

Untersuchung zu Diffusion und  
Frühstadien der Phasenbildung an  
Grenzflächen zwischen ungleichartigen  
metallischen Werkstoffen

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. Annett Seide geboren am 23. September 1986 in Saalfeld

**Gutachter:**

1. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Ernst Gamsjäger, Montanuniversität Leoben
2. Prof. Dr. Dr. hc. Markus Rettenmayr, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. PD Dr. Sergiy Divinskiy, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Tag der Disputation:** 25. Februar 2016

# Promotionsförderung

Diese Dissertationsschrift zeigt die Ergebnisse von Forschungsarbeiten, die vom 01.07.2011 bis heute am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe des Otto-Schott-Instituts für Materialforschung durchgeführt wurden. Vom 01.07.2011 bis 30.06.2014 wurde das Promotionsvorhaben durch ein Stipendium der Carl-Zeiss-Stiftung gefördert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1	Diffusion . . . . .	5
2.1.1	Phänomenologie . . . . .	5
2.1.2	Diffusionskoeffizienten und Mobilitäten . . . . .	6
2.1.3	Diffusion in hochkomponentigen Systemen . . . . .	8
2.2	Diffusion und Phasenumwandlung . . . . .	10
2.2.1	Phasengrenzflächen in Diffusionszonen . . . . .	10
2.2.2	Phasenumwandlungen - Kontrollmechanismen und Einflussfaktoren	13
2.2.3	Quantifizierung von Grenzflächenbewegungen . . . . .	14
2.3	Phasenstabilität und Phasenselektion . . . . .	16
2.3.1	Phasenstabilität und Keimbildung . . . . .	17
2.3.2	Phasenselektion . . . . .	19
2.4	Modellierung von Diffusion und Phasenumwandlung . . . . .	21
2.4.1	Diffusionsmodellierung mit der Finite Differenzen Methode . . . . .	21
2.4.2	Grenzflächen in der Modellierung von Diffusionsprozessen . . . . .	23
2.4.3	Modellierung der Diffusion in hochkomponentigen Systemen . . . . .	26
2.4.4	Kommerzielle Simulationsprogramme . . . . .	27
2.5	Diffusion im System Cu-Zn . . . . .	29
2.5.1	Das Legierungssystem Cu-Zn . . . . .	29
2.5.2	Phasenbildungsreihenfolge im System Cu-Zn . . . . .	31
2.5.3	Kinetische Daten für das System Cu-Zn . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>35</b>
3.1	Probenherstellung . . . . .	35
3.2	Diffusionsschweißprozess . . . . .	36
3.3	Untersuchung der Diffusionszonen . . . . .	38

<b>4</b>	<b>Modellierung</b>	<b>40</b>
4.1	Implizite Berechnung der diffusionskontrollierten Phasenumwandlung . . .	41
4.2	Modellierung von Phasenumwandlungen in hochkomponentigen Systemen .	43
4.3	Besonderheiten der Simulationsprogramme . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>50</b>
5.1	Herstellung von Diffusionspaaren . . . . .	50
5.1.1	Diffusionsschweißen im System Cu-Zn . . . . .	50
5.1.2	Mikroskopische Gefügeuntersuchungen . . . . .	50
5.2	Phasengrenzen und Phasenumwandlungen . . . . .	53
5.2.1	Grenzflächenbewegungen und Schichtdicken . . . . .	54
5.3	Ergebnisse der Simulationsrechnungen . . . . .	59
5.3.1	Simulation eines $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares . . . . .	59
5.3.2	TEM-Untersuchung der Grenzfläche $\beta/\gamma$ . . . . .	64
5.3.3	Diffusion im System Al-Mg-Li . . . . .	65
5.4	Frühstadien - Bildungsreihenfolge und Phasenselektion . . . . .	68
5.4.1	Bildungsreihenfolge im System Cu-Zn . . . . .	68
5.4.2	Konzentrationsmessungen an Diffusionszonen während der Frühstadien . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>75</b>
6.1	Einordnung der Simulationsergebnisse . . . . .	75
6.2	Grenzflächen und Schichtdicken . . . . .	79
6.2.1	Schichtdickenentwicklung unter Einbeziehung des Risses . . . . .	80
6.2.2	Untersuchung der Grenzfläche $\beta/\gamma$ . . . . .	84
6.2.3	Wachstum der $\gamma$ -Schicht . . . . .	86
6.3	Phasenbildungsreihenfolge . . . . .	87
6.3.1	Bildungssequenz der Phasen $\beta$ und $\gamma$ im System Cu-Zn . . . . .	88
6.3.2	Übersättigungen und Phasenselektion . . . . .	89
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>

# 1 Einleitung

Wärmebehandlungen zur gezielten Einstellung von Werkstoffeigenschaften gehören zu den wichtigsten Möglichkeiten der Einflussnahme. Dabei treten im festen Zustand in der Regel Gefüge- und damit Eigenschaftsveränderungen auf, die zumindest partiell durch Diffusionsvorgänge vonstatten gehen. Gerade bei Prozessen wie Ausscheidungsglühn oder Diffusionsschweißen liegen dabei mehrere Phasen gleichzeitig im Gefüge vor, die teilweise erst während der Wärmebehandlung gebildet werden, das heißt durch eine Phasenumwandlung entstehen. Der Ablauf von Phasenumwandlungen erfolgt notwendigerweise durch die Bewegung der Grenzflächen, die die einzelnen Phasen voneinander trennen. Laufen in Gefügen mit Phasengrenzflächen wie beispielsweise ausscheidungsgehärteten Legierungen Diffusionsprozesse ab, können diese direkt Diffusion direkt die Phasenumwandlungsprozesse verursachen.

Die Modellierung dieser Prozesse ist zur Vorhersage von Materialeigenschaften, die sich während einer Gefügeveränderung unter Wärmeeinwirkung einstellen, weit verbreitet. Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten und Modelle existieren, die aber in der Regel die Frühstadien, in denen sich das System in einem Zustand fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet, stark vereinfachen: Die Prozesse der Phasenselektion und Keimbildung werden nicht mit betrachtet. In eindimensionalen Geometrien werden beispielsweise alle beteiligten Phasen zu Beginn bereits als dünne Schichten angenommen. Bei einem Gefüge mit nur zwei Phasen, die durch eine Grenzfläche getrennt sind, ist diese Vereinfachung trivial. Bei Gefügen mit anfangs zwei, später aber mindestens vier Phasen, bei denen die Bildung mindestens zweier neuer Phasen erwartet wird, hat die Phasenbildungsreihenfolge einen erheblichen Einfluss auf Gefügeentwicklung und auf die zu erwartenden Materialeigenschaften. Die Phasenselektion wird dabei zu einem zentralen Thema; ihre Vernachlässigung mindert die Verlässlichkeit der Vorhersage auf Grundlage von Simulationen erheblich. Ein Ziel der Modellierung von diffusiven Phasenumwandlungen muss deshalb das Verständnis und schließlich die Beschreibung der zeitabhängigen Abläufe im Gefüge während der Frühstadien diffusiver Phasenumwandlungen sein. Noch ist dieses Ziel nicht erreicht, auch weil dafür experimentelle Daten nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Eine umfassende Betrachtung der wesentlichen Aspekte der

Phasenbildung ist theoretisch und experimentell unumgänglich.

In dieser Arbeit sollen deshalb in einem Schwerpunkt experimentell die Frühstadien der diffusiven Phasenumwandlung im binären Modellsystem Cu-Zn betrachtet werden. Außerdem wird ein Modell vorgestellt, das diffusive Phasenumwandlungen in eindimensionalen Geometrien mit mehreren Phasengrenzen auch für hochkomponentige Legierungssysteme beschreibt. Experimentellen Zugang zu den Frühstadien ermöglichen Versuche, bei denen Diffusionspaare mit nur 3-4 min Diffusionsdauer verbunden werden. Diese Kurzzeitversuche geben Aufschluss über die Keimbildungsreihenfolge der einzelnen Phasen, über vorliegende Konzentrationsprofile und Übersättigungen. Anhand der ausgebildeten Übersättigungen können Rückschlüsse auf die zur Keimbildung der neu entstehenden Phasen notwendigen treibenden Kräfte gezogen werden.

# 2 Stand des Wissens

## 2.1 Diffusion

### 2.1.1 Phänomenologie

Diffusionsprozesse treten auf, wenn Gradienten im chemischen Potential vorliegen. Sie führen so lange zu einem beobachtbaren, dem Gradienten entgegengesetzten Teilchenstrom, bis ein Ausgleich des Potentialgradienten erreicht ist [1]. Die Unterschiede im chemischen Potential lassen sich nur schwer messen, korrelieren aber in einfachen Fällen mit Konzentrationsgradienten und können darüber gemessen werden [2]. Die Bewegung wird durch einen Teilchenstrom  $j$  sichtbar, der dem räumlichen Konzentrationsgradienten  $\frac{dc}{dx}$  entgegen gerichtet ist. Eine Beschreibung dieses Zusammenhangs liefert das erste Ficksche Gesetz [3], das beide Größen mit einem Proportionalitätsfaktor  $D$ , dem Diffusionskoeffizienten, verbindet:

$$j = -D\nabla c = -D\frac{dc}{dx}. \quad (2.1)$$

Die Betrachtung von Teilchen- beziehungsweise Diffusionsflüssen als Folge von Konzentrations- oder Potentialgradienten ist ein zentraler Aspekt dieser Arbeit.

Eine konkrete Visualisierung der Folgen von Diffusionsvorgängen ermöglicht das zweite Ficksche Gesetz [4], das die Konzentration  $c$  als Funktion von Ort  $x$  und Zeit  $t$  beschreibt, also zeitabhängige Konzentrationsprofile berechenbar macht, die als Konsequenz des Teilchenstroms  $j$  zustande kommen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c) = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.2)$$

Das Differential zweiter Ordnung bezieht sich in dieser Form auf ein eindimensionales kartesisches Koordinatensystem mit ortsunabhängigem Diffusionskoeffizienten. Koordinatentransformationen ermöglichen die Anwendung auch für Kugel- oder Zylinderkoordinaten, die mehrdimensionale Betrachtung erfordert eine Ableitung der Konzentration in weitere Raumrichtungen [4]. Für die genannten Fälle nimmt das Differential zweiter Ordnung



eine andere Gestalt abhängig von den verwendeten Ortskoordinaten an. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Modelle wurden unter Nutzung des zweiten Fickschen Gesetzes entwickelt.

## 2.1.2 Diffusionskoeffizienten und Mobilitäten

Diffusionskoeffizienten verbinden im ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 2.1) den Konzentrationsgradienten mit dem auftretenden Teilchenstrom. Die ursprüngliche Annahme, diese Koeffizienten seien Konstanten, ist aber nicht zutreffend; vielmehr zeigt sich zunächst eine starke Temperaturabhängigkeit. Weiterhin können sowohl die Kristallstruktur als auch die Konzentration von Legierungselementen einen deutlichen Einfluss haben [5]. Im Allgemeinen wird beobachtet, dass Diffusionskoeffizienten auch innerhalb einer Phase stark konzentrationsabhängig sind [6]. Eine Behandlung der Diffusionskoeffizienten als feste, lediglich temperaturabhängige Konstanten stellt deshalb immer eine Vereinfachung dar.

Die Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten wird mit einer Arrhenius-Gleichung beschrieben [7]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des natürlichen Logarithmus des Diffusionskoeffizienten,  $\ln D$ , von der reziproken Temperatur  $\frac{1}{T}$ . Dabei sind die universelle Gaskonstante  $R$ , die Aktivierungsenergie  $Q$  und der exponentielle Vorfaktor  $D_0$  Konstanten.  $Q$  und  $D_0$  werden mittels einer Arrhenius-Auftragung von bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Diffusionskoeffizienten bestimmt; dafür wird die lineare Abhängigkeit von  $\ln D$  von  $\frac{1}{T}$  ausgenutzt. Es gibt Ausnahmen von diesem Arrhenius-Verhalten: Ferromagnetisches Ordnungsverhalten unterhalb der Curie-Temperatur [8] ebenso wie chemische Ordnungs-Unordnungs-Übergänge, die beispielsweise in  $\beta$ -Messing stattfinden [9], verursachen eine starke Abweichung vom linearen Verhalten. Die Arrhenius-Kurve zeigt an der Stelle der Umwandlung einen Knick. Das heißt, dass die beiden Konstanten  $Q$  und  $D_0$  sich an dieser Stelle ändern,  $D$  aber dabei den Wert nicht ändert.

Je nach Art der diffundierenden Komponente unterscheidet man mehrere Arten von Diffu-

sionskoeffizienten. Die Betrachtung der Diffusion für eine Komponente in einem Material lässt sich mit dem intrinsischen Diffusionskoeffizienten  $D_j$  beschreiben. Dieser gibt an, wie eine konkrete Komponente in einer Phase diffundiert und mit inerten Kirkendall-Markern gemessen wird [10]. Ein Sonderfall des intrinsischen Diffusionskoeffizienten ist der Selbstdiffusionskoeffizient [10], der die Atomsprünge in einem reinen Stoff beschreibt. Tracer-Diffusion ist die Wanderung einer markierten Atomsorte in einem Wirtsgitter aus einer anderen Atomsorte [11]. Tracerdiffusivität  $D^*$  wird gemessen, indem radioaktive Isotope in niedriger Konzentration in ein homogenes Material eingebracht werden, sodass die einzige treibende Kraft durch den Konzentrationsgradienten des Tracers erzeugt wird (beispielsweise angewendet in [12]).

Die genannten Arten von Diffusionskoeffizienten beschreiben jeweils, wie eine einzelne Komponente diffundiert. Das sich letztendlich ausbildende Konzentrationsprofil kommt aber durch die Bewegung aller enthaltenen Komponenten zustande, sodass die Definition eines gesamten Diffusionskoeffizienten und nicht die Nutzung einzelner intrinsischer Diffusionskoeffizienten  $D_j$  sinnvoll ist [13]. Der Interdiffusionskoeffizient oder auch chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  ist mit den intrinsischen Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten verknüpft. Dies wird für eine binäre Legierung durch die Darken-Gleichung beschrieben [13]:

$$\tilde{D} = X_B D_A + X_A D_B.$$

$X_j$  sind die Stoffmengenanteile (Molenbrüche) der einzelnen Komponenten  $A$  und  $B$ .

Ein anderes Konzept zur Verknüpfung von treibender Kraft und Diffusionsfluss nutzt die Potentialgradienten  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  direkt aus. Wenn sich der Diffusionsfluss  $j$  als Produkt aus Geschwindigkeit  $v$  und Konzentration  $c$  ergibt sowie eine Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Mobilität  $M$  sowie Kraft  $F$  vorliegt, folgt unter der Annahme, dass der Potentialgradient die treibende Kraft ist [14]:

$$j = v \cdot c = c \cdot M \cdot F = -Mc \frac{\partial \mu}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Der Potentialgradient als treibende Kraft und der Diffusionsfluss als Folge werden hier durch einen anderen kinetischen Koeffizienten, die atomare Mobilität, miteinander verbunden. Dieser Ausdruck zeigt eine Analogie zum ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 2.1). Ein Koeffizientenvergleich liefert folgende Beziehung der beiden kinetischen Koeffizienten

$D$  und  $M$  zueinander:

$$D = Mc \frac{\partial \mu}{\partial c}. \quad (2.4)$$

Diese Beziehung eröffnet die Möglichkeit, Mobilitäten und Diffusionskoeffizienten jeweils ineinander zu überführen. Ein anderer Ansatz zur Umrechnung der beiden Größen ist die Nernst-Einstein-Beziehung, die einen Zusammenhang zwischen Tracerdiffusionskoeffizient  $D^*$  und Mobilität  $M$  herstellt [15]:

$$D^* = Mk_B T. \quad (2.5)$$

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Die modifizierte Schreibweise des ersten Fickschen Gesetzes (Gleichung 2.3) kann man wiederum in eine Abhängigkeit zwischen Diffusionsfluss und Diffusionskoeffizient mit Konzentrationsgradient umformen. Dazu werden die Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung 2.5) und das konzentrationsabhängige chemische Potential  $\mu$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

genutzt [16]. Dabei ist  $\mu^0$  das chemische Standardpotential und  $a$  die Aktivität einer Komponente in der betrachteten Phase. Die Aktivität setzt sich wiederum aus dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  und dem Stoffmengenanteil  $X$  zusammen. Es entsteht:

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln X} \right).$$

Zur bekannten Fickschen Gleichung (Gleichung 2.1) kommt also ein zusätzlicher Faktor, der den Einfluss beschreibt, der aufgrund der Betrachtung von Potentialgradienten anstelle der Konzentrationsgradienten entsteht. Dieser Faktor heißt thermodynamischer Faktor [17].

### 2.1.3 Diffusion in hochkomponentigen Systemen

Die Fickschen Gesetze (Gleichungen 2.1 und 2.2) beschreiben Diffusionsvorgänge stets für binäre Systeme und ermöglichen die phänomenologische und mathematische Betrachtung vieler Beispiele. Einige wichtige materialwissenschaftliche Legierungssysteme wie beispielsweise die Stähle bestehen aber aus einer Vielzahl von Legierungselementen. Sie

lassen sich mit einem binären Ansatz nicht beschreiben. Die erste detaillierte Theorie über Diffusion in hochkomponentigen Systemen geht zurück auf die Arbeiten von Onsager [18, 19], auf denen nachfolgend sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten in hochkomponentigen Systemen aufbauen. Wichtige Weiterentwicklungen von Onsagers Arbeit finden sich in [20] und [21].

In einem System mit  $n$  Komponenten kann man die Konzentrationsverteilung von  $n - 1$  Komponenten stets unabhängig voneinander verändern, während eine Konzentrationsvariable willkürlich als abhängige Variable festgelegt wird. Für jede einzelne Komponente  $k$  kommt es in diesem System zu einem Fluss  $j_k$ , der sich aus der von Onsager entwickelten Formulierung des ersten Fickschen Gesetzes ergibt:

$$j_k = - \sum_{l=1}^{n-1} D_{kl} \frac{\partial c_l}{\partial x}. \quad (2.6)$$

Der Fluss der Komponente  $k$  zeigt also eine Abhängigkeit von den Konzentrationsgradienten aller Komponenten  $\frac{\partial c_l}{\partial x}$ . Diese Erweiterung des Fickschen Gesetzes birgt die Möglichkeit, dass der Konzentrationsgradient einer Komponente zur Diffusion einer anderen Komponente führen kann. Der Einfluss anderer Komponenten auf das Konzentrationsprofil kann sich dann auf eine Weise äußern, dass entlang eines Konzentrationsprofils Maxima oder Minima auftreten, die in binären Diffusionspaaren in der Regel verschwinden würden. Das bedeutet, dass gegenseitige Wechselwirkung der Legierungskomponenten dazu führen kann, dass eine Komponente ihren eigenen Konzentrationsgradienten hinauf diffundiert. Diesen bemerkenswerten Effekt nennt man Bergaufdiffusion. Darken demonstrierte ihn in seinem klassischen Experiment [22]: Er untersuchte eine Schweißverbindung zweier Stähle mit ursprünglich gleichem C-Gehalt, aber sich unterscheidenden Si-Gehalten. Nach einer Wärmebehandlung war die Si-Verteilung auf den substitutionellen Plätzen trotz des lokal äußerst steilen Konzentrationsgradienten an der Fügestelle des Diffusionspaares nahezu unverändert. Ganz im Gegensatz dazu verhielt sich der interstitielle C, der ursprünglich homogen verteilt war, aber schnell von der Si-reichen zur Si-armen Seite diffundierte. In einem Probenbereich verhielt sich C entgegen der ursprünglichen Formulierung des Fickschen Gesetzes und zeigte jene Bergaufdiffusion.

Ein hochkomponentiges System wird durch wesentlich mehr Diffusionskoeffizienten be-

schrieben als ein binäres System, welches bereits durch einen Diffusionskoeffizienten pro Phase vollständig definiert ist (unter Vernachlässigung der Abhängigkeit von der Gitterstruktur). In einem einphasigen System mit  $n$  Komponenten existieren bereits  $n - 1$  unabhängige Konzentrationsprofile. Der Diffusionsfluss jeder einzelnen Komponente wird durch alle diese Konzentrationsprofile beeinflusst. Zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge von  $n - 1$  unabhängigen Komponenten benötigt man also  $(n - 1)^2$  unabhängige chemische Diffusionskoeffizienten [23]. Dabei beschreiben die Diffusionskoeffizienten  $D_{kl}$  mit  $k = l$  den Einfluss des eigenen Konzentrationsprofils auf die Diffusion. Sie heißen Hauptdiffusionskoeffizienten, alle weiteren ( $k \neq l$ ) heißen Wechselwirkungsdiffusionskoeffizienten. Sie beschreiben, wie die Konzentrationsprofile aller weiteren Komponenten das Diffusionsverhalten einer einzelnen Komponente beeinflussen können.

Analog zum binären Fall (Gleichung 2.4) kann man eine Beziehung zwischen Mobilität und Diffusionskoeffizient folgendermaßen ausdrücken [24]:

$$D_{kl} = X_k M_k \frac{\partial \mu_k}{\partial X_l}.$$

Für binäre Systeme ist es nun unerheblich, ob Diffusionskoeffizienten oder atomare Mobilitäten verwendet werden. Aber bei zunehmender Anzahl an Komponenten  $n$  steigt auch die Anzahl der notwendigen chemischen Diffusionskoeffizienten auf  $(n - 1)^2$ , die Anzahl der Mobilitäten steigt aber nur auf  $n$ , wenn Wechselwirkungseffekte vernachlässigt werden, die in der Regel tatsächlich nur gering sind.

## 2.2 Diffusion und Phasenumwandlung

### 2.2.1 Phasengrenzflächen in Diffusionszonen

Sind bei der Festkörperdiffusion in einem binären System aus den Komponenten  $A$  und  $B$  unter den gewählten Bedingungen mehrere Phasen thermodynamisch stabil, dann können in der Diffusionszone einzelne Schichten aller stabilen Phasen gebildet werden [25]. Dabei wird die  $A$ -reichste intermetallische Phase an den Mischkristall des reinen Stoffes  $A$  grenzen und die  $B$ -reichste intermetallische Phase an den Mischkristall des reinen

Stoffes  $B$  [26]. Die vertretenen intermetallischen Phasen werden in ihrem jeweils stabilen Konzentrationsbereich vorliegen und zwar mit zunehmendem  $B$ -Gehalt angeordnet vom Mischkristall des reinen Stoffes  $A$  zum Mischkristall des reinen Stoffes  $B$ . Die einzelnen Schichten sind dabei durch Phasengrenzflächen voneinander getrennt, an denen ein Konzentrationssprung auftritt, weil sich die Konzentrationen der beiden angrenzenden Phasen unterscheiden. Die Bewegung einer Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Phasen bedeutet folgerichtig, dass eine der Phasen in die andere Phase umgewandelt wird; Diffusionsprozesse in Systemen mit mehreren stabilen Phasen in Gegenwart von Konzentrationsgradienten führen zu Phasenumwandlungen, die gemeinsam mit den Diffusionsprozessen betrachtet werden müssen.

Auf der atomaren Ebene kann eine Phasenumwandlung mehrere Prozesse beinhalten: Die Bewegung einer kohärenten, teilkohärenten oder inkohärenten Grenzfläche sowie die Diffusion der Komponenten innerhalb und außerhalb der Grenzfläche [23]. Der Spezialfall, dass es keine Diffusion in der entstehenden Phase sondern nur in der Ausgangsphase gibt, ist gut untersucht zum Beispiel in einer klassischen Analyse der Thermodynamik von Erstarrungsvorgängen [27]. Ein derartiger Spezialfall besteht beispielsweise bei Phasenumwandlungen im stationären Zustand.

In hochkomponentigen Systemen unterscheiden sich die Diffusionszonen möglicherweise drastisch von dem beschriebenen Gefüge aus einphasigen Schichten. Die Diffusion in ternären Systemen kann zur Bildung sowohl einphasiger als auch zweiphasiger Schichten führen [28]. Die Abfolge der Diffusionsschichten ist dabei im einfachsten Fall durch die Phasengleichgewichte, die die Ausgangskonzentrationen des Diffusionspaares im isothermen Schnitt des ternären Phasendiagramms miteinander verbinden, gegeben [29]. Der Diffusionspfad, also der genaue Konzentrationsverlauf durch die Diffusionszone, projiziert auf diesen isothermen Schnitt, ist in der Regel nicht gerade sondern gekrümmt [30] (beispielhaft gezeigt in Abbildung 2.1). Eine Zusammenstellung möglicher sich bildender Gefüge und die zugehörigen Verläufe des Diffusionspfades findet sich in [31]. Insbesondere ist die Bildung von dreiphasigen Schichten in ternären Systemen nicht möglich. Zweiphasige Schichten können als säulenartige Strukturen oder in Form isolierter Ausscheidungen in einer Matrixphase vorliegen [31].

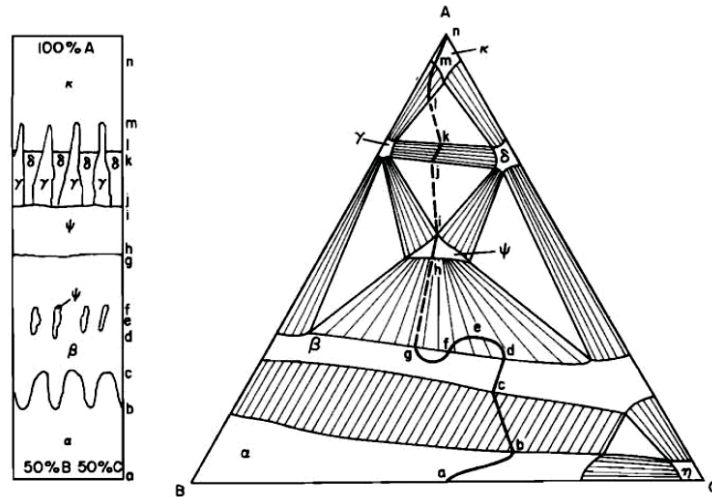


Abbildung 2.1: Diffusionspfad einer Diffusionszone eines hypothetischen ternären Systems mit zugehöriger schematischer Darstellung des Gefüges, entnommen aus [31].

Das Verständnis der thermodynamischen Bedingungen an einer mobilen Phasengrenzfläche ist ein zentrales Anliegen bei der Betrachtung von Phasenumwandlungen. Durch das Verständnis dieser Bedingungen kann eine Beschreibung der Wachstumskinetik und der Morphologie der beteiligten Phasen ermöglicht werden [32]. Eine frühe Beschreibung der Phasengrenzfläche [33] geht bereits davon aus, dass sich die Zusammensetzungen zweier Phasen im Kontakt miteinander so einstellen, dass beide Phasen im chemischen Gleichgewicht miteinander sind. Die Konzentrationen in den beiden Phasen können sich mit größer werdendem Abstand von der Grenzfläche verändern. In [34] werden die Konzentrationen an der Phasengrenzfläche als konstant definiert und für die beiden angrenzenden Phasen werden die thermodynamischen Gleichgewichts-Konzentrationen angenommen, die durch das Phasendiagramm definiert werden. Dass zwei Phasen an einer Grenzfläche vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht abweichen können, wird unter anderem in einer allgemeinen Arbeit über Kontrollmechanismen bei Phasenumwandlungen thematisiert [35].

## 2.2.2 Phasenumwandlungen - Kontrollmechanismen und Einflussfaktoren

Durch die Annahme lokalen Gleichgewichts an einer mobilen Grenzfläche folgt direkt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung durch die langreichweitigen Diffusionsvorgänge in den angrenzenden Phasen bestimmt wird [33]. Diese Form der Gleichgewichtsumwandlung wird in [35] eine diffusionskontrollierte Phasenumwandlung genannt. Einige Fälle weichen aber aufgrund verschiedenartiger Prozesse wie Solute drag Effekten oder Grenzflächenreibung vom Gleichgewichtsfall ab und können nicht mit dieser vereinfachten Herangehensweise der Diffusionskontrolle beschrieben werden [35]. Lokales Gleichgewicht kann prinzipiell nicht vorliegen, wenn der Übergang der diffundierenden Atome über die Grenzfläche hinweg in die neu gebildete Phase so träge ist, dass die Grenzflächenbewegung verlangsamt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Phasenumwandlung liegt dann unterhalb der mit dem Modell des lokalen Gleichgewichts vorhergesagten Umwandlungsrate. Im Extremfall spricht man von grenzflächenkontrollierter Umwandlung, wenn die Reaktion so träge ist, dass sich Konzentrationsgradienten vor der Grenzfläche ausgleichen. Generell werden in [35] treibende Kräfte für die Reaktion formuliert, die der Verringerung der Gibbsschen Energie bezogen auf das Volumen entsprechen. Die Phasenumwandlung ist vollständig diffusionskontrolliert, wenn kein Teil der treibenden Kraft durch die Phasenumwandlung aufgebraucht wird. Im Gegenzug definiert man die Umwandlung als rein grenzflächenkontrolliert, wenn der Diffusionsprozess keinen Teil der treibenden Kraft aufbraucht. Meist sollte man eine gemischte Kontrolle erwarten. Kornwachstum und Rekristallisation sind ebenso grenzflächenkontrollierte Prozesse wie Massivumwandlungen, die zum Beispiel in einigen Stählen auftreten [36].

In [23] wird zwischen zwei Ursachen unterschieden, die eine Abweichung vom lokalen Gleichgewicht an der Grenzfläche, an der die Phasenumwandlung abläuft, nach sich ziehen können: Solute drag Prozesse und Grenzflächenreibung. Die Grenzflächenreibung ergibt sich aus der Schwierigkeit, dass sich an der Grenzfläche während der Bewegung die Kristallstruktur von einer Phase zur anderen umwandeln muss. Ein Ansatz zum Solute drag Effekt [37, 38] geht davon aus, dass Legierungselemente die Korngrenzenbewegung



verlangsamten können. Der vorgeschlagene Mechanismus ist die Anreicherung von Verunreinigungen in den Korngrenzen. Eine theoretische Analyse in [39] sagt dabei insbesondere voraus, dass bei kleinen treibenden Kräften und geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten die hemmende Kraft durch den Solute drag Effekt besonders stark ist. Bei großen treibenden Kräften werden die Legierungsatome einfach zurückgelassen, sodass die Bewegungsgeschwindigkeit unbeeinflusst bleibt. Die ursprünglichen Betrachtungen des Solute drag Effekts bezogen sich auf die Bewegung von Korngrenzen in einphasigen binären Legierungen [39], die Theorie wurde aber auf zweiphasige Legierungen [40, 41] verallgemeinert.

In [42] werden die Abweichung vom lokalen Gleichgewichtsfall anhand verschiedener Beispiele mithilfe vom Stoffmengenanteil abhängiger Gibbsscher Energiekurven ( $G$ - $X$ -Kurven) illustriert: Bei schneller Phasenumwandlung kann der Konzentrationsgradient in der Ausgangsphase steiler werden, wodurch eine Verschiebung der Reaktion ins thermodynamische Ungleichgewicht möglich ist. Bei extrem langsamer Diffusion kann sich die Zusammensetzung der Ausgangsphase vom Gleichgewichtswert in das Zweiphasengebiet verschieben oder in die entgegengesetzte Richtung, wenn treibende Kräfte beispielsweise durch Reibung oder Diffusion in der Grenzfläche dissipiert werden.

### 2.2.3 Quantifizierung von Grenzflächenbewegungen

Im Bereich der Festkörperumwandlungen ist das Modell der Diffusionskontrolle auch deshalb das gängigste, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit vorhergesagt werden kann, ohne dass konkrete Informationen über die Beweglichkeit der Grenzfläche notwendig sind. Die grundlegenden Daten, die für die Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit benötigt werden, sind die Diffusionskoeffizienten und das Phasendiagramm, das die Bestimmung der Gleichgewichts-Konzentrationen an der Grenzfläche und damit des vorliegenden Konzentrationssprungs ermöglicht [35].

Eine erste Arbeit zur Quantifizierung von Grenzflächenbewegungen [25] beruht auf einem Konzept des eindimensionalen Wachstums einer einzelnen Schicht. Unter Nutzung der An- bzw. Abtransportprozesse eines Legierungselements in Grenzflächennähe, wird eine

Möglichkeit vorgeschlagen, wie die Wachstumskinetik von Schichten vorhergesagt werden kann.

Dazu wird das erste Ficksche Gesetz (Gleichung 2.1) auf Diffusionszonen in binären Systemen angewandt, wodurch einfache Ausdrücke zur Berechnung der Grenzflächenposition als Funktion von Zeit und Temperatur entstehen. Dieses Vorgehen führt zu parabolischen Zeitgesetzen sowohl für die Grenzflächenposition als auch für die Schichtdicke. Die Geschwindigkeit der Grenzfläche  $\frac{d\xi}{dt}$  wird unter Nutzung der Diffusionsflüsse  $j_i$  zu beiden Seiten der Grenzfläche berechnet. Es ergibt sich eine Flussbilanz-Gleichung:

$$\Delta c \frac{d\xi}{dt} = j_{\xi^-} - j_{\xi^+} = -D_{\xi^-} \frac{dc}{dx}_{\xi^-} + D_{\xi^+} \frac{dc}{dx}_{\xi^+}. \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\Delta c$  der Konzentrationsprung an der Grenzfläche und  $\xi$  die Position der Grenzfläche. Die Indizes  $-$  und  $+$  beziehen sich dabei auf die Ortskoordinate relativ zur Grenzfläche, also auf welcher Seite der Grenzfläche der Fluss, der Diffusionskoeffizient, beziehungsweise der Konzentrationsgradient jeweils betrachtet wird. Die Flussdifferenz in den angrenzenden Phasen entscheidet somit sowohl über die Richtung als auch über die Geschwindigkeit einer Grenzfläche. Es wird qualitativ gezeigt, dass sich Grenzflächen in beide Richtungen bewegen oder stationär bleiben können. Als Voraussetzung für das Modell wird aber er die Keimbildung vernachlässigt. Stattdessen wird angenommen, dass jede Phase bereits in Form einer dünnen Schicht in der Diffusionszone vorliegt.

Prinzipiell wird auch das Fehlen bestimmter Phasen begründet, die das Gleichgewichts-Phasendiagramm erwarten lässt. Allerdings unter Nutzung eines rein kinetischen Ansatz, wonach besonders geringe Diffusionskoeffizienten eine nicht beobachtbare Dicke nach sich ziehen. Deshalb wird die entsprechende Phase lediglich mikroskopisch nicht detektierbar, ist in der Diffusionszone aber vorhanden.

Zur Beschreibung der Grenzflächenbewegung wurden ausgehend von diesem Modell verschiedene theoretische Konzepte entwickelt. Einige beziehen hemmende Faktoren mit ein, die aufgrund des Atomtransports über die Grenzfläche hinweg auftreten [43, 44]; andere berücksichtigen Transportprozesse entlang der Korngrenzen sowie über Korngrenzen und Grenzflächen hinweg [45]. In [43] werden Grenzflächenreaktionsbarrieren definiert, die den Transport von Atomen über die Grenzfläche wegen der Umordnung der Atome bei der Phasenumwandlung verlangsamen. Diese Barrieren verursachen eine grenzflächen-

kontrollierte Umwandlung, sie können die Bildung einzelner Phasen auch vollständig unterdrücken. Die Barrieren sind umso schwächer, je dicker die Diffusionszone ist, wodurch diese Art der Betrachtung vor allem für Dünnschichtsysteme besonders relevant wird. Es wird postuliert, dass Phasenbildung immer ein grenzflächenkontrollierter Prozess ist, der mit zunehmender Schichtdicke zu Diffusionskontrolle übergeht. Für eine Anpassung auch auf mehrschichtigen Systeme wird eine kritische Dicke eingeführt, die die zuerst gebildete Phase erreichen muss, bevor die Bildung einer zweiten Schicht stattfinden kann [44].

Das Konzept der kritischen Dicke kann auch für metastabile und/oder amorphe Phasen angewendet werden; so kann sich eine solche Phase bilden und wachsen, bevor überhaupt nur eine kristalline Gleichgewichtsphase in der Diffusionszone vorliegt [44]. In [46] wird gezeigt, dass instabile Phasen aufgrund eines kinetischen Wachstumsvorteils wachsen können, bevor die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zur Auflösung der instabilen Phase führt. Das zeigt, dass die Faktoren, die die anfängliche Bewegungsrichtung einer Grenzfläche beeinflussen, unabhängig von denen sind, die den letztlichen Gleichgewichtszustand herbeiführen. Auch amorphe Schichten können als metastabile Phasen kinetisch bevorzugt sein und deshalb gebildet werden [47], was vor allem durch schnelle Diffusionswege in amorphen Phasen begünstigt wird.

