

Erstarrung von Fest/Flüssig-Gemischen  
im Temperaturgradienten und ihre  
Anwendung bei der Herstellung  
intermetallischer Phasen

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. **Andrea Löffler**  
geboren am 22. Februar 1986 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Markus Rettenmayr (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Florian Kargl (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt Köln)

3. Jun.-Prof. Dr. Manja Krüger (Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg)

Tag der Disputation: 15. Dezember 2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1	Umschmelzprozesse im stationären Temperaturgradienten . . . . .	3
2.1.1	Temperaturgradientenzonenschmelzen (TGZS) . . . . .	3
2.1.2	Bewegung flüssiger Filme (LFM) . . . . .	5
2.1.3	Dendritenvergrößerung . . . . .	8
2.1.4	Effekte in mehrphasigen Legierungen . . . . .	9
2.2	Massetransport im stationären Temperaturgradienten . . . . .	10
2.3	Gerichtete Erstarrung mit ebener Front . . . . .	15
2.4	Methoden zur Herstellung intermetallischer Phasen . . . . .	17
2.5	Die Q-Phase im System Al-Cu-Mg-Si . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimentelle und numerische Methoden</b>	<b>21</b>
3.1	Halteexperimente im stationären Temperaturgradienten . . . . .	21
3.2	Darstellung intermetallischer Phasen im Temperaturgradienten . . . .	23
3.3	Probenpräparation und Gefügeuntersuchung . . . . .	26
3.4	Modellierung des Massetransports bei Mushy-Zone-Durcherstarrung in mehrphasigen und mehrkomponentigen Legierungen . . . . .	27
3.5	Modellierung des Einflusses der Wärmeleitung auf den Temperatur- verlauf . . . . .	32
3.6	Bestimmung von Wärmeleitfähigkeit und thermischer Diffusivität im stationären Temperaturgradienten . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>38</b>
4.1	Gefügeausbildung während der Durcherstarrung der Mushy Zone . . .	38
4.2	Simulationsergebnisse zum Massetransport bei Mushy-Zone-Durcherstarrung	43
4.2.1	Simulation für den einphasigen Fall . . . . .	43
4.2.2	Simulationsergebnisse für mehrphasige Legierungen . . . . .	43
4.3	Ergebnisse der Langzeithalteversuche zur Herstellung intermetalli- scher Phasen . . . . .	46
4.3.1	Darstellung intermetallischer Phasen aus binärer Schmelze . .	46
4.3.2	Darstellung der $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu-Phase aus höherkomponentiger Schmel- ze . . . . .	49
4.3.3	Darstellung der Q-Phase im System Al-Cu-Mg-Si . . . . .	51
4.4	Gefügebeobachtungen an Übergangstemperaturen . . . . .	54

4.5	Messung der thermischen Diffusivität der $\varepsilon$ -Phase . . . . .	56
4.6	Temperaturverteilung in der Mushy Zone . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>59</b>
5.1	Massetransport bei Mushy-Zone-Durcherstarrung . . . . .	59
5.1.1	Besonderheiten der Mushy-Zone-Durcherstarrung mehrphasi- ger und mehrkomponentiger Legierungen . . . . .	59
5.1.2	Modellvalidierung für binären, einphasigen Fall . . . . .	62
5.1.3	Vergleich von Simulationsergebnissen und Erstarrungsgefügen	64
5.1.4	Genauigkeit der <i>post mortem</i> Temperaturgradientenbestimmung	68
5.2	Temperaturverteilung entlang der Mushy Zone . . . . .	71
5.3	Darstellung intermetallischer Phasen im Temperaturgradienten . . . . .	73
5.3.1	Einfluss von Versuchsbedingungen auf Ausbeute und Reinheit	73
5.3.2	Möglichkeiten und Grenzen der Methode . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>78</b>
	<b>Literatur</b>	<b>80</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>88</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>90</b>



# 1 Einleitung

Gießen ist eines der ältesten und wichtigsten Urform- und Formgebungsverfahren für metallische Werkstoffe. Bei der Erstarrung eines Gussstücks liegt in der Regel keine einheitliche Temperaturverteilung vor. Vielmehr führen u.a. Temperaturunterschiede zur Gefäßwand oder lokal unterschiedliche Freisetzung von latenter Wärme zur Ausbildung von Temperaturgradienten, die die Gefügebildung und damit auch die Eigenschaften des Gussstücks beeinflussen. Gezielt angewandt wird die Erstarrung im Temperaturgradienten beispielsweise beim Bridgman-Verfahren zur Züchtung von Kristallen mit hoher Reinheit. Zudem werden in der Grundlagenforschung gerichtete Erstarrungsexperimente im Temperaturgradienten durchgeführt, um die Gefügebildung bei der Erstarrung unter definierten Bedingungen zu untersuchen. Wird eine Legierung beim Schmelzen bzw. Erstarren einem Temperaturgradienten ausgesetzt, bildet sich ein Bereich aus, in dem Festphase und Schmelze nebeneinander vorliegen. Dieser Bereich wird aufgrund seiner breiartigen Konsistenz als Mushy Zone bezeichnet.

In der Mushy Zone laufen eine Reihe von Umschmelzprozessen ab, die die lokalen Anteile an Schmelz- und Festphasen und damit auch die Gefügebildung beeinflussen. Wird die Mushy Zone über längere Zeit einem Temperaturgradienten ausgesetzt, führen diese Umschmelzprozesse zur Ausbildung eines makroskopischen Konzentrationsgradienten entlang des Temperaturgradienten. Gleichzeitig nimmt der Anteil der Schmelzphase mit der Zeit ab, bis die Mushy Zone schließlich komplett erstarrt ist und ein einphasiger Bereich zurückbleibt.

Bisherige Untersuchungen zu den in der Mushy Zone ablaufenden Prozessen beschränken sich hauptsächlich auf binäre Legierungen und insbesondere solche, bei denen lediglich eine einzige Phase erstarrt. Die Prozesse, die in diesem Fall während der Erstarrung der Mushy Zone ablaufen, sind weitestgehend verstanden. Allerdings wurden diese bisher vor allem getrennt voneinander betrachtet, sodass über Wechselwirkungen zwischen ihnen wenig bekannt ist. Ebenfalls wurden die Effekte in mehrphasige und mehrkomponentige Systeme bisher kaum untersucht, wobei in diesen Systemen komplexere Wechselwirkungen und damit auch bisher unbekannte Effekte zu erwarten sind.

Da Schmelze und Festphasen in der Regel unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, ändert sich im Laufe der Erstarrung mit den sinkenden Schmelzanteilen auch die lokale Wärmeleitfähigkeit in der Probe, wodurch sich auch der Temperaturverlauf entlang der Probe ändern sollte. Obwohl dieser Effekt prinzipiell bekannt

ist, gehen bisherige Untersuchungen zur Erstarrung der Mushy Zone von einem über die Länge der Mushy Zone konstanten Temperaturgradienten aus.

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit sollen zum Verständnis der während der Durcherstarrung der Mushy Zone ablaufenden Prozesse und ihrer Wechselwirkungen beitragen. Dazu wird die Gefügeausbildung in mehrphasigen und mehrkomponentigen Legierungen untersucht und der Einfluss sich ändernder Schmelzanteile auf den Temperaturverlauf und damit auch auf die Durcherstarrung der Mushy Zone beschrieben. Die Untersuchung der Dynamik in der Mushy Zone soll vorwiegend grundlegende Fragen klären, wird aber auch ausgenutzt, um intermetallische Phasen, deren Herstellung über herkömmliche Methoden schwierig ist, mit hoher Reinheit und in für kalorimetrische Messungen ausreichender Menge herzustellen.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Umschmelzprozesse im stationären Temperaturgradienten

Wird ein Temperaturgradient so an eine Probe angelegt, dass das geheizte Probenende vollständig aufschmilzt während das kältere Ende vollständig fest bleibt, bildet sich im Bereich zwischen der Position der Liquidustemperatur und der Position der Solidustemperatur ein teilweise aufgeschmolzener Bereich aus. Dabei bildet sich die Schmelzphase bevorzugt an den Grenzflächen niedrigschmelzender Phasen im Gefüge oder, bei einphasigen Legierungen, als Film entlang der Korngrenzen oder als Schmelztröpfchen an Versetzungen innerhalb der Körner [1, 2]. Der Bereich, in dem Schmelze und Festphase nebeneinander vorliegen, wird auch als Mushy Zone bezeichnet.

Innerhalb der Mushy Zone laufen eine Reihe von Umschmelzprozessen ab, die das Gefüge, die Konzentrationsverteilung und die Phasenverteilung in der Mushy Zone beeinflussen. Bei ausreichend langen Haltezeiten im Temperaturgradienten führen diese Effekte zu einer vollständigen Durcherstarrung der Mushy Zone. In einem Reviewpaper gibt Rettenmayr [3] einen Überblick über diese Effekte. Einige von ihnen sollen in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben werden.

#### 2.1.1 Temperaturgradientenzonenschmelzen (TGZS)

Wird eine von der Festphase umgebene, geschmolzene Zone einem Temperaturgradienten ausgesetzt, so bewegt sich diese durch den Festkörper. Grund dafür sind unterschiedliche Konzentrationen an den Grenzflächen am wärmeren und kälteren Ende der Schmelzzone, die sich entsprechend des Phasendiagramms durch die lokal unterschiedlichen Temperaturen ausbilden. Die unterschiedlichen Konzentrationen bewirken einen Diffusionsfluss in der Schmelze, in dessen Folge an einem Ende eine Übersättigung an Legierungsatomen entsteht, während das andere Ende verarmt. Um das Gleichgewicht wieder herzustellen, schmilzt ein Ende auf, während das andere erstarrt. Die flüssige Zone wandert somit durch den Temperaturgradienten [4, 5, 6].

Zuerst entdeckt und beschrieben wurde TGZS von Pfann [7], der auch mögliche Anwendungen des Effektes vorschlägt. Tiller [4, 5] untersucht verschiedene Schmelzgeometrien und stellt fest, dass TGZS sowohl bei flüssigen Platten bzw. Filmen als auch bei kugel- oder zylinderförmigen Schmelzeinschlüssen auftritt. Die mittlere Ge-

schwindigkeit, mit der sich die Schmelze durch den Festkörper bewegt, wurde von Allen und Hunt [8, 9] mit

$$v = -\frac{G_T D_L}{m_L c_L (1 - k)} \quad (2.1)$$

quantifiziert. Dabei leiten sie auch unterschiedliche Schmelz- und Erstarrungsgeschwindigkeiten für das wärmere und kältere Ende der Schmelzzone her, die zur Vergrößerung von im Temperaturgradienten wachsenden Dendriten führen:

$$v_{\text{warm}} = -\frac{G_T D_L}{m_L c_L (1 - k)} \left(1 - \frac{R' L}{2 D_L}\right) \quad (2.2)$$

$$v_{\text{kalt}} = -\frac{G_T D_L}{m_L c_L (1 - k)} \left(1 + \frac{R' L}{2 D_L}\right) \quad (2.3)$$

Dabei entspricht  $R'$  der Isothermengeschwindigkeit und  $L$  der Breite der Schmelzzone.

Zudem sagen sie voraus, dass TGZS, zusammen mit Vergrößerung, einen Abbau von Mikroseigerungen bei dendritischer Erstarrung bewirkt. Kraft et al. [10] führen dazu Berechnungen durch, die den homogenisierenden Effekt von TGZS nachweisen.

Li et al. [11] untersuchen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung den Einfluss von TGZS bei der gerichteten Erstarrung von Sn-13 Gew.% Bi-Legierungen. Sie bestimmen dabei die Rückschmelzgeschwindigkeit an Sekundärdendritenarmen in Abhängigkeit der Abkühlrate und des Temperaturgradienten. Mit steigender Abkühlrate nimmt die Rückschmelzgeschwindigkeit durch TGZS linear ab bis sie nicht mehr nachweisbar ist, da sie von Erstarrungseffekten überlagert ist. Daneben wird der Einfluss von Tertiärdendritenarmen auf TGZS untersucht und festgestellt, dass diese die Rückschmelzrate erhöhen. Li et al. führen deshalb einen Korrekturterm in die von Allen und Hunt [9] entwickelte Formel zur Berechnung der Geschwindigkeiten am kalten und warmen Ende ein, der den Anteil an Tertiärarmen im Querschnitt berücksichtigt.

