittlung der Diffusionsparameter gut geeignet. Bei im Vergleich zum einfachen Konzentrationsgradienten gleichbleibendem Konzentrationsintervall und gleicher Ausdehnung des Profils über die Probenlänge und das Temperaturintervall, ist der Konzentrationsgradient wesentlich steiler. Die Konzentrationsänderung an den Rampenenden bei niedriger Konzentration ist auch auf der Seite mit niedrigeren Auslagerungstemperaturen signifikant. Im Bereich des Konzentrationsmaximums, wo sich die beiden Konzentrationsrampen in einem Giebel treffen, diffundiert das betrachtete Legierungselement in beide Richtungen unterschiedlich schnell ab. Die Konzentrationen verringern sich in diesem Profildbereich schneller und es findet eine Verschiebung des Konzentrationsmaximums in Richtung der niedrigeren Auslagerungstemperaturen statt.

Die Durchführung des Diffusionsexperimentes mit anschließender numerischer Auswertung der gemessenen Konzentrationsprofile vor und nach der Diffusion erfolgte an Proben im System Al-Cu. Es wurde dabei ein Ausgangsprofil mit zwei Rampen, die eine Dachform bilden, verwendet. In Abb. 7.5 ist das ermittelte Wertepaar für die Diffusionsparameter  $D_0$  und  $Q_D$  aus dieser Arbeit (rotes Dreieck) zusammen mit einigen Literaturdaten für Interdiffusion (Rauten) und Fremddiffusion (Kreise) dargestellt.

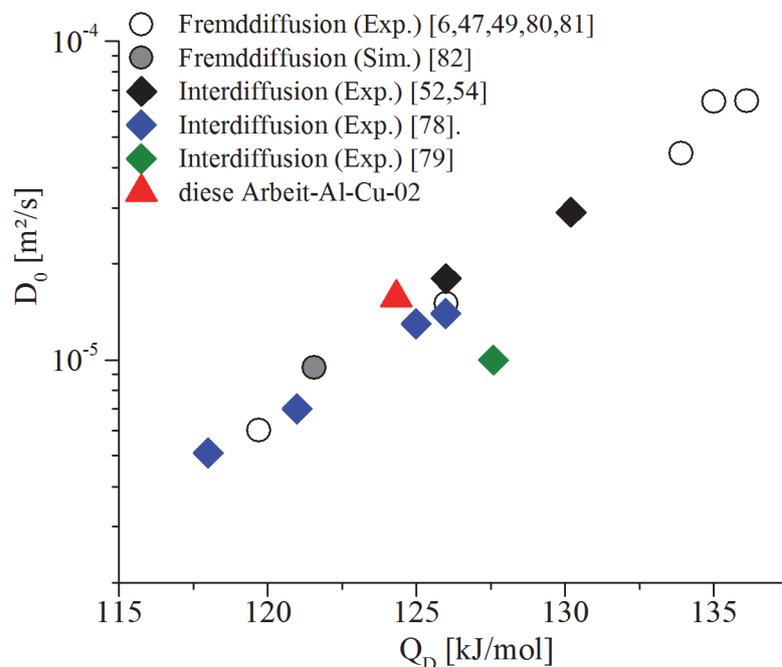


Abbildung 7.5: Vergleich der mit der Gradientenmethode bestimmten Werte für  $D_0$  und  $Q_D$  für Interdiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al mit Literaturwerten für Interdiffusion (Rauten) und Fremddiffusion (Kreise).

---

Das Ergebnis aus dem ersten Versuchsansatz ( $D_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_D = 118 \text{ kJ/mol}$  – nicht dargestellt) lag bereits sehr nah an dem von den Literaturwerten eingegrenzten Ergebnisraum. Bei diesem Diffusionsversuch führten die experimentellen Rahmenbedingungen zur Ausdehnung des Konzentrationsgradienten bis zur Stirnfläche der Probe. Der Vergleich des Brutto-Cu-Gehaltes über die ausgewertete Probenlänge vor und nach der Diffusion ergab eine Zunahme um 1,6 rel.%. Angesichts dieser nicht idealen Bedingungen ist die erzielte Korrelation zu den Ergebnissen der verschiedenen Autoren bemerkenswert.

Die gewählte Anpassung des Temperaturgradienten auf die Position der Doppelrampe hat einen großen Einfluss auf den Versuchsverlauf. In der Probe müssen sich am kalten Ende des Profils die Konzentrationen signifikant durch Diffusion verändern, gleichzeitig darf die Diffusionsfront das heiße Probenende nicht erreichen. Wird der Temperaturgradient zu flach gewählt, so schrumpft auch das Temperaturintervall, aus dem entlang der Probe nach der Diffusion Informationen zur Temperaturabhängigkeit gewonnen werden können. Bei der Herstellung des Konzentrationsprofils für die Probe Al-Cu-02 wurde darauf geachtet, dass der Bereich konstant niedriger Konzentrationen möglichst lang ist. Dadurch konnte die mögliche freie Diffusionslänge deutlich verlängert werden und der Temperaturgradient ließ sich wesentlich besser einstellen. Die Wärme konnte in den verjüngten Probenbereich, der die Konzentrationsrampen enthält, direkt über den homogenen Festkörper eingeleitet werden. Die Einleitung der Wärme über eine Grenzfläche, an der eventuell Legierungselemente aus- oder eindiffundieren, entfiel dadurch.

Die wohldefinierten Randbedingungen in dem Diffusionsversuch mit Probe Al-Cu-02 resultieren in einem verbesserten Ergebnis für  $D_0$  und  $Q_D$  im Vergleich zu den Literaturwerten in Abb. 7.5.

Minamino et al. [78] haben die Diffusionsparameter für Interdiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al für verschiedene Cu-Gehalte von 0,4 bis 1,52 at% Cu bestimmt. Die Autoren erhalten aus den Versuchsreihen jeder Charge mit gleichem Konzentrationsbereich unterschiedliche  $D_0$ - $Q_D$ -Parameterpaare (blaue Rauten in Abb. 7.5). Nach einem Vergleich der ermittelten Diffusivitäten bei gleichen Diffusionstemperaturen über den betrachteten Konzentrationsbereich schließen die Autoren aber darauf, dass die Diffusion von Cu in Al im von ihnen betrachteten Intervall nicht konzentrationsabhängig ist. Die drei Wertepaare von Minamino et al. liegen auf einer Diagonalen, so wie die Gesamtheit der in Abb. 7.5 dargestellten Literaturdaten für Interdiffusion und Fremddiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al. Paare von  $D_0$  und  $Q_D$  auf dieser Diagonalen resultieren im jeweils experimentell untersuchten Temperaturintervall in ähnlichen Diffusionskoeffizienten. Dieser Zusammenhang wird aus der Geradenkonstruktion in der Arrhenius-Auftragung ( $\log D$  über  $1/T$ ) der gemessenen Diffusivitäten bei verschiedenen Temperaturen deutlich. Aus der konstruierten Geraden mit bester Passung auf die jeweiligen Messwerte liefert der

Anstieg ( $-\frac{Q_D}{R}$ ) die Aktivierungsenergie  $Q_D$  und der Schnittpunkt mit der y-Achse bei  $1/T=0$  den Frequenzfaktor  $D_0$ . Steilere Geradenfunktionen (größeres  $Q_D$ ) haben größere  $D_0$ . Der Messwert, der in Abb. 7.5 am stärksten von der Diagonalen abweicht (grüne Raute), wurde bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (190-300 °C) bestimmt [79] als alle anderen Wertepaare (ca. 400-620 °C).