## 2.3 Phasenstabilität und Phasenselektion

Zu Beginn der Wechselwirkungen in der Diffusionszone kann es nicht nur zum Wachstum verschiedener Phasen kommen, es können auch neue Phasen keimbilden, die zu Beginn des Diffusionsvorgangs nicht in der Diffusionszone vertreten waren. Mit jedem Keimbildungsprozess geht die Selektion der ersten keimbildenden Phase einher, woraus sich in einem mehrphasigen System eine charakteristische Phasenbildungsreihenfolge der vertretenen Phasen ergibt. Das laterale Schichtwachstum erfolgt erst nach der Bildung mehrerer kleiner Keime an der Grenzfläche der bereits existenten Phasen, die schließlich zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Bei Festkörperumwandlungen tritt am häufigsten heterogene Keimbildung an Verunreinigungen, Korngrenzen oder Versetzungen auf [48].

### 2.3.1 Phasenstabilität und Keimbildung

Nicht immer sind in einer Diffusionszone alle Phasen vorhanden, die auf Grundlage des Gleichgewichts-Phasendiagramms erwartet werden [49], gelegentlich verschwinden ursprünglich vorhandene Phasen überdies wieder, wenn länger oder bei einer höherem Temperatur gegläht wird [50]. Legt man den Fokus auf die Frage, welche Phasen in der Diffusionszone stabil sind, werden sowohl die Keimbildung, dabei vor allem die thermodynamisch geprägten Selektionsmechanismen, als auch das Wachstum der Phasen, also mögliche kinetische Vorteile, wichtig. Die Phasenstabilität in der Diffusionszone und damit die Gefügeausbildung werden somit sowohl von der Thermodynamik als auch von der Kinetik bestimmt. Eine quantitative Theorie zur Phasenstabilität [51] in Metall-Oxid-Systemen beschreibt die Stabilität anhand der Aufteilung von Kationen und benennt die Wachstumsraten, molare Volumina sowie Keimbildungs- oder Wachstumseinschränkungen als zentrale Einflussfaktoren.

Um näher auf den thermodynamischen Aspekt bei der Phasenstabilität einzugehen, soll hier die Gibbssche Energie thematisiert werden. Es gilt die Definition, dass zur Erfüllung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung die Gibbssche Energie  $G$  minimal sein muss. Die Gibbssche Energie selbst ist eine Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Sie ist auf folgende Weise mit dem chemischen Potential  $\mu$  verbunden:

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i X_i. \quad (2.8)$$

Die Gibbssche Energie einer Phase ist also die Summe der mit dem Stoffmengenanteil  $X$  gewichteten chemischen Potentiale aller Komponenten  $i$ . Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potential jeder Komponente jeweils identisch in allen existierenden Phasen. Zur numerischen Bestimmung der Bedingungen, unter denen thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, nutzt man diese Tatsache und Gleichung 2.8, wie es beispielsweise in der CALPHAD-Methode [52] geschieht. Der CALPHAD-Ansatz ermöglicht es, Informationen über das Phasengleichgewicht aus konsistenten Beschreibungen der Gibbsschen Energie zu ermitteln, wodurch auch Extrapolation in komplexe Systeme möglich wird [53]. Die Entwicklung der CALPHAD-Methode reicht bis in die 1970er Jahre zurück, als Pionierarbeit auf diesem Gebiet geleistet wurde [54, 55]. Die Gibbs-

sche Energie wird als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung entwickelt und zwar für jede einzelne Phase, die im beobachteten System auftritt. Die mathematische Beschreibung reicht dabei von simplen analytischen Ausdrücken zum Beispiel für einfache Lösungsphasen bis hin zu komplexen Ausdrücken zum Beispiel für Phasen mit unterschiedlichen Untergittern. Die Parameter der mathematischen Ausdrücke werden so angepasst, dass experimentelle Ergebnisse dadurch korrekt beschrieben werden. Das für diese Arbeit verwendete Programm FactSage basiert auf der CALPHAD-Methode.

Sind Temperatur und Druck für das beobachtete System bekannt und konstant, ergeben sich vereinfachte Gibbssche Energiekurven, die eine Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $X_i$  einer oder mehrere Komponenten  $i$  zeigen: Man erhält die sogenannten  $G$ - $X$ -Kurven der entsprechenden Phasen.

Die Bildung einer neuen Phase geht mit einer Verringerung der freien Energie einher. Die Gibbssche Energie ist ebenso Bestandteil dieser freien Energie wie die Grenzflächenenergie und Gitterspannungen, die an kohärenten Grenzflächen aufgrund von Fehlpassungen entstehen. Eine Phase, deren Gitterparameter mit denen der Ausgangsphasen gut übereinstimmen, wird bei der Phasenbildung deshalb gegenüber anderen Phasen bevorzugt, bei deren Bildung aufgrund der Anpassung auf unterschiedliche Gitterparameter große Gitterspannungen entstehen. Bei inkohärenten Grenzflächen spielt die Gitterspannung keine Rolle. Bei der Keimbildung müssen also prinzipiell nicht nur die Gibbssche Energie sondern auch die Gitterspannungen und Grenzflächenenergien mit einbezogen werden [49]. Die Grenzflächenenergie ist gerade bei der Keimbildung oder bei gekrümmten Grenzflächen eine wichtige Größe. Der Einfluss der Grenzflächenenergie und ihre Effekte auf Prozesse wie Phasengleichgewicht, Keimbildung, Partikelwachstum und Grenzflächenstabilität wurde von zahlreichen Autoren untersucht (siehe zum Beispiel [56, 57, 58]).

Ob sich eine Phase bilden kann, ist zunächst eine Frage der Phasenstabilität. Wie sich eine Phase bildet, kann anhand der Keimbildungstheorie beschrieben werden, deren phänomenologische Grundlagen für Festkörper vor allem in [59, 60] dokumentiert sind. Die Theorie wurde zunächst für die Kondensation aus der Gasphase entwickelt. Die Notwendigkeit der Betrachtung von Keimbildungsprozessen wurde mit der Tatsache begründet, dass die Thermodynamik der Phasenbildung lediglich Auskunft darüber geben kann, wel-

che Phasen sich im Gleichgewicht befinden, nicht aber darüber, unter welchen Bedingungen sich eine zweite Phase in einer ursprünglich reinen Phase bildet. Für eine Modellierung von Keimbildung und Keimwachstum ist nun besonders interessant, wann sich der Keim bildet und wie sich seine Größe und Form zeitlich verändern. Das Wachstum ist dabei für die Modellierung gut geeignet, vor allem wenn lokales Gleichgewicht angenommen werden kann. Keimbildungsvorgänge sind wesentlich schwieriger zu modellieren. Bei Festkörperumwandlungen geht man beispielsweise davon aus, dass es eine Inkubationszeit vor der Keimbildung gibt. Diese Zeit, bevor die Keimbildung beginnt, kann nur schwer in Modellierungen einbezogen werden, außer sie ist für die gewählten Bedingungen explizit experimentell bestimmt worden.

### 2.3.2 Phasenselektion

Erfolgt die Betrachtung der Diffusion in einem System mit mehreren erwarteten Phasen, gibt die Keimbildungstheorie keinen Aufschluss darüber, in welcher Reihenfolge oder auch zu welchem Zeitpunkt sich die vertretenen Phasen bilden oder ob eine gleichzeitige Keimbildung mehrerer Phasen stattfindet. Experimentell wird zu Beginn in der Regel die Bildung nur einer intermetallischen Phase beobachtet, wenn die zeitliche Auflösung des experimentellen Aufbaus ausreichend genau ist [61]. Es kann in einigen Fällen auch zur Bildung metastabiler oder amorpher Phasen kommen. Der genaue Mechanismus, der zur Selektion der ersten Phase führt, ist bisher nicht im Detail beschrieben. Es wurden dennoch verschiedene theoretische Modelle entwickelt, die die Frühstadien der Phasenbildung beschreiben.

Aufgrund fehlender Modelle zur Beschreibung des Selektionsmechanismus wird auf Regeln zurück gegriffen, die empirische Beobachtungen zur Grundlage haben. Dabei wird eine Phasenbildungsreihenfolge auf Grundlage experimenteller Beobachtungen beschrieben. Nach der empirischen Regel in [62] bildet sich stets jene kongruent schmelzende Phase zuerst, deren Zusammensetzung der des tiefsten Eutektikums am nächsten kommt. Eine Weiterentwicklung definiert die neu eingeführte Größe der effektiven Bildungsenthalpie [63]. Die effektiven Bildungsenthalpien sind konzentrationsabhängige Größen und werden

für die erwarteten Gleichgewichtsphasen bei der Konzentration des tiefsten Eutektikums betrachtet. Jene Phase, die dabei ein Maximum zeigt, wird als die zuerst keimbildende angenommen. Die effektiven Bildungsenthalpien werden dabei als Maß für die treibende Kraft zur Phasenbildung herangezogen. Diese Regel liefert auch eine Aussage zur Phasenbildungssequenz, die in absteigender Reihenfolge der effektiven Bildungsenthalpien erfolgt. Diese Regel wird erfolgreich auf das System Al/Ni [63] und auf 15 weitere binäre Systeme aus Al und einem weiteren Metall [64] angewendet. Allerdings werden für eine korrekte Vorhersage einige Phasen mit der Begründung einer vorliegenden Keimbildungshemmung ausgeschlossen. Diese Keimbildungshemmung kann beispielsweise die Phase mit der größten Triebkraft unterdrücken. Sie tritt vor allem bei Verbindungen mit zahlreichen Atomen in der Einheitszelle auf. In [61] wird mit einer exakten zeitlichen Auflösung der Experimente gezeigt, dass die Vorhersage für die Keimbildungsreihenfolge im System Al/Ni anhand dieses Modells nicht korrekt ist.

Um zu verdeutlichen, dass die zeitliche Darstellung der Phasenbildung nach wie vor ein nicht gelöstes Problem ist, sei an dieser Stelle noch auf eine weitere Arbeit eingegangen, in der die Keimbildung und das Wachstum intermetallischer Phasen im System Cu-Sn mit einem Multiphasen-Feld-Modell simuliert werden [65]. In dieser Arbeit wird die Keimbildungswahrscheinlichkeit für alle keimbildenden Phasen ermittelt. Dabei sind der genaue Keimbildungszeitpunkt und die -reihenfolge unbekannt, deshalb wird die Keimbildung als stochastischer Prozess behandelt. Die Keimbildungswahrscheinlichkeit wird mithilfe der klassischen Keimbildungstheorie und unter Nutzung einer Poisson-Verteilung stochastisch mitbestimmt, basiert aber ebenso auf lokalen treibenden Kräften und Grenzflächenenergien. Offensichtlich sind in Bezug auf die zeitlich modellierbaren Keimbildungsprozesse sowohl experimentelle Arbeit als auch die Entwicklung grundlegender Modellvorstellungen notwendig.

## 2.4 Modellierung von Diffusion und Phasenumwandlung

Die Simulation von Diffusionsvorgängen ist ein häufig verwendetes Werkzeug zur Vorhersage von Gefügeentwicklung und Werkstoffverhalten, für das es zahlreiche verschiedene Ansätze wie die Finite Differenzen Methode, die Finite Elemente Methode oder die Phasenfeldmethode gibt. Im Folgenden wird die Finite Differenzen Methode genauer betrachtet und die übrigen Methoden neben einer Einordnung nicht weiter verfolgt.

Die häufigsten Diffusionsmodelle beschreiben die Diffusion eines reinen Elements in einem anderen, wobei nur eine einzige Phase bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vorliegt. Die Ergebnisse einer entsprechenden Simulation werden im Allgemeinen für diskrete Zeiten beziehungsweise Diffusionsdauern als Konzentrationsprofile in Abhängigkeit vom Ort dargestellt. Um zu modellieren, auf welche Weise sich diese Konzentrationsprofile unter dem Einfluss der Diffusion verändern, wird routinemäßig das zweite Ficksche Gesetz (Gleichung 2.2), also eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, verwendet. Wesentlich interessanter und praktisch bedeutungsvoller als binäre, einphasige Systeme sind Diffusionsmodelle mit aufwendigen Zeit-Temperatur-Verläufen sowie Phasenumwandlungen oder auch der Neubildung oder Auflösung einer oder mehrerer verschiedener Phasen. Im Kontext von Diffusionsvorgängen in mehrphasigen Gefügen wird die mathematische Beschreibung deutlich umfangreicher, weil Diffusion gleichzeitig in mehreren, durch Grenzflächen getrennten Phasen stattfindet und an diesen Grenzflächen unstetige Konzentrationsveränderungen vorliegen.

Für jede Berechnung von physikalischen Prozessen, also auch für die Simulation von diffusionskontrollierter Phasenumwandlung, hängt die Genauigkeit immer auch davon ab, wie genau thermodynamische und kinetische Daten dokumentiert sind.

### 2.4.1 Diffusionsmodellierung mit der Finite Differenzen Methode

Für Diffusionsvorgänge in einphasigen, binären Legierungen, die in einem eindimensionalen System betrachtet werden, existiert unter der Voraussetzung konzentrationsunabhän-



giger Diffusionskoeffizienten eine der grundlegenden analytischen Lösungen des Diffusionsproblems, die mit der Fehlerfunktion beschrieben werden kann [66]. Nicht alle technischen Fragestellungen sind aber tatsächlich analytisch lösbar, sodass eine numerische Annäherung für die Modellierung zahlreicher Diffusionsprozesse unumgänglich ist.

Der übliche numerische Ansatz zur Lösung einer Fragestellung im Rahmen von Diffusionsmodellierungen bedient sich der Methode der Finiten Differenzen. Dazu werden die partiellen Ableitungen des zweiten Fickschen Gesetzes durch Differenzenquotienten angenähert. Zusätzlich werden kontinuierliche Konzentrationsverläufe diskretisiert, indem ein räumliches Gitter mit Stützstellen (Knoten) definiert wird: Einzelnen Knoten wird jeweils ein diskreter Konzentrationswert zugewiesen.

Wendet man das Verfahren der Finiten Differenzen auf das zweite Ficksche Gesetz an, folgt

$$\frac{c_i^{neu} - c_i}{\Delta t}(x_i^+ - x_i^-) = D \frac{c_{i+1} - c_i}{x_{i+1} - x_i} - D \frac{c_i - c_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \quad (2.9)$$

wobei  $i$  den jeweiligen Knoten repräsentiert, dessen diskreter Wert für die Berechnung verwendet wird. Sind alle Knotenabstände (Maschenweiten) identisch, so vereinfacht sich die Berechnung beträchtlich, es ergibt sich eine konstante Maschenweite  $\Delta x = x_{j+1} - x_j$ .  $x_i^+$  und  $x_i^-$  bilden mit dem Knoten  $x_i$  sogenannte Halbmaschen und liegen genau auf halbem Abstand zu den Nachbarknoten. Das hier gezeigte Beispiel gilt für eine explizite Rechnung, wobei der Konzentrationswert  $c_i^{neu}$  die zu berechnende Konzentration am Knoten  $i$  beschreibt und alle weiteren hier verwendeten Konzentrationen die aktuellen Werte darstellen, die für dessen Berechnung verwendet werden. Die Modelle, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, nutzen eine zu Gleichung 2.9 analoge Formulierung als Grundlage zur Berechnung von Konzentrationsverteilungen.

Der Rand des definierten Diffusionsbereiches bedarf einiger zusätzlicher Bedingungen, um das System mathematisch vollständig zu beschreiben. Zwei Arten von Randbedingungen sind dafür besonders geeignet. Bei der Dirichlet-Randbedingung wird ein fester Funktionswert am Rand vorgegeben. Die Neumann-Randbedingung definiert die erste Ableitung, das entspricht bei der Diffusionsmodellierung meist dem Fall, dass der Konzentrationsgradient am Rand Null wird. Am Rand findet dann kein Atomfluss statt und eine Massenerhaltung im gesamten System wird gewährleistet.

## 2.4.2 Grenzflächen in der Modellierung von Diffusionsprozessen

Physikalische Transportprozesse, die zusätzlich mit einer Phasenumwandlung verknüpft sind, lassen sich nicht mehr ausschließlich durch die Fickschen Gesetze beschreiben. Die erste Betrachtung eines solchen Systems geht auf Stefan zurück, der 1889 das Schmelzen der Polarkappen durch das Schmelzen einer halbunendlichen Eisphase modellierte. Dafür beschrieb er die Grenzfläche zwischen schmelzendem Eis und flüssigem Wasser mithilfe der Wärmeleitungsgleichung [67]. Die mathematischen Modellierungen von Transportprozessen in zweiphasigen Systeme mit bewegten Grenzflächen werden angelehnt an diese Arbeit als Stefanprobleme bezeichnet. Drückt man die Kontaktbedingung an der Grenzfläche nun ebenfalls in Form einer Differentialgleichung aus, ergibt sich ein gekoppeltes System nichtlinearer Differentialgleichungen mit der Beschreibung der Diffusion links und rechts der Grenzfläche durch das Ficksche Gesetz und an der Grenzfläche durch die Kontaktbedingung. In den meisten Fällen ist die Position der Grenzfläche nicht bekannt und muss im Rahmen der Modellierung ebenfalls bestimmt werden („moving boundary problems“). Bei sogenannten „free boundary problems“ befindet sich die Grenzfläche in einem stabilen Zustand und ist räumlich stationär. Die Lösung eines Stefanproblems mit bewegter Grenzfläche liefert dann sowohl die Konzentrationsverteilung (beziehungsweise Temperaturverteilung in der ursprünglichen Arbeit von Stefan) als auch eine Beschreibung der Bewegung der enthaltenen Grenzfläche unter der Nutzung definierter Anfangs- und Randbedingungen, die zur vollständigen mathematischen Beschreibbarkeit notwendig sind.

Für einige Fälle sind analytische Lösungen für die mathematische Beschreibung der diffusiven Phasenumwandlungen dokumentiert (z.B. [68]), die allerdings deutlichen Einschränkungen für ihre Gültigkeit unterliegen: Die Probleme sind stets eindimensionaler Natur, außerdem gelten ein konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient und einfache Anfangs- und Randbedingungen. Diese stark einschränkenden Bedingungen für eine analytische Lösbarkeit zeigen, dass es nicht möglich ist, eine analytische Lösung oder ein analytisches Modell zu finden, das gleichzeitig eine Vielzahl materialwissenschaftlicher Fragestellungen beschreiben kann [69]. Stattdessen muss die exakte Lösung mithilfe von numerischen Modellen approximiert werden. Transportprozesse mit beweglichen Grenzflächen können in großer Vielfalt in verschiedenen Wissenschaften auftreten. Die Ansätze

zur numerischen Lösung einiger Beispiele sind in [70] gezeigt. Dabei sind konkret die vorhandenen Modelle zur Beschreibung diffusionskontrollierter Phasenumwandlungen häufig auf einfache Geometrien beschränkt wie planare, Zylinder- oder Kugelgeometrie. Diese einfachen Fälle reicht allerdings bereits zur Simulation zahlreicher interessanter Anwendungen aus.

Zur Modellierung von Phasenumwandlungen wird am häufigsten auf die Finite Differenzen Methode zurückgegriffen [70], wobei die numerischen Techniken grob unterteilt werden können nach der Art, in der der Raum diskretisiert wird. Die einfachste Methode ist dabei die Lösung auf einem festen Gitter, die die direkte Notwendigkeit nach sich zieht, dass die Position der Grenzfläche in jedem Zeitschritt genau mit einem Knoten übereinstimmt. Der Schrittweite der Grenzfläche wird also genau die Maschenweite der Raumdiskretisierung aufgezwungen (Knotensprungmethode, siehe [71, 72]). Die damit einhergehenden Rechenfehler kann man beispielsweise minimieren, indem Gitter mit ungleichen Knotenabständen eingeführt werden. Feste Gitter sind bei zwei- und höherdimensionalen Ansätzen rechnerisch nicht mehr effektiv [23] und stellen somit zwar eine einfache, aber nicht die sinnvollste Raumdiskretisierung dar. Wird die Schrittweite der Grenzfläche nicht vorgegeben, sondern deren Position als kontinuierliche Variable in das Modell integriert, kann das entstehende Gleichungssystem mithilfe des Finite Differenzen Ansatzes und der Grenzbedingung gelöst werden, wobei sich auch die Grenzflächenposition als Lösung ergibt (wie in [73, 74]).

Einige Autoren gehen die Modellierung von Phasenumwandlungen grundlegend anders an. So kann statt Konzentrationsprofilen die Änderung der chemischen Aktivität während der Diffusion beschrieben werden. Weil sich die Aktivität auch über die Grenzfläche hinweg kontinuierlich verändert, kann dadurch die Diskontinuität der Konzentration an der Grenzfläche umgangen werden. Umsetzungen finden sich beispielsweise in [75, 76, 77]. Die Anwendung dieses Ansatzes ist allerdings nicht im thermodynamischen Ungleichgewicht möglich. Eine andere Art der Raumdiskretisierung findet sich in [78]: Die Intervalle sind nicht äquidistant, sondern mit gleichbleibenden Konzentrationsabständen definiert. Eine der bekanntesten Methoden zur Modellierung von Phasenumwandlungen ist die Landau-Transformation [79], die eine Koordinatentransformation zu fixierten Rändern und Grenzflächen durchführt. Die Variablen beziehen sich in der Landau-Transformation

dann direkt auf die Grenzflächen, wodurch sich das Gitter selbstständig anpasst und die Differentialgleichungen zwar komplexer werden, aber das Gesamtproblem innerhalb der fixierten Grenzen einfacher beschreibbar ist. Die erste numerische Umsetzung dieser Transformation ist in [80] dokumentiert, die erste Anwendung auf diffusionskontrollierte Phasenumwandlungen findet sich in [81].

Zur Simulation kann das System der Differentialgleichungen, die Diffusion und Kontaktbedingung modellieren, explizit oder implizit gelöst werden. Zahlreiche Modelle auf Basis der Finite Differenzen Methode lösen das Gleichungssystem explizit, auch, weil sich die Fragestellung bei impliziter Herangehensweise komplexer darstellt [70]. Die neue Position der Grenzfläche ist während einer impliziten Rechnung noch eine Unbekannte und hängt vom neuen Konzentrationsprofil ab, welches wiederum von der Grenzflächenposition abhängt. Das Konzentrationsprofil und die Grenzflächenbewegung sind somit beide gleichzeitig Lösung und Variable des Problems. Dementsprechend muss ein gekoppeltes nichtlineares Gleichungssystem erstellt werden, das die Differentialgleichungen zur Beschreibung der Diffusion und der Grenzflächenbewegung enthält [69] und eine iterative Lösung wird unausweichlich [70]. Allerdings ist das Finden einer stabilen Lösung mithilfe impliziter Ansätze weniger abhängig vom Zeitschritt und die benötigte Rechnerleistung für akkurate Berechnungen ist geringer [69].

An der bewegten Grenzfläche selbst gelten besonderen Bedingungen, wobei am häufigsten lokales Gleichgewicht angenommen wird. Diese Vereinfachung ist unter der Annahme vorliegender Diffusionskontrolle auch realistisch [82]. Für zahlreiche Anwendungen ist aber bereits allgemein anerkannt, dass die Bedingungen an der Grenzfläche von diesem angenommenen lokalen Gleichgewicht abweichen [82].

Der Ansatz mit scharfer Grenzfläche, also einer lediglich trennenden Grenzfläche zweier verschiedener Phasen, an der die Eigenschaften sich diskontinuierlich ändern, ist nicht für jede Modellierung ausreichend [23]. Ist die Gesamtgröße des beschriebenen Systems in der Größenordnung der Grenzflächendicke (wie bei der Keimbildung oder spinodaler Entmischung [23]), ist eine Beschreibung mit unscharfer Grenzfläche zweckmäßiger und wesentlich genauer [83], wie sie vor allem in der Phasenfeldmethode umgesetzt wird [84], auf die im Folgenden nur kurz eingegangen werden soll. Mit der Phasenfeldmethode wird nicht nur ein Konzentrationsfeld berechnet sondern auch ein Phasenfeld betrachtet, das

beschreibt, welche Phase an der jeweiligen Position vorliegt. Dabei verändert sich die Feldvariable des Phasenfeldes innerhalb der Grenzschicht rapide aber kontinuierlich und bleibt in den einzelnen Phasen konstant, es entsteht eine unscharfen Region endlicher Dicke. Eine explizite Berechnung der Position der Grenzfläche ist nicht notwendig, weil sie sich implizit aus dem Phasenfeld ergibt [85].

Neben den bereits vorgestellten Modellen werden im Folgenden noch einige weitere Methoden und Modelle zur mathematischen Beschreibung der Diffusion vorgestellt, einige nutzen ebenfalls die Finite Differenzen Methode, andere arbeiten mit völlig anderen Ansätzen. Die Methode des Nettoflusses über die Grenzfläche [86, 87] benötigt keinerlei Annahmen lokalen Gleichgewichts oder irgendeine Information über die thermodynamischen Eigenschaften der Grenzfläche. Die Umwandlungsrate an der Grenzfläche ergibt sich direkt aus der Betrachtung der Flüsse der Einzelkomponenten. Dadurch ist die Simulation mit Grenzflächenkontrolle ebenso möglich wie die von Mischformen aus Diffusions- und Grenzflächenkontrolle. Die Methode des Nettoflusses ist zwar einfacher als die Nutzung von Potentialgradienten, allerdings nicht so genau [86].

Die Theorie der Dissoziation und Reaktion [88] betrachtet als Kernprozess der Phasenumwandlung die chemische Reaktion an der Grenzfläche. Ebenso dokumentiert sind Modelle, die sich rein auf thermodynamische Betrachtungen beschränken wie zum Beispiel das thermodynamische Extremwertprinzip [89] oder die Betrachtung von Grenzflächen im Ungleichgewicht mithilfe von Bilanzgesetzen, die neben Masse und Energie auch sogenannte Konfigurationskräfte mit einbeziehen [32].

Die Modellierung von Diffusionsvorgängen ist natürlich nicht auf die Finite Differenzen Methode beschränkt. Sowohl Finite Elemente Methoden [90] als auch Monte-Carlo-Ansätze [91] oder Modellierung mit Phasenfeldmethoden [84, 93] werden umfangreich beschrieben und genutzt.

### **2.4.3 Modellierung der Diffusion in hochkomponentigen Systemen**

Der Finite Differenzen Ansatz zur numerischen Behandlung von Diffusionsproblemen kann prinzipiell ebenso auf Gleichung 2.6 angewendet werden, um auch hochkomponentige Pro-

bleme beschreibbar zu machen. Wie bereits thematisiert, werden dafür aber entweder große Diffusionskoeffizientenmatrizen benötigt oder entsprechende Mobilitäten in Kombination mit Daten über die Aktivitäten der einzelnen Komponenten in den beteiligten Phasen. Für Phasenumwandlungen in hochkomponentigen Legierungen ergibt sich außerdem eine zusätzliche rechnerische Fragestellung: Versucht man das Modell der scharfen Grenzfläche im Gleichgewicht auf diesen Fall auszudehnen, so haben die beiden Phasen im Kontakt miteinander jeweils nicht nur eine einzige mögliche Gleichgewichts-Konzentration. Eine unendliche Anzahl möglicher Linien (Konoden) verbindet eine unendliche Anzahl möglicher, miteinander im Gleichgewicht stehender Konzentrationen. Jede dieser Konoden beschreibt die Kontaktbedingung bei der Phasenumwandlung in hochkomponentigen Systemen korrekt [23]. Weiterhin gilt aber die Flussbilanz-Gleichung (2.7) an der Grenzfläche für jedes der diffundierenden Legierungselemente, sodass die dadurch zusätzlich formulierbaren Gleichungen das gesamte Gleichungssystem wieder zu einer Fragestellung mit nur einer Lösung erweitern. Die korrekte Konode an einer Grenzfläche erfüllt also alle Flussbilanz-Gleichungen und kann mithilfe eines iterativen Prozesses ermittelt werden [23]. Vor allem für Systeme mit zahlreichen Komponenten ist dieser Prozess mit einem hohen Rechenaufwand verbunden [86].

Die allgemeinen Vorarbeiten zur Beschreibung der Diffusion in ternären Legierungssystemen (siehe Abschnitt 2.1.3) wurden in [53] in einen generellen Formalismus überführt, der eine direkte Implementierung in Computerprogrammen ermöglichen soll. Der Formalismus gilt aber nur für einfache Phasen und Systeme ohne Grenzflächen. Eine der bekanntesten kommerziellen Programme zur Simulation von Phasenumwandlungen, auch in hochkomponentigen Legierungen, ist DICTRA [92], dessen detaillierte mathematische Umsetzung allerdings nicht bekannt ist [69].

#### **2.4.4 Kommerzielle Simulationsprogramme**

Vor allem in den 1980er und 1990er Jahren gab es auf dem Gebiet der numerischen Methoden in der Materialwissenschaft große Fortschritte, wobei das Programm DICTRA das wichtigste und bekannteste Beispiel für die daraus hervorgegangenen kommerziellen

Ingenieurswerkzeuge ist. DICTRA wurde am Royal Institute of Technology in Stockholm entwickelt, der Grundstein dafür ist die thermodynamische Software Thermo-Calc [94]. Thermo-Calc dient der Minimierung der Gibbsschen Energie der betrachteten Phasen mit dem in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen CALPHAD-Ansatz. Thermodynamische Daten werden unter dieser Prämisse der Verringerung der Gibbsschen Energie zur Ermittlung von Phasendiagrammen und Gleichgewichtszuständen verwendet [95]. Die Weiterentwicklung dieser Software hin zur Modellierung diffusionskontrollierter Umwandlungen ist das Programm DICTRA [96], welches für die thermodynamischen Berechnungen auf Thermo-Calc zugreift. DICTRA beschränkt sich auf die Berechnung in eindimensionalen Geometrien (planar, zylindrisch, sphärisch) und kann hochkomponentige Systeme berechnen [97], wobei für die kinetischen Daten Mobilitäten verwendet oder Diffusionskoeffizienten aus den Mobilitätsdaten errechnet werden [98]. Dabei ist die Qualität der Rechnungen in DICTRA extrem sensitiv für die Qualität der vorhandenen thermodynamischen und kinetischen Daten [92]. Das Vorhandensein solcher Daten ist gleichzeitig der einschränkende Faktor zur Nutzung dieser Programme. DICTRA ist ein flexibles Programm und es gibt zahlreiche verschiedene Modelle wie beispielsweise:

- das einfache Einphasenmodell, beispielsweise zur Berechnung von Homogenisierung [99] oder Karburisierung [100],
- das Modell einer bewegten Grenzfläche, beispielsweise zur Berechnung von diffusionskontrollierten Phasenumwandlungen in Stahl [101], Nitrierung [102], Erstarrung [99] oder Wachstum von Zwischenphasen [103],
- das Modell der Diffusion in Dispersionssystemen (z.B. in Kompositen [104]),
- das Modell der Vergrößerung beispielsweise von  $\gamma'$ -Partikeln [105] und
- das Modell des kooperativen Wachstums beispielsweise von Perlit [106].

Die Hauptanwendung für DICTRA sind Stähle, wobei mehrphasige und hochkomponentige Systeme behandelt werden können. Die Programme für mehrphasige Systeme berechnen dabei eine Matrix mit Ausscheidungen (z.B. in [107]), wobei die Diffusion nur in der

Matrix abläuft und Radius sowie Gewichtsanteil der Ausscheidungen berechnet werden. Mehrschichtige Systeme, die mit DICTRA modelliert wurden, sind in der Literatur nicht dokumentiert.

Weitere kommerziell genutzte Programme zur Simulation von Diffusionsvorgängen sind MatCalc von der technischen Universität Wien [108], das hauptsächlich zur Berechnung von Keimbildungs- und Ausscheidungsvorgängen für Carbide und Nitride in Stahl verwendet wird, und VisiMat. VisiMat ist ein Matlab Code mit grafischer Benutzeroberfläche, der an der Purdue Universität in Indiana entwickelt wurde [109, 110] und auf konstante Diffusionskoeffizienten und einzelne Phasen beschränkt ist, aber hochkomponentige Systeme berechnen kann.

## 2.5 Diffusion im System Cu-Zn

### 2.5.1 Das Legierungssystem Cu-Zn

Im Fokus dieser Arbeit steht die Diffusion im binären System Cu-Zn, dessen Gleichgewichts-Phasendiagramm in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Legierungen der Cu-reichen Seite, die Messinge, werden umfangreich und in einer großen Bandbreite technologisch genutzt. Phasen und Eigenschaften dieser Cu-reichen Seite wurden wegen der industriellen Bedeutung als strukturelles Material schon früh und umfassend erforscht [111, 112]. Gerade für elektronische Anwendungen ist auch das Verhalten von Grenzflächen zwischen den Phasen im System Cu-Zn von besonderem Interesse [113].



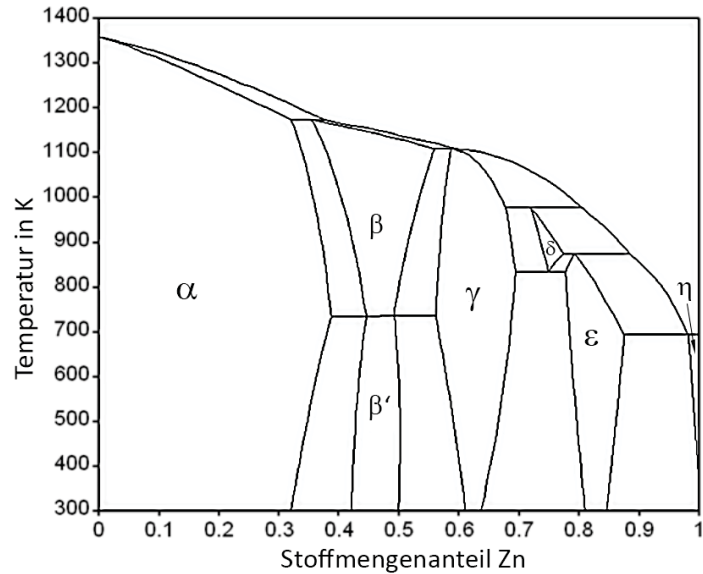


Abbildung 2.2: Gleichgewichts-Phasendiagramm des Legierungssystems Cu-Zn, entnommen aus [113].

Neben der Schmelze gibt es im System Cu-Zn sieben Phasen mit endlich großem Löslichkeitsbereich. Der Cu-Mischkristall ( $\alpha$ ), eine kubisch dichteste Packung, zeigt eine Löslichkeit für Zn bis 38,95 at%. Der Zn-Mischkristall ( $\eta$ ), eine hexagonal dichteste Packung, löst Cu bis 2,7 at%. Die  $\epsilon$ -Phase ist ebenfalls hexagonal dichtest gepackt und zeigt wie die  $\gamma$ -Phase einen Löslichkeitsbereich, der mit zunehmender Temperatur größer wird. Die  $\gamma$ -Phase besitzt eine kubisch komplexe  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ -Prototypstruktur [114, 115] und ist ausgesprochen spröde. Lediglich zwischen 555 °C und 697 °C stabil ist die  $\delta$ -Phase, die ebenso wie die  $\beta$ -Phase ein kubisch raumzentriertes Gitter zeigt. Die ungeordnete  $\beta$ -Phase ist bei Temperaturen oberhalb 456-468 °C stabil [113]; in diesem Übergangsbereich findet eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung in die bei niedrigeren Temperaturen stabile, geordnete  $\beta'$ -Phase statt [116], welche eine kubische CsCl-Struktur besitzt [117]. Auch die  $\beta$ -Phase zeigt einen mit steigender Temperatur zunehmenden Löslichkeitsbereich. Die strukturellen Eigenschaften der genannten Phasen wurden den Quellen [113] und [115] entnommen. Im Folgenden wird der Einfachheit halber von der Phase  $\beta$  die Rede sein, unabhängig davon, ob sie als geordnete oder ungeordnete Phase vorliegt, es sei denn, die konkrete Struktur ist von zentraler Bedeutung.

## 2.5.2 Phasenbildungsreihenfolge im System Cu-Zn

In einigen Veröffentlichungen wird auf die Bildungsreihenfolge der intermetallischen Phasen im System Cu-Zn Bezug genommen. Keine dieser Veröffentlichungen lässt direkte und zweifelsfreie Schlüsse auf das Verhalten eines Cu-Zn-Diffusionspaares bei Wärmebehandlungstemperaturen zu, da während der Diffusionsvorgänge zusätzliche Einflüsse oder Temperaturen nahe Raumtemperatur vorlagen.