Nguyen-Thi et al. [12] untersuchen in Al-Ni und Al-Li-Legierungen den Einfluss von TGZS während der thermischen Stabilisierungsphase, die normalerweise vor gerichteten Erstarrungsexperimenten durchgeführt wird. Die sich beim Aufheizen in der Mushy Zone ausbildenden Schmelztröpfchen und -kanäle bewegen sich durch TGZS entlang der Temperaturgradienten hin zu Bereichen mit höheren Temperaturen. Nguyen et al. stellen dabei fest, dass die Geschwindigkeit der Schmelztröpfchen

etwa halb so groß ist wie die der Schmelzkanäle, die senkrecht zum Temperaturgradienten liegen, was bewirkt, dass die Schmelztröpfchen von den Schmelzkanälen eingefangen werden. Kanäle, die parallel zum Temperaturgradienten verlaufen wandern dagegen deutlich langsamer, wofür die Autoren Kapillarkräfte verantwortlich machen. Die Bewegung der Schmelzeinschlüsse, die bei den verwendeten Ausgangskonzentrationen eine höhere Konzentration an Legierungselementen aufweisen, bis in die Schmelzzone über der Mushy Zone führt schließlich zu einer Verarmung an Legierungselementen in der Mushy Zone und einer Anreicherung in der Schmelze oberhalb der Mushy Zone. Dies bewirkt, dass die Mushy Zone erstarrt und sich ein einphasiger Bereich der primären Aluminiummischkristallphase bildet, während sich die Mushy Zone durch die bei höheren Schmelzkonzentrationen niedrigere Liquiduskonzentration verkürzt.

Nguyen-Thi et al. [13] messen die Geschwindigkeit von Tröpfchen im stationären Temperaturgradienten in situ mit Hilfe von Synchrotronstrahlung. Sie beobachten, dass die Geschwindigkeit der Tröpfchen zunächst mit der von Allen und Hunt [8] hergeleiteten Formel übereinstimmt. Bei längeren Haltezeiten beobachten sie eine Abnahme der Geschwindigkeit, was sie auf die Abflachung des Temperaturgradienten durch die mit steigendem Festkörperanteil bessere Wärmeleitung zurückführen.

Pan et al. [14] entwickeln ein analytisches Modell zur Beschreibung von TGZS, das sowohl im stationären Fall als auch bei gerichteter Erstarrung gilt und mit dem sich die Tröpfchenbewegung für eine beliebige Ausgangsposition vorhersagen lässt. Nach ihren Berechnungen bewegen sich Tröpfchen umso schneller, je näher zur Position der Liquidustemperatur ihre Ausgangsposition ist. Weiterhin sagen sie in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Verteilungskoeffizienten eine kritische Tröpfchenposition voraus. Befindet sich ein Tröpfchen oberhalb dieser Position, wandert es in Richtung Liquidustemperatur. Dagegen nähern sich Tröpfchen, die sich zu Beginn unterhalb der kritischen Position befinden, im Laufe der Erstarrung der Position der Solidustemperatur an und verschwinden schließlich im Festkörper. Analog dazu sagen sie eine kritische Ziehgeschwindigkeit voraus, bei der die Tröpfchenposition relativ zur wandernden Solidus- bzw. Liquidustemperatur konstant ist.

### **2.1.2 Bewegung flüssiger Filme (LFM)**

Ein flüssiger Film, der sich in einem vorwiegend festen Gefüge befindet, kann sich unabhängig von äußeren thermischen Gradienten durch gleichzeitiges Schmelzen und Erstarren bewegen (Liquid Film Migration, LFM). Erstmals wird dieser Effekt von Yoon und Huppmann [15] dokumentiert, die Gefügeveränderungen beim Flüssig-

phasensintern von Wolfram in flüssigem Nickel untersuchen. Sie beobachten, dass sich Filme aus flüssigem Nickel durch die Pulverteilchen aus Wolfram bewegen, wobei reines Wolfram vor dem Film aufgelöst wird, während sich ein Mischkristall mit der Gleichgewichtskonzentration von etwa 0,2% Ni hinter dem flüssigen Film abscheidet.

Der genaue Mechanismus hinter der Bewegung flüssiger Filme ist umstritten. Oft wird LFM als Spezialfall der diffusionsinduzierten Korngrenzenbewegung eingeordnet, bei der unterschiedliche chemische Potentiale in benachbarten Körnern zu einer Bewegung der Korngrenze führen [16]. Eine weit verbreitete Annahme ist, dass unterschiedliche Kohärenzspannungen in benachbarten Körnern die treibende Kraft der LFM darstellen. Hillert stellt zum Einfluss der Kohärenzspannungen ein Modell auf und kommt zu dem Schluss, dass nicht der Unterschied der Kohärenzspannung selbst als Triebkraft ausreichend ist. Viel mehr bewirken Kohärenzspannungen Hillert zufolge eine Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen an der fest-flüssig-Grenzfläche. Die damit verbundenen unterschiedlichen chemischen Potentiale erzeugen einen Diffusionsfluss, der zur Erstarrung des Filmes an Körnern hoher Kohärenzspannung und zum Aufschmelzen von Körnern niedriger Kohärenzspannung führt, was eine Bewegung des Films zur Folge hat.

Rhee und Yoon [17] überprüfen die Theorie, nach der Kohärenzspannungen für die Bewegung flüssiger Filme verantwortlich sind. Dabei stellen sie durch Variation der Zusammensetzung von Mo-Ni-Legierungen mit Zusätzen von Co und Sn unterschiedliche Kohärenzspannungen ein und messen die Strecke, über die sich die flüssigen Filme bewegt haben. Sie stellen fest, dass in quaternären Legierungen, bei denen lediglich minimale Kohärenzspannungen zu erwarten sind, keine Bewegung der Schmelzfilme zu beobachten ist.

Barker und Purdy [18] beobachten eine Verlangsamung der Bewegung flüssiger Filme, die sie auf die Bewegung der Filme gegen ihren Krümmungsdruck zurückführen. Sie entwickeln ein Modell, das flüssige Filme während der Bewegung als eigenständige Phase mit zwei gekoppelten Grenzflächen darstellt.

Kuo und Fournelle [19] führen isotherme Halteexperimente im fest-flüssig-Zweiphasengebiet in Al-2,07 Gew% Cu-Legierungen durch und werten die Bewegung der sich an den Korngrenzen bildenden flüssigen Filme aus. Sie stellen fest, dass sich sowohl flüssige Filme als auch die Korngrenzen bewegen, wobei die Bewegung der flüssigen Filme etwa doppelt so schnell ist und sowohl mit als auch gegen die Krümmung erfolgen kann. Bei der Bewegung der flüssigen Filme durch die Körner bilden sich kleinere Körner, die von flüssigen Filmen abgegrenzt sind. Kuo und Fournelle nennen diesen Effekt diffusionsinduzierte Rekristallisation. Mit längeren Haltezei-

ten nimmt die Geschwindigkeit von Korngrenzenbewegung und der Bewegung der flüssigen Filme ab. Die Bewegungslänge über die Haltezeit  $t$  ist proportional zu  $t_n$ , wobei  $n$  zwischen 0,2 und 0,25 liegt. Die Grenzflächenenergie durch Krümmung der flüssigen Filme ist deutlich größer als die mögliche Energie von Kohärenzspannungen. Kuo und Fournelle schlussfolgern deshalb, dass Kohärenzspannungen nicht die alleinige Triebkraft für die Bewegung von flüssigen Filmen sein können.

Kirkaldy [20] stellt ein Modell zur Bewegung flüssiger Filme auf. Anstatt einer planaren Grenzfläche, wie sie bis dahin zur Beschreibung der Bewegung flüssiger Filme verwendet wurde, verwendet er eine parabolische Grenzfläche. Dies hat den Vorteil, dass die Massenbilanz bei seinen Berechnungen nicht verletzt wird. Wie Kuo und Fournelle [19] widerspricht er der Theorie, dass Kohärenzspannungen die Triebkraft für die anhaltende Bewegung flüssiger Filme sind. Er argumentiert, dass Metalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes eine hohe Verformbarkeit aufweisen, wodurch Kohärenzspannungen schnell abgebaut werden können. Als Ursache für die Bewegung der Filme schlägt er Konzentrationsunterschiede benachbarter Grenzflächen vor, z.B. durch Anisotropie der Grenzflächenenergie. Die Ursache für die Verlangsamung der Filme sieht er im bei längeren Haltezeiten steigenden Krümmungsdruck.

Buchmann und Rettenmayr [21] führen Experimente im Temperaturgradienten durch und beobachten in ihren Proben eine signifikant schnellere Kornvergrößerung als unter isothermen Bedingungen zu erwarten wäre. Sie schlussfolgern daraus, dass neben dem Abbau von Grenzflächenenergien noch eine weitere Triebkraft eine Rolle spielt und schlagen den Abbau von Übersättigungen vor. Die Bewegung flüssiger Filme klassifizieren sie als einen möglichen Mechanismus zum Abbau der Übersättigungen. In ihren Experimenten tritt die Bewegung flüssiger Filme sowohl parallel als auch senkrecht zum Temperaturgradienten auf, wobei die vertikale Bewegung längs des Temperaturgradienten zur Kornstreckung führt. Als mögliche Ursache für die Bewegung flüssiger Filme schlagen sie Fluktuationen in der Konzentration oder im Temperaturgradienten vor, durch die eine Asymmetrie im Konzentrationsprofil über den flüssigen Film entsteht. Folglich erstarrt die eine Seite des Films, während die andere Seite schmilzt, was zu einer Bewegung des Films führt.

Fischer et al. [2] führen weitere Experimente zur Bewegung der flüssigen Filme im Temperaturgradienten durch. Sie beobachten eine Segmentation der flüssigen Filme, d.h. eine entkoppelte Bewegung benachbarter Abschnitte eines Filmes in entgegengesetzte Richtungen. Sie sehen darin ein weiteres Indiz für Fluktuationen als Auslöser der Bewegung flüssiger Filme. Sie messen außerdem das Konzentrationsprofil über einen erstarrten flüssigen Film. Die Konzentration an der schmelzenden Grenzfläche entspricht der Ausgangskonzentration, während die Konzentration an der wiederer-

starrenden Grenzfläche hinter dem flüssigen Film der Gleichgewichtskonzentration aus dem Phasendiagramm entspricht. Sie belegen damit, dass die Bewegung flüssiger Filme zum Abbau von Übersättigungen führt.

Rettenmayr und Kashin [22] simulieren den Einfluss von Konzentrationsunterschieden an benachbarten Grenzflächen auf Bewegung von flüssigen Filmen. Sie weisen nach, dass bereits Konzentrationsunterschiede von 0,001 at% zur Bewegung eines flüssigen Films führen können. In den ersten 10  $\mu\text{s}$  ist die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze geschwindigkeitsbestimmend. Danach nimmt die Geschwindigkeit der flüssigen Filme deutlich ab, da sich der Konzentrationsgradient in der Schmelze umkehrt. Durch Diffusion im Festkörper bewegt sich der Film dennoch weiter, allerdings mit deutlich geringerer Geschwindigkeit.

### 2.1.3 Dendritenvergrößerung

Dendritenvergrößerung ist das Resultat von Umschmelzprozessen, deren Triebkraft die Verringerung der Grenzflächenenergie ist. Hierbei schmelzen in der Regel stark konvex gekrümmte Bereiche auf, während an schwach konvex oder an konkav gekrümmten Bereichen gleichzeitig Erstarrung stattfindet. In der Literatur werden dafür 4 Mechanismen beschrieben, die alle bei Gefügeuntersuchungen nachgewiesen worden:

- radiales Aufschmelzen von Dendritenarmen [23]
- axiales Zurückschmelzen von Dendritenarmen [24]
- Abschmelzen an der Dendritenwurzel [25]
- Koaleszenz benachbarter Dendritenarme [26]

Die damit verbundene Abnahme der Zahl der Dendritenarme führt zur Abnahme des Sekundärdendritenarmabstands, der häufig als Maß für Dendritenvergrößerung verwendet wird. Die Umschmelzprozesse bewirken eine Homogenisierung in den Dendritenarmen, da Bereiche mit niedriger Konzentration aufschmelzen, während in anderen Bereichen Erstarrung mit höherer Konzentration stattfindet. Die Phasenanteile im Gefüge werden von den Vergrößerungsprozessen nicht beeinflusst.

Unter Anwesenheit von Temperaturgradienten führt TGZS zum Schmelzen an der wärmeren Seite von Dendritenarmen, während an der kälteren Seite Erstarrung stattfindet. Dies führt zur Wanderung der Dendritenarme gegen den Temperaturgradienten. Da die Schmelzgeschwindigkeit am wärmeren Ende geringfügig langsamer ist als die Erstarrungsgeschwindigkeit am kälteren Ende [8, 9], führt TGZS zur weiteren Vergrößerung der Dendritenarme.