Die Unempfindlichkeit der Diffusionskoeffizienten auf steigende Cu-Konzentrationen wird auch aus der Betrachtung der Ergebnisse unterschiedlicher Autoren für die Fremddiffusion [6, 47, 49, 80, 81] deutlich (offene Kreise in Abb. 7.5). Auch die *ab initio*-Berechnung der Fremddiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al von Xin et al. [82] (geschlossener Kreis) fügt sich in das Intervall der aus Experimenten ermittelten Wertepaare ein. Die gefundenen Parameter für die Cu-Diffusion in Al bei unendlicher Verdünnung umschließen die Parameter der Interdiffusion entlang der Diagonalen. Dieser Literaturvergleich bestätigt die in dieser Arbeit angenommene Konzentrationsunabhängigkeit der Interdiffusionskoeffizienten von Cu in  $\alpha$ -Al.

Die bereits erwähnte Schwankung der Ergebnisse aus verschiedenen Chargen von Diffusionspaaren über einen Temperaturbereich (blaue Rauten von Minamino et al.) vermitteln einen Eindruck für die minimale Unsicherheit, mit der die Diffusionsparameter über herkömmliche Methoden bestimmt werden können. Kleine Variationen in den Diffusionsexperimenten mit Diffusionspaaren haben starke Auswirkungen auf die gemessenen Diffusivitäten bei der jeweiligen Temperatur. Die Diffusionspaare haben aufgrund der nicht exakt reproduzierbaren Bedingungen beim Fügen individuelle Merkmale an der Grenzfläche, wo dünne Oxidfilme (oder Teile zerstörter Oxidschichten) und lokale Deformation die Diffusion beeinflussen. Der Schwankungsbereich der Ergebnisse von Minamino et al. [78] ist mit einer reichlichen halben Größenordnung für  $D_0$  und 8 kJ/mol für  $Q_D$  relativ klein, beachtet man die angewandte Geradenkonstruktion aus wenigen gemessenen Diffusivitäten in der Arrhenius-Auftragung.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit entworfenen Gradientenmethode liegen über den Temperaturbereich kontinuierliche Informationen zur lokalen Diffusivität vor. Die Arrheniuskorrelation liegt auch der hier verwendeten Berechnung zugrunde, aber mit verbesserter Güte als bei einer Korrelation aus einzeln gemessenen Diffusivitäten bei nur wenigen Temperaturen.

Die hier vorgestellte Methode zur effizienten Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist unempfindlich auf experimentelle Variationen. Das Konzentrationsprofil wird ausschließlich durch gerichtete Erstarrung hergestellt. Die einzige Grenzfläche, die dabei genutzt wird, ist jene zwischen dem Festkörper und seiner eigenen Schmelze. Lokale Verformungen und eingelagerte Diffusionsbarrieren durch Oxidschichten kommen in der Probe nicht vor. Da das zunächst hergestellte Ausgangsprofil vor dem Diffusionsversuch sorgfältig charakterisiert wird, haben auch Konzentrationsfluktuationen entlang des Profils keinen Einfluss auf das Ergebnis. Sowohl die Diffusionsrechnung als auch die

tatsächlich stattfindende Diffusion „berücksichtigen“ die eventuell vorliegenden Unstetigkeiten. Das aus den Profilen errechnete Parameterpaar für  $D_0$  und  $Q_D$  wird nicht beeinflusst. Bei den traditionellen Methoden, mit denen aus den Profilen von Diffusionspaaren die Diffusivitäten abgeleitet werden, wird als Ausgangszustand in der Regel eine ideale Stufe angenommen, ungeachtet eventueller Abweichungen von dieser in der realen Diffusionsprobe.

Auch von Schwankungen der Auslagerungstemperaturen wird die Qualität der aus den Konzentrationsprofilen berechneten Parameter nicht beeinflusst. Die Temperaturen werden über die gesamte Diffusionszeit aufgezeichnet. Im Verlauf der Diffusionsrechnung über die äquivalenten Zeitschritte werden dann auch die tatsächlichen Temperaturverläufe aus dem Diffusionsexperiment für die jeweiligen Zeitintervalle angenommen. Eine potentielle systematische Fehlerquelle der neuen Methode liegt in eventuell stattfindender Thermomigration entlang der Probe, also dem Fluss der Atome aufgrund eines Temperaturgradienten. Ein zufälliger Fehler liegt im statistischen Rauschen der Messwerte der EDX-Analyse. Der Effekt von Thermomigration wurde durch die Überprüfung einer Referenzprobe mit homogener Cu-Konzentration vor und nach der Glühung im Temperaturgradient für das verwendete Beispielsystem ausgeschlossen. Der Einfluss der Thermomigration nimmt mit steileren Temperaturgradienten und längeren Haltezeiten zu. Der Effekt lässt sich laut Oriani [83] nicht mit der Thermodynamik irreversibler Prozesse beschreiben, sondern kann zunächst nur qualitativ aus atomistischen kinetischen Modellen beschrieben werden. Wird der Versuchsansatz auf Systeme angewandt, bei denen Thermomigration schon bei flachen Temperaturgradienten ausgeprägt auftritt, sollte wie in dieser Arbeit eine Referenzprobe gegläht und charakterisiert werden.

Das tatsächliche Konzentrationsprofil nach der Diffusion ist ideal glatt. Die mit EDX gemessenen Konzentrationen schwanken normalverteilt um diese glatte Profillinie. Die Standardabweichung der Messungen ist aufgrund der statistischen Absicherung der Quantifizierung durch ca. eine Million ausgewertete Röntgenquanten sehr klein. Für die Quantifizierung von Cu im verwendeten Beispielsystem war die Standardabweichung  $\pm 0,02 \text{ at\%}$  bei absoluten Cu Konzentrationen von  $0,3 \text{ at\%}$ . Der Effekt der statistischen Schwankungen der EDX-Messungen auf die aus den Profilen bestimmten Parameter wurde durch Rechenexperimente mit emulierten, rauschbehafteten Profilen untersucht. Die Optimierungsrechnungen sind in Kapitel 5.3 beschrieben. Die emulierten Messwerte schwanken doppelt so stark wie die in dieser Arbeit ermittelten realen Messwerte und sind zudem im Streuintervall gleichverteilt; die realen EDX-Daten sind normalverteilt.