In [118] wird die Phasenbildung bei Raumtemperatur betrachtet, nachdem Zn auf einem Cu-Substrat elektrolytisch abgeschieden wurde. Die Proben wurden nach der Abscheidung bis zu 90 Tage bei Raumtemperatur ausgelagert und anschließend mit Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) untersucht. Prinzipiell wurden dabei die Phasen  $\eta$ ,  $\varepsilon$  und  $\gamma$  detektiert und es konnte klar gezeigt werden, dass sich schon während der Abscheidung  $\varepsilon$  als erste intermetallische Phase ausbildet. Nach 90 Tagen Auslagerung wurde die Umwandlung von  $\varepsilon$  zu  $\gamma$  beobachtet; zu keinem Zeitpunkt hatte sich die  $\beta$ -Phase gebildet. Die Tendenz, dass sich Zn-reiche intermetallische Phasen zuerst bilden, wird auch in [119] bestätigt. In dieser Arbeit wurden Pulvermischungen aus den reinen Elementen mechanisch legiert, wobei sich nanokristalline intermetallische Phasen bildeten. Mit der Phasenanalyse durch XRD wurde nachgewiesen, dass sich zuerst die  $\varepsilon$ -Phase bildet und später die Cu-reicheren Phasen unter Bildung von ZnO und Destabilisierung der bereits gebildeten Phase entstehen.

Weitere Arbeiten existieren zu Diffusionsvorgängen im System Cu-Zn mit zusätzlichen Einflüssen wie magnetischen Feldern [120], hydrostatischem Druck [121] oder plastischer Verformung [122]. Eine Mikrosondenuntersuchung der Diffusionszonen, gebildet zwischen flüssigem Zn und festem Cu und beeinflusst von magnetischen Feldern [120], ergab, dass die Phasen  $\gamma$  und  $\varepsilon$  stets vorhanden waren und dass die Phase  $\beta$  von so geringer Dicke war, dass nicht in jedem Fall ein zweifelsfreier Nachweis ihrer Existenz möglich war. Ebenfalls mit einer Messung durch die Mikrosonde wurden Diffusionszonen untersucht, die bei der Verschweißung von Cu und Zn unter 0,05-0,9 GPa Ar-Druck bei 200-280 °C entstehen [121]. Bei diesen Versuchen wurde lediglich die  $\gamma$ -Phase gebildet. Die veränderten Versuchsbedingungen lassen demnach keinen Rückschluss auf das Verhalten des Diffusionspaares unter Normalbedingungen zu. Unter deutlicher plastischer Verformung

(einige *GPa* Spannung) und bei einer Temperatur von 20-200 °C bildete sich wiederum lediglich die  $\varepsilon$ -Phase aus, die im REM nachgewiesen wurde [122].

Die Bildungsreihenfolge der intermetallischen Phasen im System Cu-Zn stellt sich also in unterschiedlichen Quellen abweichend dar, wobei heraus sticht, dass sich die  $\varepsilon$ -Phase äußerst schnell und zuerst bildet. Möglicherweise folgt dann die Bildung der  $\gamma$ -Phase, wobei aufgrund der geringen Temperaturen oder zahlreichen Störfaktoren wie Magnetfelder oder plastische Verformung keine Aussage getroffen werden kann. Dementsprechend ist eine Aufklärung genau dieser Bildungsreihenfolge der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  Gegenstand der Untersuchung dieser Arbeit.

### 2.5.3 Kinetische Daten für das System Cu-Zn

Die Diffusion im Legierungssystem Cu-Zn ist gut untersucht, zahlreiche Veröffentlichungen zu den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Phasen existieren. Im Folgenden beziehen sich die Angaben, sofern nicht anders angegeben, auf eine Diffusionstemperatur von 440 °C und auf chemische Diffusionskoeffizienten. Prinzipiell besteht in drei der vier in den Experimenten auftretenden Phasen ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Diffusivität, die mit zunehmendem Zn-Gehalt steigt [123, 124]. Der Diffusionskoeffizient für die  $\alpha$ -Phase wurde zwar konzentrationsabhängig gemessen und dokumentiert, allerdings ist die maximale Zn-Konzentration dabei etwa 30 at% und die gemessenen Werte bewegen sich im Bereich von nur  $10^{-17} \frac{m^2}{s}$ . In [124] wird der Unterschied der Diffusionskoeffizienten in den Phasen  $\beta$  und  $\alpha$  (mit 30 at% Zn) mit mindestens einem Faktor 100 bemessen, um den die Diffusion in  $\beta$ -Messing schneller abläuft. Für diese Arbeit wurden die gemessenen Werte für die  $\alpha$ -Phase aus [125] bis zur Gleichgewichts-Konzentration an der Grenzfläche extrapoliert und es ergab sich eine maximale Diffusivität von  $3 \cdot 10^{-14} \frac{m^2}{s}$ . Der experimentelle Fehler wird in der Veröffentlichung selbst zu 17 % angegeben.

Für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in den intermetallischen Phasen wird in [126] angegeben, dass folgende Ungleichungskette gilt:

$$\tilde{D}_\gamma > \tilde{D}_\varepsilon > \tilde{D}_\beta,$$

wobei die Konzentrationsabhängigkeit vollständig vernachlässigt wird. Bei der  $\beta$ -Phase muss prinzipiell beachtet werden, dass sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung auftreten kann. Nahe der kritischen Umwandlungstemperatur gibt es in der Arrhenius-Auftragung einen Knick, der auf den drastischen Anstieg der Aktivierungsenergie in der geordneten Phase zurückzuführen ist [127]; die Diffusionsgeschwindigkeit ist im geordneten Zustand deutlich geringer als im ungeordneten. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationsrechnungen wurden für die  $\beta$ -Phase die Diffusionskoeffizienten aus [9] und [128] verwendet, die einen maximalen Wert von  $1,44 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s}$  für die maximale Zn-Konzentration (an der Grenze zur  $\gamma$ -Phase) und einen minimalen Wert von  $5,5 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$  für die minimale Zn-Konzentration (an der Grenze zur  $\alpha$ -Phase) zeigen. Der in [129] angegebene Diffusionskoeffizient von  $1,48 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s}$  entspricht diesen Werten recht gut, in [130] ist die minimale Diffusivität mit  $1,55 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$  an der Grenze zu  $\alpha$  aber beispielsweise noch einmal deutlich kleiner.

Auch für die  $\gamma$ - und  $\varepsilon$ -Phase wurde auf Quelle [128] zurückgegriffen, in der der experimentelle Fehler zu 10-15% angegeben wird. Für die  $\varepsilon$ -Phase werden lediglich drei Wertepaare (präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie für diskrete Temperaturen) angegeben, die eine Interpolation eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten bei  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  durch eine Arrhenius-Auftragung ermöglichen. Es ergibt sich dabei eine Diffusivität von  $1,68 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s}$ . Prinzipiell sind Informationen über die Diffusion in der  $\varepsilon$ -Phase rar. Deutlich besser dokumentiert sind Daten für die  $\gamma$ -Phase, die in [128] eine maximale Diffusivität bei maximaler Zn-Konzentration (an der Grenze zu  $\varepsilon$ ) von  $1,3 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$  und eine minimale Diffusivität bei minimaler Zn-Konzentration (an der Grenze zu  $\beta$ ) von  $3,89 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$  zeigen. Zum Vergleich dazu sind diese in [131] mit  $1,83 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s}$  beziehungsweise  $1,62 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$  ähnlich dokumentiert.

Abgesehen von den Werten für die  $\varepsilon$ -Phase lassen sich die chemischen Diffusionskoeffizienten bei  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  folgendermaßen in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $X_{Zn}$  berechnen:

$$\ln \tilde{D}_\alpha = 59,128X_{Zn}^2 + 8,6612X_{Zn} - 43,032$$

$$\ln \tilde{D}_\beta = -116,06X_{Zn}^2 + 125,23X_{Zn} - 60,755$$

$$\ln \tilde{D}_\gamma = 937,67X_{Zn}^2 - 1141,9X_{Zn} + 302,85$$

Insbesondere ergeben sich direkt an den Grenzflächen die in Tabelle 2.1 aufgeführten und im oberen Abschnitt thematisierten Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 2.1: Chemische Diffusionskoeffizienten für die Phasen des Legierungssystems Cu-Zn (bei 440 °C, direkt an den Grenzflächen). In  $\frac{m^2}{s}$ .

Phase	Grenzfläche	chemischer Diffusionskoeffizient
$\alpha$	- (0% Zn)	$1,819 \cdot 10^{-19}$
$\alpha$	$\alpha/\beta$	$3 \cdot 10^{-14}$
$\beta$	$\alpha/\beta$	$5,5 \cdot 10^{-13}$
$\beta$	$\beta/\gamma$	$1,44 \cdot 10^{-12}$
$\gamma$	$\beta/\gamma$	$3,89 \cdot 10^{-13}$
$\gamma$	$\gamma/\varepsilon$	$1,3 \cdot 10^{-11}$
$\varepsilon$	- (gesamter Löslichkeitsbereich)	$1,68 \cdot 10^{-12}$

# 3 Experimentelle Durchführung

Für den experimentellen Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Diffusionspaare verbun- den, die neben Erkenntnissen über entstandene Konzentrationsprofile mit möglichen Über- sättigungen vor allem die Aufklärung der Phasenbildungsreihenfolge ermöglichen und Ver- gleichsdaten für die Simulationsrechnungen liefern können. Die Diffusionspaare bestanden jeweils aus den Phasen  $\alpha$  und  $\varepsilon$ , sie wurden unter sauerstofffreier Atmosphäre diffusions- verschweißt. Basierend auf der durch die Literatur gesicherten Tatsache, dass die  $\varepsilon$ -Phase sich zuerst bildet, soll so die genaue Bildungsreihenfolge der verbleibenden Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  bestimmt werden, die in diesem Diffusionspaar erwartet werden.

## 3.1 Probenherstellung

Kommerzielles  $\alpha$ -Messing in Form von Stangen mit einem Durchmesser von 10 *mm* wurde bei 500 °C für 4 *h* homogenisiert, um herstellungsbedingte Seigerungen auszugleichen. Aus den Stangen wurden etwa 10 *mm* hohe Proben gefertigt, die im oberen, 2 *mm* hohen Be- reich auf einen Durchmesser von 8 *mm* abgedreht wurden. Die Konzentration der  $\alpha$ -Phase wurde mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) mit Detektoren der Firma Oxford Instruments am Rasterelektronenmikroskop (REM) Leica S440 i beziehungsweise Auriga 60® CrossBeam sowohl vor als auch nach den Wärmebehandlungen gemessen und betrug  $38 \pm 0,51 \text{ at\% Zn}$ . Auf den abgedrehten Bereich des Diffusionspartners aus  $\alpha$ -Phase wurde ein genau passender Keramikring aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgesetzt (siehe Abbildung 3.1), der Kriechprozesse und damit verbundene Höhenänderung der Probe vermeiden und somit eine konstante Referenzhöhe während der Versuche sicherstellen sollte. Anschlie- ßend wurden vor dem Schweißprozess am Lichtmikroskop (LM) AXIO Imager.M2m der Firma Zeiss die genauen Referenzhöhen dieses abgedrehten, durch den Keramikring sta- bilisierten Bereichs vermessen, wobei bei jeder Probe der Mittelwert aus mindestens 10 Messungen als letztendliche Referenz verwendet wurde.



Abbildung 3.1: Von links nach rechts: Unverbundenes Diffusionspaar mit allen Einzelkomponenten, Diffusionspartner aus  $\alpha$ -Phase mit abgedrehtem Bereich, Keramikring und Diffusionspartner aus  $\varepsilon$ -Phase.

Proben der  $\varepsilon$ -Phase wurden aus den reinen Elementen (99,9 % Reinheit) als Stangen mit 8 mm Durchmesser gegossen. Anschließend wurden die Stangen bei 350 °C für 5 h homogenisiert. Die Konzentration wurde mit Messungen vor und nach der Glühung zu  $83,5 \pm 1,56$  at% Zn bestimmt. Die Proben wurden mit der linearen Präzisionssäge IsoMet5000 der Firma Buehler (SiC-Sägeblatt, 0,8 mm Dicke) auf etwa 5 mm Höhe abgetrennt und anschließend ebenso wie die Probenteile aus  $\alpha$ -Phase an einer Stirnfläche metallographisch präpariert. Die Oberflächenrauheit und -güte der Diffusionspartner an der Kontaktfläche hat einen beträchtlichen Einfluss auf die Qualität der Verbindung. Deshalb erfolgte die Präparation durch Schleifen und Polieren von Hand bis auf eine Körnung von 1  $\mu\text{m}$ . Die Diffusionspartner wurden dann an diesen präparierten Stirnflächen miteinander verbunden.

## 3.2 Diffusionsschweißprozess

Der zweite entscheidende Punkt für eine erfolgreiche Verbindung ist die exakte Positionierung der beiden Probenteile und das Aufbringen eines gleichmäßigen Drucks. Bei der Verwendung von Messing muss außerdem auf eine sauerstofffreie Atmosphäre geachtet werden, um die Bildung von Oxiden in der Diffusionszone zu vermeiden. Diese beiden zentralen Punkte wurden durch die Nutzung einer eigens konstruierten Apparatur erfüllt, die in Abbildung 3.2 gezeigt ist. In einer vakuumdichten Kapsel aus zunderfreiem Stahl (X15CrNiSi25-21) befindet sich die zu verbindende Probe, zusätzlich von Graphitfolie umgeben; der zur Diffusionsschweißung notwendige Druck wird mithilfe einer Druckfe-

der aus Inconel X-750 aufgebracht, deren Länge und somit Druck durch eine Schraube feinjustiert werden kann. Dazu wurde die Druckabhängigkeit von der Umdrehungszahl der Schraube und der genauen Probenhöhe berechnet und der notwendige Druck für jeden einzelnen Versuch durch die entsprechende Justierung der Schraube realisiert. Die Schweißkapsel wurde in einer Handschuhbox unter gereinigter Argonatmosphäre (Sauerstoff und Wasser unter 2 ppm) mit dem Diffusionspaar bestückt und geschlossen. Mithilfe der Justierschraube wurde ein Druck von 2 MPa erzeugt, danach wurde die Kapsel in einem Hochfrequenz-Induktionsofen erhitzt.

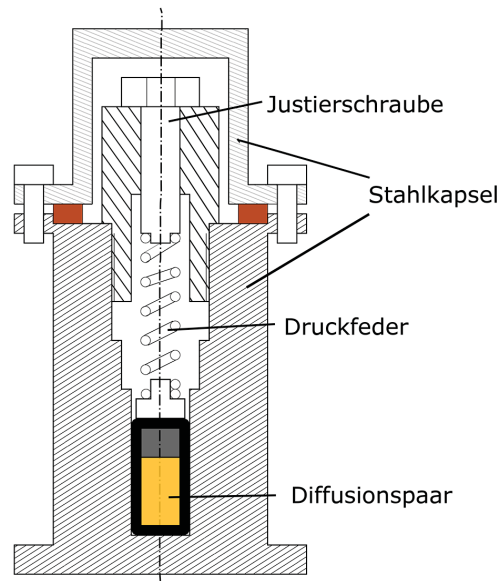


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der eigens konstruierten, vakuumdichten Apparatur zur Diffusionsschweißung in sauerstofffreier Atmosphäre unter kontrolliertem Druck.

Für die Untersuchung der Frühstadien der Phasenbildung ist eine kurze und kontrollierte Wärmebehandlung, insbesondere also eine hohe Heiz- und Abkühlrate, erforderlich. Die schnelle Aufheizrate wird durch die Nutzung des Hochfrequenz-Induktionsofens AXIO 10/450 der Firma Hüttinger realisiert; die Temperaturregelung erfolgte mit einem Pyrometer, wobei anhand von Kalibrierungsmessungen mit Thermoelementen der Wärmeübergang von der Kapsel auf die Probe untersucht wurde. Dadurch kann das Temperaturregime, das tatsächlich auf die Probe wirkt, genau beschrieben werden. Die Aufheizrate wurde manuell mit maximaler Leistung realisiert. Die Abkühlung der Kapsel fand außerhalb der Induktionsspule auf einem Kupferblock statt. Für die Experimente zur Unter-



suchung der Frühstadien wurden Wärmebehandlungen von 4 beziehungsweise 5 *min* bei 440 °C durchgeführt, was einer Diffusionsdauer von 3 beziehungsweise 4 *min* entspricht. Weitere Glühungen wurden bei 440 °C und 500 °C für teilweise bis zu 90 *min* durchgeführt. Diese dienten primär der Ausbildung einer repräsentativen Diffusionszone, die als Referenzgefüge zur Beurteilung der in den Frühstadien ausgebildeten Gefüge verwendet werden kann. Eine Phasenidentifikation an den Langzeitgefügen mithilfe der EDX lässt durch parallele Untersuchung am LM schließlich eine schnelle Phasenidentifikation am LM auch für in den Frühstadien ausgebildete Gefüge zu.

Der Prozess der Phasenbildung und des Schichtwachstums wurde durch zusätzliche zyklische Experimente beobachtet. Dazu wurden einige Proben nach der ersten Wärmebehandlung und einer mikroskopischen Untersuchung weiteren Glühungen bei 440 °C beziehungsweise 500 °C in einem Muffelofen unterzogen, wobei eine schützende Keramikschicht aufgetragen wurde, um Oxidationsreaktionen zu vermeiden. Daran schlossen sich jeweils weitere mikroskopische Untersuchungen und Schichtdickenmessungen an. Diese Proben dienten im Speziellen auch der Untersuchung zeitabhängiger Grenzflächenbewegungen und der Generierung möglicher Vergleichsdaten für die Simulationsrechnungen.

### 3.3 Untersuchung der Diffusionszonen

Die Diffusionspaare wurden nach jeder Wärmebehandlung parallel zur Diffusionsrichtung metallographisch präpariert. Dazu erfolgte eine Kalteinbettung mit der Einbettmasse Epo-Fix der Firma Struers. Anschließend wurden sie bis zu einer Körnung von 4000 auf SiC-Papier geschliffen und von Hand auf der Poliermaschine Phoenix 4000 mit monokristalliner Diamantsuspension bis zu einer Körnung von 1  $\mu m$  poliert. Die Endpolitur erfolgte mit kolloidaler Silicasuspension. Die Proben wurden anschließend mit Tensidlösung und destilliertem Wasser gereinigt.

Einige Proben wurden für die Untersuchung im LM zusätzlich geätzt oder poliert. Dabei kamen eine Ionenmühle EM RES101 der Firma Leica (5 *kV* Beschleunigungsspannung, 2 Ionenkanonen unter dem Winkel von jeweils 5 °, 2 *mA*, 15 *min*) und zwei verschiedene Ätzmittel zum Einsatz: Für Cu-reiche Proben wurde mit 10 %-igem NaOH etwa 2-5 *s* geätzt,

für Zn-reiche Proben wurde eine Ätzlösung aus  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  (Ätzlösung nach Heyn) verwendet, die Ätzung erfolgte für 5-20 s. Zusätzlich wurde zur Oberflächenpräparation die Methode der Glimmentladungsspektroskopie mit optischer Emission (Glow discharge optical emission spectroscopy, GDOES) angewandt. Die Gefügepräparation mit GDOES erfolgte am GDA750 Analyzer der Firma Spectruma Analytik GmbH (Plasmaeigenschaften: 600 V, 2,0 hPa Lampendruck, 4 s Dauer). Die Möglichkeit, GDOES als Mittel zur Gefügepräparation zu nutzen, ist erst seit kurzem in der Literatur beschrieben [132] und kann im System Cu-Zn gut angewendet werden [133]; die Grenzflächen zwischen den einzelnen Phasen werden wesentlich deutlicher und die Phasen somit besser separierbar.

Schichtdickenmessungen wurden sowohl nach der ersten als auch nach jeder darauf folgenden Wärmebehandlung am LM durchgeführt; zur statistischen Absicherung wurden ausreichende Einzelwerte an jeder Schicht und nach jeder Wärmebehandlung ermittelt.

Die erste Phasenidentifizierung erfolgte mittels EDX am REM sowie mit der Mikrosonde JEOL JXA-8800L durch EDX-Messungen im Si-Driftkammer-Detektor BRUKER 5010 (20 kV Anregungsspannung, 500 s Messzeit, 24 (für die Phase  $\beta$ ) beziehungsweise 500  $\mu\text{m}^2$  Messfläche). Auf eine Phasenidentifizierung mit Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) wurde verzichtet, weil im System Cu-Zn keine metastabilen Phasen bekannt sind. Zusätzliche quantitative Messungen wie 2D-Mappings, Linescans und Punktmessungen wurden am REM durchgeführt, um das Vorhandensein von einzelnen Phasen und Übersättigungen zu überprüfen. Dabei wurde im Sekundärelektronen-Modus gearbeitet. Die sich überlappenden Anregungsenergien von Cu und Zn beeinträchtigen die Arbeit mit Phasenkontrasten, sodass der Rückstreuelektronen-Modus für die Separation einzelner Phasen ungeeignet war. Einige Messungen und Bilder wurden mit dem Inlens-Detektor aufgenommen.

Die Grenzfläche zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  zeigte im Laufe der experimentellen Arbeiten ein teilweise unerwartetes Verhalten, dessen Ursache genauer untersucht wurde. Es wurden dazu mikroskopische Messungen am Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) JEOL JEM-3010 durchgeführt, wobei die Präparation an der Ionenfeinstrahlanlage (FIB) Helios Nanolab 601i der Firma FEI erfolgte.

# 4 Modellierung

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell folgt einem impliziten Ansatz zur Lösung der Diffusionsgleichung mit der Finite Differenzen Methode. Dazu wurde eine Gleichung analog der Gleichung 2.9 für die einfache Diffusion folgendermaßen implizit genutzt:

$$c_i = c_{i+1}^{neu} \left( -\frac{2D\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) + c_{i-1}^{neu} \left( -\frac{2D\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_i^{neu} \left( 1 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{2D\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right), \quad (4.1)$$

Die Maschenweiten  $\Delta x_v$ ,  $\Delta x_r$  und  $\Delta x_z$  bezeichnen dabei die Vorwärts-, Rückwärts- und zentrale Differenz ausgehend vom betrachteten Knoten  $i$ . Wegen der Verwendung eines nicht äquidistanten Gitters unterscheiden sich diese Maschenweiten voneinander und müssen jeweils separat berechnet werden. Jede einzelne Gleichung beschreibt in dieser impliziten Herangehensweise den Einfluss, den die an  $x_i$  vorliegende Konzentration  $c_i$  auf die Konzentrationen an den Knoten  $i - 1$ ,  $i$  und  $i + 1$  während eines Zeitschrittes  $\Delta t$  hat.

An beiden Rändern wurde die Neumannsche Randbedingung für einen konstanten Fluss gewählt. Der Fluss wurde konstant Null gesetzt, um die Massenerhaltung im System zu gewährleisten. Als Anfangsbedingungen wird jeweils ein Konzentrationsprofil vorgegeben, in dem bereits alle Phasen als dünne Schichten vorliegen. Dazu müssen konkret die Anzahl der Phasen und deren Gleichgewichts-Konzentrationen in Kontakt mit den Nachbarphasen bekannt sein. Die Gleichgewichts-Konzentrationen wurden unter Nutzung der SGTE Datenbank 2010 mit dem Programm FactSage berechnet. In den Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  wurden zu Beginn konstante Gradienten angenommen, diese ergeben sich aus den bekannten Gleichgewichts-Konzentrationen an beiden angrenzenden Grenzflächen und der vorgegebenen Ausgangsdicke. Die Randphasen haben die Ausgangskonzentration der beiden in den Experimenten verwendeten Diffusionspartner und verändern über einen kleinen Bereich ihre Konzentration zur Grenzfläche hin mit einem konstanten Gradienten.

## 4.1 Implizite Berechnung der diffusionskontrollierten Phasenumwandlung

Die entwickelten Programme lösen die diffusionskontrollierte Phasenumwandlung in  $\frac{m^2}{s}$  mit mehreren Grenzflächen und können auf eine beliebige Anzahl an Phasen beziehungsweise Grenzflächen erweitert werden. Die Bewegung jeder einzelnen Grenzfläche ist in beide Richtungen möglich und kann während einer Simulationsrechnung frei die Richtung ändern. Weil an jeder Grenzfläche für einen Positionswert gleichzeitig zwei Konzentrationswerte vorliegen, wird jeweils eine Konstante  $k$  eingeführt, die das Verhältnis der beiden Gleichgewichts-Konzentrationen beschreibt.

Neben den Diffusionsgleichungen vom Typ der Gleichung 4.1 werden für jede Grenzfläche drei Gleichungen eingeführt, wobei eine Gleichung die Massenbilanz enthält und zwei Gleichungen modifizierte Ausdrücke der impliziten Grundgleichung 4.1 für die beiden Nachbarknoten des Grenzflächenknotens sind. Die Modifizierung beruht auf der Tatsache, dass die Maschenweiten in den Diffusionsgleichungen der Nachbarknoten immer auch die Position der Grenzfläche mit einbeziehen und somit abhängig von der neuen Grenzflächenposition verändert werden. Wegen der Modifizierung dieser Gleichungen müssen zwischen zwei Grenzflächen immer mindestens zwei weitere Knoten liegen. Die Berechnung des neuen Konzentrationsprofils und der Schrittweite der Grenzflächen erfolgt dann iterativ.

Die Besonderheit des hier vorgestellten Modells ist die Generierung neuer Knoten für die iterativ berechneten Grenzflächenpositionen nach jedem Zeitschritt. Dadurch wird sichergestellt, dass die Schrittweite der einzelnen Grenzflächen völlig unabhängig voneinander ist. An der Position, zu der sich eine Grenzfläche während eines Zeitschrittes bewegt, wird ein Knoten in den Ortsvektor eingefügt, dessen konkreter Wert (also die Position der Grenzfläche) während des iterativen Prozesses verfeinert wird. Das genaue Vorgehen und die mathematischen Ausdrücke unterscheiden sich dabei in einigen Details voneinander, je nachdem, ob die Grenzfläche sich in positive oder negative x-Richtung bewegt.

Abgesehen von den Veränderungen aufgrund der Sprungweite der Grenzfläche  $\Delta\xi$  zeigen jeweils zwei Gleichungen des Gleichungssystems starke Veränderungen und werden deshalb hier im Folgenden gezeigt. Eine Gleichung beschreibt dabei jeweils die Massenbilanz, während die andere Gleichung vor allem wegen des Konzentrationssprungs, ausgedrückt

durch die Konstante  $k$ , besondere Beachtung benötigt. Die Ausgangssituation für eine Bewegung der Grenzfläche in positive  $x$ -Richtung ist folgende: Vor der Bewegung ist  $\xi$  der Knoten mit der Grenzfläche, nach der Bewegung liegt die Grenzfläche dementsprechend auf  $\xi + 1$ . Vor der Bewegung der Grenzfläche existiert  $\xi + 1$  nicht, dieser Knoten wird während der Iteration erzeugt. Deshalb folgt vor der Iteration auf den Knoten  $\xi$  direkt der Knoten  $\xi + 2$ . Da vor der Iteration dem Knoten  $\xi + 1$  kein Konzentrationswert zugewiesen werden kann, nach der Iteration dann aber die Konzentration direkt an der Grenzfläche zugewiesen wird, existiert im Gleichungssystem ein Platz, an dem im Normalfall die Konzentration vor der Iteration gespeichert wäre. Nun steht an dieser Position nicht die Diffusionsgleichung nach dem Zweiten Fickschen Gesetz, die für die übrigen Knoten entwickelt wird. An ihrer Stelle kann im Gleichungssystem eine von den Ausgangskonzentrationen unabhängige Gleichung aufgestellt werden, die trotzdem die neuen Konzentrationen im Grenzflächenknoten und seinen Nachbarknoten beeinflusst. In diesem Fall wird die Massenbilanz an der Grenzfläche genau an dieser Stelle einbezogen. Dadurch sind im Gleichungssystem die Prozesse Grenzflächenbewegung und Diffusion enthalten und gekoppelt.

Aus der Massenbilanz am Knoten  $\xi + 1$

$$0 = c_{\xi}^{neu} \left( -\frac{D_{\xi-}}{x_{\xi+1} - x_{\xi}} \right) + c_{\xi+2}^{neu} \left( -\frac{D_{\xi+}}{x_{\xi+2} - x_{\xi+1}} \right) + c_{\xi+1}^{neu} \left( \frac{\Delta\xi}{\Delta t} - \frac{k\Delta\xi}{\Delta t} + \frac{D_{\xi-}}{x_{\xi+1} - x_{\xi}} + \frac{kD_{\xi+}}{x_{\xi+2} - x_{\xi+1}} \right)$$

wird deutlich, dass anstelle einer Konzentration für  $c_{\xi+1}$  eine Null gespeichert wird.

Die Diffusionsgleichung für den Knoten  $\xi + 2$  wird ebenfalls modifiziert, da der Konzentrationsunterschied mit berücksichtigt werden muss, den die beiden Phasen direkt an der Grenzfläche haben:

$$c_{\xi+2} = k c_{\xi+1}^{neu} \left( -\frac{2D_{\xi+}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{\xi+3}^{neu} \left( -\frac{2D_{\xi+}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) + c_{\xi+2}^{neu} \left( 1 + 2D_{\xi+}\Delta t \left( \frac{1}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{1}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \right).$$

Für die Bewegung der Grenzfläche in negative  $x$ -Richtung bezeichnet  $x_{\xi+1}$  die Grenzflächenposition vor der Iteration.  $\xi$  ist der Knoten, auf dem die Grenzfläche nach der Iteration liegt und der neu generiert wird. Dementsprechend folgt vor der Iteration auf den Knoten  $\xi - 1$  direkt der Knoten  $\xi + 1$ . Im Gleichungssystem wird an der Stelle des Knotens  $\xi$  die Massenbilanz eingefügt:

$$0 = c_{\xi-1} \left( -\frac{D_{\xi-}}{x_{\xi} - x_{\xi-1}} \right) + c_{\xi+1} \left( -\frac{D_{\xi+}}{x_{\xi+1} - x_{\xi}} \right) + c_{\xi} \left( \frac{\Delta\xi}{\Delta t} - \frac{k\Delta\xi}{\Delta t} + \frac{D_{\xi-}}{x_{\xi} - x_{\xi-1}} + \frac{kD_{\xi+}}{x_{\xi+1} - x_{\xi}} \right).$$

Die Grenzflächenbewegung  $\Delta\xi$  ist hier negativ und entspricht der negativen Maschenweite  $x_{\xi+1} - x_{\xi}$ .

Die Diffusionsgleichung für den Knoten  $\xi + 1$  wird ebenfalls modifiziert, da der Konzentrationsprung an der Phasengrenze mit berücksichtigt werden muss:

$$c_{\xi+1} = c_{\xi+2}^{neu} \left( -\frac{2D_{\xi+} \Delta t}{k \Delta x_v \Delta x_z} \right) + c_{\xi}^{neu} \left( -\frac{2D_{\xi+} \Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{\xi+1}^{neu} \frac{1}{k} \left( 1 + 2D_{\xi+} \Delta t \left( \frac{1}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{1}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \right).$$

Die Grenzflächenbewegung  $\Delta\xi$  kann anhand der Flüsse auf beiden Seiten der Grenzfläche nach Gleichung 2.7 zunächst explizit berechnet werden. Dieser Wert entspricht nicht der tatsächlichen Grenzflächenbewegung für eine implizite Berechnung, er kann aber über eine Iteration dem impliziten Wert angenähert werden. Es wurde die Tatsache als Abbruchkriterium ausgenutzt, dass die Grenzflächenkonzentrationen den thermodynamischen Gleichgewichts-Konzentrationen entsprechen müssen. Die Konzentrationen an den Grenzflächen ( $c_{\xi+1}$  bei der Bewegung in positive  $x$ -Richtung,  $c_{\xi}$  bei der Bewegung in negative  $x$ -Richtung) werden über das Gleichungssystem mit errechnet und weichen zu Beginn der Iteration von den Gleichgewichts-Konzentrationen ab. Über eine iterative Veränderung der Grenzflächenbewegung werden die Grenzflächenkonzentrationen bis auf 0,001 at% den Gleichgewichtswerten angenähert.

## 4.2 Modellierung von Phasenumwandlungen in hochkomponentigen Systemen

Das erstellte Simulationsprogramm für die Berechnung der Phasenumwandlung in hochkomponentigen Systemen umfasst in der aktuellen Version drei Komponenten und zwei Phasen, wobei sich die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen in beide Richtungen frei bewegen kann. Dieses Grundgerüst kann mit begrenztem Aufwand auf eine höhere Anzahl an Komponenten oder Phasen erweitert werden. Zur Beschreibung der kinetischen Daten werden Mobilitäten herangezogen, die in eine Diffusionskoeffizientenmatrix umgerechnet werden.

Das letztendliche Gleichungssystem wird als gemeinsames Gleichungssystem für alle Komponenten erstellt, wobei sich die Komponenten  $A$  und  $B$  in den Zeilen abwechseln; die allgemeinen impliziten Diffusionsgleichungen für beide Komponenten sehen folgenderma-

ßen aus:

$$\begin{aligned}
c_{A_i} &= c_{A_{i+1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) + c_{A_{i-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \\
&+ c_{A_i}^{neu} \left( 1 + \frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{B_{i+1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) \\
&+ c_{B_{i-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{B_i}^{neu} \left( \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right), \\
c_{B_i} &= c_{A_{i+1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) + c_{A_{i-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \\
&+ c_{A_i}^{neu} \left( \frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{B_{i+1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) \\
&+ c_{B_{i-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{B_i}^{neu} \left( 1 + \frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right).
\end{aligned}$$

Die Neumannsche Randbedingung mit einem Diffusionsfluss von Null ergibt sich an den Randknoten 1 und n durch Einbeziehen dieser Gleichungen:

$$\begin{aligned}
c_{A_1} &= c_{A_2}^{neu} \left( -\frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right) + c_{A_1}^{neu} \left( 1 + \frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right) + c_{B_2}^{neu} \left( -\frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right) + c_{B_1}^{neu} \left( \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right), \\
c_{B_1} &= c_{A_2}^{neu} \left( -\frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right) + c_{A_1}^{neu} \left( \frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right) + c_{B_2}^{neu} \left( -\frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right) + c_{B_1}^{neu} \left( 1 + \frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_v^2} \right), \\
c_{A_n} &= c_{A_{n-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right) + c_{A_n}^{neu} \left( 1 + \frac{2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right) + c_{B_{n-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right) + c_{B_n}^{neu} \left( \frac{2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right), \\
c_{B_n} &= c_{A_{n-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right) + c_{A_n}^{neu} \left( \frac{2D_{BA}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right) + c_{B_{n-1}}^{neu} \left( -\frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right) + c_{B_n}^{neu} \left( 1 + \frac{2D_{BB}\Delta t}{\Delta x_r^2} \right).
\end{aligned}$$

Als Anfangsbedingungen werden für jede Komponente vier Konzentrationswerte definiert. Dabei liegt in den jeweiligen Phasen über den gesamten Bereich eine konstante Konzentration vor, lediglich direkt an der Grenzfläche werden abweichende Konzentrationen definiert, die die Gleichgewichtsbedingung an der Grenzfläche der beiden Phasen erfüllen.