### 2.1.4 Effekte in mehrphasigen Legierungen

Su et al. [27] führen Temperaturgradienten-Halteexperimente mit Proben einer peritektischen Al-18 at% Ni-Legierung mit verschiedenen Haltezeiten durch. Sie beobachten die Ausbildung zweier Zonen, deren Gefüge sich in der Art der auftretenden Phasen und in entsprechenden Phasenanteilen unterscheiden. Im Bereich zwischen der Liquidustemperatur und der peritektischen Temperatur der  $\text{Al}_3\text{Ni}$ -Phase liegt im abgeschreckten Gefüge die  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ -Phase neben der abgeschreckten Schmelze vor. Im Temperaturbereich zwischen der peritektischen Temperatur und der eutektischen Temperatur liegt  $\text{Al}_3\text{Ni}$  neben der abgeschreckten Schmelze vor. An der peritektischen Temperatur beobachten sie, dass die  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ -Phase teilweise aufschmilzt. Diesen Prozess erklären sie mit Hilfe eines analytischen Modells zur Diffusion im Temperaturgradienten. Nach ihrem Modell führen unterschiedliche Liquidusanstiege oberhalb und unterhalb der peritektischen Temperatur zu unterschiedlichen Diffusionsflüssen oberhalb und unterhalb der peritektischen Temperatur. Dieser Flussunterschied bewirkt eine Verringerung der Ni-Konzentration an der peritektischen Temperatur. Die Autoren schlussfolgern, dass sich die  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ -Phase auflöst, um das lokale Gleichgewicht wieder herzustellen.

Liu et al. [28] untersuchen diesen Effekt genauer. Mit Hilfe von EDX-Messungen in einem abgeschreckten Schmelzkanal nahe der peritektischen Temperatur stellen sie fest, dass die Ni-Konzentration in der Schmelze unterhalb der peritektischen Temperatur erhöht ist, während sie in einem schmalen Bereich oberhalb der peritektischen Temperatur leicht erniedrigt ist. Die Breite dieser Bereiche schätzen sie mit 1–2 K ab. Der Ni-verarmte Bereich ist derjenige, in dem die Auflösung der  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ -Phase beobachtet wird. Zur Erklärung dieses Effektes stellen sie ein Modell auf, das die Diffusion im Temperaturgradienten im Bereich um die Position der peritektischen Temperatur beschreibt: In den Schmelzbereichen in der Mushy Zone liegt ein Gradient in der Ni-Konzentration vor, der durch den Temperaturgradienten und den Liquidusanstieg im Phasendiagramm definiert ist. Der Konzentrationsgradient bewirkt einen Fluss an Ni-Atomen zu niedrigeren Temperaturen. Die Ni-Konzentration im Bereich oberhalb der peritektischen Temperatur nimmt ab, während die Ni-Konzentration im Bereich unterhalb der peritektischen Temperatur zunimmt. Im Bereich oberhalb der peritektischen Temperatur tritt die peritektische Reaktion  $\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{L} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}$  auf, was im Widerspruch zur Gleichgewichtsthermodynamik steht. Sie ordnen diese Reaktion deshalb als Ungleichgewichtseffekt ein.

Liu et al. [29] untersuchen den Effekt von TGZS auf die Bewegung von Dendritenarmen in gerichtet erstarrten peritektischen Al-Ni und Sn-Ni-Legierungen. Sie stellen

fest, dass die peritektische Phase durch TGZS am kälteren Ende der Sekundärdendritenarme aufschmilzt. Ausgehend von ihren Beobachtungen teilen die Autoren die dendritische Erstarrung von peritektischen Legierungen im Temperaturgradienten in 4 Stadien ein, die sie mit einem analytischen Modell beschreiben: Unterhalb der Liquidustemperatur  $T_L$  erstarrt die Primärphase dendritisch. Beim Erreichen der peritektischen Temperatur  $T_p$  bildet sich eine Schicht der peritektischen Phase auf den Dendritenarmen. Im dritten Stadium schmilzt die peritektische Phase durch TGZS am kälteren Ende der Dendritenarme zurück, während sie am wärmeren Ende erstarrt. Im letzten Stadium verschwindet die Schmelzphase zwischen den Dendritenarmen. Das Rückschmelzen der peritektischen Phase wird dabei nur beobachtet, wenn die Abkühlrate hinreichend klein ist. Bei hohen Abkühlraten wird der durch TGZS bedingte Prozess von der Erstarrung aufgrund der äußeren Abkühlrate überlagert, so dass der Rückschmelzprozess nicht mehr nachgewiesen werden kann. Nach dem klassischen Modell für peritektische Erstarrung [30] bildet sich die peritektische Phase als durchgehende Schicht zwischen Primärphase und Schmelze, wodurch das Fortschreiten der peritektischen Reaktion gehemmt wird. Das von Liu et al. [29] beobachtete Aufschmelzen der peritektischen Phase am kälteren Ende der Dendritenarme durch TGZS hat zur Folge, dass die Primärphase nicht mehr vollständig von der peritektischen Phase bedeckt ist, wodurch die peritektische Reaktion beschleunigt wird. In einer aktuellen Publikation quantifizieren die Autoren diesen Effekt experimentell sowie mit Hilfe eines Modells [31]. Die Dicke der Primärphase nimmt mit sinkender Temperatur ab bis zu der Temperatur, an der die Schmelzphase zwischen den Dendritenarmen verschwindet. Bei Temperaturen darunter bleibt die Dicke dagegen konstant. Die Phasenanteile der Primärphase im dendritischen Gefüge nehmen unter Anwesenheit eines Temperaturgradienten deutlich schneller ab als bei isothermen Vergleichsexperimenten. Die Autoren schlussfolgern, dass die Auflösung der Primärphase nicht allein durch Diffusion in der Festphase, wie im klassischen Modell beschrieben, erfolgt sein kann. Umschmelzprozesse, die durch die unvollständige Bedeckung der Primärphase ermöglicht sind, führen zu einer Beschleunigung des Auflösungsvorgangs.

## 2.2 Massetransport im stationären Temperaturgradienten

Lograsso und Hellawell [32] untersuchen Konzentrations- und Phasenverteilungen die aus der Umverteilung von Legierungselementen durch TGZS hervorgehen. In ihren theoretischen Überlegungen gehen sie davon aus, dass die Schmelze in der Mushy Zone in Form von Schmelzeinschlüssen vorliegt und durch TGZS aus der Mushy

Zone heraus wandert. In der Schmelzzone oberhalb der Mushy Zone erhöht sich die Konzentration zunächst, während die Konzentration der zurückbleibenden Festphase zunächst den Soliduskonzentrationen im Gleichgewicht folgt. Im stationären Zustand nach vollständiger Erstarrung der ehemaligen Mushy Zone und Konzentrationsausgleich in der Festphase sagen sie die Bildung eines Schmelz- und eines Festphasenbereichs in der Probe vor, in denen jeweils eine konstante Konzentration vorliegt. Die Konzentration in den jeweiligen Bereichen sowie deren Länge ergibt sich dabei aus dem Phasendiagramm und der Massebilanz. Lograsso und Hellawell untersuchen auch den Fall einer peritektischen Modelllegierung. Für den stationären Zustand sagen sie eine Separation von Hochtemperatur- und peritektischer Phase in zwei getrennten Bereiche entlang der ehemaligen Mushy Zone voraus. Sie schlussfolgern, dass TGZS zur Herstellung von peritektischen Phasen ausgenutzt werden kann. Die Haltezeit, die zum Erreichen des stationären Zustands nötig ist, schätzen sie für typische Temperaturgradienten und Diffusionskoeffizienten im Bereich von einigen Stunden ab.

Buchmann und Rettenmayr [21] messen die Konzentrationsverteilung entlang der ehemaligen Mushy Zone in Proben einer Al-Cu-Legierung, die 1 h in einem Temperaturgradienten von bis zu 12 K/mm gehalten wurden und dabei vollständig durcherstarrt sind. Der von ihnen gemessene Konzentrationsverlauf folgt der Soliduslinie im Phasendiagramm. Einen vollständigen Konzentrationsausgleich in der Festphase, wie er von Lograsso und Hellawell [32] vorausgesagt wurde, beobachten sie demnach bei den von ihnen verwendeten Haltezeiten nicht.

Bösenberg et al. [33] untersuchen die Konzentrationsverteilung in der Mushy Zone nach verschiedenen Haltezeiten. Sie beobachten, dass schon nach wenigen Minuten starke Konzentrationsänderungen in der Mushy Zone auftreten. Nach 15 min entsprechen die gemessenen Konzentrationen entlang der Mushy Zone in etwa den Soliduskonzentrationen aus dem Phasendiagramm. Aus der Tatsache, dass die Diffusionslänge für die Schmelze für die gegebenen Haltezeiten nur in etwa einem Drittel der Mushy Zone-Länge entspricht, schlussfolgern sie, dass Diffusion in der Schmelze nicht der alleinige Mechanismus sein kann, der zur Veränderung der Konzentrationsverteilung führt. Als weitere Mechanismen werden Konvektion in der Schmelze und Umschmelzeffekte wie TGZS und die Bewegung flüssiger Filme aufgeführt.

Combeau et al. [34] entwickeln ein analytisches Modell für die Durcherstarrung unter konstantem Temperaturgradienten durch Massetransport über die Schmelzphase. Als Ausgangspunkt wird eine modifizierte Formulierung des 2. Fick'schen Gesetzes verwendet, bei der der im Temperaturgradient variierende Schmelzphasenanteil mit einbezogen wird. Es werden u.a. die zeitliche Entwicklung des Schmelzanteils ent-

lang der Mushy Zone sowie die Zeit, die zur vollständigen Durcherstarrung nötig ist, berechnet. Die Autoren verwenden dabei stark vereinfachte Phasendiagramme mit linearisierten Liquidus- und Soliduslinien. Dementsprechend wird der Liquidusanstieg  $m_L$  und der Verteilungskoeffizient  $k$  über den gesamten Erstarrungsbereich als konstant angenommen. Es werden 2 Fälle untersucht: Der erste entspricht einer Legierung, bei der die Solidustemperatur über der eutektischen Temperatur liegt. Im zweiten wird ein System betrachtet, bei dem der Verteilungskoeffizient  $k = 0$  (Soliduskonzentration  $c_S = 0$ ) ist und die Erstarrung an der eutektischen Temperatur endet. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Mushy Zone im ersten Fall vollständig durcherstarrt, wobei die Zeit, die dafür nötig ist vom Verteilungskoeffizienten  $k$  abhängt. Im zweiten Fall bleibt auch bei langen Haltezeiten ein Restschmelzanteil bestehen, dessen Wert von der Ausgangskonzentration, dem Liquidusanstieg und der Temperaturdifferenz zwischen Liquidus- und eutektischer Temperatur abhängt.

Fischer et al. [35] wenden das Modell von Combeau et al. [34] auf die Erstarrung von Al-3,7 Gew.% Cu an und vergleichen die berechneten Konzentrations- und Schmelzphasenverteilungen mit experimentellen Gefügen und Konzentrationsprofilen entlang der Mushy Zone. Laut Simulation nimmt der Phasenanteil der Schmelze im Bereich unterhalb der Liquidustemperatur am schnellsten ab, in dem der Gradient im Schmelzanteil am größten ist. Im Experiment ist die Erstarrung in diesem Bereich noch schneller als vom Modell vorausgesagt, wofür die Autoren Konvektion in der Schmelze und die stark vereinfachte Modellannahme der sofortigen Einstellung des Gleichgewichts verantwortlich machen. Dies hat zur Folge, dass Schmelzbereiche im kälteren Bereich der Mushy Zone „eingeschlossen“ werden und danach nur noch über TGZS aus der Mushy Zone wandern können. Aus der trotz starker Vereinfachungen im Modell (wie z.B. sofortige Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen, Vernachlässigung von Konvektion und Umschmelzeffekten wie TGZS, Annahme verbundener Schmelzkanäle) recht guten Übereinstimmung von Experiment und Simulation schlussfolgern die Autoren, dass der Massetransport in der Schmelzphase der maßgebende Prozess bei der Durcherstarrung der Mushy Zone ist.

Worster [36] entwickelt ein Modell zur Beschreibung der Ausbildung der Mushy Zone in einem Gefäß unendlicher Länge, das am unteren Ende gekühlt wird. Es wird dabei nicht von einem konstanten Temperaturgradienten, sondern von einem sich durch Wärmeentzug am gekühlten Ende verändernden Temperaturverlauf ausgegangen. Die Wärmeleitung und Diffusion wird unter Berücksichtigung von latenter Wärme gekoppelt berechnet. Mit Hilfe seines Modells berechnet Worster die Phasenanteile sowie die Position der Grenzflächen zwischen Mushy Zone und Schmelze und zwischen Mushy Zone und erstarrtem Festkörper. Die Annahme einer unend-

lichen Gefäßlänge hat zur Folge, dass die Grenzflächen zwischen Mushy Zone und Schmelze und zwischen Mushy Zone und erstarrter Festphase wandern. Deren Positionen ändern sich dabei jeweils proportional mit  $\sqrt{t}$ . Die Länge der Mushy Zone nimmt damit stetig zu und es wird kein stationärer Zustand erreicht.