Die Ergebnisse des Rechenexperimentes (siehe Abb. 6.10, S. 58) für verschiedene rauschbehaftet emulierte Messdatensätze schwanken trotz der überschätzten statistischen Streuung um weniger als eine viertel Größenordnung für  $D_0$  und ca.  $\pm 3 \text{ kJ/mol}$  für

$Q_D$  um den Erwartungswert. Besonders im Vergleich mit den durch experimentelle Variationen entstehenden Fehlerintervallen bei bisher verwendeten Methoden ist das hier abgeschätzte Fehlerintervall bemerkenswert klein. Zieht man in Betracht, dass bei Verwendung alternativer quantitativer Methoden zur Elementanalyse (beispielsweise WDX) das Konfidenzintervall der Messung noch weiter verkleinert werden kann, so lässt sich das Streuintervall der erhaltenen Diffusionsparameter noch weiter verkleinern.

Für das verwendete Beispielsystem, Cu in  $\alpha$ -Al, ist das erzeugte Profil mit zwei Rampen, die eine Art Dach bilden, ideal geeignet. In Systemen, bei denen die Diffusion des betrachteten Legierungselementes stark von der Konzentration abhängt, wird bei Verwendung dieser Profilform ein mittlerer Diffusionskoeffizient (mitsamt seiner Temperaturabhängigkeit) über das vom Profil eingeschlossene Konzentrationsintervall bestimmt. Bei der Erzeugung des dachförmigen Konzentrationsprofils kann das Konzentrationsintervall den jeweiligen Bedingungen angepasst werden. Dazu wird die Probe bei der Erstarrung der zweiten Konzentrationsrampe (Durcherstarrung der zweiten MZ nach dem Umdrehen der Probe – Abb. 4.5 c, S. 37) zu höheren Temperaturen gefahren, sodass die bereits vorhandene Rampe teilweise wieder umgeschmolzen wird. Diese Verkleinerung des Konzentrationsintervalls ist direkt mit einer Verkürzung des Profils gekoppelt. Bei der Glühung im Temperaturgradienten wird dadurch das Temperaturintervall, in dem Diffusion stattfindet, reduziert.

Die Vielzahl der Effekte bei gerichteter Erstarrung bietet jedoch noch weitere Möglichkeiten, um Profile für die vorgestellte Diffusionsmethode zu erzeugen. Bei gerichteter Erstarrung im stationären Zustand (Erstarrung mit Festkörperkonzentration  $c_0$ , Transport der Legierungselemente in der Schmelze ausschließlich durch Diffusion) führen abrupte Wechsel der Erstarrungsgeschwindigkeit zu Fluktuationen der erstarrenden Konzentration (Abb. 7.6 a). Bei Erhöhung der Frontgeschwindigkeit steigt kurzzeitig die Konzentration der Schmelze an der Phasengrenze, da sich das neue Diffusionsprofil in der Schmelze verzögert einstellt. Dadurch erstarren zu dieser Zeit auch höhere Konzentrationen. Während sich das Diffusionsprofil in der Schmelze entsprechend der neuen Frontgeschwindigkeit im Laufe der Erstarrung wieder justiert, sinken auch die erstarrenden Konzentrationen ab [84]. Durch mehrere abrupte Geschwindigkeitswechsel über die Erstarrungslänge kann ein Konzentrationsverlauf mit sequenziellen Fluktuationen erzeugt werden (Abb. 7.6 b). Die Höhe der entstehenden Konzentrations-„Hügel“ und -„Täler“ kann durch die gewählte Geschwindigkeitsdifferenz beeinflusst werden [84].

Durch diese Möglichkeit, lange Konzentrationsprofile in einem Konzentrationsbereich zu erzeugen, wird die erarbeitete Methode noch vielseitiger anwendbar. Der experimentelle Ansatz mit numerischer Auswertung, der in dieser Arbeit vorgestellt wurde, kann zur Bestimmung der Interdiffusionsparameter in einer Phase in binären Systemen genutzt werden. Die Übertragung der Methode in ternäre und höherkomponentige Sys-

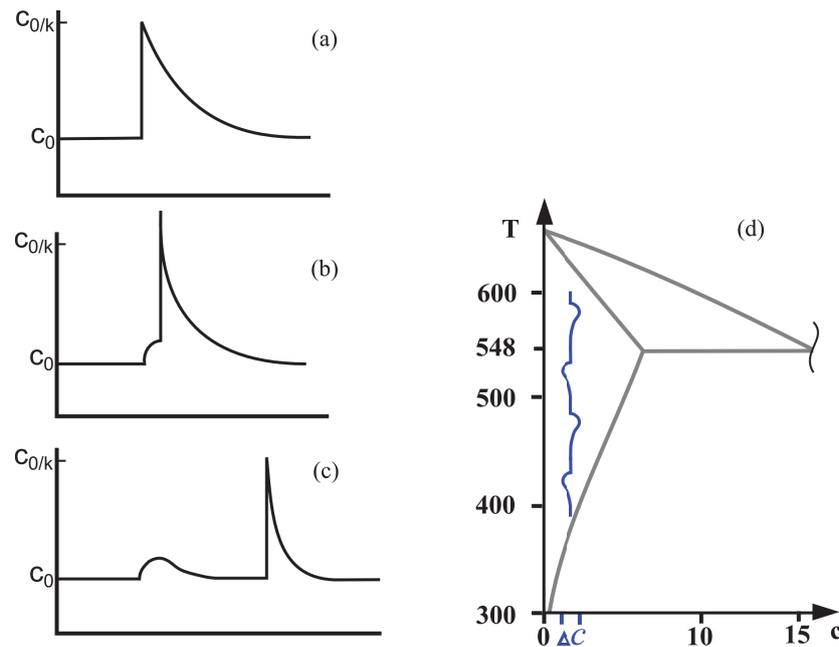


Abbildung 7.6: Entwicklung eines Konzentrationsbuckels bei abrupter Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit im stationären Zustand (nach Flemings [84]): Zeitpunkt des abrupten Geschwindigkeitswechsels (a); Anstieg der erstarrenden Konzentration wegen Aufstau der Legierungselemente (b); kürzeres Diffusionsprofil hat sich justiert, Erstarrung erfolgt wieder mit  $c_0$  (c). Durch wechselnde Erstarrungsgeschwindigkeiten erzeugte Sequenz von Konzentrationsfluktuationen – Korrelation zu exemplarischem Phasendiagramm während der Glühung im Temperaturgradienten (d)

teme ist vorgesehen. Daraus werden weitere Vorteile und eine noch weiter gesteigerte Effizienz erwartet. In  $n$ -komponentigen Systemen wird aus dem Diffusionskoeffizienten eine  $(n - 1) \times (n - 1)$ -Matrix, deren Einträge temperatur- und konzentrationsabhängige individuelle Diffusivitäten sind [85]. Von der numerischen Auswertung des Diffusionsexperimentes, das analog zum in dieser Arbeit besprochenen binären Fall durchgeführt werden könnte, würden dann die temperaturabhängigen Mobilitäten der  $n$  Atomsorten charakterisiert werden. Aus den  $n$ -Mobilitäten lassen sich dann für jede Temperatur die Matrizen der Diffusionskoeffizienten berechnen [86]. Aus dem Experiment stünden dann Konzentrationsprofile von mehreren Elementen in der Matrixphase für die numerische Auswertung zur Verfügung und zusätzlich können Interaktionseffekte zwischen den diffundierenden Elementen (z.B. Bergaufdiffusion) zu speziellen Verläufen der Profile nach der Diffusion führen [87].