Die Einzelkomponenten der Diffusionskoeffizienten-Matrix berechnen sich unter Nutzung der Mobilitäten  $M_i$  nach folgender Vorschrift:

$$D_{pq} = \sum_{i=1}^3 (\delta_{ip} - X_p) X_i M_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial X_q} - \frac{\partial \mu_i}{\partial X_3} \right),$$

mit dem Kroneckersymbol  $\delta_{jk}$ , dem Stoffmengenanteil  $X$  und dem chemischen Potential  $\mu$ . Für den ternären Fall ergeben sich zur Ermittlung einer 2x2-Diffusionskoeffizientenmatrix

also folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}
D_{AA} &= (1 - X_A)X_A M_A \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial X_A} - \frac{\partial \mu_A}{\partial X_C} \right) - X_A X_B M_B \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial X_A} - \frac{\partial \mu_B}{\partial X_C} \right) \\
&\quad - X_A X_C M_C \left( \frac{\partial \mu_C}{\partial X_A} - \frac{\partial \mu_C}{\partial X_C} \right), \\
D_{AB} &= (1 - X_A)X_A M_A \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} - \frac{\partial \mu_A}{\partial X_C} \right) - X_A X_B M_B \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial X_B} - \frac{\partial \mu_B}{\partial X_C} \right) \\
&\quad - X_A X_C M_C \left( \frac{\partial \mu_C}{\partial X_B} - \frac{\partial \mu_C}{\partial X_C} \right), \\
D_{BA} &= -X_B X_A M_A \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial X_A} - \frac{\partial \mu_A}{\partial X_C} \right) + (1 - X_B)X_B M_B \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial X_A} - \frac{\partial \mu_B}{\partial X_C} \right) \\
&\quad - X_B X_C M_C \left( \frac{\partial \mu_C}{\partial X_A} - \frac{\partial \mu_C}{\partial X_C} \right), \\
D_{BB} &= -X_B X_A M_A \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial X_B} - \frac{\partial \mu_A}{\partial X_C} \right) + (1 - X_B)X_B M_B \left( \frac{\partial \mu_B}{\partial X_B} - \frac{\partial \mu_B}{\partial X_C} \right) \\
&\quad - X_B X_C M_C \left( \frac{\partial \mu_C}{\partial X_B} - \frac{\partial \mu_C}{\partial X_C} \right). \tag{4.2}
\end{aligned}$$

Die Grenzflächenbewegung  $\Delta\xi$  wird auch im ternären Fall vor der Iteration explizit berechnet. Dabei treten sowohl für Komponente  $A$  als auch für Komponente  $B$  Konzentrations sprünge an der Grenzfläche auf, die sich aber unterscheiden. Deshalb wird für beide Komponenten des Verhältnis der Gleichgewichts-Konzentrationen an der Grenzfläche durch eine Konstante  $k_A$  beziehungsweise  $k_B$  beschrieben:

$$\begin{aligned}
\Delta\xi_A &= \frac{\Delta t}{k_A c_{A\xi} - c_{A\xi}} \left[ D_{AA_{\xi^-}} \frac{c_{A\xi} - c_{A_{\xi-1}}}{\Delta x_r} + D_{AB_{\xi^-}} \frac{c_{B\xi} - c_{B_{\xi-1}}}{\Delta x_r} \right. \\
&\quad \left. - D_{AA_{\xi^+}} \frac{c_{A_{\xi+1}} - k_A c_{A\xi}}{\Delta x_v} - D_{AB_{\xi^+}} \frac{c_{B_{\xi+1}} - k_B c_{B\xi}}{\Delta x_v} \right], \\
\Delta\xi_B &= \frac{\Delta t}{k_B c_{B\xi} - c_{B\xi}} \left[ D_{BA_{\xi^-}} \frac{c_{A\xi} - c_{A_{\xi-1}}}{\Delta x_r} + D_{BB_{\xi^-}} \frac{c_{B\xi} - c_{B_{\xi-1}}}{\Delta x_r} \right. \\
&\quad \left. - D_{BA_{\xi^+}} \frac{c_{A_{\xi+1}} - k_A c_{A\xi}}{\Delta x_v} - D_{BB_{\xi^+}} \frac{c_{B_{\xi+1}} - k_B c_{B\xi}}{\Delta x_v} \right]
\end{aligned}$$

Die explizit berechnete Grenzflächenbewegung unterscheidet sich offensichtlich für die einzelnen Komponenten. Die explizite Berechnung ist wie in dem Modell für binäre Systeme der Iterationsbeginn für die implizite Berechnung. Hier werden beispielhaft die Gleichungen für eine Bewegung in positive  $x$ -Richtung gezeigt, die im Gleichungssystem enthalten sind. Dabei ist  $\xi$  der alte Grenzflächenknoten und  $\xi + 1$  der Knoten, auf dem die Grenzfläche nach der Iteration liegt und der dementsprechend neu erzeugt wird.  $\Delta\xi$  ist die iterativ



angepasste Positionsveränderung der Grenzfläche im betrachteten Zeitschritt. Die Massenbilanzen für beide Komponenten lauten dann:

Komponente A:

$$0 = c_{A\xi}^{neu} \left( -\frac{D_{AA\xi^-}}{\Delta x_r} \right) + c_{A\xi+2}^{neu} \left( -\frac{D_{AA\xi^+}}{\Delta x_v} \right) + c_{B\xi}^{neu} \left( -\frac{D_{AB\xi^-}}{\Delta x_r} \right) + c_{B\xi+2}^{neu} \left( -\frac{D_{AB\xi^+}}{\Delta x_v} \right) \\ + c_{A\xi+1}^{neu} \left( -\frac{\Delta \xi_A k_A}{\Delta t} + \frac{\Delta \xi_A}{\Delta t} + \frac{D_{AA\xi^-}}{\Delta x_r} + \frac{k_A D_{AA\xi^+}}{\Delta x_v} \right) + c_{B\xi+1}^{neu} \left( \frac{D_{AB\xi^-}}{\Delta x_r} + \frac{k_B D_{AB\xi^+}}{\Delta x_v} \right),$$

Komponente B:

$$0 = c_{A\xi}^{neu} \left( -\frac{D_{BA\xi^-}}{\Delta x_r} \right) + c_{A\xi+2}^{neu} \left( -\frac{D_{BA\xi^+}}{\Delta x_v} \right) + c_{B\xi}^{neu} \left( -\frac{D_{BB\xi^-}}{\Delta x_r} \right) + c_{B\xi+2}^{neu} \left( -\frac{D_{BB\xi^+}}{\Delta x_v} \right) \\ + c_{B\xi+1}^{neu} \left( -\frac{\Delta \xi_B k_B}{\Delta t} + \frac{\Delta \xi_B}{\Delta t} + \frac{D_{BB\xi^-}}{\Delta x_r} + \frac{k_B D_{BB\xi^+}}{\Delta x_v} \right) + c_{A\xi+1}^{neu} \left( \frac{D_{BA\xi^-}}{\Delta x_r} + \frac{k_A D_{BA\xi^+}}{\Delta x_v} \right).$$

Wegen des Konzentrationssturzes an der Phasengrenze verändert sich die Diffusionsgleichung für den Knoten  $\xi + 2$ , hier exemplarisch für die Komponente A gezeigt:

$$c_{A\xi+2} = c_{A\xi+3}^{neu} \left( \frac{-2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) + k_A \cdot c_{A\xi+1}^{neu} \left( \frac{-2D_{AA}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \\ + c_{A\xi+2}^{neu} \left( 1 + 2D_{AA}\Delta t \left( \frac{1}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{1}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \right) + c_{B\xi+3}^{neu} \left( \frac{-2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_v \Delta x_z} \right) \\ + k_B \cdot c_{B\xi+1}^{neu} \left( \frac{-2D_{AB}\Delta t}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) + c_{B\xi+2}^{neu} \left( 1 + 2D_{AB}\Delta t \left( \frac{1}{\Delta x_v \Delta x_z} + \frac{1}{\Delta x_r \Delta x_z} \right) \right).$$

Die Diffusionskoeffizienten gelten immer für die Phase, die in positive  $x$ -Richtung von der Grenzfläche aus liegt. Der iterative Prozess selbst beginnt mit der Ausgabe expliziter Grenzflächensprungweiten, die sich aber für die beiden betrachteten Komponenten unterscheiden. Im Laufe der Iterationen nähern sich diese Werte einander an, nach einigen Durchläufen stimmen die Sprungweiten für alle Komponenten überein und der Zielwert für die Iteration wurde erreicht. Als Abbruchkriterium für die Iteration wird daher gewählt, dass sich die berechneten Sprungweiten der einzelnen Komponenten nicht um mehr als einen definierten Schwellwert unterscheiden. Des Weiteren bleiben die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten an der Grenzfläche während der Simulationsrechnung nicht konstant sondern die Konode variiert, auch während der Iteration. Wie weiter oben bereits detailliert dargestellt, werden die Gleichgewichtskonzentrationen selbst während jedes Zeitschrittes durch das Einbeziehen der Massenbilanz neu berechnet. Definiert sind

dabei die Phasengrenzen im isothermen Schnitt des Phasendiagramms, auf denen sich die errechneten Konzentrationen an den Grenzflächen bewegen müssen. Dabei haben die Konzentrationen der beiden betrachteten Komponenten entlang einer solchen Phasengrenze ein mathematisch beschreibbares Verhältnis zueinander. Es wird während der Simulationsrechnung sichergestellt, dass die Gleichgewichts-Konzentrationen der Komponenten einer Phase nicht von diesem mathematischen Verhältnis abweichen. Ein Fehler kleiner als 0,1 % muss erreicht werden. Der Verlauf der am Ende der Iteration bestimmten Grenzflächenkonzentration wird beobachtet und darf jeweils eine obere und untere Schranke der tatsächlichen Grenze des Phasengebietes nicht überschreiten.

Eine Beispielrechnung für den ternären, zweiphasigen Fall wurde für das Legierungssystem Al-Mg-Li bei 300 °C mit den Phasen kubisch flächenzentrierter Al-Mischkristall und hexagonal dichtest gepackter Mg-Mischkristall durchgeführt. Die präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien für die molaren Mobilitäten wurden aus Selbstdiffusionskoeffizienten und Tracer-Diffusionskoeffizienten mithilfe der Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung 2.5) berechnet (aus [134, 135, 136, 137]). Die atomaren Mobilitäten in Tabelle 4.1 für 300 °C wurden ausgehend von diesen Werten berechnet und für die Simulation verwendet.

Tabelle 4.1: Atomare Mobilitäten für die Komponenten Al, Mg und Li in den Phasen flächenzentriertes Al und hexagonal dichtest gepacktes Mg des ternären Legierungssystems Al-Mg-Li bei 300 °C in  $\frac{m^2}{s} / \frac{J}{mol}$ .

	$M_{Al}$	$M_{Mg}$	$M_{Li}$
fcc Al	$6,11 \cdot 10^{-21}$	$3,32 \cdot 10^{-20}$	$3,97 \cdot 10^{-20}$
hcp Mg	$1,22 \cdot 10^{-20}$	$5,94 \cdot 10^{-21}$	$2,35 \cdot 10^{-18}$

Unter Nutzung der Gleichungen 4.2 und der aus FactSage extrahierten Aktivitäten für verschiedene Legierungszusammensetzungen wurden aus den atomaren Mobilitäten in Tabelle 4.1 die Elemente der Diffusionskoeffizientenmatrix in Tabelle 4.2 berechnet. Diese auf den atomaren Mobilitäten basierenden Werte wurden anschließend in die in diesem Abschnitt aufgeführten Gleichungen eingesetzt, die zur Modellierung der Diffusion und Phasenumwandlung verwendet werden.

Tabelle 4.2: Elemente der Diffusionskoeffizientenmatrix für die Diffusion im Legierungssystem Al-Mg-Li in den Phasen flächenzentriertes Al und hexagonal dichtest gepacktes Mg bei 300 °C. Ermittelt aus den atomaren Mobilitäten in Tabelle 4.1 und FactSage-Daten. In  $\frac{m^2}{s}$ .

	$D_{Mg,Mg}$	$D_{Mg,Li}$	$D_{Li,Mg}$	$D_{Li,Li}$
fcc Al	$2,13 \cdot 10^{-16}$	$-4,81 \cdot 10^{-18}$	$-4,71 \cdot 10^{-18}$	$2,64 \cdot 10^{-16}$
hcp Mg	$-2,43 \cdot 10^{-16}$	$-1,57 \cdot 10^{-14}$	$3,22 \cdot 10^{-16}$	$1,59 \cdot 10^{-14}$

### 4.3 Besonderheiten der Simulationsprogramme

Im Folgenden sollen kurz einige Besonderheiten der erstellten Simulationsprogramme thematisiert werden. Wie bereits im Abschnitt 4.1 ausführlich dargelegt, basiert die Modellierung der Phasenumwandlung im vorliegenden Ansatz vor allem auf einer Knotengenerierung an der exakten Position, an der sich eine Grenzfläche während ihrer Bewegung zu einer diskreten Zeit befindet. Diese Herangehensweise führt dazu, dass die Maschenweite vollständig variabel ist. Dieses variable Gitter erhöht in geringem Umfang den Rechenaufwand, das Modell unterliegt aber in der Folge keinerlei Einschränkungen, was die Bewegung einer oder auch die simultane Bewegung zahlreicher Grenzflächen betrifft. Allerdings erhöht die Generierung von zusätzlichen Knoten den Rechenaufwand beträchtlich. Die Rechenzeit wird mit zunehmender Dimension der Matrix (das heißt mit zunehmender Knotenzahl) mit der dritten Potenz erhöht. Die Generierung von  $n$  Knoten mit jedem Zeitschritt bei einem System mit  $n+1$  Phasen kann deshalb gerade für kleine Zeitschritte oder lange Diffusionsdauern schnell zu deutlichen Erhöhungen der Rechenzeiten führen. Um das zu vermeiden, wurden zwei weitere Verfeinerungen integriert. Bewegen sich die Grenzflächen, lassen sie in der Regel hinter sich ein deutlich engmaschigeres Gitter zurück als es zur genauen Abbildung der entstehenden Konzentrationsgradienten notwendig ist. Deshalb werden die Abstände der Knoten, die einen bestimmten Mindestabstand zu den Grenzflächen haben, überprüft und bei der Unterschreitung eines bestimmten Schwellwertes, werden einige der Knoten gelöscht. Die zweite Methode zur Verringerung der

Rechenzeit ist eine kontinuierliche Erhöhung des Zeitschrittes. Da sich die Konzentrationsgradienten kontinuierlich verringern und sich somit die Schrittweiten der Grenzflächen bei gleichbleibendem Zeitschritt kontinuierlich erhöhen, wird in den Programmen die Diffusionszeit je Rechenschritt kontinuierlich erhöht. Es ist also nicht die Zeit je Rechenschritt konstant sondern es wird eine etwa gleichbleibende Diffusionsreichweite beziehungsweise Grenzflächenbewegung je Zeitschritt realisiert. Für die Simulationsrechnung im hochkomponentigen Fall Al-Mg-Li wurde der Zeitschritt beispielsweise in jedem Rechenschritt mit dem Faktor 1,3 multipliziert.

# 5 Ergebnisse

## 5.1 Herstellung von Diffusionspaaren

### 5.1.1 Diffusionsschweißen im System Cu-Zn

Zur Verschweißung der Phasen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  des Legierungssystems Cu-Zn wurde die Realisierbarkeit von Reibschweiß- und Diffusionsschweißversuchen geprüft. Weder mit konventionellem Reibschweißen noch mit Hochgeschwindigkeits-Reibschweißen konnte eine stabile Schweißverbindung dieser beiden Materialien umgesetzt werden. Soll an der Kontaktstelle kein Zusatzwerkstoff eingebracht werden, verbleibt als einzige weitere Schweißmethode das Diffusionsschweißen. Unter Nutzung der eigens konstruierten Schweißapparatur war das sauerstofffreie Diffusionsschweißen von  $\alpha$ -Phase und  $\varepsilon$ -Phase unter kontrolliertem Druck und genau definierten Temperaturregimes erfolgreich. Verschweißungen mit kurzen Diffusionsdauern konnten in einem Hochfrequenz-Induktionsofen durchgeführt werden, bei denen nachweislich sowohl Diffusionsvorgänge als auch Phasenbildungsprozesse und Phasenumwandlungen abliefen. Bei diesen Kurzzeitexperimenten erfolgte aufgrund der geringen Diffusionsdauer keine Bindung auf der gesamten Kontaktfläche. Die Bindungsstärke der Schweißung ist nicht ausreichend, um nach Ausbau aus der Schweißapparatur eine Verbindung der beiden Diffusionspartner dauerhaft zu gewährleisten. Dementsprechend liegen die ursprünglichen Diffusionspartner nach den Versuchen in Form von zwei Proben teilen vor, deren jeweiliger Teil der Diffusionszone durch eine separate metallographische Präparation sichtbar gemacht wird.

### 5.1.2 Mikroskopische Gefügeuntersuchungen

In Abbildung 5.1 ist ein lichtmikroskopisches Bild des typischen Gefüges einer langzeitgeglühten Diffusionsprobe (440 °C, 60 min Diffusionsdauer) mit dem charakteristischen Schichtaufbau gezeigt.

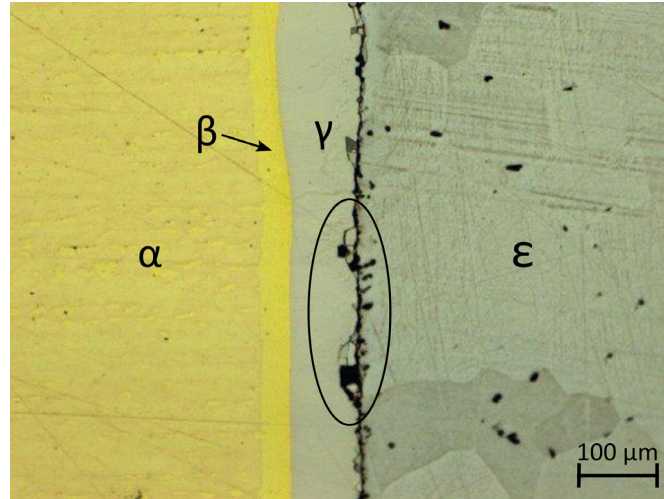


Abbildung 5.1: Typische Diffusionszone eines  $\alpha/\epsilon$ -Diffusionspaares im Lichtmikroskop nach Ionenpolitur. Das Diffusionspaar wurde bei  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  für  $60\text{ min}$  geglüht. Der vertikale Riss tritt im Bereich der Position der ursprünglichen Kontaktebene auf, mit einer Ellipse hervorgehoben sind feine Risse in der  $\gamma$ -Phase.

Zwischen den Ausgangsphasen  $\alpha$  und  $\epsilon$  bilden sich Schichten der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$ . Die Phasengrenzen erscheinen hier nach einer Ionenpolitur deutlich sichtbar und die Dicke der Schichten ist ausreichend groß für eine verlässliche Konzentrationsmessung, die die entsprechenden Phasen bestätigt und eine zukünftige Phasenidentifizierung allein mit dem LM auch für nur kurz geglühte Proben ermöglicht. Im System Cu-Zn sind keine metastabilen Phasen bekannt, sodass auf eine Phasenidentifizierung mit dem XRD verzichtet wurde. Die Punktmessungen mit der hochauflösenden Mikrosonde an zwei verschiedenen, langzeitgeglühten Proben ergaben für die vier Phasen die in Tabelle 5.1 gezeigten Konzentrationen. Diese Konzentrationen liegen für alle vier Phasen innerhalb der erwarteten Löslichkeitsbereiche.

Tabelle 5.1: Mit der Mikrosonde an zwei verschiedenen, bei 500 °C wärmebehandelten Proben gemessene Konzentrationen in den vier vertretenen Phasen der Diffusionszone eines  $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares. In at%.

Phase	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\varepsilon$
Zn-Konzentration in Probe 1	36,8	46,3	66,4	84,4
Zn-Konzentration in Probe 2	38,3	47	65,9	82

Vertikal entlang des gesamten Probendurchmessers verläuft ein Riss durch die  $\gamma$ -Phase. Die nur kurz geglühten Proben brechen genau entlang dieses Risses. Außerdem sind innerhalb der  $\gamma$ -Phase einige kleine Risse gut sichtbar, die aufgrund der hohen Sprödigkeit der Phase zustande kommen.

In Abbildung 5.2 ist ein lichtmikroskopisches Bild gezeigt, das nach einer Ätzung mit der GDOES aufgenommen wurde. In diesem Fall wurde eine Wärmebehandlung von 60 min bei 500 °C vorgenommen.

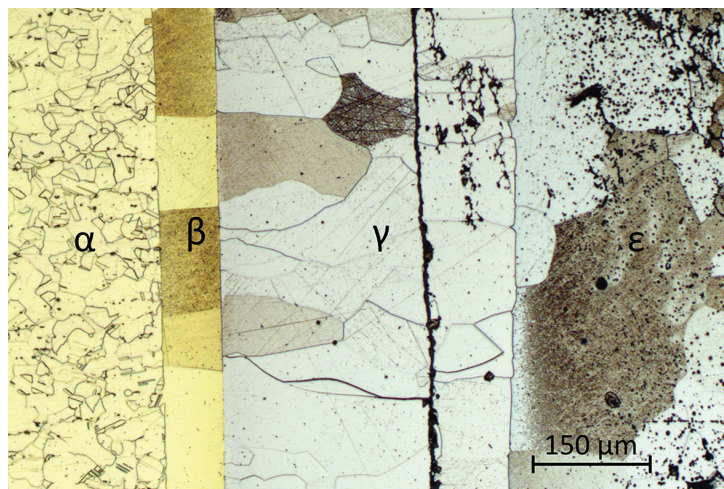


Abbildung 5.2: Typische Diffusionszone eines  $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares im Lichtmikroskop nach GDOES-Ätzung. Das Diffusionspaar wurde bei 500 °C für 60 min geglüht.

Auch mit dieser Präparationsmethode sind die Phasen gut separierbar und die Phasengrenzen deutlich sichtbar. Außerdem wird zusätzlich die Kornstruktur der Probe dargestellt. Verglichen mit konventionellen Ätzmethoden und Ionenpolitur ist dieses Verfahren

ebenso zuverlässig, gut reproduzierbar und deutlich schneller. Der große Vorteil gegenüber einer chemischen Ätzung ist die Kompatibilität mit anschließenden EDX-Messungen im REM. Chemische Ätzungen können durch Abscheidung die gemessene Zusammensetzung verfälschen, wie es beispielsweise bei der Ätzung Cu-reicher Messingproben mit der Ätzlösung nach Heyn auftritt. Deshalb wurden für die Gefügeuntersuchungen und anschließenden Konzentrationsmessungen die Diffusionsproben standardmäßig mit der GDOES poliert.

## 5.2 Phasengrenzen und Phasenumwandlungen

Zur Betrachtung der Phasengrenzen in einer Diffusionszone gehört unweigerlich die Beschreibung der Kontaktbedingungen an der Grenzfläche; dies schließt die vorliegenden Konzentrationen in den einzelnen Phasen direkt an den Phasengrenzen ein. An den zwei Langzeitproben, an denen die Phasenidentifizierung durchgeführt wurde, wurden weiterhin hochauflösende Konzentrationsmessungen mit der Mikrosonde vorgenommen, aus denen akkurat die direkt an den Grenzflächen vorliegenden Konzentrationswerte ermittelt werden konnten (siehe Tabelle 5.2). Die entsprechenden Proben wurden bei 500 °C 60 beziehungsweise 165 *min* wärmebehandelt.

Tabelle 5.2: Mit der Mikrosonde gemessene Gleichgewichts-Konzentrationen direkt an den Phasengrenzflächen in den Phasen in der Diffusionszone des Diffusionspaares  $\alpha/\varepsilon$ , gemittelt über zwei bei 500 °C wärmebehandelte Proben. In *at%*.

betrachtete Phase	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\gamma$	$\gamma$	$\varepsilon$
Phasengrenze	$\alpha/\beta$	$\alpha/\beta$	$\beta/\gamma$	$\beta/\gamma$	$\gamma/\varepsilon$	$\gamma/\varepsilon$
Zn-Konzentration	38,3±0,4	45,6±0,8	48,5±0,3	57,5±2,1	67,0±1,3	77,5±0,8

Parallel zu dieser experimentellen Bestimmung von Gleichgewichts-Konzentrationen an den Grenzflächen wurden Gleichgewichtswerte für die beiden diskreten Temperaturen 440 °C und 500 °C unter Nutzung von *G-X*-Kurven berechnet. Dazu wurden Daten aus der SGTE-Datenbank von 2010, welche die in Abschnitt 2.3.1 beschriebene CALPHAD-



Methode zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften nutzt, durch mathematische Funktionen unter Zuhilfenahme von Redlich-Kister-Polynomen approximiert. Anschließend wurden mit einem für diese Zwecke erstellten Programm Tangentenkonstruktionen an diesen Funktionen vorgenommen, wobei das Newton-Raphson-Verfahren verwendet wurde. Das Ergebnis dieser Berechnungen sind die Berührungspunkte der  $G$ - $X$ -Kurven jeweils zweier Phasen mit einer gemeinsamen Tangente; an diesen Berührungspunkten  $X_i$  liegen dann genau die Stoffmengenanteile, die die jeweiligen zwei Phasen im Gleichgewicht miteinander annehmen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Mit einer Tangentenkonstruktion an die entsprechenden  $G$ - $X$ -Kurven ermittelte Gleichgewichts-Konzentrationen direkt an den Phasengrenzflächen in den Phasen des Legierungssystems Cu-Zn, für die Temperaturen 440 °C und 500 °C. In at%.

betrachtete Phase	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\gamma$	$\gamma$	$\varepsilon$
Phasengrenze	$\alpha/\beta$	$\alpha/\beta$	$\beta/\gamma$	$\beta/\gamma$	$\gamma/\varepsilon$	$\gamma/\varepsilon$
Zn-Konzentration, 440 °C	38,96	44,91	48,58	55,92	67,85	78,40
Zn-Konzentration, 500 °C	38,13	43,84	49,34	56,15	68,51	78,06

### 5.2.1 Grenzflächenbewegungen und Schichtdicken

Die Bewegungsrichtungen der in der Diffusionszone präsenten Grenzflächen  $\alpha/\beta$ ,  $\beta/\gamma$  und  $\gamma/\varepsilon$  sind charakteristisch für das Legierungssystem Cu-Zn bei der vorliegenden Glüh-temperatur. Die Geschwindigkeiten der jeweiligen Grenzflächen sind gerade in den ersten Minuten wegen der steilen Konzentrationsgradienten hoch. Das hat zur Folge, dass die Bewegungsrichtungen der Grenzflächen bereits aus Kurzzeitexperimenten gut bestimmbar sind.

In Abbildung 5.3 sind zwei lichtmikroskopische Bilder einer Probe gezeigt, die für eine Diffusionsdauer von 4 *min* wärmebehandelt wurde. Die Probe lag nach dem Diffusions-experiment in Form von zwei Einzelteilen vor, zwischen denen aber innerhalb der ersten Wärmebehandlung bereits Diffusionsvorgänge abliefen, sodass sich die einzelnen Phasen

ausbilden konnten. Beide Probenteile wurden jeweils chemisch geätzt.

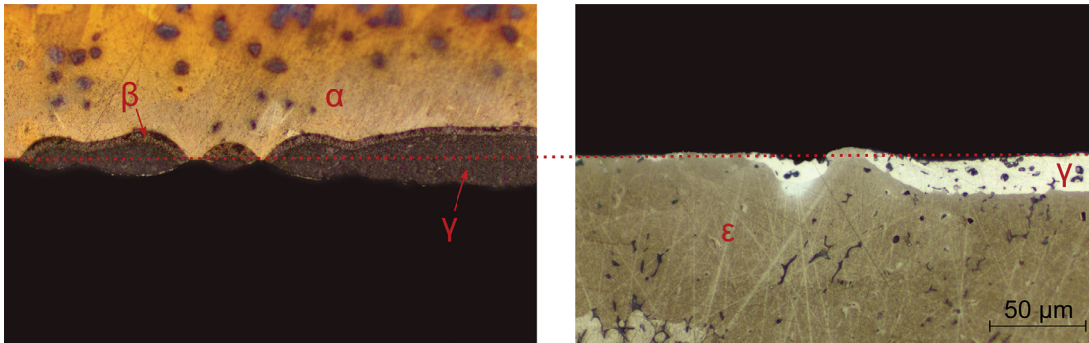


Abbildung 5.3: Gefüge einer bei 440 °C geätzten Probe (4 min Diffusionsdauer) im LM nach chemischer Ätzung. Die Probe ist entlang eines Risses in einen Probenteil mit der  $\alpha$ -Phase (links) und einen Probenteil mit der  $\varepsilon$ -Phase (rechts) zerbrochen. Die ursprüngliche Kontaktebene ist aufgrund der lokal begrenzten Diffusionsprozesse teilweise noch sichtbar (Punktlinie).

Auf der linken Seite ist der Probenteil des Diffusionspartners aus  $\alpha$ -Phase zu sehen, der im unteren Bereich deutlich Gebiete neu gebildeter Phasen zeigt. Dabei befindet sich direkt an  $\alpha$  angrenzend eine dünne Schicht der Phase  $\beta$  und darunter größere Gebiete der  $\gamma$ -Phase. Auf der rechten Seite ist der Diffusionspartner  $\varepsilon$  zu sehen, der im oberen Bereich ebenfalls eine Schicht der  $\gamma$ -Phase zeigt. Die  $\gamma$ -Phase erscheint aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Ätzlösungen in beiden Probenteilen in unterschiedlicher Farbe. In beiden Probenteilen sind wegen der geringen Diffusionsdauer noch Regionen zu sehen, in denen die gerade, ursprüngliche Kontaktebene ausgemacht werden kann. Diese ursprüngliche Kontaktebene ist mit einer Punktlinie hervorgehoben und kann als Referenz für die Bewegungsrichtungen der Phasengrenzflächen während der Diffusionsphase herangezogen werden. Die Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  befindet sich von der Referenzebene gesehen klar auf der  $\varepsilon$ -Seite der Diffusionszone, bewegt sich während der Phasenumwandlung also in  $\varepsilon$ -Richtung. Ebenso wächst die Phase  $\beta$  auf Kosten von  $\alpha$  und die Grenzfläche  $\alpha/\beta$  bewegt sich in Richtung  $\alpha$ . Aus den Gefügebildern wird nicht klar ersichtlich, welche Bewegungsrichtung die Phasengrenzfläche  $\beta/\gamma$  hat. Sie befindet sich auf der  $\alpha$ -Seite der Referenzebene und kann sich deshalb möglicherweise in diese Richtung bewegt haben. Andere experimentelle Erkenntnisse legen aber nahe, dass eine Bildung von  $\beta$  erst nach einer Inkubationszeit stattfindet. Zum Keimbildungszeitpunkt der  $\beta$ -Phase befinden sich

beide Grenzflächen  $\alpha/\beta$  und  $\beta/\gamma$  dann auf der  $\alpha$ -Seite. Aus dieser Ausgangslage ist eine Bewegung der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  dann in beide Richtungen möglich und kann aus den Gefügebildern nicht klar bestimmt werden.

Die Frage, in welche Richtung sich die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  letztendlich wirklich bewegt, muss also mit Versuchen geklärt werden, die die Diffusionszone über einen längeren Zeitraum betrachten und so die Differenz der Grenzflächenpositionen zu unterschiedlichen Zeiten zeigen können. Diese Möglichkeit liefern zwei Langzeitversuche mit wiederholten Wärmebehandlungen, die für die Temperaturen  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  beziehungsweise  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurden und zur Untersuchung der Schichtdickenentwicklung dienen. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse für Versuche bei  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  gezeigt, in denen die Probe mehreren zusätzlichen Wärmebehandlungen unterzogen wurde, nach denen jeweils die Positionen der Grenzflächen und die Phasendicken am LM vermessen wurden. Als Referenz für die Positionsmessungen in den Langzeitproben wurde die Höhe des abgedrehten Bereichs des  $\alpha$ -Diffusionspartners herangezogen.

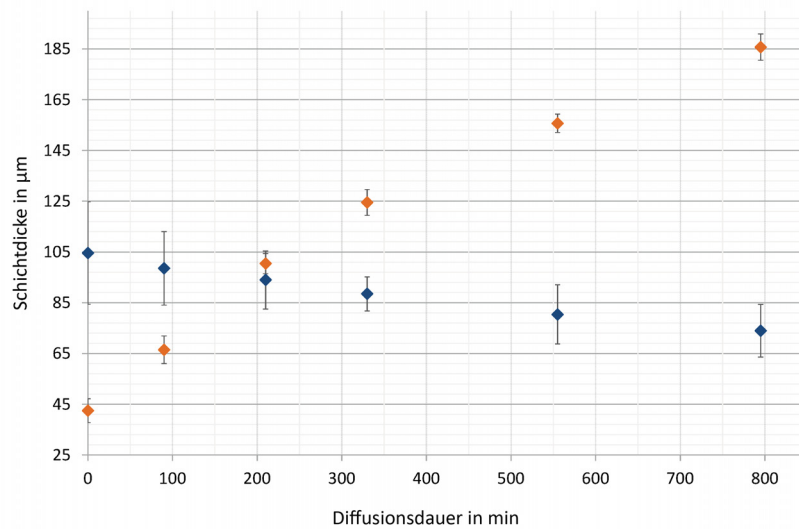


Abbildung 5.4: Schichtdicken der  $\beta$ - (orange) und  $\gamma$ -Phase (blau) während der Glühung eines  $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares bei  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Gemessen wurde mit wiederholten Versuchen über eine Gesamtdauer von  $795\text{ min}$ .

Die Aufzeichnung der Schichtdicken beginnt nach der ersten Glühung über  $90\text{ min}$ . Nach

90 *min* Diffusionsdauer unter 2 *MPa* Druck hatte die  $\gamma$ -Schicht eine Dicke von 104,6  $\mu\text{m}$  und die  $\beta$ -Schicht eine Dicke von 42,5  $\mu\text{m}$ . Während bei weiterer Wärmebehandlung die  $\beta$ -Schicht kontinuierlich breiter wird, verringert sich die Dicke der  $\gamma$ -Schicht. Es muss allerdings hier die Tatsache berücksichtigt werden, dass die Grenzfläche zwischen der  $\gamma$ - und der  $\varepsilon$ -Phase, die durch den Riss von der restlichen Probe separiert war, in diesen Versuchen kaum eine Positionsveränderung zeigte und somit die Abnahme in der Schichtdicke von  $\gamma$  vor allem durch die Bewegung der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  verursacht wird. Das Verhalten der  $\beta$ -Schicht, das durch die Bewegungen beider angrenzenden Grenzflächen  $\alpha/\beta$  und  $\beta/\gamma$  zustande kommt, folgt einer parabolischen Kurve.

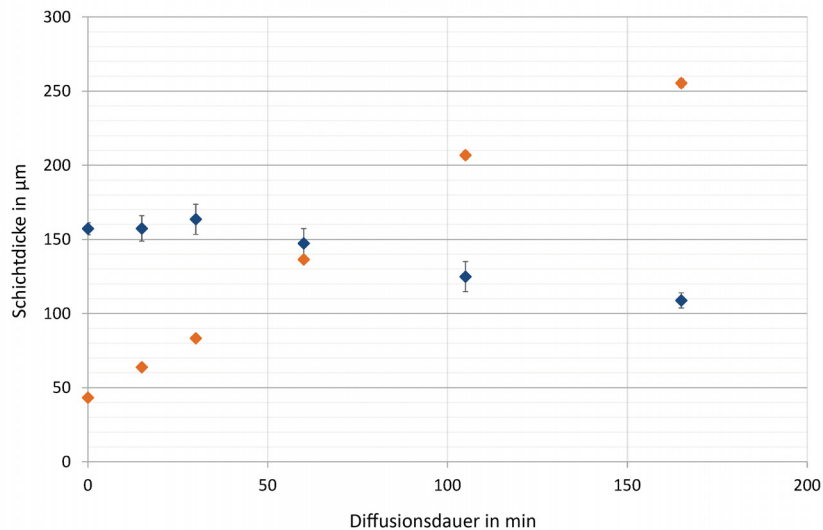


Abbildung 5.5: Schichtdicken der  $\beta$ - (orange) und  $\gamma$ -Phase (blau) während der Glühung eines  $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares bei 500  $^{\circ}\text{C}$ . Gemessen wurde mit wiederholten Versuchen über eine Gesamtdauer von 165 *min*.

In Abbildung 5.5 wird dargestellt, wie sich die Schichtdicken bei einer Diffusionstemperatur von 500  $^{\circ}\text{C}$  verändern. Die Diffusionsdauer der ersten Wärmebehandlung betrug hier 20 *min*, wobei eine  $\beta$ -Schicht der Dicke 43,2  $\mu\text{m}$  und eine  $\gamma$ -Schicht der Dicke 157,2  $\mu\text{m}$  entstanden. Trotz der gegenüber der Diffusionsglühung bei 440  $^{\circ}\text{C}$  deutlich verkürzten Wärmebehandlungsdauer sind die Schichtdicken nach der ersten Wärmebehandlung deutlich größer. Die Schichtdickenveränderung bei weiterer Diffusionsdauer stimmt qualitativ

mit der bei 440 °C überein. Weil die Probe nach der ersten Diffusionsglühung entlang des Risses durch die Diffusionszone gebrochen ist, berücksichtigt die Schichtdicke der Phase  $\gamma$  hier lediglich den Teil der Schicht, der zwischen der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  und dem Riss lag. Auffällig ist hier, dass die  $\gamma$ -Schicht zu Beginn wächst, bevor sie wie bei der bei 440 °C geglühten Probe in eine Dickenverringerung übergeht.