Gewecke und Schulze [37] modifizieren Worsters Modell [36] und wenden es auf den Fall eines Tanks mit endlicher Länge an, bei dem die Schmelze von unten gekühlt wird. Im Gegensatz zu Worster vernachlässigen sie die latente Wärme. Im Gegensatz zu Worsters Ergebnissen mit unendlicher Tanklänge stellt sich im Modell mit endlicher Länge ein stationäres Temperaturprofil mit einem konstanten Temperaturgradienten ein, wodurch die weitere Ausbreitung der Mushy Zone gestoppt wird. Nach der raschen Ausbreitung der Mushy Zone während sich das stationäre Temperaturprofil einstellt, zieht sich die Grenzfläche zwischen Mushy Zone und Schmelze wieder langsam zurück. Die Grenzfläche zwischen Mushy Zone und erstarrtem Festkörper schreitet dagegen weiter fort, bis die Mushy Zone verschwindet und ein scharfer Übergang zwischen Schmelze und Festkörper entsteht. Das Verschwinden der Mushy Zone ist ein Resultat der Diffusion in der Schmelze. Bei Vergleichsrechnungen unter Vernachlässigung der Diffusion zeigt sich kein Rückzug der Grenzfläche zwischen Schmelze und Mushy Zone und kein Fortschreiten der Grenzfläche zwischen Mushy Zone und Festkörper.

Abou-Jaoude et al. [38, 39] führen in-situ Untersuchungen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durch. Durch einseitiges Kühlen der Schmelze einer Al-4 Gew% Cu-Legierung erzeugen sie einen Temperaturgradienten, in dem sich eine Mushy Zone ausbildet. Anschließend halten sie die Temperaturen konstant und messen die Position der Grenzflächen am heißen und kalten Ende der Mushy Zone als eine Funktion der Zeit. Ihre Ergebnisse zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gewecke und Schulze [37]. Messungen der Geschwindigkeit von Schmelztröpfchen in der Mushy Zone ergeben Werte, die in der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeit der Grenzfläche zwischen vollständig erstarrten Festkörper und Mushy Zone. Sie schließen daraus, dass es einen Zusammenhang zwischen den Triebkräften für die Erstarrung der Mushy Zone und für TGZS. Neben den Grenzflächenpositionen messen Abou-Jaoude et al. [39] auch die Konzentration in der Schmelze oberhalb der Mushy Zone. Sie beobachten, dass die Schmelzkonzentration während der Durcherstarrung der Mushy Zone zunächst steigt, wobei die Konzentration an der Grenzfläche zur Mushy Zone am höchsten ist. Sobald die Mushy Zone vollständig durcherstarrt ist, gleichen sich die Konzentrationsunterschiede in der Schmelze aus, wobei die Konzentration an der fest-flüssig-Grenzfläche sinkt. Aus ihren Ergebnissen schließen die Autoren, ähnlich wie Fischer et al. [35], dass

Massetransport von kälteren in wärmere Bereiche der Mushy Zone der bestimmende Prozess ist, der zur Durcherstarrung der Mushy Zone führt.

Liu et al. [40] führen Halteexperimente im Temperaturgradienten in peritektischen Al-25 at% Ni-Legierungen durch. Nach dem Abschrecken der Proben nach verschiedenen Haltezeiten beobachten sie, dass sich zwei getrennte Zonen in der Mushy Zone ausbilden. Im Temperaturbereich zwischen der Liquidustemperatur und der peritektischen Temperatur liegt  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  neben der abgeschreckten Schmelze vor, während im Temperaturbereich zwischen peritektischer Temperatur und eutektische Temperatur  $\text{Al}_3\text{Ni}$  neben der abgeschreckten Schmelze vorliegt. Mit steigender Haltezeit verringert sich der Schmelzanteil in der Mushy Zone und die Länge der Mushy Zone nimmt ab. Die Konzentrationen in  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{Al}_3\text{Ni}$  folgen nach 2 h Haltezeit den Soliduskonzentrationen aus dem Phasendiagramm, ähnlich wie es auch z.B. von Bösenberg et al. [33] in einphasigen Legierungen beobachtet wurde. Zur Vorhersage der Schmelzkonzentration am Ende der Durcherstarrung stellen Liu et al. ein analytisches Modell auf. Sie stellen fest, dass die Abweichung der Schmelzkonzentration von der Ausgangskonzentration groß ist, wenn der Temperaturgradient flach ist und wenn der Konzentrationsunterschied zwischen Ausgangskonzentration und Soliduskonzentration groß ist.

Aitta et al. [41] erstarren eine  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  Lösung durch Kühlen von unten. Die Bedingungen für ihre Experimente wählen sie dabei so, dass keine nennenswerte Konvektion zu erwarten ist. Sie beobachten die Ausbildung von 2 Zonen in der sich bildenden Mushy Zone: In der ersten liegt neben der Schmelze eine Festphase vor. In der zweiten Zone am gekühlten Ende liegen 2 Festphasen neben der Schmelze vor. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Grenzflächen zwischen Mushy Zone und Schmelze und an der internen Grenzfläche in der Mushy Zone messen sie als proportional zur Wurzel der Zeit, was für diffusionskontrolliertes Wachstum mit vernachlässigbarer Konvektion zu erwarten ist. Neben der Position der Grenzflächen messen sie auch die Konzentration in der Flüssigphase an verschiedenen Positionen. Aus den Konzentrationswerten leiten sie die Position der eutektischen Rinne im ternären Phasendiagramm des verwendeten Systems ab

Anderson [42] entwickelt das Modell von Worster [36] weiter und wendet es auf ternäre Systeme an. Die Ergebnisse vergleicht er mit den Messungen von Aitta et al. [41] und erhält eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dabei stimmt der zeitliche Verlauf der berechneten Positionen zwischen Schmelze und Mushy Zone deutlich besser mit den Ergebnissen von Aitta et al. [41] überein als für die Position der kotektischen und eutektischen Umwandlungstemperatur, was sie auf eine im Experiment verzögerte Keimbildung zurückführen.

Das Modell von Anderson nimmt komplette Unmischbarkeit in den Festphasen und einen linearen Verlauf der Liquidusfläche an, was die Anwendbarkeit auf metallische Systeme einschränkt.

Insgesamt ist der Massetransport in der Mushy Zone für binäre Legierungen, bei denen nur eine Phase erstarrt, recht gut verstanden. Deutlich weniger untersucht ist dagegen die Erstarrung von mehrphasigen und höherkomponentigen Legierungen.

### 2.3 Gerichtete Erstarrung mit ebener Front

Bei gerichteter Erstarrung wird eine Probe erstarrt, indem sie mit definierter Geschwindigkeit durch einen Temperaturgradienten bewegt wird. Die Erstarrung kann mit ebener Front, zellulär oder dendritisch erfolgen. Rutter und Chalmers [43] führen als Kriterium für die Ausbildung einer ebenen Front das Konzept der konstitutionellen Unterkühlung ein. Es wird dabei davon ausgegangen, dass eine ebene Front dann instabil wird, wenn die reale Temperatur der Schmelze vor der Erstarrungsfront geringer ist als die für die lokal vorliegende Konzentration vom Phasendiagramm vorgegebene Temperatur. Dies ist der Fall, wenn der äußere Temperaturgradient kleiner ist als der Gradient der Liquidustemperatur an der Erstarrungsfront. Die Bedingung für eine stabile Erstarrungsfront lässt sich wie folgt formulieren:

$$\frac{G_T}{v} \geq -\frac{m_L c_0 (1 - k)}{D_L} \quad (2.4)$$

Die konstitutionelle Unterkühlung liefert ein qualitatives Kriterium für die Stabilität der Erstarrungsfront. Mullins und Sekerka [44] untersuchen in ihrer Perturbationsanalyse die Bedingungen für das Aufbrechen der Erstarrungsfront quantitativ. Neben einer kritischen Erstarrungsgeschwindigkeit für stabiles Wachstum lässt sich aus ihrem Modell auch die Wellenlänge von Perturbationen bei instabilem Wachstum ableiten. Dabei berücksichtigen sie sowohl den Stofftransport als auch den Wärmefluss an der Erstarrungsfront.

Das Konzentrationsprofil, das sich entlang einer gerichtet erstarrten Probe ausbildet, wird vom Massetransport in Schmelze und Festkörper bestimmt. Bei vollständigem Konzentrationsausgleich in Schmelze und Festkörper würde die Konzentration entlang der Probe nach vollständiger Erstarrung konstant bei der Ausgangskonzentration  $c_0$  liegen. In der Realität ist der Massetransport begrenzt und es kommt zur Ausbildung von Segregationen entlang der Probe. Ein Modell zur Beschreibung des Konzentrationsprofils geht auf Scheil [45] zurück. Dabei wird vollständige Durchmi-

schung der Schmelze bei vernachlässigter Diffusion im Festkörper angenommen. Für das Konzentrationsprofil entlang der Probe ergibt sich danach:

$$c_s = k_0 c_0 (1 - f_S)^{k_0 - 1} \quad (2.5)$$

Nach diesem Modell erstarrt die Schmelze zu Beginn mit einer Konzentration von  $k_0 c_0$ , wobei die Konzentration zunächst langsam ansteigt und der Konzentrationsgradient gegen Ende immer steiler wird. Die idealisierten Bedingungen von Scheil stellen einen Grenzfall dar, der durch mechanisches oder magnetisches Rühren der Schmelze annähernd erreicht werden kann [46].

Tiller et al. [47] und Smith et al. [48] entwickeln ihre Modelle für den Fall, dass der Massetransport in der Schmelze ausschließlich über Diffusion stattfindet. Das daraus resultierende Konzentrationsprofil besteht aus 3 charakteristischen Zonen: Die Konzentration steigt zu Beginn von  $k_0 c_0$  auf  $c_0$  an (*initial transient*), bleibt im zweiten Bereich konstant bei  $c_0$  (stationärer Zustand) und steigt am Ende der Erstarrung wieder an (*final transient*).

In der Regel tritt neben Diffusion auch Konvektion in der Schmelze auf. Burton et al. [49] entwickeln deshalb ein Modell das beides berücksichtigt. Sie gehen davon aus, dass sich an der Erstarrungsfront eine Grenzschicht ausbildet, in der der Massetransport diffusionskontrolliert stattfindet. Dahinter gehen sie von einer starken Durchmischung der Schmelze durch Konvektion aus. Sie definieren einen effektiven Verteilungskoeffizienten  $k_{\text{eff}}$ , der von der Erstarrungsgeschwindigkeit, der Schichtdicke und dem Diffusionskoeffizienten der Schmelze abhängt. Der Konzentrationsverlauf ergibt sich analog zu Gl. 2.5, wobei  $k_0$  durch  $k_{\text{eff}}$  ersetzt wird. Die daraus erhaltenen Konzentrationen liegen zwischen denen für die Scheilbedingung und denen für reine Diffusion.

Zhao und Rettenmayr [46, 50] führen Experimente zur gerichteten Erstarrung in einem Hochfrequenz-Induktionsofen durch. Die im elektromagnetischen Feld induzierten Lorenzkraften erzeugen eine starke Konvektion in der Schmelze, wodurch diese gut durchmischt wird. Unter der Annahme, dass Festkörperdiffusion aufgrund der großen Längeskala der gerichtet erstarrten Probe vernachlässigbar ist, erreichen sie auf diese Weise Bedingungen, die annähernd den Scheilbedingungen entsprechen. Der von ihnen erzeugte Konzentrationsverlauf in einer gerichtet erstarrten Al-7 Gew.% Cu-Legierung stimmt gut mit einem unter Scheilbedingungen berechneten Verlauf überein. Die Autoren schlussfolgern daraus, dass die diffusionskontrollierte Grenzschicht an der Erstarrungsfront durch erzwungene Konvektion in der Schmelze so stark reduziert wird, dass sie keinen signifikanten Einfluss auf das Konzentrationsprofil hat.