Es konnte gezeigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Bestimmung temperaturabhängiger Interdiffusionskoeffizienten nicht nur eine deutliche Verringerung des experimentellen Aufwandes leistet, sondern darüber hinaus eine gesteigerte Zuverlässigkeit der ermittelten Diffusionsparameter bietet.

## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle Vorgehensweisen vorgestellt, bei denen Temperaturgradienten ausgenutzt werden, um spezielle Gefüge und Konzentrationsverteilungen zu erzeugen. Diese Gefüge haben potentiell besondere Eigenschaften oder können zur effizienten Bestimmung von thermodynamischen oder kinetischen Daten genutzt werden.

Die erste vorgestellte experimentelle Technik ist eine Variante der Erstarrung im Temperaturgradienten, mit der es möglich ist, zwei feste Phasen, die im Phasendiagramm bei hohen Temperaturen kein Gleichgewicht bilden können, sondern durch einen einphasigen Bereich mit Schmelze getrennt sind, mit ebener Phasengrenze in Kontakt zu bringen. Mit dieser Erstarrungstechnik wurden Proben hergestellt, in denen  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu mit ebener Grenzfläche auf  $\alpha$ -Al erstarrt ist. Dazu wurde während der Erstarrung im Temperaturgradienten die Cu-Konzentration der Schmelze durch Umlegieren verändert. Ein Übergangsbereich, in dem sich beide Phasen durchdringen, wurde unterdrückt.

Es wurden weiterhin zwei experimentelle Methoden zur effizienten Gewinnung von Gleichgewichtsdaten (Solvuskonzentrationen) und kinetischen Daten (Diffusionskoeffizienten mit ihrer Temperaturabhängigkeit) in Legierungen entwickelt.

Zur Bestimmung einer Serie von Solvuskonzentrationen („Solvuspfad“) ist nur eine Probe mit Konzentrationsgradient im Temperaturgradienten auszulagern. Die Konzentrationen der Legierungselemente in der Matrixphase zwischen Ausscheidungen entlang der Probenlänge beschreiben dann für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen der Proben verschiedene Pfade.

Die Methode ist ohne eine Steigerung des experimentellen Aufwandes auf höherkomponentige Systeme mit Phasen, die eine temperaturabhängige Löslichkeit aufweisen, anwendbar. Sie kann durch die effiziente Erzeugung einer Serie von Solvuskonzentrationen über ein ausgedehntes Temperaturintervall zur Verbesserung der Optimierungen von Phasendiagrammen mithilfe experimenteller Stützdaten beitragen.

Eine weitere Methode wurde zur Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten aus einem Diffusionsprofil einer Probe, die im Temperaturgradienten gegläht wurde, entwickelt. Durch eine spezielle Erstarrungstechnik wurden in Proben Konzentrationsprofile erzeugt, die zwei Rampen mit umgekehrter Steigung in „Dachform“ und benachbarte Gebiete konstant niedriger Konzentration aufweisen. Nach Glühung einer solchen Probe im Temperaturgradienten wurden aus dem erhaltenen Diffusionsprofil durch eine inverse numerische Berechnungsmethode, die einen Optimierungsalgorithmus beinhaltet, die Diffusionsparameter  $D_0$  und  $Q_D$  bestimmt. Am Beispiel der Interdiffusion von Cu in  $\alpha$ -Al wurde die Zuverlässigkeit der Methode bewiesen. Mit diesem Verfahren, bestehend

aus Diffusionsglühung im Temperaturgradienten und numerischer Auswertung, wird die Effizienz der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mitsamt ihrer Temperaturabhängigkeit deutlich gesteigert, bei gleichzeitig erhöhter Zuverlässigkeit der erhaltenen Diffusionsparameter. Die Methode ist generell auf Interdiffusion in binären Systemen anwendbar und nicht auf die Verwendung der Profilform mit zwei Rampen in Dachform beschränkt. Der methodische Ansatz der Diffusion im Temperaturgradienten hat ein großes Potential bezüglich der Erweiterung auf Interdiffusion in mehrkomponentigen Legierungen.

Die Ausnutzung der im flüssig/fest Zweiphasengebiet bei der Erstarrung im Temperaturgradienten ablaufenden Prozesse hat die Umsetzung der Ideen in neue experimentelle Verfahren erst ermöglicht. Die vorliegende Arbeit trägt zur Aufstellung und Verbesserung von thermodynamischen und kinetischen Datenbanken bei.

---

## Literatur

- [1] H. Nguyen Thi, 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.
- [2] M. Buchmann und M. Rettenmayr. Microstructure evolution during melting and resolidification in a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 284(3-4):544–553, 2005.
- [3] U. Bösenberg, 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.
- [4] Y. Su, D. Liu, X. Li, L. Luo, J. Guo und H. Fu. Preparation of the initial solid-liquid interface and melt in directional solidification of Al-18at%Ni peritectic alloy. *Journal of Crystal Growth*, 312(16-17):2441 – 2448, 2010.
- [5] D. Liu, Y. Su, X. Li, L. Luo, J. Guo und H. Fu. Influence of thermal stabilization on the solute concentration of the melt in directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 312(24):3658–3664, 2010.
- [6] Y. Du, 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. *Materials Science and Engineering: A*, 363(1):140 – 151, 2003.
- [7] W.G. Pfann. Temperature gradient zone melting. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 203(9):961–964, 1955.
- [8] W.A. Tiller. Migration of a Liquid Zone Through a Solid 1. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2757–2762, 1963.
- [9] D.J. Allen und J.D. Hunt. Temperature Gradient Zone Melting and Microsegregation in Castings. In *Solidification and Casting of Metals: Proceedings of the International Conference on Solidification*, pages 39–43, London, 1979. Metals Society Book.
- [10] D.J. Allen und J.D. Hunt. Melting during solidification. *Metallurgical Transactions A- Physical Metallurgy and Materials Science*, 7(5):767–770, 1976.