In Abbildung 5.6 ist die Schichtdickenentwicklung für die bei 440 °C geglühte Probe über die gesamte Diffusionszeit weiter aufgeschlüsselt: Die Bewegung der Grenzflächen  $\alpha/\beta$  und  $\beta/\gamma$  ist einzeln gezeigt, wobei die Bewegung relativ zur eigenen Startposition direkt nach der ersten Diffusionsbehandlung aufgetragen ist. Die Messung erfolgte wieder relativ zur Referenzhöhe des abgedrehten Bereichs des  $\alpha$ -Diffusionspartners.

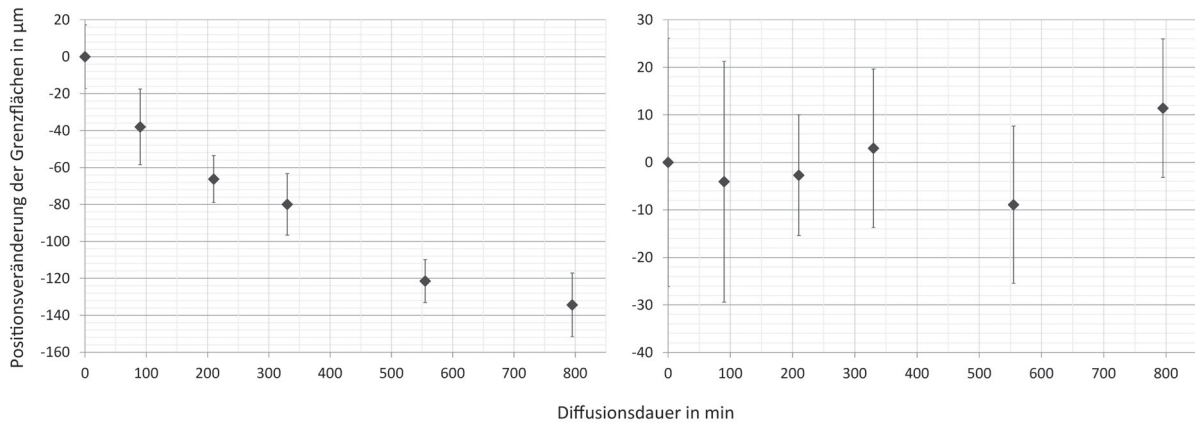


Abbildung 5.6: Zeitabhängige Position der beiden Grenzflächen  $\alpha/\beta$  (links) und  $\beta/\gamma$  (rechts) in einer bei 440 °C geglühten  $\alpha/\varepsilon$ -Probe. Die Startposition der Grenzflächen nach der ersten Diffusionsbehandlung wird als Null-Referenz angegeben.

Negative Werte entsprechen in dieser Auftragung einer Bewegung in Richtung der  $\alpha$ -Phase, positive Werte einer Bewegung in Richtung der  $\varepsilon$ -Phase. Die Bewegung der Grenzfläche  $\alpha/\beta$  verläuft in die  $\alpha$ -Phase hinein. Das Verhalten folgt einem parabolischen Zeitgesetz. Die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  zeigt eine deutlich geringere Bewegungsweite, bei der keine klare Vorzugsrichtung auszumachen ist. Die Position der Grenzfläche streut stark, wobei die Standardabweichungen der Messwerte auch eine unveränderte Position einschließen. Dieses Verhalten wäre gleichzusetzen mit einer räumlich stationären Grenzfläche. Allerdings zeigen beide wiederholt geglühten Proben gerade für längere Diffusionsdauern eine

Tendenz der Grenzflächenbewegung hin zu  $\gamma$  (positive Raumrichtung). Für dieses Verhalten spricht auch die Tatsache, dass die Phase  $\gamma$  schmaler wird, obwohl nahezu kein Einfluss der Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  in die Dickenmessung eingeht.

## 5.3 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

Die auf der Grundlage der in Abschnitt 4 gezeigten Gleichungen erstellten Modelle behandeln diffusive Phasenumwandlungen dahingehend, dass die Konzentrationsverteilungen einer oder mehrerer Komponenten sowie die Position einer oder mehrerer Grenzflächen zeitabhängig berechnet werden. Dabei wird der erste Zeitschritt in Abhängigkeit vom größten Diffusionskoeffizienten und der gewählten, anfänglich äquidistanten Maschenweite selbstständig ermittelt und dann mit jeder Iteration kontinuierlich erhöht.

Die Ausgabe erfolgt in Form von Plots, die verschiedene zeit- oder positionsabhängige Variablen darstellen. Die Daten werden zusätzlich als Excel-Datei abgespeichert. Für die Betrachtung binärer Legierungen wird das Konzentrationsprofil ausgegeben, begleitet von der Ausgabe des Ausgangsprofils zu Beginn des Diffusionsvorgangs. Die Schichtdicken und Grenzflächenpositionen werden mit einer zeitlichen Abhängigkeit dargestellt und zusätzlich in Wachstums- und Grenzflächengeschwindigkeiten überführt. Außerdem wird die Massenbilanz in Form der zeitlich veränderten Gesamtmenge an Legierungsatomen überwacht. Bei der Betrachtung ternärer Systeme erfolgt ebenfalls eine Ausgabe der beiden Konzentrationsprofile (Startprofile und Profile nach Diffusion) sowie eine zeitliche Auftragung von Grenzflächenposition und Gesamtmenge an Legierungsatomen. Zusätzlich wird in diesem Fall aber beobachtet, wie sich die Gleichgewichts-Konzentrationen der Komponenten zeitlich verändern.

### 5.3.1 Simulation eines $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares

Die Simulation der Diffusion in einem  $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaar erfolgte derart, dass zu Beginn die Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  als bereits gebildet angenommen wurden. Die Anfangsdicken

der beiden Schichten für die Simulationsrechnung wurde auf Grundlage der Langzeitversuche definiert, bei denen nach 90 *min* Diffusion Schichtdicken von etwa 105  $\mu\text{m}$  für die  $\gamma$ -Schicht und 42,5  $\mu\text{m}$  für die  $\beta$ -Schicht vorlagen. Dementsprechend wurden Schichtdickenentwicklung und Grenzflächenbewegung davon ausgehend untersucht und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Annahme von bereits gebildeten Schichten diskreter Dicke hat erheblichen Einfluss auf die Simulationsergebnisse, ist aber notwendig, um eine Vergleichbarkeit mit den experimentellen Daten zu ermöglichen. Die Simulationsrechnung erfolgte für 440 °C mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind. Als Gleichgewichts-Konzentrationen an den jeweiligen Grenzflächen wurden die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte verwendet.

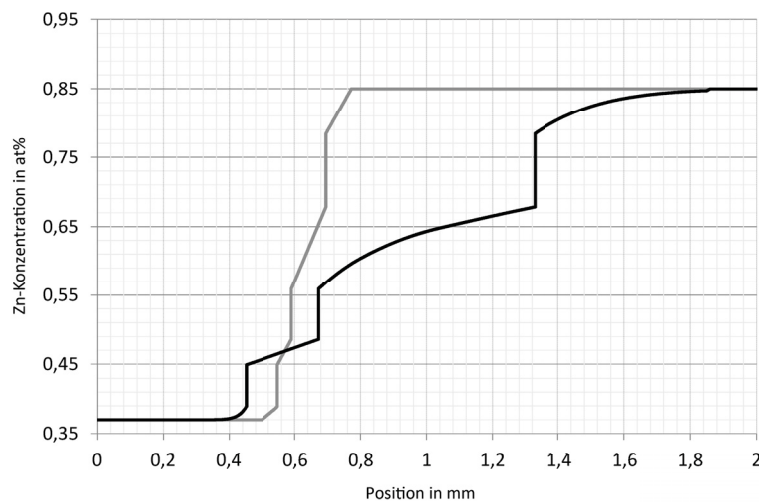


Abbildung 5.7: Simuliertes Konzentrationsprofil eines  $\alpha/\varepsilon$ -Diffusionspaares für 873 *min* Diffusion bei 440 °C. Hell dargestellt ist die Ausgangsverteilung mit bereits gebildeten Phasen  $\beta$  und  $\gamma$ , die jeweils die experimentell bestimmten Ausgangsschichtdicken zeigen (verwendete experimentelle Ergebnisse in Abbildung 5.4). Dunkel dargestellt ist die Konzentrationsverteilung für eine Diffusionsdauer von 873 *min*.

Das Ergebnis einer Simulation für etwa 873 *min* Diffusionsdauer ist in Abbildung 5.7 als dunkle Kurve dargestellt; die helle Kurve zeigt die Ausgangsverteilung. Die  $\alpha$ -Phase befindet sich auf der linken Seite, es folgen in dieser Reihenfolge  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\varepsilon$ . Neben

der deutlichen Verringerung der Konzentrationsgradienten an den Grenzflächen sind auch die Grenzflächenbewegungsrichtungen klar ersichtlich: Die Grenzfläche zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  bewegt sich in die  $\alpha$ -Phase hinein, die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  mit ähnlicher Geschwindigkeit in die  $\gamma$ -Phase. Deutlich schneller bewegt sich die  $\gamma/\varepsilon$ -Grenzfläche in Richtung  $\varepsilon$ . Die Grenzflächen  $\alpha/\beta$  und  $\gamma/\varepsilon$  bewegen sich also in etwa so, wie das Kurzzeitexperiment (vgl. Abbildung 5.3) es erwarten lässt. Aber die Grenzfläche  $\beta/\gamma$ , die im Kurzzeit- und Langzeitexperiment nur eine geringe Geschwindigkeit zeigt, weicht deutlich von dem erwarteten Verhalten ab. In Abschnitt 5.2.1 wurde zusätzlich gezeigt, dass die Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  in den Langzeitversuchen keine Bewegung zeigt und die aus den Kurzzeitexperimenten und der Simulationsrechnung beobachtete hohe Geschwindigkeit nicht vorliegt.

Dieses Verhalten wird in Abbildung 5.8 noch einmal verdeutlicht, in der sowohl die Schichtdicken als auch die Grenzflächenpositionen zeitlich verändert dargestellt sind. Die Grenzflächen  $\alpha/\beta$  (orange) und  $\beta/\gamma$  (grün) bewegen sich mit vergleichbaren Geschwindigkeiten in unterschiedliche Richtungen, sodass die  $\beta$ -Phase an beiden Grenzen wächst. Die Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  (blau) bewegt sich erheblich schneller als diese beiden anderen Grenzflächen in positive  $x$ -Richtung, die  $\varepsilon$ -Phase wird in  $\gamma$  umgewandelt. Dementsprechend wächst die  $\gamma$ -Schicht rasch, obwohl sie an einer Grenzfläche schrumpft. Das schnelle Wachstum der  $\gamma$ -Schicht ist auf der linken Abbildung zu sehen. Die experimentellen Ergebnisse sind in der rechten Abbildung als Punkte eingefügt und zeigen deutlich, dass die Dickenentwicklung von  $\beta$  (orange) in Experiment und Simulation gut übereinstimmen, während die Abweichung für die  $\gamma$ -Phase (blau) deutlich ist.



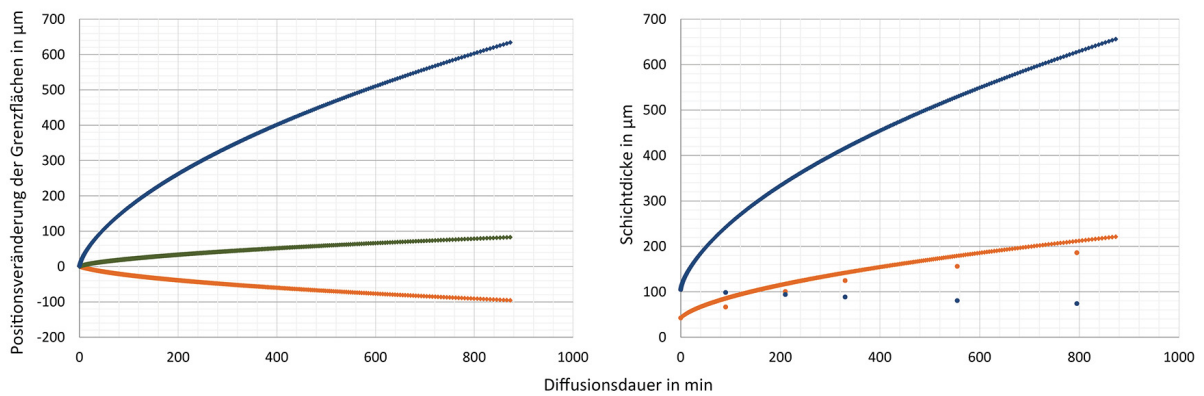


Abbildung 5.8: Simulierte Grenzflächenpositionen (links) und Schichtdicken (rechts) im Diffusionspaar  $\alpha/\varepsilon$  für 873 *min* Diffusion bei 440 °C. Folgende Grenzflächen werden betrachtet:  $\alpha/\beta$  (orange),  $\beta/\gamma$  (grün) und  $\gamma/\varepsilon$  (blau). Die Schichtdicken für die Phasen  $\beta$  (orange) und  $\gamma$  (blau) sind gemeinsam mit den experimentellen Ergebnissen aufgetragen, welche als Punkte in den gleichen Farben dargestellt sind.

Die gezeigten Profile ergeben sich als Resultat der Diffusionskinetik, die auch die Diffusionsflüsse an den Grenzflächen mit einbezieht. Wie die Simulation zeigt, kann die Tatsache, dass für die Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  im Experiment nur eine geringe Geschwindigkeit vorliegt, also nicht durch ähnliche Diffusionsflüsse begründet werden. Deshalb liegt es nahe, den Riss durch die  $\gamma$ -Phase als Diffusionsbarriere anzunehmen, der sich während der ersten Diffusionsglühung bildet. Bei den folgenden Wärmebehandlungen kann der Riss von den diffundierenden Atomen dann nicht mehr überwunden werden kann. Die Betrachtung des Probesteils mit der  $\varepsilon$ -Phase, der im Experiment bei zusätzlichen Glühungen nahezu unverändert blieb, lässt keine zusätzlichen Erkenntnisse erwarten und wird deshalb im Folgenden vernachlässigt. Im Gegensatz dazu wird der Probesteil mit der  $\alpha$ -Phase mit den Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  mithilfe weiterer Simulationsrechnungen untersucht, bei denen ein Rand eine freie Oberfläche ist (der Riss durch die  $\gamma$ -Schicht). Das System wird dadurch auf zwei Grenzflächen und drei Phasen reduziert und die Dickenentwicklung der  $\gamma$ -Schicht ergibt sich allein aus der Bewegung der Grenzfläche  $\beta/\gamma$ .

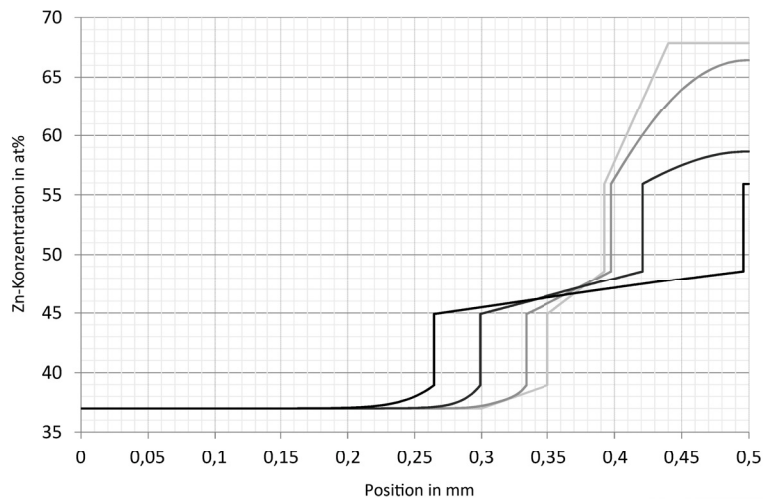


Abbildung 5.9: Simulierte Konzentrationsprofile eines  $\alpha/\gamma$ -Diffusionspaares für 671 *min* Diffusion bei 440 °C. Hell dargestellt ist die Ausgangsverteilung mit bereits gebildeten Phasen  $\beta$  und  $\gamma$ , die jeweils die experimentell bestimmten Ausgangsschichtdicken zeigen (verwendete experimentelle Ergebnisse in Abbildung 5.4). Dunkler dargestellt sind in aufsteigender Reihenfolge die Konzentrationsverteilung nach einer Diffusionsdauer von 52 *min*, 263 *min* und 671 *min*.

In Abbildung 5.9 sind verschiedene Konzentrationsverteilungen in einem solchen Diffusionssystem gezeigt, wobei die helle Kurve die Ausgangsbedingungen mit den gemessenen Schichtdicken zeigt. Die Kurven entsprechen jeweils einer Diffusionsdauer von 52 *min*, 263 *min* und 671 *min* (von hell zu dunkel). Offensichtlich bewegen sich die beiden Grenzflächen entsprechend dem vierphasigen Fall, wodurch die  $\beta$ -Schicht auch in dieser Berechnung deutlich dicker wird. Die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  bewegt sich dabei aber zum Rand des Simulationsbereiches und die  $\gamma$ -Schicht wird schmaler, bis sie vollständig verschwindet. Die in Abbildung 5.10 gezeigten Positionen und Schichtdicken verdeutlichen dieses Verhalten und zeigen vor allem zu Beginn der Diffusion eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Dann wird der Konzentrationsgradient in der Phase  $\gamma$  wegen der geringen Dicke kontinuierlich kleiner und die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  wird zusätzlich beschleunigt. Die Kurven zeigen deutlich eine bessere Korrelation mit den Experimenten, wenn der

Risseinfluss einbezogen wird.

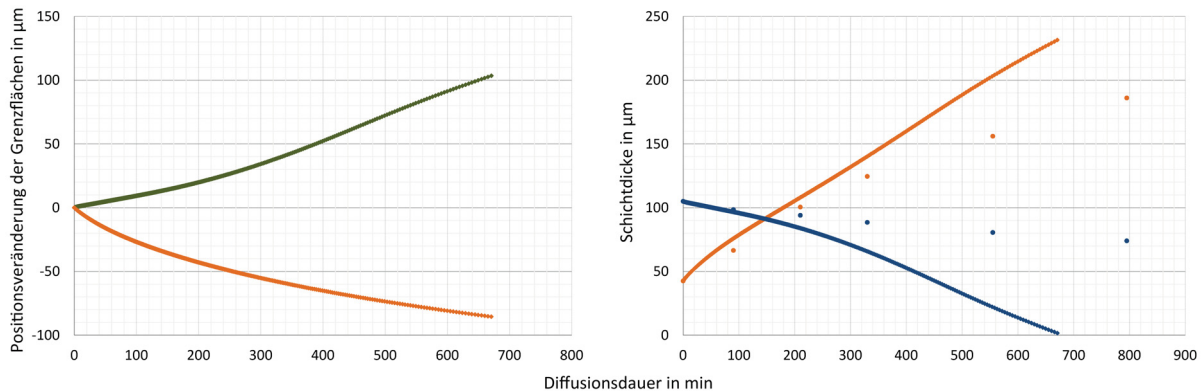


Abbildung 5.10: Grenzflächenpositionen (links) und Schichtdicken (rechts) für eine Diffusionssimulation im Diffusionspaar  $\alpha/\gamma$  für 671 *min* Diffusion bei 440 °C. Folgende Grenzflächen werden betrachtet:  $\alpha/\beta$  (orange) und  $\beta/\gamma$  (grün). Die Schichtdicken für die Phasen  $\beta$  (orange) und  $\gamma$  (blau) sind gemeinsam mit den experimentellen Ergebnissen aufgetragen, welche als Punkte in den gleichen Farben dargestellt sind.

Auch bei dieser Simulationsrechnung unter modifizierten Bedingungen bleibt die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  also relativ schnell und zeigt keineswegs die geringe Geschwindigkeit, die im Experiment beobachtet wurde. Dieser krasse Widerspruch zwischen Experiment und Simulation scheint in der Grenzfläche selbst begründet zu liegen und motivierte zu einer genaueren Untersuchung derselben im TEM.

### 5.3.2 TEM-Untersuchung der Grenzfläche $\beta/\gamma$

Aufgrund der starken Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Ergebnissen erfolgte eine weitere Untersuchung der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  im TEM nach der Präparation einer Probenlamelle am FIB. Die beobachtete Abweichung war dabei derart, dass die Grenzfläche in der Simulation eine deutliche Bewegung zeigte, wohingegen das Experiment eine nur geringe Geschwindigkeit erkennen ließ. Lediglich eine Tendenz zu einer geringen Bewegung in Richtung der  $\gamma$ -Phase war erkennbar. Es wird vermutet, dass diese große Abweichung in der Grenzfläche selbst begründet liegt.

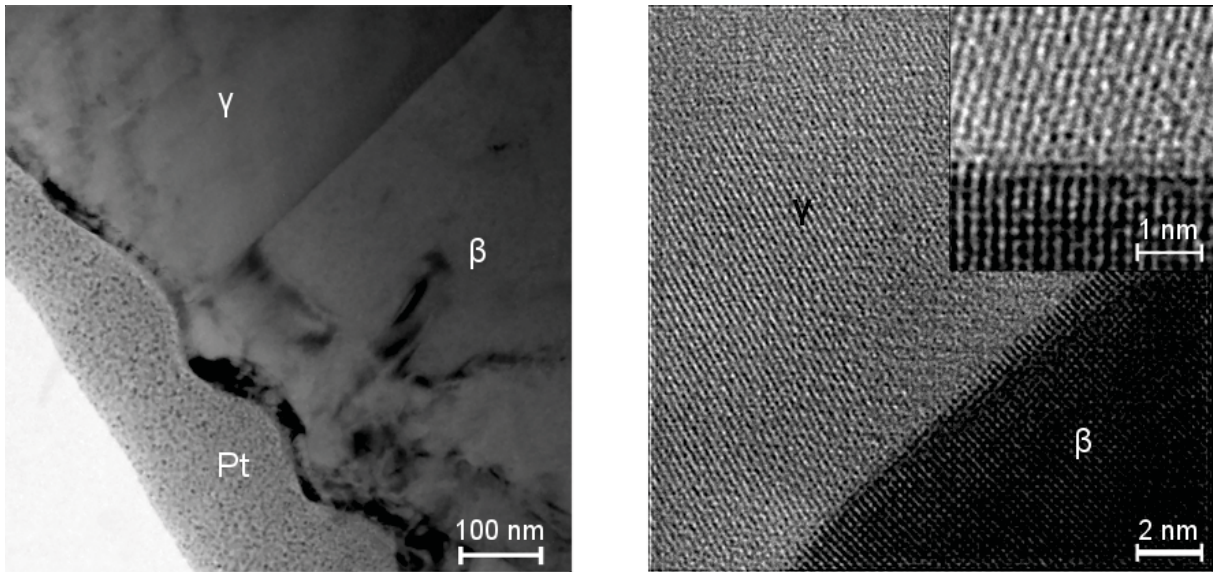


Abbildung 5.11: TEM-Bild der Grenzfläche zwischen den Phasen  $\beta$  (unten rechts) und  $\gamma$  (oben links). Links in kleiner Vergrößerung mit Platin-Schutzschicht, rechts mit sichtbaren Netzebenen und zusätzlich hochaufgelöstem Übergangsbereich. Teilweise durchgehende Netzebenen lassen eine Teilkohärenz der Grenzfläche erkennen.

In Abbildung 5.11 sind TEM-Bilder dieser Grenzfläche zu sehen, bei denen im unteren Bereich die  $\beta$ -Phase zu sehen ist, durch die zu untersuchende Grenzfläche von der oben gelegenen  $\gamma$ -Phase getrennt. Im rechten Bild ist die Grenzfläche in einer hohen Vergrößerung dargestellt, die die Netzebenen der beiden Phasen erkennen lässt. In dem zusätzlichen hochaufgelösten Bild ist klar zu sehen, dass zumindest einige Netzebenen über die Grenzfläche hinweg fortgeführt werden und eine Kohärenz zwischen den beiden Phasen besteht. Aufgrund einiger Netzebenen, die an der Grenzfläche keine Fortsetzung finden, kann man bei der  $\beta/\gamma$ -Grenzfläche des Systems Cu-Zn von einer Teilkohärenz ausgehen.

### 5.3.3 Diffusion im System Al-Mg-Li

Die Diffusion in einem ternären System wurde am Beispielsystem Al-Mg-Li simuliert. Dabei wurden die Mischkristallphasen Al und Mg ausgewählt, die eine kubisch flächenzentrierte beziehungsweise eine hexagonal dichtest gepackte Kristallstruktur zeigen; die Diffu-

sionstemperatur wurde auf  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgelegt. Die Anfangsbedingungen wurden folgendermaßen gewählt: Im Al-Mischkristall liegen  $40\text{ at}\%$  Li und  $0\text{ at}\%$  Mg vor, an der Grenzfläche betragen die Konzentrationen  $36,08\text{ at}\%$  Li und  $32,5\text{ at}\%$  Mg. Im Mg-Mischkristall liegen  $70\text{ at}\%$  Mg und  $30\text{ at}\%$  Li vor, direkt an der Grenzfläche betragen die Konzentrationen  $53,87\text{ at}\%$  Mg und  $32,56\text{ at}\%$  Li.

Ausgehend davon wurden die Simulationsrechnungen durchgeführt. In Abbildung 5.12 ist sowohl die beschriebene Ausgangsverteilung (hell) zu sehen als auch die Verteilung nach 986 Zeitschritten Diffusion bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (dunkel).

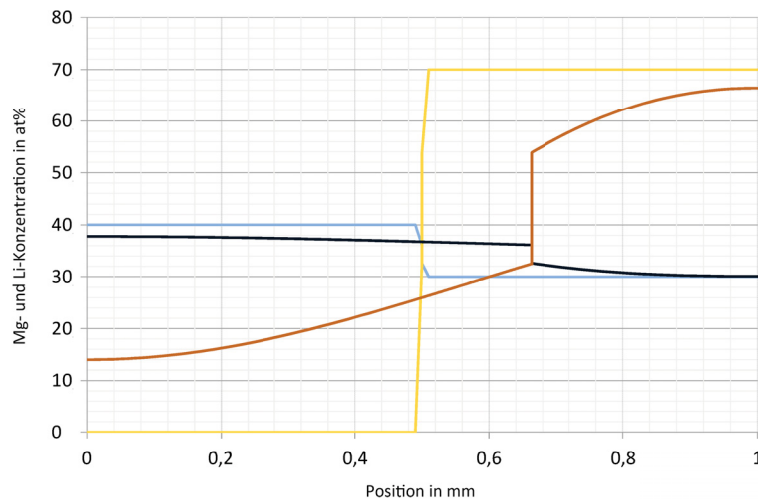


Abbildung 5.12: Simulierte Konzentrationsprofile eines Al/Mg-Diffusionspaares nach 986 Zeitschritten für Diffusion bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Blaue Profile zeigen die Li-Konzentration, orange Profile die Mg-Konzentration. Hell dargestellt sind die Ausgangsprofile, dunkel die Profile nach der Diffusion.

Die gezeigten Ergebnisse sollen verdeutlichen, inwieweit das Simulationsprogramm Modellprobleme lösen kann. Zur qualitativen Einschätzung ist es dabei nicht relevant, wie groß die Diffusionszeit des dargestellten Problems ist. Wichtiger ist, dass interessante Effekte sichtbar werden. Deshalb wurden bei diesen Simulationen die Berechnungen für so viele Zeitschritte durchgeführt, dass eine qualitative Einschätzung der Ergebnisse gut möglich ist.

Auf der linken Seite der Grenzfläche befindet sich der Al-Mischkristall, rechts davon der

Mg-Mischkristall. Die Li-Konzentration ist blau dargestellt, die Mg-Konzentration orange. Die Bewegung der gemeinsamen Grenzfläche in den Mg-Mischkristall und die Verringerung der Konzentrationsgradienten in beiden Phasen und für beide Komponenten ist deutlich erkennbar.

In Abbildung 5.13 wird sowohl die Grenzflächenbewegung dargestellt als auch die Gleichgewichts-Konzentration von Mg an der Grenzfläche im Al-Mischkristall. Die Grenzfläche zeigt ein parabolisches Zeitverhalten und bewegt sich in positive  $x$ -Richtung in den Al-Mischkristall hinein.

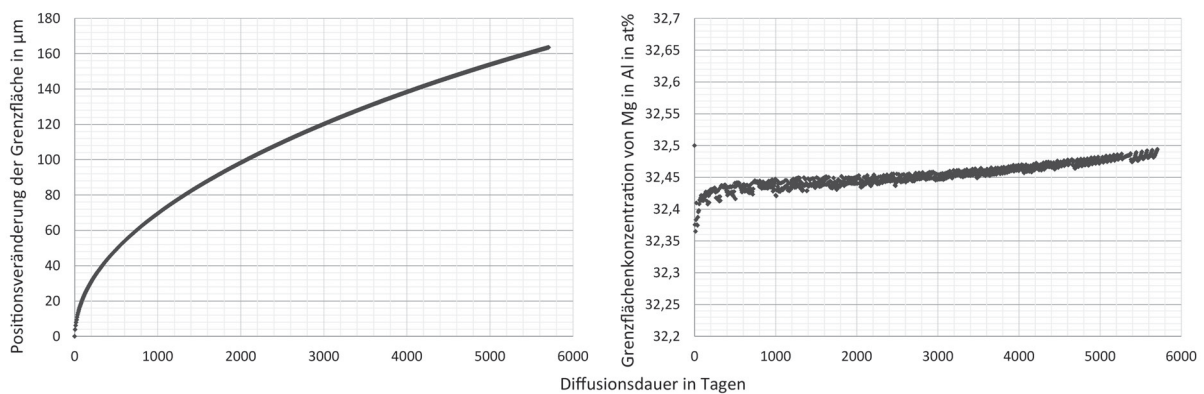


Abbildung 5.13: Grenzflächenposition (links) und Gleichgewichts-Konzentration von Mg an der Grenzfläche im Al-Mischkristall (rechts) für eine Diffusionssimulation im Diffusionspaar Al-Mg (im Legierungssystem Al-Mg-Li) bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Grenzflächenbewegung verändert sich die Gleichgewichts-Konzentration offensichtlich, wobei direkt nach dem ersten Zeitschritt ein deutlicher Sprung sichtbar ist und danach ein kontinuierlicher Konzentrationsanstieg zu beobachten ist. Die Diffusion erfolgt also auf eine Art und Weise, die eine ständige Anpassung der Konode nach sich zieht.

## 5.4 Frühstadien - Bildungsreihenfolge und Phasenselektion

### 5.4.1 Bildungsreihenfolge im System Cu-Zn

Zur Untersuchung der Bildungsreihenfolge der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zum einen wurde die gleiche Probe an gleichbleibender Probenstelle aber nach unterschiedlichen Diffusionszeiten untersucht. Zum anderen wurde die Diffusionszone einer Probe gleichzeitig an mehreren Probenstellen untersucht, an denen die Inkubationszeit voneinander abweicht.

Für den ersten Ansatz erfolgte eine Diffusionsglühung von 4 *min* und nach umfangreicher Untersuchung eine zusätzliche Diffusionsglühung von 5 *min*. Dadurch sind zwei Stadien der gleichen Probe beobachtbar.

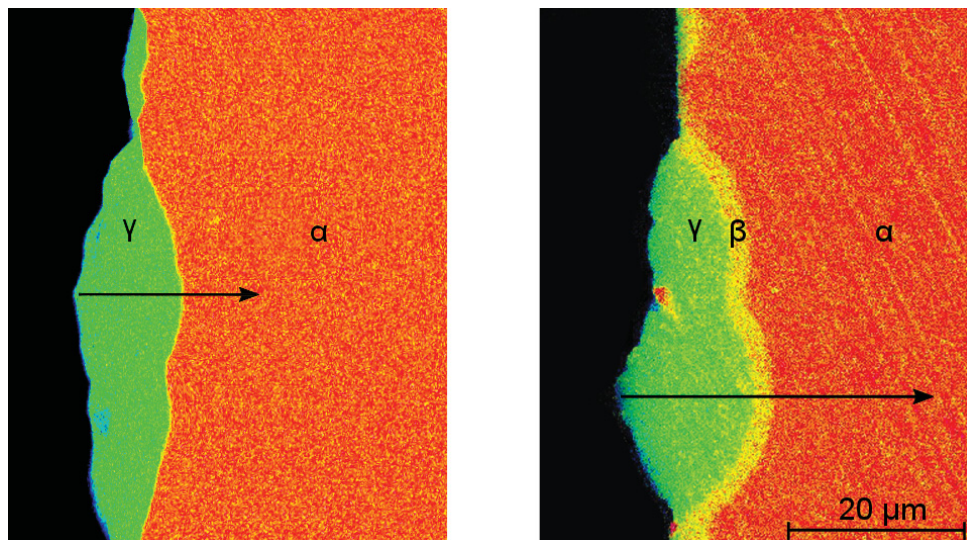


Abbildung 5.14: Mit der EDX am REM gemessene Konzentrationsmappings für die gleiche bei 440 °C geglühte Probe an vergleichbarer Probenstelle nach 4 *min* (links) und 9 *min* Diffusionsdauer (rechts). Rot dargestellt sind Konzentrationen von 25 bis 40 *at%* Zn, gelb von 40 bis 55 *at%* Zn und grün von 55 bis 70 *at%* Zn. Pfeile verdeutlichen die Messung der Konzentrationsprofile, die in Abbildung 5.15 gezeigt sind.

In Abbildung 5.14 sind beide Stadien einander gegenüber gestellt, wie sie in einem EDX-Konzentrationsmapping erscheinen (links nach 4 *min* und rechts nach 9 *min* Diffusionsdauer). Dabei ist nur der Probenteil auf der Probenseite des Risses gezeigt, auf der die  $\alpha$ -Phase vorliegt. Auf die Untersuchung der  $\varepsilon$ -Seite wurde verzichtet, weil im vorliegenden Probenteil die Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  vertreten waren. Die Diffusionszone lässt so bereits Schlüsse über die Phasenbildungsreihenfolge zu. Die Farben in den Konzentrationsmappings zeigen definierte Konzentrationsintervalle, die die Löslichkeitsbereiche der beteiligten Phasen bestmöglich trennen: 25-40 *at%* Zn werden rot dargestellt, 40-55 *at%* Zn gelb und 55-70 *at%* grün. Zusätzliche EDX-Messungen in den einzelnen, farbigen Bereichen ergaben 38 *at%* Zn für den roten Bereich ( $\alpha$ -Phase), 47 *at%* Zn für den gelben Bereich im rechts gezeigten Probenstadium ( $\beta$ -Phase) und 64-67 *at%* Zn für den grünen Bereich ( $\gamma$ -Phase). Metastabile Phasen mit ähnlichen Löslichkeitsbereichen wie die gemessenen sind im Legierungssystem Cu-Zn nicht bekannt, sodass auf eine zusätzliche Messung mit Röntgenbeugung (XRD) oder Elektronenrückstreubeugung (EBSD) zur Phasenidentifizierung verzichtet wurde. Die beiden Abbildungen zeigen deutlich, dass die  $\gamma$ -Phase bereits nach 4 *min* Diffusion vorlag und teilweise eine Dicke von mehr als 15  $\mu\text{m}$  erreichte. Außerdem zeigen die beiden Konzentrationsmappings, dass die gelbe Schicht zwischen  $\alpha$ -Phase und  $\gamma$ -Phase während der zusätzlichen 5 *min* Diffusion wächst und eine Dicke von 2-3  $\mu\text{m}$  erreicht (rechtes Bild). Mit dieser erreichten Dicke liegt die Schicht innerhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens, sie überschreitet den Anregungsbereich des Elektronenstrahls. Nach nur 4 *min* Diffusionsdauer ist die gelbe Schicht kaum sichtbar, die Dicke liegt deutlich unterhalb des Anregungsbereichs des Elektronenstrahls und somit der Auflösung der Messmethode. Es ist also möglich, dass die  $\beta$ -Phase bereits gebildet wurde und ausgesprochen dünn ist. Es ist aber ebenso möglich, dass die Schicht ein Messartefakt ist und keine zusätzliche Phase im Konzentrationsbereich 40-55 *at%* vorliegt. Zur Aufklärung dieser Frage wurden in beiden Stadien Konzentrationsprofile entlang der in Abbildung 5.14 gezeigten Pfeile aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.15 gezeigt; auf der linken Seite ist der Konzentrationsverlauf nach 4 *min* Diffusion zu sehen, auf der rechten Seite der Konzentrationsverlauf nach 9 *min* Diffusion.