Da der Konzentrationsverlauf unter Scheilbedingungen ausschließlich vom Phasendiagramm abhängig ist, schlagen sie die gerichtete Erstarrung mit ebener Front als Methode zur effizienten Bestimmung von fest-flüssig Gleichgewichtskonzentrationen vor. In einer Al-Cu-Fe-Mn-Si-Legierung beobachten sie die Erstarrung von verschiedenen intermetallischen Zweitphasen in voneinander räumlich getrennten Bereichen der Probe.

## 2.4 Methoden zur Herstellung intermetallischer Phasen

Eine naheliegende Methode, um intermetallische Phasen zu erhalten, ist die Herstellung aus der Schmelze. Dafür werden die reinen Komponenten im Verhältnis, das der chemischen Zusammensetzung der gewünschten intermetallischen Phase entspricht, aufgeschmolzen und anschließend wieder abgekühlt. Ein Überblick über verschiedene bei der Herstellung intermetallischer Phasen angewandter Gusstechniken wird in [51] gegeben. Da intermetallische Phasen häufig einen hohen Schmelzpunkt besitzen, sind für schmelzmetallurgische Herstellungsprozesse in der Regel hohe Temperaturen notwendig, wodurch sowohl der Minimierung von Oxidationsreaktionen als auch der Wahl eines geeigneten Tiegelmaterials eine besondere Bedeutung zukommt. Die Herstellung erfolgt deshalb häufig im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre.

Auf schmelzmetallurgischem Wege können lediglich kongruent schmelzende Phasen phasenrein hergestellt werden. Inkongruent schmelzende Phasen bilden beim Aufschmelzen ein Gemisch aus Schmelze und einer anderen Festphase. Im Umkehrschluss folgt daraus, dass das Erstarren einer Schmelze mit der Zusammensetzung einer inkongruent schmelzenden Phase zu einem Gemisch aus mehreren Festphasen führt. Wird nur eine geringe Menge der Phase benötigt, etwa für Untersuchungen der Kristallstruktur, können elektrochemische oder chemische Lösungsverfahren angewandt werden um einzelne Körner zu isolieren [52].

Die Herstellung größerer Mengen einer inkongruent schmelzenden Phasen aus der Schmelze kann über gerichtete Erstarrungsverfahren erfolgen. So stellt Christensen [53] einkristalline und polykristalline Proben der inkongruent schmelzenden Phase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  mit Hilfe eines modifizierten Zonenschmelzverfahrens über gerichtete Erstarrung her. Im modifizierten Zonenschmelzverfahren wird die Phase aus einer Schmelze der Zusammensetzung  $\text{Mo}_4\text{Si}$  erstarrt, wobei die Konzentration der Schmelze durch „Nachfüttern“ von  $\text{Mo}_3\text{Si}$  konstant gehalten wird. Norby und Christensen [54] wenden ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Einkristallen an, wobei in ihren Experimenten die Schmelzkonzentration der der gewünschten Phase entspricht.

Nicht immer ist die Herstellung über die Schmelze sinnvoll und möglich. Neben schmelzmetallurgischen Verfahren finden auch pulvermetallurgische Verfahren weit verbreitete Anwendung bei der Herstellung intermetallischer Phasen. Im Gegensatz zu den Herstellungsverfahren über die Schmelze lassen sich diese auch bei inkongruent schmelzenden Phasen, Tieftemperaturphasen ohne Gleichgewicht mit der Schmelze oder Phasen mit besonders hohem Schmelzpunkt anwenden. Dabei werden Pulver, die häufig aus den reinen Komponenten hergestellt sind, im Verhältnis der Zusammensetzung der gewünschten Phase gemischt, in die gewünschte Form gebracht und gesintert. Bei Verwendung besonders fein gemahlener Pulver lassen sich auf diesem Wege auch nanokristalline Werkstoffe herstellen [55, 56].

Die Bildung der intermetallischen Phasen erfolgt über Festphasenreaktionen und ist damit vergleichsweise langsam. Ein guter Phasenkontakt und hohe Temperaturen beschleunigen den Prozess. Eine Erhöhung der Reaktivität des Pulvergemisches kann durch mechanisches Legieren erfolgen, wobei die Ausgangskomponenten bei hohem Energieeintrag gemeinsam zu einem Pulver vermahlen werden [57, 58, 59, 56].

Neben herkömmlichen Sinterverfahren wurden in den letzten Jahren auch neuere Methoden zur Herstellung intermetallischer Phasen eingesetzt. Beispielsweise wurden B<sub>2</sub>-Aluminide und Titanide mit Hilfe der Verbrennungssynthese (SHS) erzeugt, die schneller und energiesparender als herkömmliche Verfahren ist [60, 58]. Dabei wird durch lokales Erwärmen eine stark exotherme, sich selbst fortpflanzende Reaktion angeregt, bei der sich die intermetallische Phase bildet. Eine Variation dieses Verfahrens ist die Mikrowellen-Verbrennungssynthese, bei der die Reaktion durch Mikrowellenstrahlung induziert wird [61, 62, 63, 64].

Bei stöchiometrischen Phasen mit vernachlässigbarem Löslichkeitsbereich ist die phasenreine Herstellung über pulvermetallurgische Verfahren schwierig, da schon kleine Schwankungen in der Ausgangskonzentration im Pulvergemisch zur Bildung von Zweitphasen führen.

Eine Möglichkeit stöchiometrische Phasen herzustellen ist das Zusammenschmelzen einer leicht überstöchiometrischen Probe mit einer leicht unterstöchiometrischen Probe. Das dabei zur Herstellung der reinen intermetallischen Phase benötigte Mischverhältnis lässt sich durch Messung des Volumenanteils der Phase in den Ausgangsproben bestimmen. Diese Methode ist lediglich für binäre Phasen anwendbar. Für höherkomponentige Phasen wären dafür mehrere Ausgangslegierungen nötig, wobei das ideale Mischverhältnis nicht mehr direkt über die Volumenanteile in den Ausgangslegierungen bestimmt werden könnte.

Neben Verfahren, bei denen die Bruttozusammensetzung der Ausgangsstoffe der

Zusammensetzung der gewünschten Phase entspricht, können auch chemische oder elektrochemische Methoden, bei denen sich die Konzentration im Laufe des Prozesses ändert, hergestellt werden. Dabei werden gezielt über eine Gas- oder Flüssigphase Komponenten aus dem System entfernt bzw. dem System hinzugefügt. Der Vorteil solcher Methoden ist, dass sie bei deutlich geringeren Temperaturen und Drücken durchgeführt werden können. Damit sind auch Phasen, die nur bei geringen Temperaturen stabil sind, herstellbar. Erfolgreich angewandt wurden solche Verfahren beispielsweise bei der Herstellung von Al-Ni Phasen [65, 66], CsCo<sub>5</sub> [67], Edelmetall-Sn-Phasen [68] und sogenannten Clathraten [69, 70].

Aufgrund häufig hoher Schmelztemperaturen und niedriger Diffusivitäten ist die phasenreine Herstellung intermetallischer Phasen nicht trivial. Eine besondere Herausforderung stellt die Herstellung inkongruent schmelzender Phasen mit schmalen Löslichkeitsbereich dar, da diese nicht ohne Weiteres mit konventionellen schmelzmetallurgischen oder pulvermetallurgischen Verfahren mit hoher Reinheit hergestellt werden können. Die Herstellung solcher Phasen kann mit Hilfe von elektrochemischen oder chemischen Methoden erfolgen. Diese Verfahren müssen dafür allerdings für die jeweils herzustellende Phase neu entwickelt und optimiert werden.

## 2.5 Die Q-Phase im System Al-Cu-Mg-Si

Die Q-Phase ist eine quaternäre intermetallische Phase im System Al-Cu-Mg-Si, die als Gefügebestandteil in Form von Ausscheidungen in einigen technischen Legierungen vorkommt [71, 72]. Eine erste Erwähnung in der Literatur erfolgt durch Dix [73]. Zum ersten Mal gezielt hergestellt wird die Q-Phase von Phragmén [74], der die sich in verschiedenen höherkomponentigen Aluminiumlegierungen bildenden Phasen untersucht. An isolierten Kristalliten der Phase führt er erste Röntgenuntersuchungen und Konzentrationsmessungen durch und stellt eine hexagonale Struktur fest. Zudem schlägt er eine Zusammensetzung der Q-Phase von Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> vor. Weitere kristallographische Untersuchungen erfolgen durch Arnberg und Aurivillius [75], die die Gitterparameter mit  $a = 10.35\text{--}10.40 \text{ \AA}$  und  $c = 4.02\text{--}4.05 \text{ \AA}$  bestimmen und  $P\bar{6}$  als Raumgruppe vorschlagen. Weatherly [72] bestätigte die Raumgruppe mit Hilfe von hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).

Q-Ausscheidungen werden als nadel- oder lattenförmig beschrieben [71]. Als Vorstufe bei der Bildung von Q-Ausscheidung wird die Bildung der metastabilen Q'-Phase beschrieben, welche leicht unterschiedliche Gitterparameter aufweist. Die Q-Phase und Q'-Phase werden dabei als kohärent oder zumindest semikohärent angenommen [76].

Zur Zusammensetzung der Q-Phase bestehen bisher widersprüchliche Angaben. So wurden  $\text{Al}_4\text{Cu}_1\text{Mg}_5\text{Si}_4$  [77],  $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$  [75],  $\text{Al}_x\text{Cu}_2\text{Mg}_{12-x}\text{Si}_7$  [75],  $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$  [78],  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  [74, 77],  $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_5$  [79] als mögliche Zusammensetzungen vorgeschlagen. Am weitesten verbreitet ist die Zusammensetzung  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , die bisher auch meist in Calphad-Datenbanken für das System Al-Cu-Mg-Si verwendet wird. Jedoch sagen ab initio Rechnungen voraus, dass  $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$  die thermodynamische stabilste Konzentration ist [78]. Hwang et al. [80] führen EDX- und Atomsondenmessungen an Q-Phasenkörnern und Ausscheidungen in einer technischen Aluminiumgusslegierung durch. Die von ihnen gemessene Zusammensetzung von Al–39 at.% Mg–29 at.% Si–11 at.% Cu entspricht in etwa der von Mondolfo [79] vorgeschlagenen ( $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_5$ ). Mit Hilfe von Elektronenbeugung bestimmen sie Raumgruppe und Gitterparameter. Beides stimmt mit den von Arnberg und Aurivillius [75] gemessenen Werten überein. Konzentrationsmessungen bei aktuellen Atomsondenuntersuchungen von Biswas et al. [81] an Q-Ausscheidungen stellen dagegen einen deutlich höheren Aluminiumanteil als von Wolverson [78] oder Mondolfo [79] vorgeschlagen fest. Weiterhin beobachten sie eine Abhängigkeit der Kupfer- und Magnesiumkonzentration von der Alterungsdauer und -temperatur und damit der Ausscheidungsgröße. Nach Alterung bei 533 K über 4 h messen sie eine Zusammensetzung von Al–9 at.% Cu–37 at.% Mg–26 at.% Si, während die gemessene Zusammensetzung bei 438 K und 463 K Al–22 at.% Cu–16 at.% Mg–16,5 at.% Si beträgt. Als mögliche Ursache für die Unterschiede im Vergleich zu früheren Messungen schlagen sie den Einfluss der Matrix vor, in der sich die Ausscheidungen bilden.

Wenig bekannt ist über thermodynamische Daten wie Standardbildungsenthalpie und Wärmekapazität, sowie über die peritektische Umwandlungstemperatur der Q-Phase. Diese Kennwerte, zusammen mit der chemischen Zusammensetzung, sind allerdings notwendig, um eine genaue thermodynamische Beschreibung des Systems Al-Cu-Mg-Si zu erhalten. Voraussetzung um diese zu messen ist die Herstellung der Phase in ausreichender Menge und hoher Reinheit, was bisher noch nicht gelungen ist.