- 
- [11] M. Rettenmayr. Melting and remelting phenomena. *International Materials Reviews*, 54(1):1–17, 2009.
- [12] Y.J. Baik und D.N. Yoon. Migration of Liquid-film and Grain Boundary in Mo-Ni Induced by Temperature Change. *Acta Metallurgica*, 33(10):1911–1913, 1985.
- [13] S.W. Barker und G.R. Purdy. On liquid film migration in aluminium-copper alloys. *Acta Materialia*, 46(2):511–524, 1998.
- [14] M. Rettenmayr, O. Kashin und S. Lippmann. Simulation of Liquid Film Migration during Melting. In A. Roósz und K. Tomolya, Editoren, *Materials Science Forum: Solidification and Gravity VI*, S. 127–132. Trans Tech Publications, 2014.
- [15] J.S. Kirkaldy. Liquid film migration as a broken symmetry due to an unbalanced anisotropy of surface tension. *Acta Materialia*, 46(14):5127–5133, 1998.
- [16] H. Nguyen Thi, 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.
- [17] G. Salloum-Abou-Jaoude, G. Reinhart, H. Combeau, M. Zaloznik, T.A. Lafford und H. Nguyen-Thi. Quantitative analysis by in situ synchrotron x-ray radiography of the evolution of the mushy zone in a fixed temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 411(0):88 – 95, 2015.
- [18] S. Fischer. *Experimentelle Untersuchungen zu frühen Stadien des Schmelzens im Temperaturgradienten*. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2013.
- [19] B. Siber. *Seigerungsbildung und Konvektion bei gerichteter Erstarrung von Aluminiumlegierungen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998. ISBN 3-928973-63-0.
- [20] D.A. Porter, K.E. Easterling und M.Y. Sherif. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. CRC Press-Taylor and Francis Group, London, New York, 3rd edition, 2009.
- [21] E. Scheil. Bemerkung zur Schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, 34(3):70–72, 1942.
- [22] G. Zhao und M. Rettenmayr. Using directional solidification to determine so-
-

- 
- lid/liquid equilibria in multicomponent phase diagrams. *Journal of Crystal Growth*, 279(3-4):540 – 550, 2005.
- [23] J. W. Rutter und B. Chalmers. A prismatic substructure formed during solidification of metals. *Canadian Journal of Physics*, 31(1):15–39, 1953.
- [24] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter und B. Chalmers. The Redistribution of Solute Atoms during the Solidification of Metals. *Acta Metallurgica*, 1(4):428–437, 1953.
- [25] H.C. Pai, M. Sundararaman, B.C. Maji, A. Biswas und M. Krishnan. Influence of Mo addition on the solvus temperature of Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) phase in Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1-2):159–164, 2010.
- [26] B. Noble und S.E. Bray. On the alpha(Al)/delta'(Al<sub>3</sub>Li) metastable solvus in aluminium-lithium alloys. *Acta Materialia*, 46(17):6163–6171, 1998.
- [27] M. Ito, K. Ko, H. Muta, M. Uno und S. Yamanaka. Effect of Nb addition on the terminal solid solubility of hydrogen for Zr and Zircaloy-4. *Journal of Alloys and Compounds*, 446:451–454, 2007. 10th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, Lahaina, HI, OCT 01-06, 2006.
- [28] L. Anastasiadis. Aluminium und seine Mischkristallbildung mit Si. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 179:145–154, 1928.
- [29] H. Feufel, T. Gödecke, H. L. Lukas und F. Sommer. Investigation of the Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 247(1-2):31–42, 1997.
- [30] H.J. Axon und W. Hume-Rothery. The effect of 1-percent silicon on the constitution of aluminium magnesium manganese zinc alloys at 460-degrees-c. *Journal of the Institute of Metals*, 74(8):315–329, 1948.
- [31] H. Westlinning und W. Klemm. Die Löslichkeit von Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge, Mg<sub>2</sub>Sn und Mg<sub>2</sub>Pb in Aluminium. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 49:198–200, 1943.
- [32] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, C. Behnken und H. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, GWV Fachverlage GmbH, 2. edition, 2009.
-

- 
- [33] V.G. Kuznetsov und E.S. Makarov. Röntgenographische Untersuchungen der Struktur des Mischkristalls von Mg und Si in Al. *Izv. Sekts. Fiziko-Khimich. Analiza.*, 13:177–190, 1940.
- [34] Y. P. Ren, G. W. Qin, W. L. Pei, Y. Guo, H. D. Zhao, H. X. Li, M. Jiang und S. M. Hao. The alpha-Mg solvus and isothermal section of Mg-rich corner in the Mg-Zn-Al ternary system at 320 degrees C. *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1-2):176–181, 2009.
- [35] B. Fultz und J.M. Howe. *Transmission elektron microscopy and diffractometry of materials*. Springer, 3rd edition, 2008.
- [36] J. Wang, Y.-N. Zhang, P. Hudon, I.-H. Jung, M. Medraj und P. Chartrand. Experimental study of the phase equilibria in the Mg-Zn-Ag ternary system at 300 degrees C. *Journal of Alloys and Compounds*, 639:593–601, 2015.
- [37] A. Mostafa und M. Medraj. Experimental Investigation of the Mg-Nd-Zn Isothermal Section at 300 degrees C. *Metals*, 5(1):84–101, 2015.
- [38] W.A. Tiller. The Use of Controlled Solidification in Equilibrium-Diagram Studies. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 215(4):555–559, 1959.
- [39] D.M.L. Bartholomew, M. Jezuit, B. Watts und A. Hellawell. Segregation and the Determination of Phase Equilibria in Multicomponent systems: Al-Cu-Mn. *Solidification and Casting of Metals: International Conference Proceedings*, pages 29–33, 1979.
- [40] P. Strunz, D. Mukherji, R. Gilles, A. Wiedenmann und H. Fuess. Determination of gamma ‘ solution temperature in Re-rich Ni-base superalloy by small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 34(5):541–548, 2001.
- [41] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer, Berlin, Heidelberg, 3. edition, 2007.
- [42] M.E. Glicksman. *Diffusion in Solids: Field Theorie, Solid-State Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [43] L.S. Darken. Diffusion, Mobility and their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 175:184–201, 1948.
-