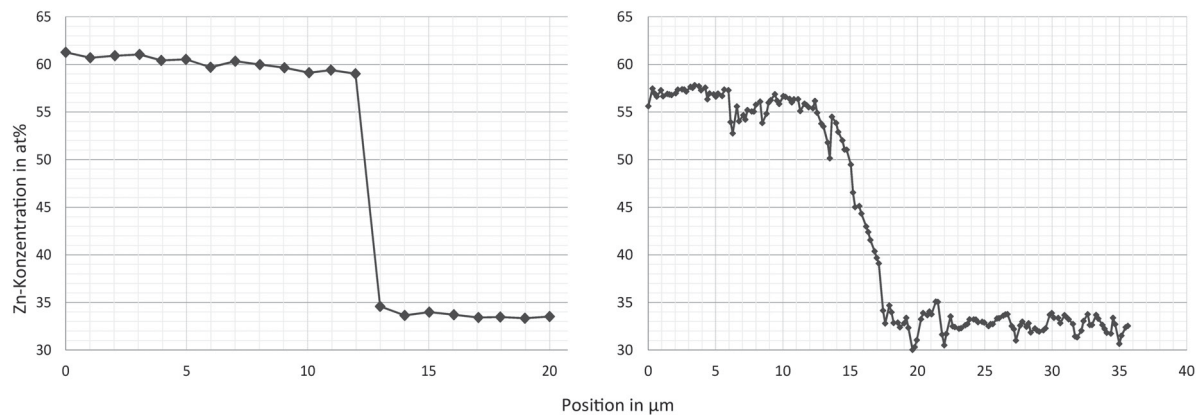


Abbildung 5.15: Mit der EDX am REM gemessene Konzentrationsprofile für eine bei  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegläute Probe an vergleichbarer Probenstelle nach  $4\text{ min}$  (links) und  $9\text{ min}$  Diffusionsdauer (rechts). In Abbildung 5.14 sind die Positionen der Linienmessungen mit Pfeilen gekennzeichnet.

Im Konzentrationsverlauf nach  $4\text{ min}$  Diffusion ist nur ein Konzentrationsprung auszumachen, wobei die Konzentrationen der beiden angrenzenden Bereiche klar mit den Löslichkeitsbereichen der Phasen  $\alpha$  und  $\gamma$  korrelieren. Im Konzentrationsverlauf nach  $9\text{ min}$  Diffusion ist dieser Übergangsbereich nicht nur deutlich dicker, er zeigt auch eine gut sichtbare Veränderung der Steigung über eine diskrete Dicke (etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$ ). Dieser etwas flachere Bereich zeigt Konzentrationen um etwa  $44\text{ at}\%$  Zn und korreliert mit dem Löslichkeitsbereich, den die  $\beta$ -Phase bei einer Temperatur von  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigt. Der Bereich veränderter Steigung mit einer Konzentration im Bereich der Gleichgewichts-Konzentration der  $\beta$ -Phase ist auch in diesem gemessenen Konzentrationsverlauf weiter ausgedehnt als der Anregungsbereich des Elektronenstrahls bei der EDX-Messung. Dies legt nahe, dass sich die  $\beta$ -Phase zeitlich nach dem ersten gezeigten und vor dem zweiten gezeigten Stadium herausgebildet hat. Eine Bestätigung der Annahme, dass sich die  $\beta$ -Phase nach der  $\gamma$ -Phase bildet, sollte mit einem zweiten experimentellen Ansatz erfolgen.

Eine Probe, die nach dem zweiten Ansatz zur Untersuchung der Phasenbildungsreihenfolge betrachtet wurde, ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Diese Probe wurde für  $3\text{ min}$  Diffusionsdauer gegläht, und anschließend an verschiedenen Probenstellen im LM untersucht. Die Probe lag wiederum in zwei Probenteilen vor, in Abbildung 5.16 sind beide Probenteile gezeigt, in Abbildung 5.17 nur der Probenteil mit der  $\alpha$ -Phase. Die Probe wurde mit der

GDOES geätzt, sodass die Phasen bereits im LM gut separierbar sind und präzise sichtbare Grenzflächen in der Diffusionszone vorliegen. In der Diffusionszone sind linsenförmige Regionen der  $\gamma$ -Phase auf beiden Probenteilen sichtbar und der gezeigte Ausschnitt der  $\alpha$ -Phase ist vollständig von einer dünnen  $\beta$ -Schicht bedeckt. Im gezeigten Probenbereich liegen alle Phasen vor. Es gab aber auch Regionen, in denen nur  $\alpha$  und  $\varepsilon$  präsent waren und noch keine weitere Phasenbildung stattgefunden hatte. Wenn neugebildete Phasen detektiert wurden, dann war die  $\gamma$ -Phase immer vorhanden,  $\beta$  hingegen war an einigen Probenstellen ausgebildet, an anderen aber noch nicht.

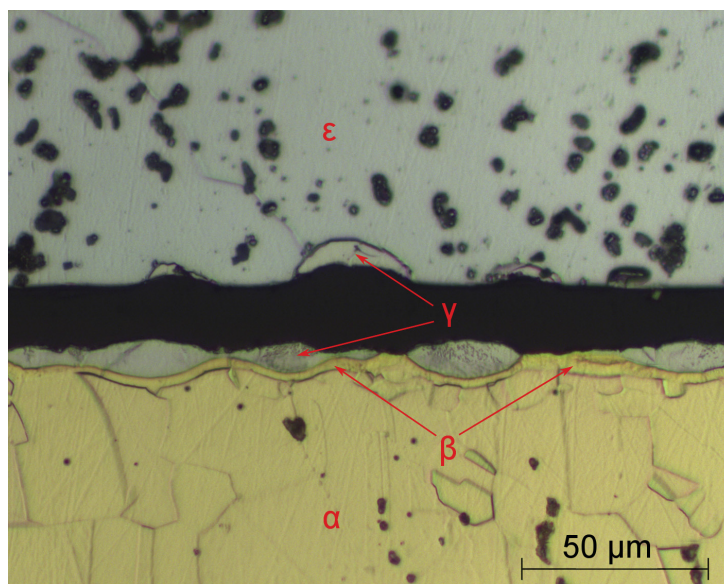


Abbildung 5.16: Gefüge einer Diffusionszone nach 3 *min* Diffusionsdauer (440 °C) im LM nach GDOES-Ätzung.

In einem anderen Abschnitt der Diffusionszone, der in Abbildung 5.17 gezeigt ist, liegt die  $\gamma$ -Phase in einigen Probenstellen direkt neben der  $\alpha$ -Phase. Keine goldfarbene Zwischenphase ist erkennbar. Am rechten Bildrand ist die  $\beta$ -Schicht noch dünn vorhanden. Diese Schicht wird im Bildverlauf nach links immer schmäler und verschwindet schließlich vollständig. Innerhalb der eingezeichneten Ellipse ist die  $\beta$ -Phase nicht mehr präsent. Analog zum ersten Ansatz wurden auch an diesem Gefüge Konzentrationsprofile gemessen, die das Vorhandensein und Fehlen der  $\beta$ -Phase eindeutig belegen.

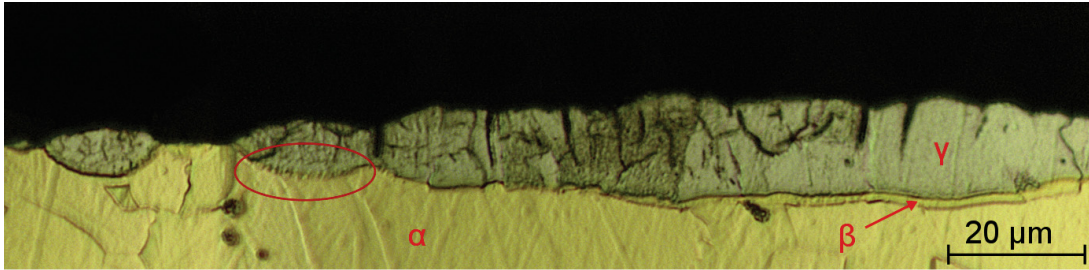


Abbildung 5.17: Gefüge einer Diffusionszone nach 3 *min* Diffusionsdauer (440 °C) im LM nach GDOES-Ätzung. Gezeigt ist der Probenteil mit  $\alpha$ -Phase. Am rechten Bildrand ist die  $\beta$ -Phase deutlich ausgeprägt, wird nach links aber dünner und verschwindet vollständig (Ellipse).

#### 5.4.2 Konzentrationsmessungen an Diffusionszonen während der Frühstadien

Um die Ursachen und den Ablauf der Phasenselektion in den Frühstadien der Phasenbildung genauer untersuchen zu können, wurden diverse Konzentrationsmessungen an der in Abbildung 5.17 gezeigten Probe durchgeführt, die mit einer Diffusionsdauer von 3 *min* bei 440 °C gegläht wurde. Zum einen wurden die Phasen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  schon vor der Neubildung weiterer Phasen vermessen. Dabei wurde darauf geachtet, dass in unmittelbarer Nachbarschaft bereits eine Phasenbildung stattgefunden hat und somit an der Messstelle mit einer direkt bevorstehenden Neubildung gerechnet werden kann. Die Messung beleuchtet also den  $\alpha$ - $\varepsilon$ -Übergang direkt vor der Neubildung weiterer Phasen näher. Zum anderen wurde die Diffusionszone direkt nach der Bildung der ersten aber vor der Bildung der zweiten Phase untersucht. Die Messstellen sind in Abbildung 5.18 veranschaulicht.

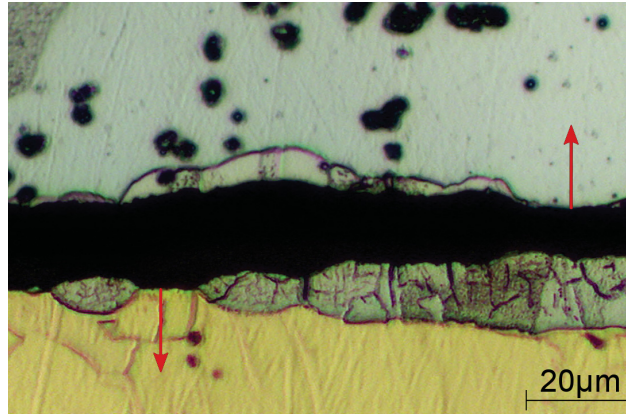


Abbildung 5.18: Probenstellen in der Diffusionszone ( $\alpha$ - $\epsilon$ -Diffusionspaar,  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $3\text{ min}$ ), an denen die Konzentrationsprofile zur Untersuchung des Gefüges vor der Neubildung weiterer Phasen aufgenommen wurden (entlang der Pfeile), die in Abbildung 5.19 gezeigt sind.

Die Konzentrationsmessung am  $\alpha$ - $\epsilon$ -Übergang (Konzentrationsprofile siehe Abbildung 5.19) ergab direkt an der Grenzfläche in der  $\alpha$ -Phase eine Zn-Konzentration von  $47,0\text{ at\%}$ , was einer deutlichen Übersättigung von  $\Delta c = 8\text{ at\%}$  entspricht. In der  $\epsilon$ -Phase betrug die gemessene Konzentration an der Grenzfläche  $77,7\text{ at\% Zn}$ , welches etwa der Wert der erwarteten Gleichgewichts-Konzentration ist.

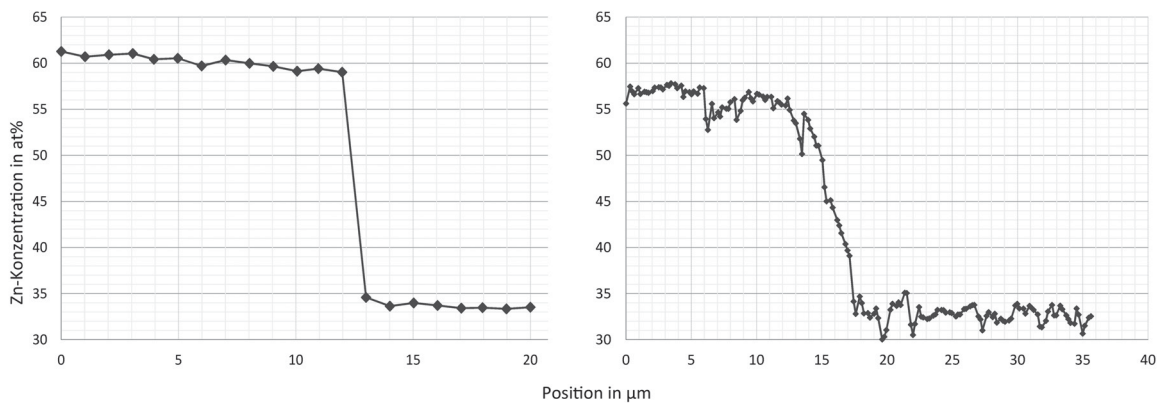


Abbildung 5.19: Konzentrationsprofile in der Diffusionszone eines  $\alpha$ - $\epsilon$ -Diffusionspaares ( $3\text{ min}$ ,  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vor der Neubildung der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  direkt an der Grenzfläche  $\alpha/\epsilon$  für die  $\alpha$ -Phase (links) und die  $\epsilon$ -Phase (rechts). Zugehörige Probenstellen sind in Abbildung 5.18 gezeigt.

Messungen an der  $\alpha/\gamma$ -Grenzfläche ergaben eine Zn-Konzentration von  $35\text{-}39\text{ at\%}$  in der

$\alpha$ -Phase und 59-62 *at%* Zn in der  $\gamma$ -Phase. Beispielhaft für die aufgenommenen Konzentrationsprofile in einem Stadium, in dem die  $\gamma$ -Phase bereits gebildet ist, die  $\beta$ -Phase aber noch nicht vorliegt, ist das linke Profil in Abbildung 5.15. Für alle grenzflächennahen Messungen wurde sichergestellt, dass der Messbereich in ausreichendem Abstand zu den benachbarten Phasen lag. Der Anregungsbereich des Elektronenstrahls bei der EDX-Analyse hatte für die hier gezeigten Konzentrationsmessungen einen Durchmesser von 0,75  $\mu\text{m}$ . Bei jeder Messung wurde deshalb ein Abstand von mindestens 1  $\mu\text{m}$  eingehalten, der zwischen dem Messpunkt und der nächsten Grenzfläche lag.

# 6 Diskussion

## 6.1 Einordnung der Simulationsergebnisse

In dieser Arbeit entstand ein numerisches Modell, dessen Umsetzungen in Simulationsprogrammen die Berechnung diffusiver Phasenumwandlungen in binären und ternären eindimensionalen Systemen ermöglicht. Das entwickelte Computerprogramm für binäre Systeme wurde für ein maximal vierphasiges System vorgestellt und kann auf eine beliebige Anzahl von Phasen beziehungsweise Grenzflächen erweitert werden. Der Algorithmus beinhaltet eine automatische Anpassung an die jeweiligen Bewegungsrichtungen. Das Programm für ternäre Systeme wurde am Beispiel des Modellsystems Al-Mg-Li vorgestellt, die Diffusionszone enthielt dabei nur eine Grenzfläche. Das entwickelte Modell lässt es aber zu, dass auch für das ternäre System eine unmittelbare Erweiterung auf beliebig komplexe Schichtsysteme erfolgt. Die Anwendung für Systeme mit mehr als drei Komponenten ist ebenso denkbar und aus dem entwickelten Modell direkt ableitbar. Es existieren bereits zahlreiche Modelle zur Beschreibung der diffusiven Phasenumwandlung in hochkomponentigen Systemen wie beispielsweise die Software DICTRA [92]. Eine Anwendung auf mehrphasige Systeme ist dabei dokumentiert, wobei sich diese bisher auf Matrixphasen mit Ausscheidungen bezieht, in der die Diffusion auf die Matrixphasen beschränkt ist. Eine Modellierung mehrphasiger Systeme mit mehr als einer Grenzfläche ist bisher nicht dokumentiert. In den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programmen liegen zahlreiche Grenzflächen gleichzeitig vor, deren Bewegung direkt mit den Diffusionsprozessen gekoppelt ist. Die gekoppelte Berechnung von Transportprozessen und Phasenumwandlungen, wird durch die Vervielfachung der Grenzflächenzahl mathematisch komplexer und bedarf konkreter Lösungen zur Realisierung der simultanen Bewegung der Grenzflächen. Der hier gewählte Ansatz ist eine Methode zur Knotengenerierung, auf die ab Abschnitt 4.1 und auch in der Vorarbeit [138] ausführlich eingegangen wird.

Zu Beginn der Simulationsrechnungen liegen alle Phasen bereits in Form dünner Schichten vor. Um zu überprüfen, dass keine numerischen Artefakte die Simulationsergebnisse einschränken, wurde die Stabilität dieser Annahme überprüft. Dafür wurden weitere Si-

mulationsrechnungen mit maximal steilen Gradienten und maximalen Diffusionsflüssen in den Phasen durchgeführt, die während der Experimente eine Phasenbildung zeigten, in der Simulation aber als bereits existent angenommen werden ( $\beta$  und  $\gamma$ ). Die Bewegungsrichtungen der Grenzflächen waren in diesen Rechnungen stets unabhängig von der Maschenweite und den anfänglichen Schichtdicke der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$ . Sie entsprachen den Bewegungsrichtungen, die mit anderen Anfangsbedingungen erhalten wurden. Das Programm war unabhängig von den gewählten Anfangsbedingungen. Es kann auf diese Weise sichergestellt werden, dass die Existenz von Phasen in der Diffusionszone auch ohne Einbeziehung der Keimbildungszeitpunkte korrekt vorhergesagt wird. Eine Phase, die aufgrund zu steiler Konzentrationsgradienten in der Simulation verschwindet, obwohl sie im Experiment vorhanden ist, tritt nicht auf. Dieses Szenarium wäre möglich, wenn sich eine Phase im Experiment beispielsweise erst zu einem späteren Zeitpunkt bildet, zu dem die Konzentrationsgradienten bereits flacher sind. In der Simulationsrechnung könnte für einen solchen Fall das Überwachsen dieser Phase aufgrund der zu steilen Konzentrationsgradienten auftreten. Numerische Artefakte dieser Art wurden mit den Rechnungen zur Überprüfung der Stabilität ausgeschlossen.

Zur Einschätzung des numerischen Fehlers wurde für jede Simulationsrechnung die Massenbilanz betrachtet. In allen Rechnungen tritt ein numerischer Fehler auf, der mit jedem Zeitschritt kontinuierlich größer wird. In [139] werden umfangreich mögliche Fehlerquellen bei der Simulation von Phasenumwandlungen diskutiert. Vor allem die numerische Annäherung direkt an der Grenzfläche und die damit einhergehende ungenaue Berechnung der Diffusionsflüsse wird als wichtige Fehlerquelle angegeben. Auch die Diskretisierung des Konzentrationsprofils und die numerische Integration für die Bestimmung des Gesamtgehalts der Elemente ist mit einem numerischen Fehler verbunden. Zusätzliche Fehler entstehen beim Hinzufügen oder Entfernen von Knoten aufgrund der dafür notwendigen numerischen Interpolation. Vor allem diese Fehlerquelle spielt bei dem gezeigten Modell und zahlreichen Grenzflächen eine große Rolle. Für den Vergleich zwischen Simulation und Experiment sei zusätzlich angemerkt, dass auch experimentelle Messfehler zu Abweichungen führen und dass sowohl die Annahmen der Randbedingungen als auch die Annahme eines konstanten molaren Volumens aller beteiligten Phasen Vereinfachungen darstellen, die für Ungenauigkeiten verantwortlich sein können.

Bei ternären Systemen liegen weitere Besonderheiten vor. Die in Abbildung 5.12 gezeigten Konzentrationsprofile allein sind weniger aussagekräftig als diejenigen in einem binären System, weil der Bezug zum Phasendiagramm nicht unmittelbar ersichtlich ist. Deshalb ist in Abbildung 6.1 das Profil in den isothermen Schnitt des ternären Phasendiagramms projiziert und als Diffusionspfad (rot) innerhalb der Phasengebiete der Mischkristalle Al und Mg dargestellt. Das Phasendiagramm wurde mithilfe des Programms FactSage berechnet. Die Gleichgewichts-Konzentrationen, die in der Simulationsrechnung an den Grenzflächen eingestellt werden, korrelieren offensichtlich gut mit dem Phasendiagramm und die Ergebnisse sind konsistent. Auffällig ist aber, dass die Diffusionspfade kaum eine Krümmung aufweisen; lediglich im Mg-Mischkristall ist der Diffusionspfad keine Gerade.

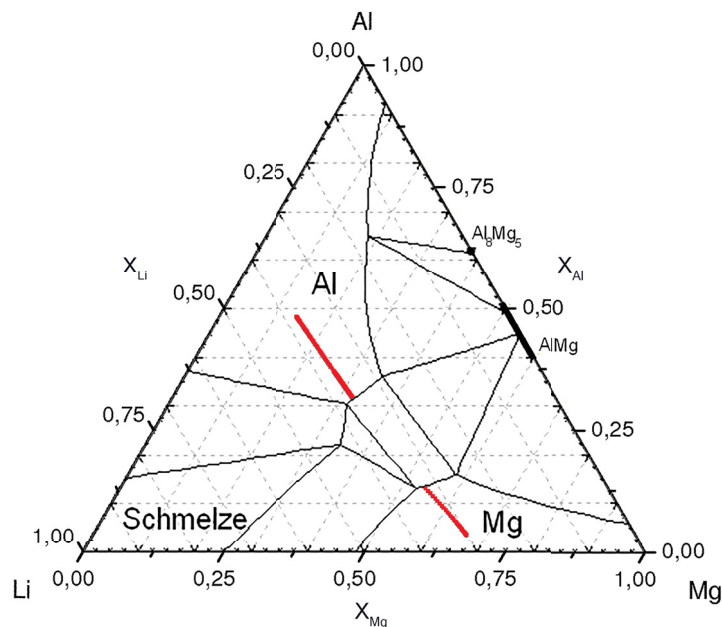


Abbildung 6.1: Diffusionspfad (rot) im System Al-Mg-Li für eine Simulation der Diffusion mit den Phasen Al und Mg für  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nach 986 Zeitschritten.

Um sicherzustellen, dass die Möglichkeit gekrümmter Diffusionspfade im Prinzip behandelt werden kann, wurde eine weitere Simulationsrechnung durchgeführt, für die die Ausgangskonzentrationen und einige Einträge der Diffusionskoeffizientenmatrix angepasst wurden.



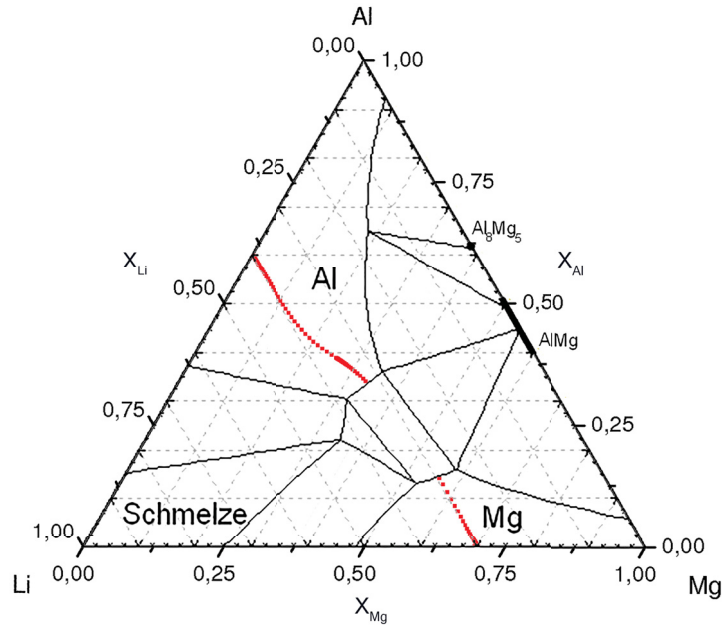


Abbildung 6.2: Diffusionspfad (rot) im System Al-Mg-Li für eine Simulation der Diffusion für 300 °C mit den Phasen Al und Mg mit verändertem Parameterraum, nach 28 Zeitschritten.

Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnung sind rein hypothetischer Natur, um die Möglichkeiten und Grenzen des Modells auszuloten. Dargestellt ist der Diffusionspfad (rot) mit veränderten Parametern in Abbildung 6.2. Unter den veränderten, hypothetischen Bedingungen bildet sich ein Diffusionspfad aus, der eine deutliche Krümmung innerhalb des Al-Phasengebietes zeigt. Außerdem ist klar ersichtlich, dass sich die Grenzflächenkonzentrationen entlang einer anderen Konode eingestellt haben als bei dem vorhergehenden Beispiel, obwohl beide Simulationsrechnungen mit der gleichen Anfangsbedingung für die Konzentrationen an der Grenzfläche berechnet wurden.

Ein Vergleich des Prozesses zur Einstellung der Gleichgewichts-Konzentration ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich eine Darstellung für die modifizierte Simulationsrechnung, auf der rechten Seite für die Simulationsrechnung mit Literaturparametern. Die betrachtete Komponente ist jeweils Mg, das Phasengebiet, dessen Gleichgewichts-Konzentration an der Grenzfläche betrachtet wird, wechselt jedoch (links Mg, rechts Al).

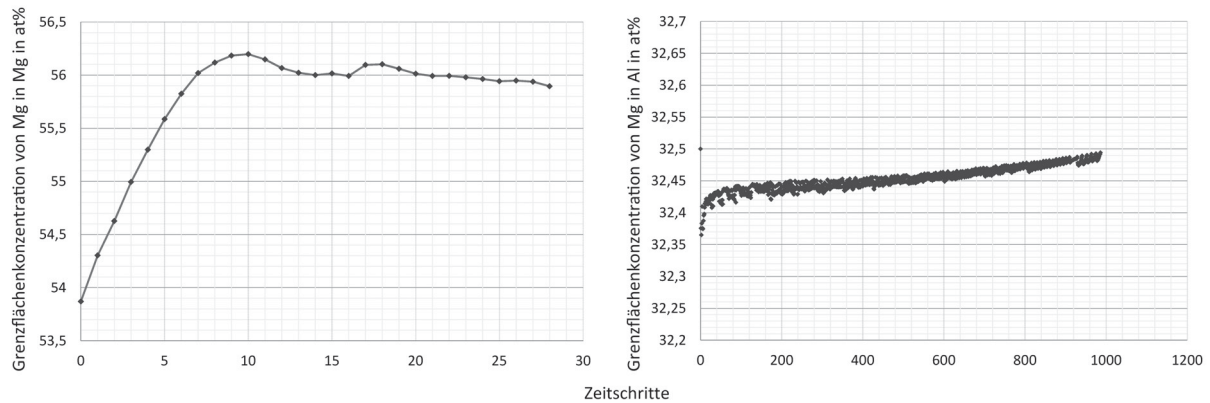


Abbildung 6.3: Simulierte Gleichgewichts-Konzentrationen von Mg an der Phasengrenzfläche für unterschiedliche Parameterräume. Rechts im Al-Mischkristall, simuliert mit Literaturwerten; links im Mg-Mischkristall, simuliert mit verändertem Parameterraum.

Für beide Simulationsrechnungen ist ersichtlich, dass sich die Konzentration an der Grenzfläche während des Diffusionsprozesses verändert. Auf der rechten Seite wird gleich nach dem ersten Rechenschritt eine Anpassung der Konzentration umgesetzt, dann bleibt die Veränderung gering. Auf der linken Seite ist zu sehen, dass im gesamten ersten Abschnitt immer wieder starke Veränderungen der Gleichgewichts-Konzentration an der Grenzfläche erfolgen. Erst im zweiten Abschnitt werden die Veränderungen gering, aber auch hier zeigt sich eine kontinuierliche Änderung. Der Algorithmus zur Bestimmung der relevanten Konode und der damit verbundenen Anpassung der Gleichgewichts-Konzentrationen an der Grenzfläche funktioniert offensichtlich für zwei unterschiedliche Anfangsbedingungen und betrachtete Phasen ohne Probleme.

## 6.2 Grenzflächen und Schichtdicken

Die Ergebnisse der Simulation für das binäre System Cu-Zn wurden direkt mit experimentellen Ergebnissen verglichen, um die Vorhersage der Bewegung der Grenzflächen und die damit einhergehende Veränderung der Schichtdicken beurteilen zu können. Dabei traten deutliche Abweichungen zwischen Simulation und Experiment auf. Die Abweichungen betrafen vor allem die Schichtdicke der  $\gamma$ -Phase und die Bewegung der beiden angren-

zenden Grenzflächen  $\beta/\gamma$  und  $\gamma/\varepsilon$ . Zwei zentrale Fragen werden aufgeworfen und sollen betrachtet werden: Welchen Einfluss hat der detektierte Riss in der  $\gamma$ -Phase und wie sind die Auffälligkeiten bezüglich der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  zu begründen. In diesem Kapitel soll außerdem eine Besonderheit diskutiert werden, die beim Wachstumsverhalten der  $\gamma$ -Schicht beobachtet wurde.

### 6.2.1 Schichtdickenentwicklung unter Einbeziehung des Risses

Die Kurzzeitexperimente zeigten bei jedem Diffusionspaar einen durchgehenden Riss innerhalb der  $\gamma$ -Phase auf, der parallel zu den Grenzflächen verlief. Außerdem lief bei den Kurzzeitexperimenten an der Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  eine rasche Grenzflächenbewegung in den  $\varepsilon$ -Mischkristall ab, welche aber bei weiteren Diffusionsglühungen in keiner der Proben aufrecht erhalten wurde. Die Grenzfläche zeigte keine weitere Bewegung. Deshalb wurden zusätzliche Simulationsrechnungen durchgeführt, die den Riss als Diffusionsbarriere in Betracht zogen und den unveränderten Probenbereich auf der einen Seite des Risses vernachlässigt. Simuliert wurde die Diffusion auf der Seite, auf der die  $\alpha$ -Phase mit  $\beta$ -Schicht und einem Teil der  $\gamma$ -Phase lag. Die Übereinstimmung der Schichtdicke von  $\gamma$  aus Experiment und Simulation konnte mit dieser Veränderung erheblich verbessert werden. Offensichtlich bildet sich also in jedem Diffusionspaar nach der ersten Diffusionsglühung ein Riss, der immer durch die  $\gamma$ -Phase verläuft und ein Diffusionshindernis darstellt. Es stellen sich also vor allem die Fragen, wieso dieser Riss entsteht und wann genau er sich bildet.

Für die Entstehung des Risses wären prinzipiell zwei Szenarien denkbar: Die Diffusion ist während der Wärmebehandlung nicht ausreichend und der Spalt zwischen den Diffusionspartnern verbleibt auch über die Glühung hinaus an der ursprünglichen Stelle. Oder die Diffusion führt zu einer Verbindung der Diffusionspartner, die jedoch während der Glühung oder der Abkühlung nicht erhalten bleibt. In Abbildung 6.4 ist der Probenteil auf der Rissseite gezeigt, auf dem sich die Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  befinden. Diese Abbildung zeigt an der Oberfläche der  $\gamma$ -Phase gleichzeitig den Rissverlauf durch die Diffusionszone. Es ist auffällig, dass die Oberfläche nicht eben ist, einige Bereiche stehen deutlich vor. Der

Rissverlauf zeigt nicht die Oberflächengüte, die nach der metallographischen Präparation vorgelegen hat. Der gezackte Verlauf durch den ursprünglich rissfrei gefügten Bereich legt nahe, dass sich der Riss nach Ausbildung einer Diffusionszone neu gebildet hat. Es kann ausgeschlossen werden, dass ein Spalt entlang der Kontaktebene über die gesamte Wärmebehandlung hinweg erhalten geblieben ist.

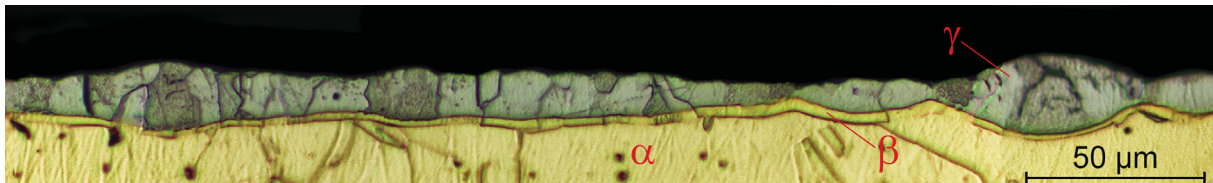


Abbildung 6.4: Gefüge einer Diffusionszone nach 3 *min* Diffusionsdauer (440 °C) im LM nach GDOES-Ätzung. Die Probe ist gebrochen und der Rissverlauf durch die  $\gamma$ -Phase ist an der Oberfläche sichtbar.

Der Ablauf der Rissbildung während der Glühung oder während der Abkühlung kann durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden. Es ist trotz der Ausbildung einer Diffusionszone zu erwarten, dass die ursprüngliche Kontaktebene als Ebene der geringsten Bindungsstärke verbleibt. Die Verbindung der Diffusionspartner entlang der Kontaktebene war gerade bei den Kurzzeitexperimenten nur in einem begrenzten Bereich erfolgt. Dass die Rissbildung entlang dieser Ebene unvollständiger Bindung erfolgt, ist wahrscheinlich. Während der metallographischen Präparation wurde außerdem beobachtet, dass es problematisch war, die  $\gamma$ -Phase ohne Bildung von Rissen oder Ausbrüchen zu bearbeiten. Die starke Sprödbrechneigung dieser Phase macht die Fügung besonders anfällig für Risse. Diese Eigenschaft wird auch durch die zahlreichen Risse verdeutlicht, von denen die  $\gamma$ -Phase aller Proben durchzogen war (siehe Abbildungen 5.1 und 5.2).

Eine zusätzliche, entscheidende Materialeigenschaft während einer Wärmebehandlung ist der Wärmeausdehnungskoeffizient beziehungsweise der Unterschied zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen beteiligten Phasen: Bei deutlichen Unterschieden werden Spannungen in der Diffusionszone wirksam, welche wiederum ein Materialversagen und eine Rissbildung begünstigen. In der Literatur sind Wärmeausdehnungskoeffizienten nur für die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  dokumentiert [140], weshalb zusätzliche Daten für die Phasen  $\gamma$  und  $\varepsilon$  dilatometrisch ermittelt wurden. Dazu wurde eine Stange der  $\gamma$ -Phase gegossen.

Aus dieser Stange und einer Stange der  $\varepsilon$ -Phase wurden jeweils Quader gefertigt, an denen die Messungen im Dilatometer durchgeführt wurden. Die gemessenen und Literaturwerte sind in Tabelle 6.1 zu sehen.

Tabelle 6.1: Wärmeausdehnungskoeffizienten der Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\varepsilon$  des Systems Cu-Zn.  $\alpha$  und  $\beta$  aus [140],  $\beta$  und  $\gamma$  dilatometrisch bestimmt. In  $K^{-1}$ .