## 3 Experimentelle und numerische Methoden

### 3.1 Halteexperimente im stationären Temperaturgradienten

Legierungen der gewünschten Ausgangskonzentration wurden aus den Ausgangsmaterialien Aluminium (99,99% Reinheit), Kupfer (99,99% Reinheit), Magnesium (99,5% Reinheit), Silizium (99,99% Reinheit) und Zink (99,5% Reinheit) im Induktionsofen eingeschmolzen und in eine Stahlkokille mit 8 mm Innendurchmesser abgegossen. Eine Übersicht der verwendeten Zusammensetzungen befindet sich in Tabelle 3.1. Die hergestellten Stangen wurden auf eine Länge von 70 mm gekürzt. Für einen besseren Wärmeübergang zwischen Probe und Kühlwasser wurde am unteren Probenende eine Spitze mit einem Öffnungswinkel von  $30^\circ$  abgedreht bzw. – bei besonders sprödem Ausgangsmaterial – abgeschliffen. Bei Experimenten mit flacherem Temperaturgradienten wurde ein Quarzglasrohr als Tiegelmaterial verwendet. Die Probe wurde dabei in Graphitfolie gewickelt, bevor sie in das Glasrohr mit einem temperaturbeständigen Silikonkleber eingeklebt wurde (vgl. Abb. 3.1a). Bei besonders steilen Temperaturgradienten kann die Temperatur am heißen Ende  $1000^\circ\text{C}$  deutlich überschreiten. Aufgrund der besseren Temperaturbeständigkeit wurde für Experimente in Temperaturgradienten von über  $20\text{ K/mm}$  ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr mit 1,5 mm Wandstärke und 8 mm Innendurchmesser als Tiegel verwendet. Der obere Teil der Probe wurde dabei mit Hilfe eines hochtemperaturbeständigem Montageklebers („Fix Tex - DK27“) in das Keramikrohr geklebt. Für die Temperaturregelung mittles Thermoelement wurde unterhalb der Einklebung eine Bohrung mit 0,8 mm Durchmesser eingebracht (vgl. Abb. 3.1b).

Die Spitze am unteren Ende der Probe wurde zur Kühlung in strömendes Wasser ge-

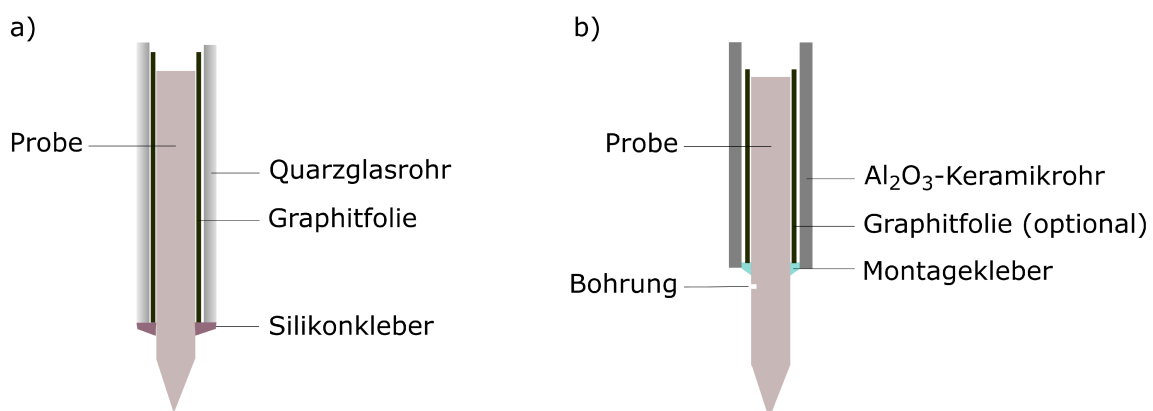


Abbildung 3.1: Skizze der vorbereiteten Probe im a) Quarzglasrohr und b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr

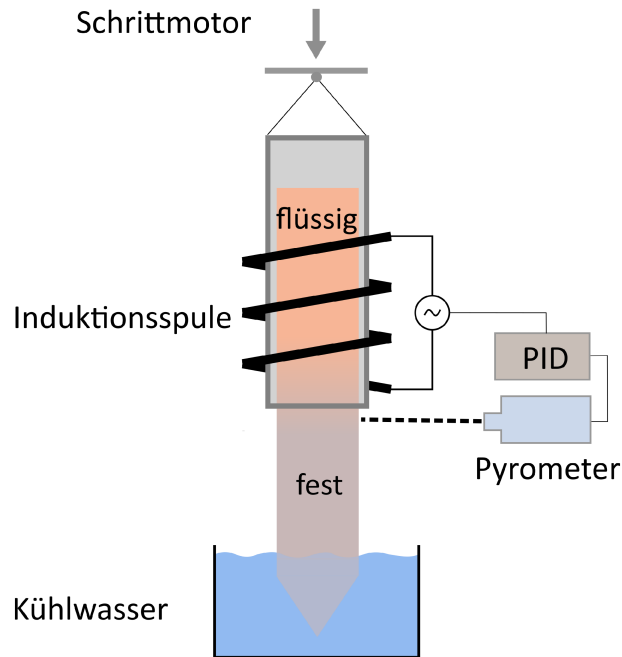


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau für Halteexperimente im Temperaturgradienten mit Möglichkeit zur anschließenden gerichteten Erstarrung

halten. Zum Heizen des oberen Probenendes wurde ein Hochfrequenz-Induktionsofen verwendet. Durch die begrenzte Eindringtiefe des Induktionsfeldes bei hoher Frequenz (200-400 kHz) wird die Probe am Rand stärker aufgeheizt als im Inneren. Der daraus resultierende laterale Temperaturgradient und die im Induktionsfeld auftretenden Lorentz-Kräfte induzieren eine starke Konvektion in der Schmelze [46]. Die Temperatur wurde wahlweise mit Hilfe eines Thermoelements, das in der Bohrung befestigt wurde, oder über ein Quotientenpyrometer geregelt.

Das Aufheizen der Probe erfolgte mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 2 K/s. Der erreichte Temperaturgradient hängt vom Abstand zwischen Wasserbad und Spule sowie von der Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials ab. Der mittlere Gradient in der wiedererstarrten Probe wurde anhand der Länge des ehemaligen Zweiphasengebietes abgeschätzt. Nach gegebener Haltezeit im Temperaturgradienten wurden die Proben durch Ausschalten des Ofens abgeschreckt. Bei Proben mit einem hohen Anteil spröder intermetallischer Phasen kann das Abschrecken zu verstärkter Rissbildung und Brüchen führen. Um dies zu vermeiden, wurden entsprechende Proben mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 2 K/s auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 3.2 Darstellung intermetallischer Phasen im Temperaturgradienten

Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, folgt der Konzentrationsverlauf entlang der ehemaligen Mushy Zone nach vollständiger Durcherstarrung im Temperaturgradienten dem Solidusverlauf im Phasendiagramm [33, 40]. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um intermetallische Phasen aus der Schmelze mit dem in Abs. 3.1 beschriebenen Versuchsaufbau herzustellen.

Dabei muss eine Ausgangskonzentration gewählt werden, bei der unterhalb der Liquidustemperatur ein Zweiphasengebiet vorliegt, in dem sich die gewünschte Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze befindet. Im Prinzip kann jede Zusammensetzung verwendet werden, für die diese Bedingung erfüllt ist. In der Praxis ist es günstig, die Ausgangskonzentration so zu wählen, dass der Temperaturbereich, in der Schmelze und gewünschte Phase im Gleichgewicht vorkommen, möglichst groß ist, da dadurch eine größere Ausbeute erreicht werden kann. Abb. 3.3 zeigt ein hypothetisches Phasendiagramm und die erwartete Phasenverteilung nach vollständiger Durcherstarrung für verschiedene Ausgangskonzentrationen. Bei den Konzentrationen  $c_2$  und  $c_3$  bildet sich unterhalb der jeweiligen Liquidustemperatur ein Bereich, in dem  $\gamma$  vorliegt. Dieser Bereich ist für die Konzentration  $c_2$  größer als für  $c_3$ , da der  $\gamma$  +L-Bereich im Phasendiagramm bei  $c_2$  über einen größeren Temperaturbereich vorliegt. Bei der Konzentration  $c_1$  ist ein  $\gamma$ -Bereich mit gleicher Länge wie für  $c_2$  zu erwarten. Da bei dieser Konzentration unterhalb der Liquidustemperatur ein Gebiet mit  $\alpha$ +L vorliegt, wird hier zwischen der Liquidustemperatur und der peritektischen Temperatur der  $\gamma$ -Phase ein Bereich aus  $\alpha$  erwartet. Zur Herstellung der  $\gamma$ -Phase über Mushy-Zone-Durcherstarrung sind also prinzipiell alle drei Konzentrationen geeignet. Die Ausgangskonzentration muss zudem so gewählt werden, dass der in der Mushy Zone vorliegende Volumenanteil der Schmelze nicht zu groß ist, da sonst keine phasenreine Herstellung der intermetallischen Phase möglich ist.

Die Haltezeit, die zur vollständigen Durcherstarrung der Mushy Zone und damit zur möglichst phasenreinen Herstellung von Phasen mit dieser Methode benötigt wird, kann sich je nach Konstitution des Phasendiagramms und in Abhängigkeit von Temperaturgradient und Ausgangskonzentration stark unterscheiden. Die in dieser Arbeit verwendeten Haltezeiten wurden im Rahmen von Vorversuchen ermittelt und liegen im Bereich Minuten bis Tage.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Phasen  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>3</sub>Ni, Al<sub>3</sub>Fe, Mg<sub>2</sub>Si und die quaternäre Q-Phase im System Al-Cu-Mg-Si nach dem oben beschriebenen Prinzip

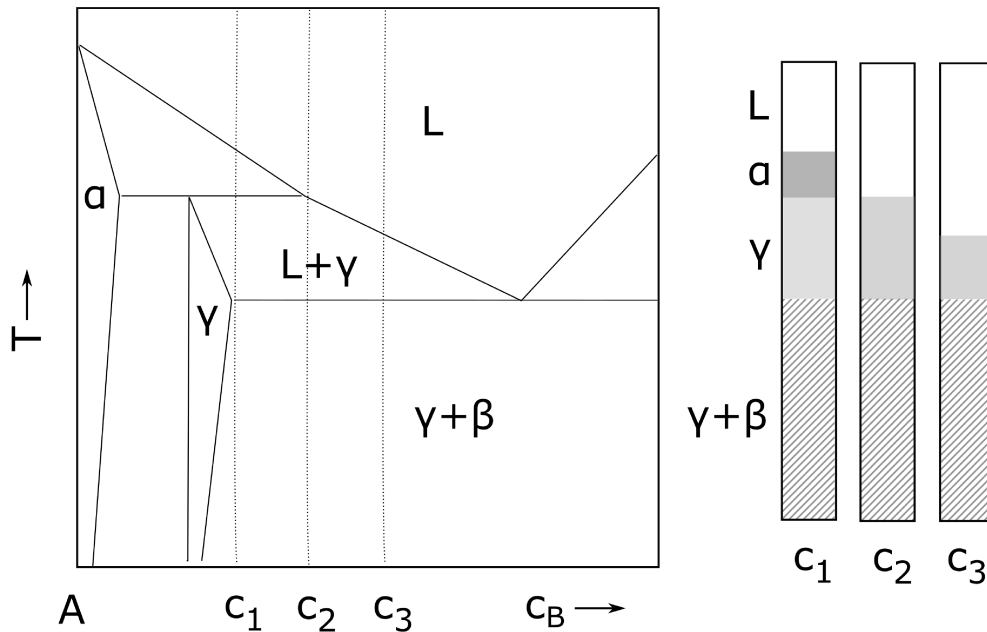


Abbildung 3.3: Hypothetisches Phasendiagramm und resultierende Phasenverteilung nach vollständiger Durcherstarrung für verschiedene Ausgangszusammensetzungen

hergestellt. Die in den Versuchen verwendeten Ausgangskonzentrationen, Temperaturgradienten und Haltezeiten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Zur Erhöhung der Ausbeute wurde in einigen Versuchen die Probe im Anschluss an den Halteversuch im Temperaturgradienten durch langsames Absenken der Probe gerichtet erstarrt. Das Absenken erfolgte mit einer Geschwindigkeit von  $0,2 \mu\text{m/s}$ , was bei den verwendeten Temperaturgradienten ausreichend langsam ist, um gerichtete Erstarrung mit ebener Front zu gewährleisten. Durch die im HF-Induktionsfeld induzierte starke Konvektion in der Schmelze ist eine starke Durchmischung der Schmelze zu erwarten. Der Konzentrationsausgleich in der erstarrten Festphase durch Diffusion geschieht dagegen sehr langsam. Die erreichten Bedingungen entsprechen deshalb annähernd den Scheil-Bedingungen [45], die eine komplette Durchmischung in der Schmelze und keine Durchmischung im Festkörper voraussetzen. Ausgehend von diesen Bedingungen ist eine räumliche Trennung der gerichtet erstarrten Phasen zu erwarten, wobei sich zuerst ein Bereich reiner Primärphase direkt hinter der früheren Mushy Zone bildet und weitere Phasen bei Fortschreiten der Erstarrungsfront in dahinter liegenden Bereichen erstarren. Gerichtete Erstarrung zur Erhöhung der Ausbeute ist dementsprechend nur bei Ausgangskonzentrationen, bei denen sich die gewünschte Phase als Primärphase bildet, sinnvoll.