- 
- [44] Wolfgang Seith. *Diffusion in Metallen*, page 39. Springer, 2. edition, 1955.
- [45] G.E. Murch. Diffusion: Novel measurement methods. In K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernard Ilschner (Druck), Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, and Patrick Veysseyre (Aktualisierung), Editoren, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, S. 2170 – 2176. Elsevier, Oxford, 2. Auflage, 2001.
- [46] W.B. Alexander und L.M. Slifkin. Diffusion of solutes in aluminum and dilute aluminum alloys. *Physical Review B*, 1(8):3274–3282, 1970.
- [47] M.S. Anand, S.P. Murarka und R.P. Agarwala. Diffusion of Copper in Nickel and Aluminum. *Journal of Applied Physics*, 36(12):3860–3862, 1965.
- [48] K. Hirano und S. Fujikawa. Impurity diffusion in aluminum. *Journal of Nuclear Materials*, 69-7(1-2):564–566, 1978.
- [49] N.L. Peterson und S.J. Rothman. Impurity diffusion in aluminum. *Physical Review B*, 1(8):3264–3273, 1970.
- [50] S. Brennan, A. P. Warren, K.R. Coffey, N. Kulkarni, P. Todd, Mi. Kilmov and Y. Sohn. Aluminum Impurity Diffusion in Magnesium. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 33(2):121–125, 2012.
- [51] L. Zhang, G. Tang, X. Ma und K. Yukimura. Long Range Effect of Ion Irradiation on Diffusion Coefficient of Ni in Single Crystal and Polycrystalline Copper. *Reviews on Advanced Materials Science*, 33(2):171–174, 2013.
- [52] J. R. Cahoon. The Use of Phase Boundary Motion to Determine Interdiffusion Coefficients. *Metallurgical Transactions*, 3(5):1324–1326, 1972.
- [53] H. Bückle. Die Diffusion von Kupfer, Magnesium, Mangan und Silicium in Aluminium. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 49(4):238–242, 1943.
- [54] J.B. Murphy. Interdiffusion in Dilute Aluminium-Copper Solid Solutions. *Acta Metallurgica*, 9(6):563–569, 1961.
- [55] Q. Zeng, S. W. Ma, Y. R. Zheng, S. Z. Liu und T. Zhai. A study of Re and Al diffusion in Ni. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2):987–990, 2009.

- 
- [56] M. A. Dayananda. Average effective interdiffusion coefficients in binary and multicomponent alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 95-98:521–536, 1993.
- [57] F. Sauer und V. Freise. Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 66(4):353–363, 1962.
- [58] K. Fujiwara und Z. Horita. Measurement of intrinsic diffusion coefficients of Al and Ni in Ni<sub>3</sub>Al using Ni/NiAl diffusion couples. *Acta Materialia*, 50(6):1571–1579, 2002.
- [59] C.C. Kammerer, N. S. Kulkarni, R. J. Warmack und Y. H. Sohn. Interdiffusion and impurity diffusion in polycrystalline Mg solid solution with Al or Zn. *Journal of Alloys and Compounds*, 617:968–974, 2014.
- [60] A. I. Epishin, A. O. Rodin, B. S. Bokshstein, G. Oder, T. Link und I. L. Svetlov. Interdiffusion in binary Ni-Re alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 116(2):175–181, 2015.
- [61] M.J.H. van Dal, M.C.L.P. Pleumeekers, A.A. Kodentsov und F.J.J. van Loo. Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni-Pd and Fe-Pd solid solutions. *Acta Materialia*, 48(2):385 – 396, 2000.
- [62] J.C. Zhao. Reliability of the diffusion-multiple approach for phase diagram mapping. *Journal of Materials Science*, 39(12):3913–3925, 2004.
- [63] J.C. Zhao, Xuan Zheng und David G. Cahill. High-throughput diffusion multiples. *Materials Today*, 8(10):28 – 37, 2005.
- [64] Q. Zhang und J.C. Zhao. Impurity and interdiffusion coefficients of the Cr-X (X = Co, Fe, Mo, Nb, Ni, Pd, Pt, Ta) binary systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 604:142–150, 2014.
- [65] S. Ceresara, T. Federigh und F. Pieragos. Determination of Diffusion Coefficients in Metals by a Resistometric Method - Application to Diffusion of Zn in Al. *Physica Status Solidi*, 16(2):439–447, 1966.
- [66] S. Ceresara. A Step Annealing Procedure for Determination of Diffusion Coefficients in Metals by Resistometric Method - Application to Diffusion of Cu in Al. *Physica Status Solidi*, 27(2):517–520, 1968.

- 
- [67] K.C.H. Kumar, N. Chakraborti, H.L. Lukas, O. Bodak und L. Rokhlin. Aluminium - Magnesium - Silicon. *Landolt-Börnstein NS IV/11A3*, 4:165–177, 2005.
- [68] H. Engelhardt, B. Hallstedt, M. Drüe, A. Löffler, M. Schick und M. Rettenmayr. Solvus composition paths in multicomponent alloys-Experimental approach and correlation with Calphad calculations for the example Al-Mg-Si. *Advanced Engineering Materials*, 14(5):319–323, 2012.
- [69] A. Löffler, J. Gröbner, M. Hampl, H. Engelhardt, R. Schmid-Fetzer und M. Rettenmayr. Solidifying incongruently melting intermetallic phases as bulk single phases using the example of Al<sub>2</sub>Cu and Q-phase in the Al-Mg-Cu-Si system. *Journal of Alloys and Compounds*, 515:123–127, 2012.
- [70] D.B. Williams und C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science + Business Media, 1. edition, 1996.
- [71] D.G. Eskin, V. Massardier und P. Merle. A study of high-temperature precipitation in Al-Mg-Si alloys with an excess of silicon. *Journal of Materials Science*, 34(4):811–820, 1999.
- [72] M. Takeda, F. Ohkubo, T. Shirai und K. Fukui. Stability of metastable phases and microstructures in the ageing process of Al-Mg-Si ternary alloys. *Journal of Materials Science*, 33(9):2385–2390, 1998.
- [73] H.W. Zandbergen, S.J. Andersen und J. Jansen. Structure determination of Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> particles in Al by dynamic electron diffraction studies. *Science*, 277(5330):1221–1225, 1997.
- [74] J.W. Martin, R.D. Doherty und B. Cantor. *Stability of microstructure in metallic systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2. edition, 1997.
- [75] M. Seyring, X. Song und M. Rettenmayr. Advance in Orientation Microscopy: Quantitative Analysis of Nanocrystalline Structures. *ACS Nano*, 5(4):2580–2586, 2011.
- [76] Y. Zhong, M. Yang und Z.K. Liu. Contribution of first-principles energetics to Al-Mg thermodynamic modeling. *CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 29(4):303–311, 2005.
- [77] M. Schick, B. Hallstedt, A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, M. Hampl, J. Gröbner, J. Neugebauer und R. Schmid-Fetzer. Combined ab initio, experimental, and
-