Temperatur	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\varepsilon$
300-350 °C	-	-	$29,0 \cdot 10^{-6}$	$32,3 \cdot 10^{-6}$
300-400 °C	$22,2 \cdot 10^{-6}$	$28,0 \cdot 10^{-6}$	-	-
400 °C	-	-	$35,9 \cdot 10^{-6}$	-
400-450 °C	$23,4 \cdot 10^{-6}$	$35,0 \cdot 10^{-6}$	-	-

Die Werte zeigen, dass es kleine Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen gibt. Bei der Abkühlung ergibt sich für die einzelnen Phasen eine Schrumpfung der Querschnittsfläche, die abhängig vom Durchmesser und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten ist. Der Durchmesser von 8 mm, den alle vorliegenden Phase vor Beginn der Wärmebehandlung haben, erhöht sich bei der Glühung. Bei der Abkühlung ergeben sich folgende Verringerungen des Durchschnitts: Die  $\alpha$ -Phase schrumpft um 79  $\mu m$ , die  $\beta$ -Phase verringert ihren Durchmesser um 118  $\mu m$  und die  $\gamma$ -Phase um 128  $\mu m$ . Die  $\varepsilon$ -Phase schrumpft um 138  $\mu m$  über ihren gesamten Durchmesser von von 8 mm. Die  $\varepsilon$ -Phase zeigt also wegen ihres höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten gegenüber der  $\gamma$ -Phase auch eine stärkere Schrumpfung, während die angrenzende  $\beta$ -Phase weniger schrumpft. Während der Abkühlung entstehen deshalb Volumendifferenzen und Spannungen, die auf die ohnehin spröde  $\gamma$ -Phase einwirken. Kriechprozesse, die während der Glühung ausgleichend wirken können, nehmen bei sinkender Temperatur zusätzlich ab. Offensichtlich begünstigen sowohl die mechanischen Eigenschaften von  $\gamma$  als auch die Wärmeausdehnungskoeffizienten und die unvollständige Fügung entlang der Kontaktebene eine Rissbildung. Es ergibt sich folgendes Bild über die Bildung des Risses in der Diffusionszone: Es wird ausgeschlossen, dass ein Spalt entlang der Kontaktebene während der gesamten Glühdauer erhalten bleibt. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass sich in einigen Bereichen eine Diffusionszone ausbildet. Allerdings verbleiben Bereiche ohne

stoffschlüssige Verbindung vor allem im Randbereich der Kontaktebene. Während der Abkühlung zieht sich die  $\varepsilon$ -Phase aufgrund ihres hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten stärker zusammen als die spröde  $\gamma$ -Phase. In den Bereichen erfolgreicher Fügung befindet sich aufgrund der Bewegungsrichtungen der Grenzflächen  $\beta/\gamma$  und  $\gamma/\varepsilon$   $\gamma$ -Phase auch dort, wo die ursprüngliche Kontaktebene lag. Bei weiterer Abkühlung treten nun Spannungen vor allem in der  $\gamma$ -Phase auf, die aufgrund ihrer Sprödigkeit und der Bereiche unvollständiger Fügung in ihrer direkten Nachbarschaft bricht. Dabei ist es durchaus möglich, dass der Riss entlang der ursprünglichen Kontaktebene verläuft, es ist aber nicht zwangsläufig der Fall. Ob der Riss sich erst bei der Abkühlung bildet, kann nicht zweifelsfrei gesagt werden, erscheint unter Beurteilung der Einflussfaktoren aber als am wahrscheinlichsten. Es wurde experimentell und mit einer Simulationsrechnung klar gezeigt, dass der Riss einen deutlichen Einfluss auf die Bewegung der Grenzfläche zwischen den Phasen  $\gamma$  und  $\varepsilon$  hat: Bei ungestörter Diffusion ist die Grenzfläche die schnellste in der Diffusionszone, mit der Barrierewirkung des Risses sinkt die Geschwindigkeit der Grenzfläche auf Null ab. Ebenso von Interesse ist die Frage, welchen Einfluss der Riss auf die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  hat, die in den Experimenten eine vergleichsweise geringe Geschwindigkeit zeigt. In den Experimenten bewegt sich die Grenzfläche in 800 *min* um 11,4  $\mu\text{m}$ , also mit einer Geschwindigkeit von 0,2  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$ . Wegen der geringen Gesamtstrecke, die die Grenzfläche zurücklegt, ist eine zeitliche Veränderung der Geschwindigkeit nicht quantifizierbar. In der Simulationsrechnung ohne Riss ist die anfängliche Geschwindigkeit der Grenzfläche 10,6  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$ , sie sinkt nach 800 *min* auf 0,9  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$  ab. Wird der Riss als Einfluss in die Simulationsrechnung mit einbezogen, ergibt sich eine verringerte Anfangsgeschwindigkeit von 7,3  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$ , die nach 200 *min* auf 1,7  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$  absinkt und schließlich wieder auf 2,6  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$  steigt. Nach 650 *min* hat die Grenzfläche in der Simulation ohne Riss 69,4  $\mu\text{m}$  zurückgelegt, in der Simulation mit Riss mit 99,9  $\mu\text{m}$  eine noch größere Strecke. Es ergibt sich also eine Veränderung im Verhalten der Grenzfläche  $\beta/\gamma$ , allerdings wird die Grenzfläche nicht langsamer. Der Risseinfluss führt in der Simulationsrechnung zu einer noch schnelleren Bewegung und die experimentellen Ergebnisse lassen sich nicht mit der Wirkung durch den Riss erklären.

## 6.2.2 Untersuchung der Grenzfläche $\beta/\gamma$

Mit der Aufklärung der Einflüsse durch den Riss konnte gezeigt werden, warum Simulation und Experiment bezüglich der Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  ein stark abweichendes Verhalten zeigen. Zur Diskussion steht weiterhin, wieso die sich in der Simulation bewegende Grenzfläche  $\beta/\gamma$  im Experiment kaum eine Bewegung zeigt. Es wurde bereits ausgeschlossen, dass das Verhalten ebenfalls auf den Riss zurückzuführen ist.

Die geringe Bewegung der Grenzfläche könnte ebenso kinetische Gründe haben oder auf Messunsicherheiten zurückzuführen sein. Zuerst soll ausgeschlossen werden, dass die Referenzebene zur Positionsmessung der Grenzflächen durch Kriechprozesse oder Ungenauigkeiten in der Messmethode fehlerhaft bestimmt wurde. Die Bewegung der Grenzfläche  $\alpha/\beta$  sei hier als Gegenbeispiel angeführt. Sie wurde mit der gleichen Referenzebene bestimmt, zeigt eine deutliche und konsistente Bewegung, die mit den simulierten Ergebnissen gut korreliert. Offensichtlich sind die gezeigten Ergebnisse der Bewegung auch für die Grenzfläche  $\beta/\gamma$  repräsentativ. Die Grenzfläche bewegt sich tatsächlich in 800 *min* nur über wenige  $\mu m$ .

Die Bewegung von Grenzflächen bei Phasenumwandlungen kann gering werden, wenn die Diffusionsflüsse in beiden angrenzenden Phasen ähnlich sind, sodass An- und Abtransport von Atomen in der gleichen Größenordnung liegt. Das ist laut Simulationsrechnung für die Phasenumwandlung an der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  nicht der Fall. Allerdings ist diese Rechnung abhängig von der Genauigkeit der Literaturwerte für die Diffusionskoeffizienten. Für Diffusionskoeffizienten der beiden angrenzenden Phasen müsste folgendes gelten, um eine stationäre Grenzfläche zu erhalten: Der Diffusionskoeffizient in  $\gamma$  an der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  müsste um einen Faktor 2,7 größer sein. Diese Ungenauigkeit ist prinzipiell denkbar. Für die verwendeten Diffusionskoeffizienten von  $\beta$  und  $\gamma$  aus [128] ist ein Fehler von maximal 15 % angegeben. Eine Simulation mit um 15 % erhöhtem Diffusionskoeffizienten in  $\gamma$  und um 15 % verringertem Diffusionskoeffizienten in  $\beta$  zeigt aber weiterhin eine deutliche Bewegung der Grenzfläche zu  $\gamma$ . Der in [131] angegebene Diffusionskoeffizient in  $\gamma$  an der Grenzfläche zu  $\beta$  ist mit  $1,62 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$  noch geringer als der verwendete und würde die Grenzflächenbewegung beschleunigen. Für beide Phasen dokumentieren mehrere Quellen konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten, keiner dieser Diffusionskoeffizienten be-

einflusst die Kinetik an der Grenzfläche  $\beta/\gamma$  in einer Weise, die die Grenzflächenbewegung deutlich verlangsamen oder deren Richtung umkehren würde. Dass es kinetische Gründe für die langsame Bewegung der Grenzfläche gibt, ist deshalb nach meiner Einschätzung unwahrscheinlich.

Da die Grenzfläche eine deutlich geringere Geschwindigkeit zeigt, als reine Diffusionskontrolle erwarten lässt, ist zu vermuten, dass ein Teil der treibenden Kraft direkt für die Phasenumwandlung verbraucht wird und somit zumindest eine teilweise grenzflächenkontrollierte Umwandlung vorliegt. Dabei ist bekannt, dass Diffusionskontrolle bei inkohärenten Grenzflächen auftritt und der Anteil an Grenzflächenkontrolle in der Regel mit dem Grad der Kohärenz zunimmt und auch bei teilkohärenten Grenzflächen merklich wird [141]. Teilkohärente Grenzflächen treten dabei besonders häufig zwischen kubisch flächenzentrierten und kubisch raumzentrierten Gittern auf [141]. Anhand der in Abschnitt 5.3.2 vorgestellten Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen konnte klar gezeigt werden, dass die Grenzfläche zwischen den Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  teilkohärent ist. Die Phase  $\beta$  ist kubisch raumzentriert, während  $\gamma$  eine kubisch komplexe Struktur zeigt. Die beiden Phasen sind strukturell und chemisch ähnlich und zeigen eine klare Orientierungsbeziehung [117]. In [117] wird weiterhin erwähnt, dass die Grenzfläche teilkohärent sei, ohne jedoch auf experimentelle Belege für diese Aussage einzugehen.

Die durchgeführte TEM-Untersuchung ermöglicht die vollständige und konsistente Aufklärung der Bewegungsrichtungen aller enthaltenen Grenzflächen. In Kombination mit den Ergebnissen aus den Simulationsrechnungen und den Erkenntnissen aus den Kurzzeitexperimenten ergibt sich folgendes Bild: Die Grenzfläche zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  bewegt sich tatsächlich in die aufgrund der Simulationsrechnungen erwartete Richtung (zur Phase  $\gamma$ ), wobei der Anteil der Grenzflächenkontrolle an der Phasenumwandlung die Grenzfläche verlangsamt und eine experimentelle Beobachtung und Aufklärung der Grenzflächenbewegung deutlich erschwert.



### 6.2.3 Wachstum der $\gamma$ -Schicht

Das Wachstum der  $\gamma$ -Schicht zeigt in den Simulationsrechnungen eine besonders deutliche Abweichung von den Experimenten. Aufgrund der kinetischen Konstanten ist die  $\gamma$ -Phase in der Simulation die am schnellsten wachsende Phase, im Experiment hingegen verschwindet sie nach und nach. Das schnelle Wachstum wird in der Simulation durch die schnellste Grenzfläche  $\gamma/\varepsilon$  verursacht. Diese Grenzfläche bewegt sich im Experiment aufgrund der Barrierewirkung des Risses ab der zweiten Wärmebehandlung nicht weiter. Wird diese Tatsache in der Simulation berücksichtigt, wird die Entwicklung der Schichtdicke qualitativ korrekt vorhergesagt. Auch die zweite die  $\gamma$ -Phase begrenzende Grenzfläche zeigt ein Verhalten, das sich nicht allein durch die Kinetik erklären lässt und auf eine teilweise Grenzflächenkontrolle zurückgeführt wurde.

Beachtung verdient außerdem das auffällige Wachstumsverhalten der  $\gamma$ -Schicht, welches in Abbildung 5.5 zu sehen ist. Im zweiten und dritten Wärmebehandlungsschritt nimmt die Dicke der Schicht leicht zu und wird anschließend kontinuierlich geringer. Dieses Verhalten wurde einige Male beobachtet, zeigte sich aber nicht in jedem Versuch (beispielsweise nicht im in Abbildung 5.4 dokumentierten Experiment). Es sei noch einmal angemerkt, dass die Schichtdicke mit dem auffälligen Verhalten den Bereich zwischen Riss und  $\gamma/\varepsilon$ -Grenzfläche nicht mit einbezieht. Die Dickenentwicklung ergibt sich also allein aufgrund der Bewegung der Grenzfläche  $\beta/\gamma$ . Bei der Diskussion dieser Auffälligkeit gilt es zu bedenken, dass teilweise deutlich gewellte Grenzflächen und nicht bestimmbare Keimbildungszeitpunkte die Messgenauigkeit einschränken und zusätzliche Messfehler durch die Lage der Präparationsebene relativ zur Diffusionsrichtung entstehen können. Für das Legierungssystem Cu-Zn ist außerdem bekannt, dass Kriechen im hier relevanten Temperaturbereich stattfindet. Der Einsatz eines Keramikrings um einen Teil der Probe hat das Kriechen nachweislich eingeschränkt. Inwieweit Kriechen aber vollständig verhindert werden konnte, kann nicht quantifiziert werden.

Allgemein ist bekannt, dass Spannungen die Diffusion beeinflussen können [23]. In [121] wurden Cu und Zn unter deutlich höherem Druck (bis 0,9 GPa) verbunden, mit der Folge, dass lediglich die  $\gamma$ -Phase gebildet wurde. Die Tatsache, dass Druck die  $\gamma$ -Phase zu stabilisieren scheint, kann auch Einfluss auf das Wachstumsverhalten während der Wär-

mebehandlung haben. Die vorliegenden Spannungen, die durch den aufgebrauchten Druck von 2 MPa eingebracht wurden, können die  $\gamma$ -Phase auch noch über die erste Glühung hinaus stabilisiert haben, sind aber vergleichsweise gering.

Aufgrund von Kriechprozessen und des vergleichsweise niedrigen Drucks ist deshalb davon auszugehen, dass keine Stabilisierung der  $\gamma$ -Phase durch Druckspannungen vorlag. Die Erklärung des auffälligen Verhaltens durch Messfehler ist möglich, aber nicht zwingend. Die genauen Gründe für die gezeigte Entwicklung der Schichtdicke, die mit einem Wachstum beginnt und dann in kontinuierliches Schrumpfen übergeht, konnten nicht geklärt werden.

### 6.3 Phasenbildungsreihenfolge

In der Vielzahl experimenteller Arbeiten und Modelle auf dem Gebiet der diffusionskontrollierten Phasenumwandlungen wird die Phasenselektion als zentraler Aspekt in den meisten Fällen vernachlässigt und die Frühstadien der Phasenbildung nur stark vereinfacht betrachtet. Oftmals wird das Gefüge zu Beginn der Diffusion bereits als Abfolge dünner Schichten beschrieben, obwohl die Auswahl der ersten gebildeten Phase und die davon ausgehende Bildungsreihenfolge über eben jene Gefügeentwicklung mitentscheiden und somit einen beträchtlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben. Für zweiphasige Systeme mit einer trennenden Grenzfläche ist diese Herangehensweise noch eine sinnvolle Annäherung, für mehrphasige Gefüge wird die Phasenselektion aber ein Vorgang, der größte Beachtung benötigt. Zur zeitabhängigen Beschreibung dieser Frühstadien fehlt es bisher an Daten über Konzentrationsverteilungen und Bildungssequenzen. In dieser Arbeit konnte zum einen die genaue Bildungsreihenfolge der intermetallischen Phasen für das Legierungssystem Cu-Zn aufgeklärt werden, zum anderen wurden die Konzentrationsverteilungen zu Beginn der Phasenbildung genau untersucht. Die gemessenen Übersättigungen erlauben thermodynamische Betrachtungen zu möglichen treibenden Kräften für die Bildung verschiedener intermetallischer Phasen in der Diffusionszone.

### 6.3.1 Bildungssequenz der Phasen $\beta$ und $\gamma$ im System Cu-Zn

Die durchgeführten Kurzzeitexperimente haben die zweifelsfreie Bestimmung der Bildungsreihenfolge der intermetallischen Phasen im System Cu-Zn ermöglicht. Aus dem in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Literaturstand konnte die schnelle Bildung der  $\varepsilon$ -Phase bereits vorausgesetzt werden, sodass eine Aufklärung nur noch für die Reihenfolge der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  durchgeführt wurde. Zu diesem Zweck wurden  $\alpha$ - $\varepsilon$ -Diffusionspaare hergestellt. Mithilfe lichtmikroskopischer Untersuchungen nach GDOES-Ätzung und Messungen mit EDX wurden typische Gefüge in den Frühstadien der Phasenbildung charakterisiert. Dabei wurden im REM Mappings und Konzentrationsprofile in zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen und Untersuchungen am LM an verschiedenen Probenstellen nach gleichbleibender Diffusionsdauer durchgeführt. Die Analysen am LM profitierten dabei von der Gefügepräparation mit der GDOES, die ein schnelles und reproduzierbares Ätzen ermöglichte. Auch für die Konzentrationsmessungen im REM war diese Art der Präparation ausgesprochen vorteilhaft, da keinerlei Konzentrationsverfälschungen eingebracht wurden.

Durch die verschiedenartigen Messungen konnte zuverlässig aufgeklärt werden, dass die  $\gamma$ -Phase schon nach kurzer Diffusionszeit als erste Phase gebildet wird und  $\beta$  in der Bildungssequenz der intermetallischen Phasen des Systems Cu-Zn als letzte Phase keimbildet. Auch die Simulationsergebnisse stützen diese Ergebnisse. Es ist aus den Simulationsergebnissen bekannt, dass die  $\gamma$ -Phase die  $\beta$ -Phase nicht überwächst, sondern im Gegenteil eine Phasenumwandlung der  $\gamma$ -Phase in die  $\beta$ -Phase stattfindet. Dass also  $\beta$  in den Experimenten zuerst keimbildet und dann von  $\gamma$  überwachsen wird, wodurch die Schicht dünner wird und schließlich verschwindet, kann auf Basis der Simulationsergebnisse ausgeschlossen werden.

Vor allem die lichtmikroskopischen Untersuchung an Proben, die nach identischer Diffusionszeit eine Vielzahl verschiedener Stadien und Gefüge in der Diffusionszone zeigten, verdeutlichen hier aber, dass eine Angabe eines konkreten Bildungszeitpunktes oder einer Inkubationszeit nicht ohne Weiteres möglich ist. Weitere Einflussfaktoren wie beispielsweise die Oberflächengüte an der Kontaktebene oder der während der Diffusionsexperimente aufbrachte Druck dürfen dabei nicht vernachlässigt werden. Nichtsdestoweniger wurde

hier mit der Aufklärung der Phasenbildungsreihenfolge der erste und wichtigste Schritt zur Beschreibung der Frühstadien der Phasenbildung erfolgreich abgeschlossen.

### 6.3.2 Übersättigungen und Phasenselektion

Die Kenntnis der Phasenbildungsreihenfolge allein erlaubt keine Aussagen über die Ursachen, die einer Phase einen Bildungsvorteil gegenüber einer anderen Phase verschaffen. Mögliche Einflussfaktoren könnten aber zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Gefüge präsent sein. Deshalb wurden die Gefüge direkt vor der Bildung der beiden Phasen  $\gamma$  und  $\beta$  genauer analysiert und es wurde ausgewertet, welche auffälligen Veränderungen in den Ausgangsphasen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  beobachtet werden können. Während die  $\varepsilon$ -Phase keinerlei Übersättigung zeigte, wurde in der  $\alpha$ -Phase an der Grenzfläche  $\alpha/\varepsilon$  vor der Bildung der  $\gamma$ -Phase eine Übersättigung von 8 at% gemessen. Diese Übersättigung stellt eine erhebliche Abweichung vom Stabilitätsbereich des Gleichgewichts-Phasendiagramms dar. Es wird davon ausgegangen, dass sie einen beträchtlichen Einfluss auf die Phasenselektion hat. Um die möglichen Einflüsse von Übersättigungen zu verdeutlichen, werden im Folgenden Potentialsprünge an den Grenzflächen und mögliche treibende Kräfte für die Phasenumwandlung betrachtet. Die chemischen Potentiale für ein Element sind identisch, wenn sich zwei Phasen im Gleichgewicht befinden. Sie unterscheiden sich bei Phasen, die von einer Grenzfläche im Ungleichgewicht getrennt werden, es entstehen Potentialsprünge. Tangentenkonstruktionen an die  $G$ - $X$ -Kurve einer Phase ermöglichen für diskrete Konzentrationen die Bestimmung der vorliegenden chemischen Potentiale  $\mu$  der Elemente in dieser Phase. Die Potentialsprünge definieren die treibenden Kräfte für die Phasenumwandlung an der entsprechenden Grenzfläche: Ist ein Potentialsprung zu niedrigeren Werten möglich, ist eine Umwandlung wahrscheinlich. Bei der Keimbildung ermöglicht ein Vergleich der Potentialsprünge vor und nach der Keimbildung Aussagen zur Keimbildungswahrscheinlichkeit.

Ab dem Beginn der Diffusion im Diffusionspaar  $\alpha/\varepsilon$  verändern sich die Konzentrationen an der Grenzfläche. Außerdem verschiebt sich die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Eine Simulationsrechnung wurde durchgeführt, um quantifizieren zu können, in

welche Richtung und in welchem Ausmaß diese Verschiebung abläuft. Zu diesem Zweck wurde angenommen, dass sich zwischen beiden Phasen ein Gleichgewicht ausbildet. Eine Tangente an beide Phasen liefert die sich dabei einstellenden Konzentrationen: In der  $\alpha$ -Phase liegen 56,4 at% Zn vor (17,4 at% Zn-Übersättigung), in der  $\varepsilon$ -Phase 64,8 at% (13,2 at% Cu-Übersättigung). Die Tangentenkonstruktion ist in Abbildung 6.5 gezeigt.

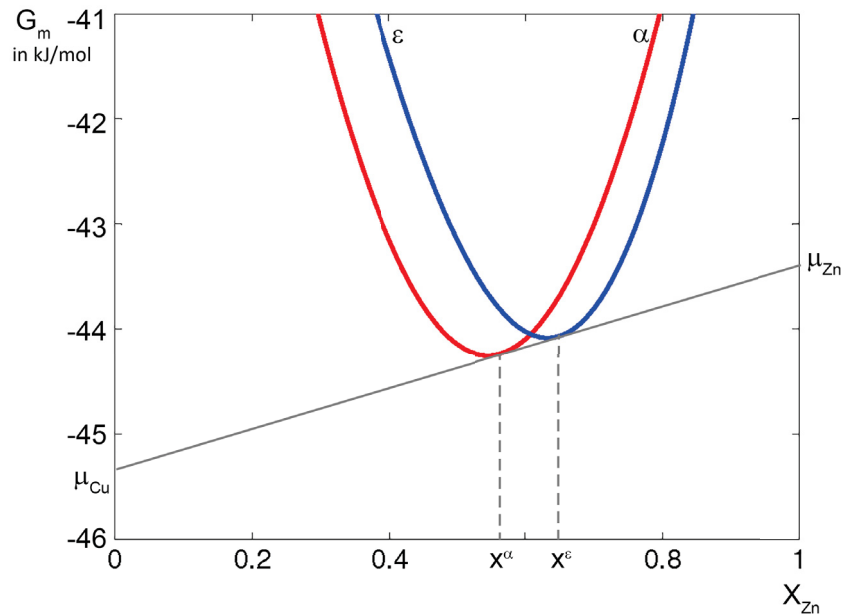


Abbildung 6.5: Tangentenkonstruktion an  $G$ - $X$ -Kurven der Phasen  $\alpha$  (rot) und  $\varepsilon$  (blau) des Systems Cu-Zn mit entsprechenden Stoffmengenanteilen  $X$  und chemischen Potentialen  $\mu$  in  $\frac{kJ}{mol}$ . Unter der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts an der Grenzfläche  $\alpha/\varepsilon$ .

Die chemischen Potentiale der Elemente Zn und Cu in beiden Phasen betragen für diesen Fall:  $\mu_{Zn} = -43,4 \frac{kJ}{mol}$  und  $\mu_{Cu} = -45,3 \frac{kJ}{mol}$ , ein Potentialsprung tritt wegen der Gleichgewichtsbedingungen an der Grenzfläche nicht auf. Die Grenzfläche verschiebt sich mit einer Geschwindigkeit von  $0,04 \frac{\mu m}{s}$  in Richtung  $\alpha$ -Phase. In der ersten *min* legt sie  $1,8 \mu m$  zurück, in den ersten 3 *min*  $4 \mu m$ . Die Geschwindigkeit ist aufgrund der niedrigen Diffusionskoeffizienten beider beteiligter Phasen relativ gering. Die Simulationsrechnung quantifiziert, wie sich die Grenzfläche zwischen den Phasen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  von der ursprünglichen Kontaktebene entfernt. Eine Aussage zum Keimbildungsort neuer Phasen ist dementsprechend nur dann möglich, wenn deren genauer Keimbildungszeitpunkt bekannt ist. Die

Dicke der  $\gamma$ -Phase beträgt nach 3 *min* aber bereits bis zu 15  $\mu\text{m}$ , während die Grenzfläche  $\alpha/\varepsilon$  ihre Position in dieser Zeit nur um 4  $\mu\text{m}$  verändern würde, wäre sie über die gesamte Zeit existent. Die Bildung der  $\gamma$ -Phase erfolgt aber offensichtlich rasch und somit ist der Einfluss dieser Bewegung auf die experimentellen Ergebnisse, besonders auf die Bewegungsrichtungen der neu gebildeten Grenzflächen, zu vernachlässigen.

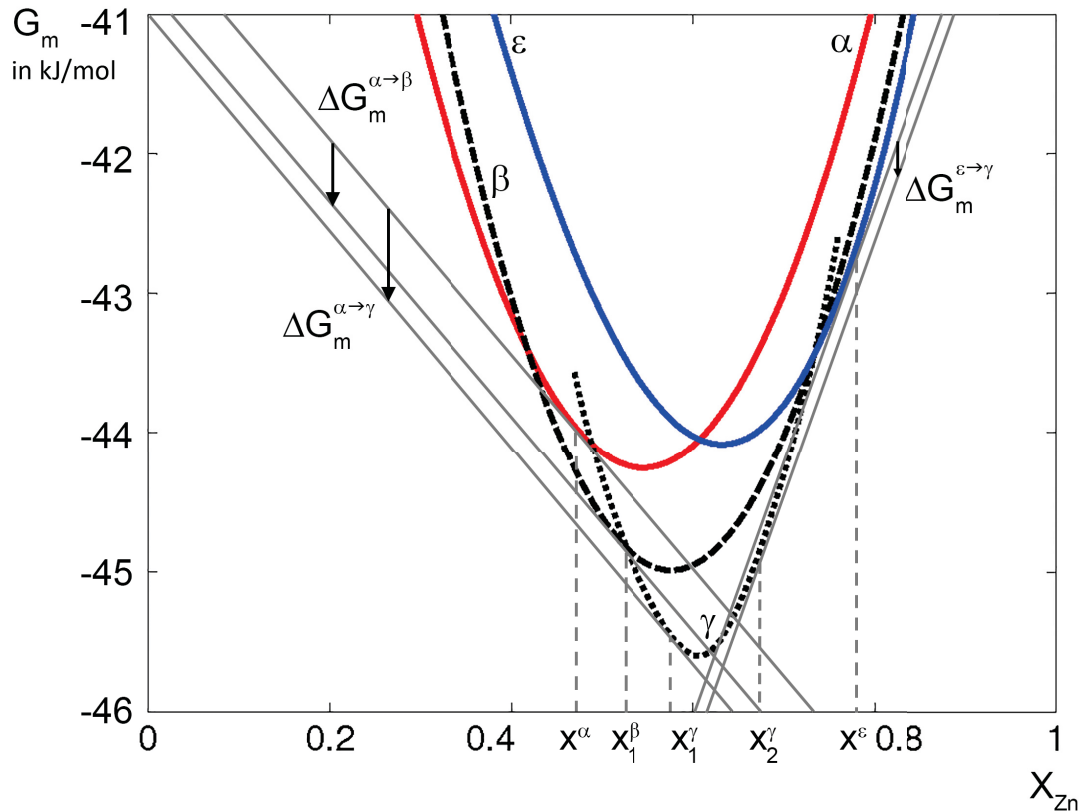


Abbildung 6.6: Tangentenkonstruktion an den  $G$ - $X$ -Kurven der Phasen  $\alpha$  (rot),  $\varepsilon$  (blau),  $\beta$  (Strichlinie) und  $\gamma$  (Punktlinie) des Systems Cu-Zn mit entsprechenden Stoffmengenanteilen  $X$  und maximalen treibenden Kräften  $\Delta G_m^{A \rightarrow B}$  in  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Aufgetragen sind die maximalen treibenden Kräfte für die Umwandlung von  $\alpha$  und  $\varepsilon$  zu  $\beta$  und  $\gamma$  bei experimentell gemessenen Konzentrationen (47 *at%* Zn in  $\alpha$ , 77,7 *at%* Zn in  $\varepsilon$ ).

Die Diskussion der treibenden Kräfte zur Phasenumwandlung soll unter dem Gesichtspunkt der gemessenen Übersättigungen geführt werden. Eine Veranschaulichung dazu ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Für die gemessenen Konzentrationen von 47 *at%* Zn in  $\alpha$  und 77,7 *at%* Zn in  $\varepsilon$  ergeben sich über Tangenten die Potentialsprünge an der Grenzfläche.

Für das Element Zn betragen die chemischen Potentiale  $\mu_{Zn} = -48,1 \frac{kJ}{mol}$  in  $\alpha$  und  $\mu_{Zn} = -38,3 \frac{kJ}{mol}$  in  $\varepsilon$ , für Cu entsprechend  $\mu_{Cu} = -40,2 \frac{kJ}{mol}$  in  $\alpha$  und  $\mu_{Cu} = -58,1 \frac{kJ}{mol}$  in  $\varepsilon$ . Deutliche Potentialsprünge von  $10 \frac{kJ}{mol}$  beziehungsweise  $18 \frac{kJ}{mol}$  treten auf. Im Vergleich mit den Potentialsprüngen, die sich bei der Phasenbildung von  $\beta$  und  $\gamma$  an den Grenzflächen ergeben, definieren sie treibende Kräfte für die Phasenumwandlung.

Bei der Neubildung der  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Phase stellen sich ebenfalls Potentialsprünge an den neuen Grenzflächen ein. Die maximale treibende Kraft (betrachtet ausschließlich für die Ausgangsphase  $\alpha$  mit der gemessenen Konzentration 47 at% Zn) liegt bei den Konzentrationen 52,7 at% Zn beziehungsweise 57,5 at% Zn in  $\beta$ , respektive  $\gamma$  vor. Bei diesen Konzentrationen stellen sich folgende chemischen Potentiale ein: Für Zn  $\mu_{Zn} = -48,6 \frac{kJ}{mol}$  in  $\beta$  und  $\mu_{Zn} = -48,8 \frac{kJ}{mol}$  in  $\gamma$ , für Cu entsprechend  $\mu_{Cu} = -40,6 \frac{kJ}{mol}$  in  $\beta$  und  $\mu_{Cu} = -40,91 \frac{kJ}{mol}$  in  $\gamma$ .

Der Vergleich der Potentialsprünge an den Grenzflächen ergibt schließlich, dass sowohl  $\beta$  als auch  $\gamma$  eine Keimbildungswahrscheinlichkeit haben. Allerdings gilt dies nur für die Phase  $\alpha$ , bei der sich folgende Potentialsprünge ergeben:  $\Delta\mu = -431 \frac{J}{mol}$  für die Bildung von  $\beta$  sowie  $\Delta\mu = -691 \frac{J}{mol}$  für die Bildung von  $\gamma$ . Die Potentialsprünge bei der Bildung der Phasen mit der Konzentration der maximalen treibenden Kraft unterschieden sich also dahingehend, dass die Umwandlung zu  $\gamma$  gegenüber der Umwandlung zu  $\beta$  thermodynamisch bevorzugt ist. Betrachtet man ausschließlich die  $\varepsilon$ -Phase, so gibt es bei der gemessenen Konzentration von 77,7 at% Zn keine treibende Kraft für die Umwandlung zu  $\beta$ , aber eine treibende Kraft für die Umwandlung zu  $\gamma$ . Die maximale treibende Kraft zur Phasenumwandlung liegt bei der Konzentration 67,7 at% Zn in  $\gamma$  vor. Die günstigste Konzentration für die Bildung von  $\beta$  liegt bei 75,9 at%. Bei diesen Konzentrationen stellen sich folgende chemischen Potentiale ein: Für Zn  $\mu_{Zn} = -38,1 \frac{kJ}{mol}$  in  $\beta$  und  $\mu_{Zn} = -38,4 \frac{kJ}{mol}$  in  $\gamma$ , für Cu entsprechend  $\mu_{Cu} = -57,9 \frac{kJ}{mol}$  in  $\beta$  und  $\mu_{Cu} = -58,2 \frac{kJ}{mol}$  in  $\gamma$ . Das Potential der Elemente Cu und Zn kann durch die Bildung von  $\beta$  demnach nicht verringert werden, eine Keimbildung ist thermodynamisch nicht günstig. Für die Bildung von  $\gamma$  ergibt sich ein Potentialsprung von  $\Delta\mu = -117 \frac{J}{mol}$ . Für die Phase  $\gamma$  liegt bei den gemessenen Konzentrationen also sowohl an der Grenze zu  $\varepsilon$  als auch an der Grenze zu  $\alpha$  ein Potentialsprung vor, der eine Keimbildung thermodynamisch begünstigt. Eine Bildung der Phase  $\beta$  ist wegen der fehlenden treibenden Kraft an der Grenze zu  $\varepsilon$  nicht

zu erwarten.

Es ergibt sich folgendes allgemeines Bild über die Potentialsprünge: Betrachtet man die  $\alpha$ -Phase, gibt es treibende Kräfte für die Phasenumwandlung ab 39 at% Zn für die Bildung der  $\beta$ -Phase und ab 41,5 at% Zn für die Bildung der  $\gamma$ -Phase. Ab 5 at% Zn-Übersättigung sind die maximalen treibenden Kräfte für die Umwandlung zur  $\gamma$ -Phase größer als die maximalen treibenden Kräfte für die Umwandlung zu  $\beta$ . Bei geringeren Übersättigungen ist die maximale treibende Kraft für die Umwandlung zu  $\beta$  allerdings größer. Betrachtet man die  $\varepsilon$ -Phase, gibt es treibende Kräfte für die Phasenumwandlung bei Zn-Konzentrationen unter 78,4 at% für die Umwandlung zur  $\gamma$ -Phase und bei Zn-Konzentrationen unter 75,2 at% für die Umwandlung zur  $\beta$ -Phase. Bei jeder möglichen Cu-Übersättigung der  $\varepsilon$ -Phase bleibt aber die maximale treibende Kraft für die Umwandlung zur  $\gamma$ -Phase immer größer als die maximale treibende Kraft für die Umwandlung zur  $\beta$ -Phase.

Bei den Messungen an der  $\alpha/\varepsilon$ -Grenzfläche wurden Konzentrationen detektiert, bei denen eine Umwandlung zu  $\gamma$  im Vergleich mit beiden Ausgangsphasen thermodynamisch günstig ist. Für  $\beta$  gilt dies nur für die Ausgangsphase  $\alpha$ . Trotzdem ist die Umwandlung zu  $\beta$  an der Grenze zu  $\alpha$  schon bei wesentlich niedrigeren Übersättigungen thermodynamisch günstiger als die Umwandlung zu  $\gamma$ , sodass sich folgende Fragen stellen: Die Konzentration von  $\alpha$  verändert sich nicht sprunghaft sondern kontinuierlich, weshalb eine gewisse Zeit lang ein Konzentrationsbereich vorliegt (zwischen 39 und 44 at% Zn), bei dem die Umwandlung zu  $\beta$  bevorzugt wäre gegenüber der Umwandlung zu  $\gamma$ . Deshalb ist zu klären, wieso sich  $\beta$  nicht in dieser Zeitspanne bildet, sondern eine weitere Erhöhung der Übersättigung in  $\alpha$  stattfindet. Die Antwort auf diese Fragen muss auch den Einfluss der  $\varepsilon$ -Phase bedenken. Wäre eine Phasenbildung aus reinem, übersättigtem  $\alpha$  die Problemstellung, würde bei Übersättigungen unter 5 at% Zn eine Umwandlung in die  $\beta$ -Phase ablaufen. An der Grenzfläche zu  $\varepsilon$  wird diese Keimbildung aber nicht stattfinden, weil die dabei entstehenden Potentialsprünge die Gibbssche Energie erhöhen würden. Bei steigenden Cu-Übersättigungen in  $\varepsilon$  wäre ab 3,2 at% Übersättigung die Keimbildung von  $\beta$  aus  $\varepsilon$  mit einer Verringerung der Gibbsschen Energie verbunden. Aber bei dieser Übersättigung und allen höheren Übersättigungen wäre die treibende Kraft für die Phasenumwandlung zu  $\gamma$  immer größer als die treibende Kraft für die Umwandlung zu  $\beta$ . Deshalb kann an der Grenzfläche  $\alpha/\varepsilon$  nur die Phase  $\gamma$  gebildet werden. Dabei muss in der  $\alpha$ -Phase eine



Übersättigung von mindestens 5 at% vorliegen, während in der  $\varepsilon$ -Phase keine Übersättigung notwendig ist. Die Umwandlung zu  $\gamma$  erhält bezüglich beider Ausgangsphasen also eine treibende Kraft, wenn sich nur in der  $\alpha$ -Phase die Konzentrationen entsprechend verändern. Die im Experiment beobachtete Keimbildungsreihenfolge im System Cu-Zn entspricht also dem Verhalten, das man auf der Basis von Potentialunterschieden aus  $G$ - $X$ -Kurven ableiten kann. Im Experiment entsprach die Konzentration der  $\varepsilon$ -Phase etwa dem Gleichgewichtswert. In der  $\alpha$ -Phase lag eine Übersättigung von 8 at% vor.