Tabelle 3.1: Übersicht über durchgeführte Versuche

	$c_0$ (Gew. %)	Haltezeit	$G_T$ [K/mm]	Tiegelmaterial	Argonzufluss	Gerichtete Erstarrung (0,2 $\mu\text{m/s}$ )	Kommentar
Gefügeausbildung beim Halteversuch (Abs. 3.1)	Cu-40 Al	2 min	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nein	nein	
		30 min	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nein	nein	
		180 min	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nein	nein	Weiterverwendung: thermische Diffusivität von $\varepsilon$ (Abs. 3.6)
	Al-35 Zn-4 Mg	30 h	15	Glas	ja	nein	
		100 h	15	Glas	ja	nein	
	Al-4 Cu	15 min	26	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nein	nein	
	Al- 1 Mg-5 Si	5 min	28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	nein	
		15 min	28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	nein	
Herstellung intermetallischer Phasen (Abs. 3.2)	Al-20 Ni	2 h	12	Glas	ja	ja	Herstellung Al <sub>3</sub> Ni
		24 h	12	Glas	ja	ja	
	Al- 7 Fe	48 h	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	ja	Herstellung Al <sub>3</sub> Fe
	Al- 20 Fe	48 h	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	ja	
	Al- 47 Cu- 3 Si	24 h	12	Glas	ja	ja	Herstellung von $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu
	Al- 40 Cu - 4 Mg- 6 Si	2 h	12	Glas	ja	ja	Herstellung von $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu aus quaternärer Schmelze
	Al- 30 Cu- 6 Mg- 6 Si	24 h	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	nein	Herstellung von Q, Mg <sub>2</sub> Si Primärphase
	Al- 27 Cu- 8% Mg- 9 Si	2 h	12	Glas	ja	ja	Herstellung von Q mit Q als Primärphase
	Al- 27 Cu- 8 Mg- 9 Si	24 h	12	Glas	ja	nein	
	Al- 37 Cu- 7 Mg- 8 Si	24 h	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	nein	
Al- 37 Cu- 7 Mg- 8 Si	24 h	55	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ja	ja		

Tabelle 3.2: Schleif- und Polierschritte für Probenpräparation

		Unterlage	Körnung	Schmiermittel	Zeit
Gruppe A	Schleifen	SiC-Schleifpapier	320	Wasser	
		SiC-Schleifpapier	800	Wasser	20 s
		SiC-Schleifpapier	1200	Wasser	20 s
		SiC-Schleifpapier	2500	Wasser	20 s
		SiC-Schleifpapier	4000	Wasser	20 s
	Polieren	DP-Mol (Struers)	3 $\mu\text{m}$ (DP-Suspension)	Lubrikant blau (Alkoholbasis)	300 s
		OP-Chem (Struers)	0,25 $\mu\text{m}$ (DP-Suspension)	Wasser	30 s
Gruppe B	Schleifen	SiC-Schleifpapier	320	Wasser	
		SiC-Schleifpapier	800	Wasser	20 s
		SiC-Schleifvlies (Buehler)	1200	Wasser	20 s
	Polieren	DP-Mol (Struers)	6 $\mu\text{m}$ (DP-Suspension)	Lubrikant blau (Alkoholbasis)	250 s
		DP-Mol (Struers)	3 $\mu\text{m}$ (DP-Suspension)	Lubrikant rot (Ölbasis)	120 s
		OP-Chem (Struers)	0,25 $\mu\text{m}$ OP-Suspension	–	15 s

### 3.3 Probenpräparation und Gefügeuntersuchung

Zur Gefügeuntersuchung in den nach Abs. 3.1 und 3.2 hergestellten Proben wurden durch metallographische Präparation Längsschliffe angefertigt. Dazu wurden die Proben von Hand zunächst geschliffen und abschließend poliert. Da die Proben mit hohem Anteil an intermetallischen Phasen (Gruppe A) i.d.R. eine deutlich höhere Härte aufweisen als die Proben mit hohem Anteil an Al-Mischkristallphase (Gruppe B), wurden unterschiedliche Präparationsrezepte für diese beiden Gruppen gewählt. Die entsprechenden Präparationsschritte sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Die präparierten Längsschnitte der nach Abs. 3.1 und 3.2 hergestellten Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Rückstreuelektronen (RE) hinsichtlich der Verteilung der in den Proben auftretenden Phasen untersucht. Die Phasenidentifikation erfolgte dabei mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).

Zur Abschätzung des mittleren Temperaturgradientens, der im Halteexperiment entlang der Probe anlag, wurde der Abstand zwischen der Position der Liquidustemperatur und der Position der Umwandlungstemperatur am kälteren Ende der Mushy Zone ermittelt. Daneben wurde das Erstarrungsintervall, d.h. die Temperaturdiffe-

renz zwischen der Liquidustemperatur und der Umwandlungstemperatur mit Hilfe von Gleichgewichtsrechnungen unter Verwendung von FactSage und der SGTE 2009 Datenbank, berechnet. Der mittlere Temperaturgradient ergibt sich dabei als Quotient aus Erstarrungsintervall und gemessenem Abstand.

Die Untersuchung des Gefüges in der Al-1 Gew.% Mg-5 Gew.% Si -Legierung erfolgte im Lichtmikroskop, da aufgrund der ähnlichen Atommasse der Elemente Al, Mg und Si nur ein geringer Phasenkontrast im RE-Bild erzeugt werden kann.

### 3.4 Modellierung des Massetransports bei Mushy-Zone-Durcherstarrung in mehrphasigen und mehrkomponentigen Legierungen

Die Modellierung des Massetransports in der Mushy Zone erfolgte in einer eindimensionalen Domäne, die sich im Bereich zwischen Solidustemperatur  $T_S$  und Liquidustemperatur  $T_L$  erstreckt. Ausgehend von der Annahme eines konstanten Temperaturgradienten entlang der Mushy Zone ist die Temperatur einer Masche an der Position  $x$  definiert durch:

$$T(x) = T_S + G_T x \quad (3.1)$$

Zu Beginn der Rechnung entspricht die lokale Konzentration  $\bar{c}(x)$  über einen gegebenen Probenquerschnitt der Ausgangskonzentration  $c_0$ . An jeder Position  $x$  wird die Einstellung eines lokalen Gleichgewichts angenommen. Damit sind für eine gegebene Ausgangskonzentration die lokalen Fest- und Flüssigphasenanteile  $f_S$  und  $f_L$  sowie die Konzentrationen in der Schmelzphase  $c_L$  über das Hebelgesetz definiert. Durch makroskopischen, longitudinalen Massetransport in der Schmelze im Laufe der Berechnung ändert sich die lokale Konzentration  $\bar{c}(x)$ , wobei sich die Phasenanteile und – in mehrkomponentigen Systemen – die Schmelzkonzentration ändert.

Die Berechnung der Schmelzkonzentrationen und Phasenanteile erfolgt mit Hilfe der auf der CALPHAD-Methode beruhenden Thermodynamiksoftware ChemApp und der thermochemischen Datenbank SGTE 2009. Typische Vereinfachungen aus analytischen Modellen wie lineare Liquidus- und Soliduslinien und sich daraus ergebende konstante Verteilungskoeffizienten und Liquidusanstiege sind damit nicht notwendig. Zudem erlaubt die Verwendung von ChemApp und der CALPHAD-Methode die Berechnung von Phasengleichgewichten in mehrkomponentigen Systemen.

Oberhalb der Liquidustemperatur wird ein vollständig aufgeschmolzener Bereich unendlicher Länge mit vollständiger Durchmischung angenommen. Diese Annahme geht auf die im Experiment verwendeten Bedingungen zurück. Durch das HF-Induktionsfeld wird starke Konvektion in der Schmelze induziert, wodurch eine starke Durchmischung stattfindet. Die Länge der sich im Experiment bildenden Mushy Zone ist deutlich kürzer als die Länge der Schmelzzone oberhalb der Mushy Zone. Der Einfluss von Konzentrationsänderungen in der Mushy Zone auf die Konzentration der Schmelzzone oberhalb der Mushy Zone wird deshalb als vernachlässigbar angenommen. Basierend auf diesen Annahmen wird im Modell die Konzentration an der Liquidustemperatur und der Schmelzanteil für alle Zeitschritte definiert als:

$$\bar{c}(T_L) = c_0 \text{ und } f_L(T_L) = 1 \quad (3.2)$$

Die Berechnung der Konzentrationen entlang der Mushy Zone erfolgt über eine Formulierung des 2. Fick'schen Gesetzes

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\text{div}(j) = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (3.3)$$

Da Festkörperdiffusion um einige Größenordnungen langsamer als Diffusion in flüssigen Phasen ist und somit keinen signifikanten Einfluss auf das Konzentrationsprofil besitzt, wird sie bei der Berechnung des Massetransports in der Mushy Zone vernachlässigt. Der Fluss  $j$  entlang der Mushy Zone entspricht dementsprechend dem Fluss in der Schmelzphase  $j_L$ , der über

$$j = j_L = -D_L f_L \left( \frac{\partial c_L}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

berechnet wird. Es wird dabei berücksichtigt, dass in Bereichen mit hohem Schmelzanteil  $f_L$  mehr Volumen für Diffusion zur Verfügung steht, wodurch der Konzentrationsausgleich hier schneller stattfindet als in Bereichen mit geringem Schmelzanteil. Setzt man 3.4 in Gl. 3.3 ein, ergibt sich für die zeitliche Änderung der mittleren Konzentration:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( f_L D_L \frac{\partial c_L}{\partial x} \right) \quad (3.5)$$

Die Morphologie der erstarrten Festphasen wird in diesem über das Volumen gemittelten Ansatz vernachlässigt. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass zu jeder Zeit Schmelzkanäle vorliegen, die sich über die gesamte Mushy-Zone-Länge erstrecken.

Tabelle 3.3: Diffusionskoeffizienten in Aluminium

	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$Q_0$ [J/mol]	Quelle
Cu	$1,1 \cdot 10^{-7}$	23800	[82]
Mg	$9,9 \cdot 10^{-5}$	71570	[83]
Si	$1,1 \cdot 10^{-5}$	47400	[84]

Der Diffusionskoeffizient wird über den Arrhenius-Ansatz in Abhängigkeit der an der jeweiligen Position herrschenden Temperatur berechnet:

$$D_L = D_{L,0} \exp\left(-\frac{Q_{L,0}}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Werte für  $D_{L,0}$  und  $Q_{L,0}$  werden der Literatur entnommen. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte sind in Tab. 3.3 aufgeführt. In Systemen mit mehreren Komponenten wird die Diffusion für jede Komponente getrennt berechnet. Wechselwirkungen zwischen den Komponenten werden vernachlässigt.

Die Lösung der Differentialgleichung 3.5 erfolgt mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode über zentrale Differenzenquotienten 2. Fehlerordnung sowie explizite Differenzenformulierung für die Zeitdiskretisierung. Die Berechnung von  $\bar{c}$  im neuen Zeitschritt erfolgt dementsprechend nach Gl. 3.7:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_{i,neu} - \bar{c}_i}{\Delta t} = & \frac{(f_{L,i+1} - f_{L,i-1}) D_{L,i} (c_{L,i+1} - c_{L,i-1})}{(x_{i+1} - x_{i-1})^2} \\ & + \frac{f_{L,i} (D_{L,i+1} - D_{L,i-1}) (c_{L,i+1} - c_{L,i-1})}{(x_{i+1} - x_{i-1})^2} \\ & + \frac{f_{L,i} D_{L,i} \left( \frac{c_{L,i+1} - c_{L,i}}{x_{i+1} - x_i} - \frac{c_{L,i} - c_{L,i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right)}{0,5 (x_{i+1} - x_{i-1})} \end{aligned} \quad (3.7)$$

In Systemen, bei denen mehr als eine Festphase erstarrt, treten Unstetigkeiten im Verlauf der Schmelzanteile und im Gradient der Schmelzkonzentration auf. Beides ist in Abb. 3.4 am Beispiel des Systems Cu-Al für eine Aluminiumkonzentration von 40 Gew.% dargestellt. Bei Temperaturen unterhalb der Liquidustemperatur liegt die  $\varepsilon$ -Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze vor. Unterhalb der peritektischen Umwandlungstemperatur der  $\eta$ -Phase  $T_{p,\eta}$  liegt dagegen die  $\eta$ -Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze vor. An  $T_{p,\eta}$  liegt eine Steigungsänderung in der Liquiduslinie vor (siehe Abb. 3.4a). Diese führt zu einem Knick im Konzentrationsprofil der Schmelze (Abb. 3.4b). Gleichzeitig ändert sich entsprechend des Hebelgesetzes der Anteil der Schmelzphase sprunghaft, da sich die Gleichgewichtskonzentrationen der  $\varepsilon$ - und  $\eta$ -