- 
- CALPHAD approach for an improved thermodynamic evaluation of the Mg-Si system. *CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 37:77–86, 2012.
- [78] Y. Minamino, T. Yamane und T. Takahashi. Interdiffusion in the aluminum-rich solid-solution of Al-Cu alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 4(6):797–798, 1985.
- [79] P. Doig und J. W. Edington. Low-temperature diffusion in Al-7 wt.%Mg and Al-4 wt.% Cu alloys. *Philosophical Magazine*, 28(5):961–970, 1973.
- [80] M. Beyeler, F. Maurice und R. Seguin. Contribution to Study of Hetero-Diffusion in Aluminium. *Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie*, 67(4):295–302, 1970.
- [81] S. Fujikawa und K. Hirano. Impurity-diffusion of copper in aluminum. *Defect and Diffusion Forum*, 66-69:447–452, 1989.
- [82] J. Xin, W. Zhang, J. Wang, D. Zhao, Y. Du, L. Zhang und B. Huang. Prediction of diffusivities in fcc phase of the Al-Cu-Mg system: First-principles calculations coupled with CALPHAD technique. *Computational Materials Science*, 90(0):32–43, 2014.
- [83] R.A. Oriani. Thermomigration in solid metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(2):339 – 351, 1969.
- [84] M.C. Flemings. *Solidification Processing*. Materials Science and Engineering Series. McGraw-Hill, 1974.
- [85] J. Agren. Thermodynamics and Diffusion Coupling in Alloys-Application-Driven Science. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 43A(10):3453–3461, 2012.
- [86] C. E. Campbell. A new technique for evaluating diffusion mobility parameters. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(5):435–440, 2005.
- [87] M.S. Thompson, J.E. Morral und A.D. Romig. Applications of the Square Root Diffusivity to Diffusion in Ni-Al-Cr Alloys. *Metallurgical Transactions A- Physical Metallurgy and Materials Science*, 21(10):2679–2685, 1990.
-

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Konzentrationsverlauf entlang einer wiedererstarrten Mushy Zone mit Korrelation zu einem eutektischen Phasendiagramm (schematisch) [1] .	5
2.2	Einfluss der Geschwindigkeit der Erstarrungsfront bei gerichteter Erstarrung (hier im stationären Zustand bei $c_0$ ) mit stationärem Temperaturgradienten; das Diffusionsprofil vor der schnelleren Front liegt teilweise unterhalb der Liquiduslinie– die Schmelze vor der Front ist bei $v_1$ konstitutionell unterkühlt über die Länge $KU$ . . . . .	7
2.3	Bestimmung der Diffusionsparameter aus der Arrheniusauftragung für Au in Ag [44] . . . . .	14
2.4	Konzentrationsprofil mit Matanoebene und Markierung der relevanten Größen bei Integration vom $c_R$ bis $c'$ bei Anwendung der Boltzmann-Matano-Methode; [42] . . . . .	18
3.1	(a): Schematisches Phasendiagramm mit Positionierung des Konzentrationsverlaufes der Probe beim Auslagern: Bei zu hohen Temperaturen bleibt die Probe einphasig(a-a), bei guter Temperaturanpassung liegen in der gesamten Probe ähnliche Übersättigungen vor und ein großer Temperaturbereich wird überdeckt(a-b), bei zu flachen Temperaturgradienten wird nur ein kleines Temperaturintervall untersucht(a-c); (b): Schema zur Konzentrationsmessung an isothermen Sektionen . . . . .	22
3.2	Schema zur Anpassung von Konzentrationsprofilen auf das Einphasengebiet im Phasendiagramm: die einfache Rampe schmilzt im heißen Bereich oder liegt im kalten Bereich im Zweiphasengebiet (rote Profile), die doppelte Rampe lässt sich gut im Einphasigen positionieren (blaues Profil) (a); theoretisches Ausgangsprofil und berechnetes Diffusionsprofil nach 45 Tagen Diffusion im Temperaturgradienten (b) . . . . .	24
4.1	Experimenteller Aufbau zur Erzeugung steiler Temperaturgradienten. Die Temperatur am Messort des Pyrometers wird vom PID-Regler auf $T_{cont}$ geregelt . . . . .	26
4.2	Ofenarten zur Glühung bei moderaten Temperaturgradienten: Rohrofen mit Wasserkühlung (a), Kammerofen mit Probenheizung über Cu-Block (b), Kammerofen mit direkter Probenheizung (c) . . . . .	28
4.3	Experimenteller Aufbau zum Umlegieren der Schmelze während der Erstarrung (a), und schematisches partielles Al-Cu Phasendiagramm mit den durchgeführten Konzentrationswechselln (b) . . . . .	31
4.4	Temperaturen und Konzentrationen in der Probe während der Auslagerung; Abbau der Übersättigung durch lokale Ausscheidungsbildung . .	34

4.5	Durcherstarrung der ersten Mushy-Zone (a), anschließende gerichtete Erstarrung mit niedriger Konzentration (b), nach Drehung der Probe erstarrt zweite Mushy-Zone (c), nochmalige gerichtete Erstarrung mit niedriger Konzentration (d) . . . . .	37
4.6	Schematische Probenform, Konzentrationen und Glühtemperaturen für Probe Al-Cu-01 (a), und Al-Cu-02 (b). . . . .	39
5.1	Diskretisierung von $x$ : für den Knoten $x_i$ an der Stelle $x=i$ gilt die mittlere Konzentration der Masche von $x_i^-$ bis $x_i^+$ . . . . .	42
6.1	breiter eutektischer Übergangsbereich zwischen den nahezu phasenreinen Gebieten der $\theta$ -Phase (unten) und der $\alpha$ Phase nach Zugabe von Al zur Restschmelze und anschließendem gerichteten Erstarren . . . . .	48
6.2	REM-Aufnahme des Gefügeübergangs von $\theta$ zu $\alpha$ im RE-Kontrast ( $\theta$ -hell, $\alpha$ -dunkel) und vergrößerte Ausschnitte, in denen die $\theta$ -Anteile zu 43, 47 und 55 % bestimmt wurden (von oben nach unten) . . . . .	49
6.3	Phasenübergang im Gefüge nach Erstarren von $\alpha$ auf $\theta$ durch Al-Zugabe zur Schmelze und Wiederaufschmelzen des eutektischen Übergangsbereiches mit $\theta$ -Restkanälen im $\alpha$ -Bereich, lichtmikroskopische Darstellung im polarisationskontrast (a) und REM-Übersicht des $\alpha$ -Gebietes mit Entwicklung der $\theta$ -Kanäle im RE-Kontrast (b)-(Darstellung im Vergleich zu a um $90^\circ$ gedreht) . . . . .	50
6.4	Phasenübergang im Gefüge nach Erstarren von $\theta$ auf $\alpha$ durch Cu-Zugabe zur Schmelze und Wiederaufschmelzen des eutektischen Übergangsbereiches. Die Phasen durchdringen einander nicht. . . . .	51
6.5	Konzentrationen der durcherstarrten Mushyzone nach dem Verlängern durch Walzen in Probe SOLV01 (a) und zu den lokalen Konzentrationen aus Isothermen aus Literatur [29] abgeschätzte Solvustemperaturen mit daraus abgeleitetem Temperaturverlauf (Zielwerte) während der Auslagerung im Temperaturgradient (b) . . . . .	52
6.6	Übersicht einer Probenscheibe mit Ausscheidungen im REM (a), TEM-Aufnahmen von $Mg_2Si$ Ausscheidungen bei $381^\circ C$ (b) und $475^\circ C$ (b) . . . . .	54
6.7	Gemessene Konzentrations-Temperatur-Paare, Projektionen des Pfades im ternären System Al-Mg-Si auf die Randsysteme Al-Mg und Al-Si . . . . .	55
6.8	Gemessene Konzentrationen und polynomisch angepasster Pfad im Vergleich zu mit Calphad berechneten Isothermen [67] . . . . .	56
6.9	Simulierte Diffusionsprofile nach Diffusionsglühung im Temperaturgradienten für verschiedene Ausgangsprofile: Stufenprofil(a), einzelne Konzentrationsrampe (b) und eine über die gleiche Probenlänge ausgedehnte Doppelrampe (c) . . . . .	57