Die zweite Frage ergibt sich aus dem Einfluss, den die  $\varepsilon$ -Phase auf die Unterdrückung der  $\beta$ -Phase hat. Innerhalb von  $\alpha$  gibt es Bereiche, in denen die Konzentration 39-44 at% Zn beträgt und somit eine Bildung von  $\beta$  die Gibbsche Energie verringern würde. Interessant ist, wieso sich  $\beta$  also nicht innerhalb der  $\alpha$ -Phase bildet, wo die  $\varepsilon$ -Phase ihre Bildung nicht unterdrückt. Zur freien Energie einer Phase trägt neben der Gibbschen Energie auch die Grenzflächenenergie bei und die Spannungen, die an kohärenten Grenzflächen auftreten. Allerdings sind die Grenzflächenenergien im System Cu-Zn für die fraglichen Grenzflächen  $\alpha/\beta$ ,  $\beta/\gamma$  und  $\gamma/\varepsilon$  bisher nicht bekannt [142]. Prinzipiell ist aber die Bildung einer neuen Phase an Grenzflächen wahrscheinlicher, weil die neu gebildete Phase in aller Regel ein anderes molares Volumen hat als die Ausgangsphase. Die Phasenbildung führt deshalb zu Gitterverzerrungen, die bei der Bildung im Inneren einer Phase deutlich größer sind als bei der Bildung an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Die Bildung von  $\gamma$  an der Grenzfläche zwischen  $\alpha$  und  $\varepsilon$  ist also nicht nur thermodynamisch günstiger als die Bildung von  $\beta$  an der Grenzfläche sondern auch günstiger als die Bildung von  $\beta$  innerhalb der  $\alpha$ -Phase.

Die Diskussion der gemessenen Übersättigungen und Einflussfaktoren auf die Phasenbildung hat gezeigt, dass die Selektion der keimbildenden Phase mithilfe der Betrachtung treibender Kräfte begründet werden kann. Treibende Kräfte sind aber nur ein möglicher Einfluss auf Phasenselektion und Phasenbildung, der jedoch bereits einen aussagekräftigen Schluss zulässt. Vernachlässigt werden in dieser Form der Betrachtung kinetische Prozesse und der Einfluss der Grenzflächenenergie auf die Keimbildung, welche für ein umfassende Verständnis der Phasenbildungssequenz nicht unerheblich sind.

# 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Frühstadien der Phasenbildung über den bisherigen Kenntnisstand hinaus experimentell zu untersuchen und beschreibbar zu machen. Ein besseres Verständnis und darauf aufbauend die Möglichkeit zur zeitabhängigen Modellierung von Vorgängen wie Phasenselektion und Phasenbildung sind notwendig, um die Frühstadien der diffusiven Phasenumwandlung auch in Simulationsrechnungen einbeziehen zu können. Experimentellen Zugang zu den Frühstadien ermöglichen Glühversuche mit kurzer Dauer, bei denen Diffusionspaare des binären Modellsystems Cu-Zn verbunden werden. Für das Fügen der Diffusionspaare wurde eine spezielle Apparatur entwickelt, die die Diffusion unter sauerstofffreier Atmosphäre und kontrolliertem Druck ermöglicht und zusätzlich für kurze Diffusionsdauern von 3-4 *min* ausgelegt ist. Die Diffusionsversuche wurden in einem Induktionsofen mit hohen Aufheiz- und Abkühlraten realisiert.

Untersucht wurden die Keimbildungsreihenfolge der einzelnen Phasen, vorliegende Konzentrationsprofile und Übersättigungen. Das Gefüge in der Diffusionszone und die Phasengrenzen ließen sich am deutlichsten durch die Präparation mit Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) herausarbeiten. Zur Bestimmung der Keimbildungsreihenfolge wurden zwei unterschiedliche experimentelle Ansätze gewählt. Es wurden sowohl Bereiche charakterisiert, in denen sich die Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  gebildet hatten als auch Bereiche, in denen nur die  $\gamma$ -Phase vorlag. Die Keimbildungsreihenfolge der Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  konnte demnach zweifelsfrei bestimmt werden: Die  $\gamma$ -Phase zeigt eine rasche Keimbildung, gefolgt von schnellem Wachstum. Die  $\beta$ -Phase bildet sich erst nach einigen Minuten der Diffusion als letzte Phase.

Vor der Neubildung intermetallischer Phasen aber nach ersten Diffusionsvorgängen wurde eine Übersättigung von 8 *at%* Zn in der  $\alpha$ -Phase gemessen, während die  $\varepsilon$ -Phase keine Übersättigung zeigt. Der Aufbau der Übersättigung in der  $\alpha$ -Phase hat einen erheblichen Einfluss auf die Phasenbildung, weil die treibenden Kräfte für die Bildung der unterschiedlichen Phasen verändert werden. Es wurde gezeigt, dass die Keimbildung der  $\gamma$ -Phase wegen der sich ausbildenden Potentialsprünge an den Grenzflächen thermodynamisch günstig ist. Die  $\beta$ -Phase hingegen zeigt nur an der Grenzfläche zu  $\alpha$  eine treibende Kraft zur Keimbildung.

Das vorgestellte Modell beschreibt diffusive Phasenumwandlungen in eindimensionalen Gefügen mit mehreren Phasengrenzen auch für hochkomponentige Legierungssysteme. Eine Methode zur Knotengenerierung stellt dabei sicher, dass mehrere Grenzflächen unabhängig voneinander beweglich sind. Das Modell wurde beispielhaft sowohl auf das Legierungssystem Cu-Zn als auch auf das Legierungssystem Al-Mg-Li erfolgreich angewandt. Mit den Simulationsrechnungen kann der Diffusionsweg für variable Prozessbedingungen (Zusammensetzung, Temperatur, Glühdauer) in eindimensionalen Systemen beliebiger Zusammensetzung berechnet werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] Fick, A. Über Diffusion. *Poggendorfs Annalen der Physik* 1855, **94**; Seiten 59-86.
- [2] Göpel, W. und Ziegler, C. *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*. Leipzig: Teubner Verlagsgesellschaft, 1996; Seiten 150-151.
- [3] Heumann, T. *Diffusion in Metallen*. Berlin: Springer Verlag, 1992; Seiten 4-5.
- [4] Jost, W. und Hauffe, K. *Diffusion: Methoden der Messung und Auswertung*. Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1972; Seiten 3-4.
- [5] Fasching, G. *Werkstoffe für die Elektrotechnik*. Wien: Springer Verlag, 1984; Seite 294.
- [6] Heumann, T. *Diffusion in Metallen*. Berlin: Springer Verlag, 1992; Seite 13.
- [7] Mehrer, H. *Diffusion in Solids*. Heidelberg: Springer Verlag, 2007; Seiten 127-129.
- [8] Jönsson, B. On Ferromagnetic Ordering and Lattice Diffusion - a Simple-Model. *Zeitschrift für Metallkunde* 1992, **83**; Seiten 349-355.
- [9] Funamizu, Y. und Watanabe, K. Interdiffusion of  $\beta$  and  $\beta$ -Prime Phases in the Cu-Zn System. *Journal of the Japan Institute of Metals* 1975, **39**; Seiten 1087-1092.
- [10] Mehrer, H. *Diffusion in Solids*. Heidelberg: Springer Verlag, 2007; Seiten 213-215.
- [11] Heumann, T. *Diffusion in Metallen*. Berlin: Springer Verlag, 1992; Seiten 15-16.
- [12] Prokoshkina, D., Esin, V.A., Wilde, G. und Divinski, S.V. Grain Boundary Width, Energy and Self-Diffusion in Nickel: Effect of Material Purity. *Acta Materialia* 2013, **61**; Seiten 5188-5197.

- [13] Heumann, T. *Diffusion in Metallen*. Berlin: Springer Verlag, 1992; Seiten 71-75.
- [14] Mehrer, H. *Diffusion in Solids*. Heidelberg: Springer Verlag, 2007; Seiten 170-171.
- [15] Mehrer, H. *Diffusion in Solids*. Heidelberg: Springer Verlag, 2007; Seiten 182-183.
- [16] Petersen, O. *Messen und Regeln in der Chemischen Technik*. Hengstenberg, J., Sturm, B. und Winkler, O. (Herausgeber) Berlin: Springer Verlag, 1957; Seiten 589-590.
- [17] Gottstein, G. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Heidelberg: Springer Verlag, 1998; Seiten 172-175.
- [18] Onsager, L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. *Physical Review* 1931, **37**; Seiten 405-426.
- [19] Onsager, L. Theories and Problems of Liquid Diffusion. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1945, **46**; Seiten 241-265.
- [20] Darken, L.S. Diffusion in Metals Accompanied by Phase Change. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1942, **150**; Seiten 156-171.
- [21] Kirkaldy, J.S. und Young, D.J. *Diffusion in the Condensed State*. London: The Institute of Metals, 1987.
- [22] Darken, L.S. Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1949, **180**; Seiten 430-438.
- [23] Thornton, K., Agren, J. und Voorhees, P.W. Modelling the Evolution of Phase Boundaries in Solids at the Meso- and Nano-Scales. *Acta Materialia* 2003, **51**; Seiten 5675-5710.
- [24] Darken, L.S. Diffusion, Mobility and their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1948, **175**; Seiten 184-201.

- [25] Kidson, G.V. Some Aspects of the Growth of Diffusion Layers in Binary Systems. *Journal of Nuclear Materials* 1961, **3**; Seiten 21-29.
- [26] Shatynski, S.R., Hirth, J.P., Rapp, R.A. A Theory of Multiphase Binary Diffusion. *Acta Metallurgica* 1976, **24**; Seiten 1071-1078.
- [27] Baker, J.C. und Cahn, J.W. *Thermodynamics of Solidification*. Hughel T.J. und Boiling, G. (Herausgeber) Ohio: ASM, Metals Park, 1971.
- [28] Rhines, F.N. *Diffusion Coatings on Metals in Surface Treatment of Metals*. Cleveland: American Society for Metals, 1941; Seite 122.
- [29] Clark, J.B. und Rhines, F.N. Diffusion Layer Formation in the Ternary System Aluminum-Magnesium-Zinc. *Transactions of the American Society for Metals* 1959, **51**; Seiten 199-221.
- [30] Rhines, F.N., Meussner, R.A. und DeHoff, R.T. Ternary Diffusion in  $\alpha$ -Copper-Tin-Zinc. *Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1958, **212**; Seiten 860-862.
- [31] Clark, J.B. Conventions for Plotting Diffusion Paths in Multiphase Ternary Diffusion Couples in Isothermal Section of a Ternary Phase Diagram. *Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1963, **227**; Seiten 1250-1251.
- [32] Gurtin, M.E. und Voorhees, P.W. The Thermodynamics of Evolving Interfaces far from Equilibrium. *Acta Materialia* 1996, **44**; Seiten 235-247.
- [33] Noyes, A.A. und Whitney, W.R. Über die Auflösungs geschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1897, **23**; Seiten 689-692.
- [34] Kirkaldy, J.S. Diffusion in Multicomponent Metallic Systems. 3. The Motion of Planar Phase Interfaces. *Canadian Journal of Physics* 1958, **36**; Seiten 917-925.

- [35] Hillert, M. Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys. *Metallurgical Transactions* 1975, **6**; Seiten 5-19.
- [36] Bos, C. *Atomistic Simulation of Interface Controlled Solid-State Phase Transformations*. Universität Stuttgart, 2005.
- [37] Lücke, K. und Detert, K. A Quantitative Theory of Grain-Boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities. *Acta Metallurgica* 1957, **5**; Seiten 628-637.
- [38] Lücke, K., Masing, G. und Nölting, P. Einfluss von kleinen Beimengungen auf das Rekristallisationsverhalten von Reinstaluminium. *Zeitschrift für Metallkunde* 1956, **47**; Seiten 64-74.
- [39] Cahn, J.W. Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion. *Acta Metallurgica* 1962, **10**; Seiten 789-798.
- [40] Aziz, M.J und Kaplan, T. Continuous Growth-Model for Interface Motion during Alloy Solidification. *Acta Metallurgica* 1988, **36**; Seiten 2335-2347.
- [41] Hillert, M. und Sundman, B. Solute-Drag Treatment of Transition from Diffusion-Controlled to Diffusionless Solidification. *Acta Metallurgica* 1977, **25**; Seiten 11-18.
- [42] Hillert, M. und Rettenmayr, M. Deviation from Local Equilibrium at Migrating Phase Interfaces. *Acta Materialia* 2003, **51**; Seiten 2803-2809.
- [43] Gösele, U. und Tu, K.N. Growth-Kinetics of Planar Binary Diffusion Couples - Thin-Film Case versus Bulk Cases. *Journal of Applied Physics* 1982, **53**; Seiten 3252-3260.
- [44] Gösele, U. und Tu, K.N. Critical Thickness of Amorphous Phase Formation in Binary Diffusion Couples. *Journal of Applied Physics* 1989, **66**; Seiten 2619-2626.
- [45] Coffey, K.R und Barmak, K. A New Model for Grain Boundary Diffusion and Nuclea-

- tion in Thin Film Reactions. *Acta Metallurgica et Materialia* 1994, **42**; Seiten 2905 - 2911.
- [46] Heckel, R.W., Hickl, A.J., Tanzilli, R.A. und Zaehring, R.J. Transient Growth of Second Phases during Solution Treatment. *Metallurgical Transactions* 1972, **3**; Seiten 2565-2569.
- [47] Hollanders, M., Thijsse, B. und Mittermeijer, E. A Model for Interdiffusion in Polycrystalline Multilayers and its Application to Solid-State Amorphization. *Physica Status Solidi* 1991, **127**; Seiten 133-146.
- [48] He, P. und Liu, D. Mechanism of Forming Interfacial Intermetallic Compounds at Interface for Solid State Diffusion Bonding of Dissimilar Materials. *Materials Science and Engineering* 2006, **437**; Seiten 430-435.
- [49] Kale, G.B., Khera, S.K. und Patil, R.V. Phase Stability in the Diffusion Zone. *Materials Science Forum* 1985, **3**; Seiten 319-324.
- [50] Patil, R.V., Kale, G.B. und Khera, S.K. Chemical Diffusion in the Thorium-Iron and Thorium-Nickel System. *Journal of Nuclear Materials* 1981, **97**; Seiten 192-202.
- [51] Yurek, G.J, Hirth, J.P und Rapp, R.A. The Formation of Two-Phase Layered Scales on Pure Metals. *Oxidation of Metals* 1974, **8**; Seiten 265-281.
- [52] Lukas, H., Fries, S.G. und Sundman, B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*. New York: Cambridge University Press, 2007.
- [53] Andersson, J. und Agren, J. Models for Numerical Treatment of Multicomponent Diffusion in Simple Phases. *Journal of Applied Physics* 1992, **72**; Seiten 1350-1355.
- [54] Kaufman, L. und Bernstein, H. *Computer Calculations of Phase Diagrams*. New York: Academic Press, 1970.
- [55] Hillert, M. *ASM Seminar on Phase Transformations*. Metals Park, 1970; Seiten 181-



218.

- [56] Cahn, J.W. Surface Stress and the Chemical-Equilibrium of Small Crystals. 1. The Case of the Isotropic Surface. *Acta Metallurgica* 1980, **28**; Seiten 1333-1338.
- [57] Johnson, W.C. Superficial Stress and Strain at Coherent Interfaces. *Acta Materialia* 2000, **48**; Seiten 433-444.
- [58] Hillert, M. und Agren, J. Effect of Surface Free Energy and Surface Stress on Phase Equilibria. *Acta Materialia* 2002, **50**; Seiten 2429-2441.
- [59] Becker, R. Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen. *Annalen der Physik* 1938, **32**; Seiten 128-140.
- [60] Becker, R. und Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik* 1935, **416**; Seiten 719-752.
- [61] Jeske, T. *Nanoanalyse der Frühstadien der Interreaktion im System Al/Ni mittels 3D-Atomsondentomographie*. Georg-August-Universität Göttingen, 2001.
- [62] Walser, R.M. und Bené, R.W. First Phase Nucleation in Silicon-Transition-Metal Planar Interfaces. *Applied Physics Letters* 1976, **28**; Seiten 624-625.
- [63] Pretorius, R., Dereus, R., Vredenberg, A.M. und Saris, F.W. Use of the Effective Heat of Formation Rule for Predicting Phase Foramtion Sequence in Al-Ni Systems. *Materials Letters* 1990, **9**; Seiten 494-499.
- [64] Pretorius, R., Vredenberg, A.M., Saris, F.W. und Dereus, R. Prediction of Phase Formation Sequence and Phase-Stability in Binary Metal-Aluminum Thin-Film Systems using the Effective Heat of Formation Rule. *Journal of Applied Physics* 1991, **70**; Seiten 3636-3646.
- [65] Park, M.S. und Arroyave, R. Concurrent Nucleation, Formation and Growth of two

- Intermetallic Compounds ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) during the Early Stages of Lead-Free Soldering. *Acta Materialia* 2012, **60**; Seiten 923-934.
- [66] Kirkaldy, J.S. Diffusion in Multicomponent Metallic Systems. 1. Phenomenological Theory for Substitutional Solid Solution Alloys. *Canadian Journal of Physics* 1958, **36**; Seiten 899-906.
- [67] Stefan, J. Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung. *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung 2A* 1889, **98**; Seiten 473-484.
- [68] Zener, C. Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. *Journal of Applied Physics* 1949, **20**; Seiten 950-953.
- [69] Illingworth, T.C. und Golosnoy, I.O. Numerical Solutions of Diffusion-Controlled Moving Boundary Problems which Conserve Solute. *Journal of Computational Physics* 2005, **209**; Seiten 207-225.
- [70] Crank, J. *Free and Moving Boundary Problems*. Oxford: Oxford Science Publications, 1988.
- [71] Nakagawa, H., Lee, C.H. und North, T.H. Modeling of Base-Metal Dissolution Behavior during Transient Liquid-Phase Brazing. *Metallurgical Transactions A* 1991, **22**; Seiten 543-555.
- [72] Cain, S.R., Wilcox, J.R. und Venkatraman, R. A Diffusional Model for Transient Liquid Phase Bonding. *Acta Materialia* 1997, **45**; Seiten 701-707.
- [73] Shinmura, T., Ohsasa, K. und Narita, T. Isothermal Solidification Behavior during the Transient Liquid Phase Bonding Process of Nickel using Binary Filler Metals. *Materials Transactions of the Japan Institute of Metals* 2001, **42**; Seiten 292-297.
- [74] Zhou, Y.H. und North, T.H. Kinetic Modeling of Diffusion-Controlled, 2-Phase Mo-

- ving Interface Problems. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 1993, **1**; Seiten 505-516.
- [75] Crowley, A.B. und Ockendon, J.R. Numerical-Solution of an Alloy Solidification Problem. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 1979, **22**; Seiten 941-947.
- [76] Voller, V.R. An Implicit Enthalpy Solution for Phase-Change Problems - With Application to a Binary Alloy Solidification. *Applied Mathematical Modelling* 1987, **11**; Seiten 110-116.
- [77] Voller, V.R. und Cross, M. Accurate Solutions of Moving Boundary-Problems Using the Enthalpy Method. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 1981, **24**; Seiten 545-556.
- [78] Pabi, S.K. Computer-Simulation of the 2-Phase Diffusion-Controlled Dissolution in the Planar Finite Multilayer Couples. *Physica Status Solidi A* 1979, **51**; Seiten 281-289.
- [79] Landau, H.G. Heat Conduction in a Melting Solid. *Quarterly of Applied Mathematics* 1950, **8**; Seiten 81-94.
- [80] Murray, W.M. und Landis, F. Numerical and Machine Solutions of Transient Heat-Conduction Problems Involving Melting or Freezing. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 1959, **81**; Seiten 106-112.
- [81] Tanzilli, R.A. und Heckel, R.W. Numerical Solutions to the Finite, Diffusion-Controlled, Two-Phase, Moving-Interface Problem (with Planar, Cylindrical, and Spherical Interfaces). *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 1968, **242**; Seiten 2312-2321.
- [82] Gamsjäger, E. A Note on the Contact Conditions at Migrating Interfaces. *Acta Materialia* 2007, **55**; Seiten 4823-4833.
- [83] Cahn, J.W. On Spinodal Decomposition. *Acta Metallurgica* 1961, **9**; Seiten 795-801.

- [84] Steinbach, I., Pezzolla, F., Nestler, B., Seeßelberg, M., Prieler, R., Schmitz, G.J. und Rezende, J.L.L. A Phase Field Concept for Multiphase Systems. *Physica D: Nonlinear Phenomena* 1996, **94**; Seiten 135 - 147.
- [85] Diepers, H.-J. *Simulation des Primärarmabstandes gerichtet erstarrter Dendriten mit der Phasenfeldmethode*. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2002.
- [86] Larsson, H., Strandlund, H. und Hillert, M. Unified Treatment of Kirkendall Shift and Migration of Phase Interfaces. *Acta Materialia* 2006, **54**; Seiten 945-951.
- [87] Strandlund, H. und Larsson, H. Simulation of Diffusion by Direct Solution in the Lattice-Fixed Frame of Reference. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2006, **37**; Seiten 1785-1789.
- [88] Ghosh, C. und Paul, A. A Physico-Chemical Approach in Binary Solid-State Interdiffusion. *Acta Materialia* 2007, **55**; Seiten 1927-1939.
- [89] Svoboda, J., Gamsjäger, E., Fischer, F.D. und Kozeschnik, E. Modeling of Kinetics of Diffusive Phase Transformation in Binary Systems with Multiple Stoichiometric Phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2006, **27**; Seiten 622-628.
- [90] Kozeschnik, E. Multicomponent Diffusion Simulation Based on Finite Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1999, **30**; Seiten 2575-2582.
- [91] Hane, M., Ikezawa, T. und Gilmert, G.H. *Simulation of Semiconductor Processes and Devices: Monte Carlo Impurity Diffusion Simulation Considering Charged Species*. Tsoukalas, D. und Tsamis, C. (Herausgeber) Wien: Springer Verlag, 2001; Seiten 18-21.
- [92] Borgenstam, A., Engström, A., Höglund, L. und Agren, J. DICTRA, a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys. *Journal of Phase Equilibria* 2000, **21**; Seiten 269-280.
- [93] Huh, J.Y., Hong, K.K., Kim, Y.B. und Kim, K.T. Phase Field Simulations of Interme-

- tallic Compound Growth during Soldering Reactions. *Journal of Electronic Materials* 2004, **33**; Seiten 1161-1170.
- [94] Sundman, B., Jansson, B. und Andersson, J.O. The Thermo-Calc Databank System. *CALPHAD - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 1985, **9**; Seiten 153-190.
- [95] Engström, A. und Agren, J. Simulation of Diffusion in Multicomponent and Multiphase Systems. *Defect and Diffusion Forum* 1997, **143**; Seiten 677-682.
- [96] Andersson J., Höglund, L., Jönsson, B. und Agren, J. *Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion*. Purdy, G.R. (Herausgeber) New York: Pergamon Press, 1990; Seiten 153-163.
- [97] Höglund, L. *Internal Report Trita-Mac-0605*. Stockholm: Royal Institute of Technology, Division of Physical Metallurgy, 1997.
- [98] Andersson, J. und Agren, J. Models for Numerical Treatment of Multicomponent Diffusion in Simple Phases. *Journal of Applied Physics* 1992, **72**; Seiten 1350-1355.
- [99] Lippard, H.E., Campbell, C.E., Bjorklind, T., Borggren, U., Kellgren, P., David, V.P. und Olson, G.B. Microsegregation Behavior during Solidification and Homogenization of AerMet100 Steel. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1998, **29**; Seiten 205-210.
- [100] Sproge L. und Agren, J. Experimental and Theoretical Studies of Gas Consumption in the Gas-Carburizing Process. *Journal of Heat Treating* 1988, **6**; Seiten 9-19.
- [101] Agren, J. Computer-Simulations of the Austenite Ferrite Diffusional Transformations in Low Alloyed Steels. *Acta Metallurgica* 1982, **30**; Seiten 841-851.
- [102] Du, H. und Agren, J. Theoretical Treatment of Nitriding and Nitrocarburizing of Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1996, **27**; Seiten 1073-1080.

- [103] Du, H., Lange, N. und Agren, J. Formation of Compound Layers on Iron during Gas Nitriding. *Surface Engineering* 1995, **11**; Seiten 301-307.
- [104] Helander, T. und Agren, J. Computer Simulation of Multicomponent Diffusion in Joints of Dissimilar Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1997, **28**; Seiten 303-308.
- [105] Gustafson A., Höglund, L. und Agren, J. Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. *Conference Proceeding San Sebastian, Spanien* 1998; Seiten 270-276.
- [106] Jönsson, B. *Internal Report, Trita-Mac-478*. Stockholm: Royal Institute of Technology, Division of Physical Metallurgy, 1992.
- [107] Bjarbo, A. Computer Simulation of Growth and Coarsening of Laves Phase in a Modified 12% Chromium Steel. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 2003, **32**; Seiten 94-99.
- [108] Kozeschnik, E., Buchmayr, B. *MatCalc — A Simulation Tool for Multicomponent Thermodynamics, Diffusion and Phase Transformation Kinetics in Mathematical modelling of weld phenomena Volume 5* von Cerjak, H. London: IOM Communications (London Institute of Materials) 2001; Seiten 349– 361.
- [109] O'Brien, C.J., Yang, W., Lupulescu, A. und Ozisik, R. VisiMat –Educational Tool for Multicomponent Diffusion in 2 and 3 Dimensions. *Defect and Diffusion Forum* 2007, **266**; Seiten 199-207.
- [110] O'Brien, C.J. und Lupulescu, A. VisiMat-Software for the Visualization of Multicomponent Diffusion in Two and Three Dimensions. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2007, **28**; Seiten 335-341.
- [111] Hoyt, S.L: On the Copper-Rich Kalchoids (Copper-Tin-Zinc Alloys). *Journal of the Institute of Metals* 1913, **10**; Seiten 235-274.
- [112] Campbell, W. A Note on the Constitution of Certain Tin-Bearing Brasses. *ASTM*

- Proceedings* 1920, **20**; Seiten 104-114.
- [113] Gierlotka, W. und Chen, S.-W. Thermodynamic Descriptions of the Cu-Zn System. *Journal of Materials Research* 2008, **23**; Seiten 258-263.
- [114] Hume-Rothery, W. Researches on the Nature, Properties and Condition of Formation of Intermetallic Compounds. *Journal of the Institute of Metals* 1926, **35**; Seiten 319-335.
- [115] Kowalski, M. und Spencer, P.J. Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System. *Journal of Phase Equilibria* 1993, **14**; Seiten 432-438.
- [116] David, N., Florani, J.M., Vilasi, M. und Hertz, J. Thermodynamic Reevaluation of the Cu-Zn System by Electromotive Force Measurements in the Zinc-Rich Part. *Journal of Phase Equilibria* 2003, **24**; Seiten 240-248.
- [117] Stephens, D.E. und Purdy, G.R. Equilibrium Properties of  $\gamma$ - $\beta$  Interface in Cu-Zn Alloys. *Acta Metallurgica* 1975, **23**; Seiten 1343-1352.
- [118] Juskenas, R., Pakstas, V., Sudavicius, A., Kapocius, V. und Karpaviciene, V. Formation of Intermetallic Phases during Ageing of Zn Electroplate on the Cu Substrate. *Applied Surface Science* 2004, **229**; Seiten 402-408.
- [119] Pabi, S.K., Joardar, J. und Murty, B.S. Formation of Nanocrystalline Phases in the Cu-Zn System during Mechanical Alloying. *Journal of Materials Science* 1996, **31**; Seiten 3207-3211.
- [120] Li, D.-G., Wang, Q., Li, G.-J., Lv, X., Nakajima, K. und He, J.-C. Diffusion Layer Growth at Zn/Cu Interface under Uniform and Gradient High Magnetic Fields. *Materials Science and Engineering A* 2008, **495**; Seiten 244-248.
- [121] Paritskaya, L.L., Bogdanov, V.V., Kaganovskii, Y.S., Lojkowski, W., Jun, J. und Presz, A. Kinetics of Intermetallic Growth under High Pressure. *Defect and Diffusion Forum* 1999, **176**; Seiten 1-11.

- [122] Angiolini, M., Mazzone, G., Montone, A. und Vittori-Antisari, M. Effect of Plastic Deformation on the Kinetics of the Solid State Reaction between Cu and Zn. *Physical Review B* 1999, **59**; Seiten 11733-11738.
- [123] Ugaste, Y.E. Concentration Dependence of Coefficient of Mutual Diffusion in Phases of System Cu-Zn. *Physics of Metals and Metallography - USSR* 1969, **27**; Seiten 93-97.
- [124] Onishi, M., Kuwayama, K. und Murata, Y. Kirkendall Effect and Movement of  $\alpha$ - $\beta$ -Interface due to Interdiffusion in Cu-Zn System. *Materials Transactions of the Japan Institute of Metals* 1990, **31**; Seiten 1028-1032.
- [125] Onishi, M., Shimosaki, T., Hayashida, T. und Hirata, M. Inter- and Intrinsic Diffusion Coefficients in  $\alpha$  Solid Solution of Cu-Zn System. *Journal of the Japan Institute of Metals* 1984, **48**; Seiten 890-895.
- [126] Heumann, T. und Kottmann, A. Über den Ablauf der Diffusionsvorgänge in Substitutionsmischkristallen. *Zeitschrift für Metallkunde* 1953, **44**; Seiten 139-154.
- [127] Kuper, A.B., Lazarus, D., Manning, J.R. und Tomizuka, C.T. Diffusion in Ordered and Disordered Copper-Zinc. *Physical Review* 1956, **104**; Seiten 1536-1541.
- [128] Sorensen, O.B. und Maahn, E. The Reaction between Copper and Liquid Zinc. *Metal Science* 1976, **10**; Seiten 385-390.
- [129] Wever, H. Intermetallic Compounds. *Defect and Diffusion Forum* 1992, **83**; Seiten 55-72.
- [130] Inman, M.C., Johnston, D., Mercer, W.L. und Shuttleworth, *Radioisotope Conference, 1954, Vol.II, Physical Sciences and Industrial Applications*. Johnston, R., Faires, R.A. und Millett, R.J. (Herausgeber) London: Butterworths Scientific, 1954; Seiten 85ff.
- [131] Mehl, R.F. und Lutz, C.F. Diffusion in  $\gamma$ -Brass. *Transactions of the Metallurgical*



- Society of AIME* 1961, **221**; Seiten 561-567.
- [132] Brackmann, V., Hoffmann, V., Kauffmann, A., Helth, A., Thomas, J., Wendrock, H., Freudenberger, J., Gemming, T. und Eckert, J. Glow Discharge Plasma as a Surface Preparation Tool for Microstructure Investigations. *Materials Characterization* 2014, **91**; Seiten 76-88.
- [133] Undisz, A., Freiberg, K.E., Seide, A., Koenen, T., Rettenmayr, M. Gefügepräparation mittels Glimmentladungsplasma am Beispiel von Ni-Ti, Cu-Zn und einer Ni-Basislegierung. *Sonderbände der Metallographie*. Schneider, G. (Herausgeber) Dresden: DGM Verlagsgesellschaft, September 2015; Seiten 159-164.
- [134] Wen, C.J., Weppner, W., Boukamp, B.A. und Huggins, R.A. Electrochemical Investigation of Solubility and Chemical Diffusion of Lithium in Aluminum. *Metallurgical Transactions B* 1980, **11B**; Seiten 131-137.
- [135] Moreau, G., Cornet, J.A. und Calais, D. Acceleration de la Diffusion chimique sous Irradiation dans le Systeme Aluminium-Magnesium. *Journal of Nuclear Materials* 1971, **38**; Seiten 197-202.
- [136] Du, Y., Chang, Y.A., Huang, B.Y., Gong, W.P., Jin, Z.P., Xu, H.H., Yuan, Z.H., Liu, Y., He, Y.H. und Xie, F.Y. Diffusion Coefficients of some Solutes in fcc and liquid Al: Critical Evaluation and Correlation. *Materials Science and Engineering* 2003, **363**; Seiten 140-151.
- [137] Iwadate, Y., Lassouani, M., Fantelme, F. und Chemla, M. Electrochemical Study of Mass Transfer in Li-Mg and Li-Mg-Al Alloys. *Journal of Applied Electrochemistry* 1987, **17**; Seiten 385-397.
- [138] Seide, A. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Diffusionsprozessen in metallischen und intermetallischen Phasen des Systems Ni-Ti*. Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2010.
- [139] Lee, B.-J. und Oh, K.H. Numerical Treatment of the Moving Interface in Diffusional

Reactions. *Zeitschrift für Metallkunde* 1996, **87**; Seiten 195-204.

[140] Merica, P.D. und Schad, L.W. Thermal Expansion of  $\alpha$  and of  $\beta$  Brass between 0 and 600°C, in Relation to the Mechanical Properties of Heterogeneous Brasses of the Muntz Metal Type. *Bulletin of the Bureau of Standards* 1918, **14**; Seiten 571-590.

[141] Porter, D., Easterling, K. und Sherif, M. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. New York: CRC Press Taylor and Francis Group, 2009.

[142] Kaygisiz, Y., Akbulut, S., Ocak, Y., Keslioglu, K., Marasli, N., Cadirli, E. und Kaya, H. Experimental Determination of Solid-Solid and Solid-Liquid Interfacial Energies of Solid  $\varepsilon$  (CuZn<sub>5</sub>) in the Zn-Cu alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 2009, **487**; Seiten 103-108.

## Wissenschaftlicher Lebenslauf

### **Annett Seide**

- 23.09.1986 geboren in Saalfeld (Saale)
- 1997 - 2005 Heinrich-Böll-Gymnasium in Saalfeld (Saale)
- 2005 Abitur
- 10/2005 - 06/2010 Diplomstudium „Werkstoffwissenschaft“  
an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
- 12/2009 - 06/2010 Diplomarbeit zum Thema „Experimentelle und theoretische  
Untersuchungen zu Diffusionsprozessen in metallischen und  
intermetallischen Phasen des Systems Ni-Ti“
- 06/2010 Abschluss des Diplomstudiums mit Auszeichnung
- seit 07/2010 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der FSU Jena  
Fachbereich: Metallische Werkstoffe bei Prof. Dr. M. Rettenmayr
- 07/2011 Beginn der Promotion zum Thema „Untersuchung zu Diffusion  
und Frühstadien der Phasenbildung an Grenzflächen zwischen  
ungleichartigen metallischen Werkstoffen“

# Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Dr. Andreas Undisz bei der Durchführung und Auswertung der TEM-Messungen,
2. Dipl.-Ing. Martin Drüe bei der Probenpräparation mittels FIB und Ionenmühle,
3. Dr. Jan Dellith (IPHT Jena) bei der Durchführung und Auswertung der Mikrosondenmessungen.

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, 2. März 2016

## Danksagung

Ich danke zuerst meinem Doktorvater Prof. Markus Rettenmayr für seine Unterstützung und Förderung sowie die zahlreichen Blick öffnenden Diskussionen während meiner Studienarbeit, Diplomarbeit und Doktorarbeit. Seine Motivation und Freude haben einen großen Anteil daran, dass auch ich in der Herausforderung des wissenschaftlichen Arbeitens immer wieder neue, reizvolle Facetten entdecken konnte.

Eine wunderbare Erfahrung waren die letzten Jahre vor allem auch hinsichtlich der Arbeit mit meinen Kollegen. Ihnen allen möchte ich für die zahllosen fachlichen Gespräche danken, die oftmals entscheidende Schritte auf dem Weg zum Abschluss meiner Doktorarbeit waren. Allen voran Dr. Andreas Undisz, mit dessen Unterstützung ich die ersten Schritte in der Wissenschaft gegangen bin. Dank auch an Martin Drüe, für seine beständige und vielfältige Hilfe, an Hannes Engelhardt, Timo Könen und Dr. Stephanie Lippmann für Ihre geschätzte Unterstützung bei experimentellen Zwickmühlen, an Andrea Löffler und Klemens Reuther für die Gespräche über unsere gemeinsame Herzensangelegenheit Modellierung sowie an Dr. Martin Seyring für seine Hilfe bei der Beurteilung von TEM-Ergebnissen. Ich werde mich mit Freude daran erinnern, wie ihr die letzten Jahre fachlich und persönlich bereichert habt.

Ein großer Dank geht auch an die hilfsbereiten Mitarbeiter aus der Institutswerkstatt sowie ganz besonders an Hans-Jürgen Hempel und Johannes Wilke.

Besonders dankbar bin ich meiner Familie. Meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihren Mut, in meine Fähigkeiten zu vertrauen und mich meinen Weg gehen zu lassen. Meine Schwester Heidi und mein Mann Michael haben mir, auch während dieser Arbeit, immer zur Seite gestanden und waren mir als Vorbilder und verlässlichste Unterstützer stets die größte Motivation.