6.10	Ausgangsprofil und ideales Profil, berechnet mit dem Wertepaar $D_0=2,9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und $Q_D=130,2 \text{ kJ/mol}$ [54] und Überlagerung mit einem der emulierten Messdatensätze (a); Resultate der Optimierungsrechnungen mit verschiedenen emulierten Messdatensätzen (Dreiecke) neben dem Erwartungswert (b) . . . . .	58
6.11	EDX-Konzentrationsprofile vor und nach dem Langzeitdiffusionsversuch für Probe Al-Cu-01 sowie berechnetes Konzentrationsprofil mit $D_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ und $Q_D = 118 \text{ kJ/mol}$ aus dem Optimierungsergebnis . . . . .	59
6.12	Eine Oxidkruste (hauptsächlich CuO) liegt an der beheizten Stirnfläche formschlüssig an . . . . .	60
6.13	Cu-Konzentrationsmessungen quer zur Längsachse der Probe: knapp oberhalb der Oxidkruste (a) und im Bereich des Konzentrationsmaximums (b) . . . . .	61
6.14	EDX-Konzentrationsprofile vor und nach dem Langzeitdiffusionsversuch für Probe Al-Cu-02 sowie berechnetes Konzentrationsprofil mit $D_0 = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und $Q_D = 124 \text{ kJ/mol}$ aus dem Optimierungsergebnis . . . . .	63
6.15	EDX-Konzentrationsverlauf entlang Probe Al-Cu-REF nach 40 Tagen Glühung im Temperaturgradienten . . . . .	64
7.1	Teil des Al-Cu Phasendiagramms (schematisch) mit den durchgeführten Konzentrationswechseln in den Versuchspfaden 1–3 . . . . .	66
7.2	Bei Auslagerung einer Konzentrationsrampe (rot) im Temperaturgradienten verkleinert sich das Intervall der Keimbildungsraten $N$ (gezeigt für zwei Konzentrationen 1 & 2)(a); die effektive Wachstumsrate schwankt durch ähnliche Übersättigungen entlang der Probe im Temperaturintervall deutlich weniger als bei konstanter Probenkonzentration (b), in Anlehnung an Porter et al.[20] . . . . .	72
7.3	Möglicher Pfad der erstarrenden Konzentrationen abgeschätzt aus dem Anstieg der Solidusfläche (blau)(a); Lage des Pfades bezüglich der Solvusflächen (b); in Abhängigkeit von der lokalen Brutto-Konzentration werden unterschiedliche Phasen ausgeschieden—exemplarisch für einen isothermen Schnitt bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (c); Phasendiagrammausschnitte nach Kumar et al. [75] (a & b) und Feufel et al. [29] (c) . . . . .	75
7.4	Projektionen des ermittelten Pfades auf der $\alpha/\text{Mg}_2\text{Si}$ -Solvusfläche auf die binären Randflächen Al-Mg (a) und Al-Si (b) mit Vergleichswerten von Kumar et al. [75] (Dreiecke) und Engelhardt et al. [67] (Sterne) . . . . .	77
7.5	Vergleich der mit der Gradientenmethode bestimmten Werte für $D_0$ und $Q_D$ für Interdiffusion von Cu in $\alpha$ -Al mit Literaturwerten für Interdiffusion (Rauten) und Fremddiffusion (Kreise). . . . .	79

7.6	Entwicklung eines Konzentrationsbuckels bei abrupter Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit im stationären Zustand (nach Flemings [84]): Zeitpunkt des abrupten Geschwindigkeitswechsels (a); Anstieg der erstarrenden Konzentration wegen Aufstau der Legierungselemente(b); kürzeres Diffusionsprofil hat sich justiert, Erstarrung erfolgt wieder mit $c_0$ (c). Durch wechselnde Erstarrungsgeschwindigkeiten erzeugte Sequenz von Konzentrationsfluktuationen – Korrelation zu exemplarischem Phasendiagramm während der Glühung im Temperaturgradienten (d) . . . . .	84
-----	--	----

## Tabellenverzeichnis

1	Übersicht der erschmolzenen Legierungen . . . . .	25
2	Präparationsroutine für Al-Cu und Al-Mg-Si-Legierungen . . . . .	30
3	Parameter der elektrolytischen Doppelstrahldünnung . . . . .	30
4	Übersicht der Optimierungsergebnisse von verschiedenen Startwerten für Probe Al-Cu-01 . . . . .	62
5	Übersicht der Optimierungsergebnisse von verschiedenen Startwerten für Probe Al-Cu-02 . . . . .	63

# Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorgelegte Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Nutzung 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. Martin Drüe (FSU-Jena, OSIM-Metallische Werkstoffe): Arbeiten zur Entwicklung der Methode zur Bestimmung von Pfaden auf Solvusflächen im Rahmen der von mir begleiteten Diplomarbeit

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 9. Juli 2015

Hannes Engelhardt

## Danksagung

Diese Seite gibt mir Gelegenheit, jenen Menschen zu danken, die mich auf meinem Weg zu dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben. Ich danke meinen Kollegen der Arbeitsgruppe *metallische Werkstoffe*, unter denen die technischen Mitarbeiter für ihre wertvolle Unterstützung bei Messung, Präparation, Experimentalaufbauten speziell zu erwähnen sind. Die Diskussionen mit dem Kollegium machten die Arbeit am Lehrstuhl inspirierend und ideenreich. Martin Drüe danke ich für seine Unterstützung im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Meinem Doktorvater, Markus Rettenmayr, gebührt ein besonderer Dank. Seine feinfühligke Art, Potentiale zu erkennen und durch Forderung und Förderung zu heben, hat mich viel gelehrt und wachsen lassen.

Meiner Familie möchte ich an dieser Stelle für die Unterstützung, besonders in den letzten Wochen der Entstehung dieser Arbeit danken. Meiner Jenny danke ich für ihre Ermutigungen, den Trost, die Versorgung mit Nervennahrung, die willkommenen Ablenkungen und das groSSe Verständnis für meine nächtlichen Labor- und Bürobesuche während der vergangenen Monate und Jahre. Ohne das Lachen meiner Kinder, Marie und Niklas, wäre diese Arbeit wesentlich langsamer vorangegangen. Wieder mehr Zeit für sie zu haben, war ein groSSer Ansporn.