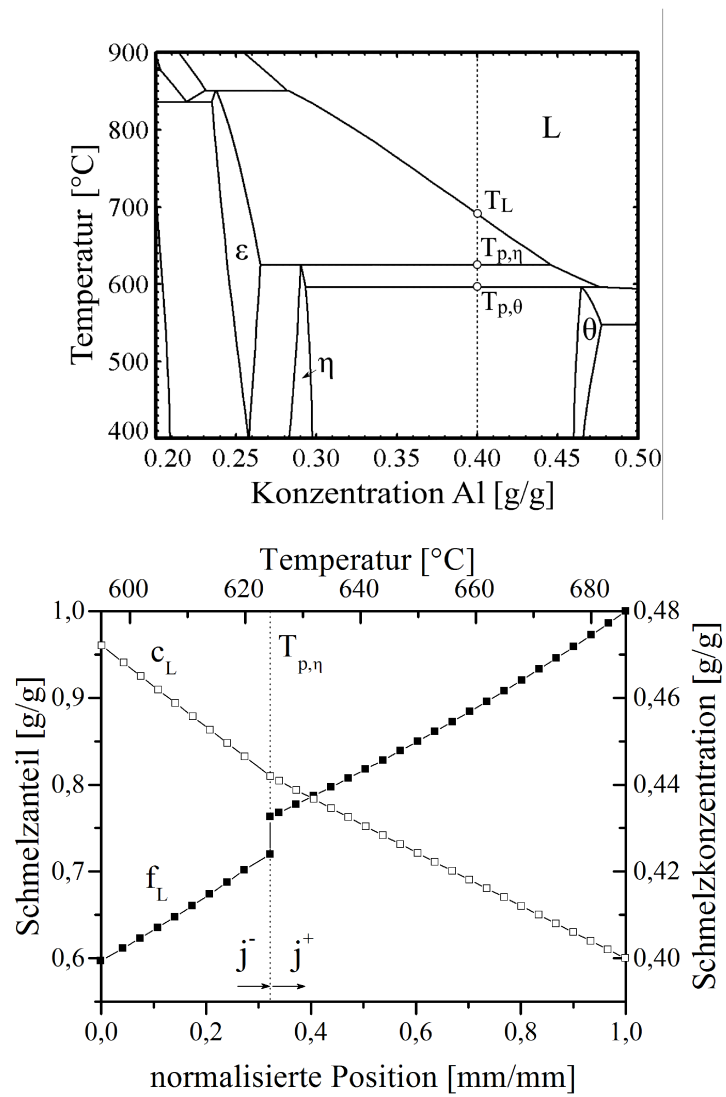


Abbildung 3.4: a) Ausschnitt des Phasendiagramms Al-Cu. b) Verlauf der Liquiduskonzentration und des Schmelzanteils im Erstarrungsintervall.

Phase unterscheiden. Ähnliche Unstetigkeiten treten auch an Umwandlungstemperaturen in mehrkomponentigen peritektischen und eutektischen Legierungen auf. Sie haben zur Folge, dass sich die Differentialgleichung in Gl. 3.5 an der Position einer Umwandlungstemperatur nicht lösen lässt, da die Ableitungen  $\partial f_L/\partial x$  und  $\partial c_L/\partial x$  an dieser Position nicht definiert sind. Die lokale mittlere Konzentration an dieser Position wird durch Diskretisierung der Flussbilanz aus Gl. 3.3 berechnet:

$$\frac{\Delta \bar{c}}{\Delta t} = \frac{j^+ - j^-}{\Delta x} \quad (3.8)$$

Bei  $j^+$  und  $j^-$  handelt es sich hierbei um die Diffusionsflüsse oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, die über Gl. 3.4 berechnet werden.

Die Ableitung in Gl. 3.4 wird über einseitige Differenzenquotienten 1. Fehlerordnung an der jeweiligen Seite der Unstetigkeit berechnet. Zu Beginn besitzen die Maschen in der Domäne eine einheitliche Maschenweite. Gl. 3.8 für die Berechnung der Konzentration an der Position der Unstetigkeit setzt voraus, dass eine Masche genau auf der Position der Unstetigkeit liegt. Um dies zu gewährleisten wird die Masche, die dieser Position am nächsten ist, auf die Position der Unstetigkeit verschoben. In binären Legierungen ist dies nur zu Beginn der Berechnung vor dem ersten Zeitschritt nötig, da die Umwandlungstemperatur und, im festen Temperaturgradienten, auch deren Position sich nicht mit der Konzentration ändert. In höherkomponentigen Systemen ändert sich in der Regel die Umwandlungstemperatur mit der Konzentration, wodurch die Anpassung hier in jedem Zeitschritt erfolgt. Bei starken Konzentrationsänderungen an der Umwandlungstemperatur kann bei wiederholtem Verschieben von Maschen der Maschenabstand lokal sehr klein werden, wodurch Instabilitäten aufgrund der expliziten Zeitdiskretisierung auftreten können. Um dies zu vermeiden, werden Maschen, die zu nah an der Position der Umwandlungstemperatur sind, gelöscht und gleichzeitig neue Maschen auf der anderen Seite der Unstetigkeit wieder eingefügt.

Die Berechnung der Umwandlungstemperatur und ihrer Position erfolgt über einen auf Aktivitäten basierenden Bisektionsalgorithmus. Dafür wird die sich bildende Phase in ChemApp als „dormant“ gesetzt, was bewirkt, dass ihr Phasenanteil in der Gleichgewichtsberechnung auf null gesetzt ist, während ihre Aktivität berechnet wird. An der Umwandlungstemperatur ist die Aktivität der Phase  $a=1$ . Darüber und darunter ist sie entsprechend größer oder kleiner als 1. Die Position der Umwandlungstemperatur wird wiederum mit Gl. 3.1 über den Temperaturgradienten berechnet.

Typische in der Simulation verwendete Parameter sind Zeitschritte von  $\Delta t = 0,2$  s

und Maschenabstände von  $G_T \Delta x = 2 \text{ K}$ .

### 3.5 Modellierung des Einflusses der Wärmeleitung auf den Temperaturverlauf

Zur Beschreibung des Einflusses der Änderung der Phasenzusammensetzung in der Mushy Zone und der damit verbundenen Änderung der thermischen Diffusivität auf die Temperaturverteilung in der Mushy Zone wurde ein Modell entwickelt, was im Folgenden beschrieben werden soll.

Die Rechnung erfolgt eindimensional in einer Domäne, in der zunächst ein konstanter Temperaturgradient angenommen wird. An den Rändern der Domäne wird den Regelpunkten im Durcherstarrungsexperiment entsprechend eine konstante Temperatur angenommen.

Der Wärmetransport in der Domäne wird über die Differentialgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha_{eff} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (3.9)$$

beschrieben, deren Lösung mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode über zentrale Differenzenquotienten 2. Fehlerordnung und eine implizite Zeitdiskretisierung.  $\alpha_{eff}$  entspricht dabei der effektiven thermischen Diffusivität an der Position  $x$ , die von den Anteilen der an der Position  $x$  auftretenden Phasen abhängt. In Bereichen, in denen nur eine Phase auftritt entspricht  $\alpha_{eff}$  der thermischen Diffusivität dieser Phase. An Positionen, an denen mehrere Phasen auftreten wird  $\alpha_{eff}$  mit Hilfe einer über die Phasenanteile gewichteten Mittelung der thermischen Diffusivitäten der auftretenden Phasen berechnet:

$$\alpha_{eff} = \alpha_L f + \sum \alpha_i f_i \quad (3.10)$$

Dabei sind  $f_L$  und  $f_i$  die Phasenanteile der Schmelzphase bzw. der Festphasen und  $\alpha_L$  und  $\alpha_i$  deren thermische Diffusivitäten. Gleichung 3.10 impliziert dabei eine parallele Anordnung der Phasen, wodurch alle Phasen einen Beitrag zur Wärmeleitung leisten. Die Berechnung der Phasenanteile in einer Masche in Abhängigkeit der jeweils vorliegenden Temperatur erfolgt unter Verwendung der Thermodynamiksoftware ChemApp und der thermochemischen Datenbank SGTE nach dem Hebelgesetz. Die thermischen Diffusivitäten für die jeweiligen Phasen wurden, soweit vorhanden, der Literatur entnommen. Alternativ wurden sie mit Hilfe von Literaturwerten für die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  über den Zusammenhang



Tabelle 3.4: Wärmeleitfähigkeiten und -diffusivitäten

	$\kappa$ [W/mK]	$\alpha$ [m <sup>2</sup> /s]	Quelle
Schmelze (Al-4 Gew.% Cu)	120	$3,6 \cdot 10^{-5}$	[85]
Schmelze (Cu-40 Gew.% Al)	40	$1,43 \cdot 10^{-5}$	[85]
Al-Mischkristall		$6,4 \cdot 10^{-5}$	[86]
$\eta$ -Phase	69	$2,3 \cdot 10^{-5}$	[87]
$\varepsilon$ -Phase	81	$2,6 \cdot 10^{-5}$	s. Abschnitt 3.6

$$\alpha = \frac{\kappa}{c_p \rho} \quad (3.11)$$

berechnet. Die Wärmekapazitäten  $c_p$  wurden dabei mit Hilfe der Thermodynamiksoftware FactSage und der SGTE Datenbank berechnet. Die Berechnung der Dichte  $\rho$  erfolgt mit Hilfe des molaren Volumens der Phase, das ebenfalls mit Hilfe von FactSage berechnet wurde. Die in den Rechnungen verwendeten Werte für die thermischen Diffusivitäten sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Die Rechnungen wurden für die Modelllegierungen Al-4 Gew.% Cu und Cu-40 Gew.% Al durchgeführt.

Zur Untersuchung, inwiefern sich während der Erstarrung der Mushy Zone ändernde Phasenanteile auf die Temperaturverteilung auswirken, ist die Betrachtung zweier Zeitpunkte ausreichend: Zum einen wird der Zeitpunkt unmittelbar vor Beginn der Erstarrung der Mushy Zone betrachtet, zu dem der Schmelzanteil am höchsten ist. Zum anderen wird der Zeitpunkt nach vollständiger Erstarrung der Mushy Zone betrachtet, zu dem die Schmelzphase vollständig verschwunden ist. Zu beiden Zeitpunkten sind die lokalen Phasenanteile entlang der Mushy Zone durch das Phasendiagramm definiert. Eine Berücksichtigung des Massetransports während der Durcherstarrung ist damit nicht notwendig.

Für die Berechnung der Temperaturverteilung zu Beginn der Mushy-Zone-Durcherstarrung wird die Wärmetransportgleichung 3.9 in jedem Zeitschritt gelöst und anschließend die Phasenanteile und damit die effektiven thermischen Diffusivitäten für die neue Temperaturverteilung berechnet. Dieser iterative Prozess wird solange wiederholt, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, bei dem die Temperaturverteilung sich nicht mehr ändert. Da von einer über die Länge der Mushy Zone konstanten Konzentration ausgegangen wird, sind die lokalen Phasenanteile ausschließlich von der lokalen Temperatur abhängig.

Zur Berechnung der Temperaturverteilung am Ende der Mushy-Zone-Durcherstarrung wird die Rechnung ausgehend von der für den Beginn der Durcherstarrung

berechneten Temperaturverteilung wiederholt. Dabei wurde für die Al-4 Gew.% Cu-Legierung der Phasenanteil der Al-Mischkristallphase unterhalb der Liquidustemperatur als 1 gesetzt. Analog wurde für die Simulation in der Cu-40 Gew.% Al-Legierung zwischen der Liquidustemperatur und der peritektischen Temperatur der  $\eta$ -Phase der Anteil der  $\varepsilon$ -Phase und für Temperaturen darunter der Anteil der  $\eta$ -Phase als 1 gesetzt.

Für die Berechnung des Wärmeverlaufs mit Hilfe des in diesem Abschnitt beschriebenen Modells ist eine Kenntnis der thermischen Diffusivitäten aller im Gefüge auftretender Phasen notwendig. Für die thermische Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase im System Al-Cu liegen keine Literaturwerte vor. Zu ihrer Bestimmung wurde deshalb ein Experiment entwickelt, was im folgenden Abschnitt beschrieben werden soll.

### 3.6 Bestimmung von Wärmeleitfähigkeit und thermischer Diffusivität im stationären Temperaturgradienten

Legt man an eine Probe mit Zonen unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  einen äußeren Temperaturgradienten an, stellt sich nach einem Anfangsübergang eine stationäre Temperaturverteilung ein. Im stationären Zustand und bei konstantem Probenquerschnitt ist der Wärmefluss in allen Abschnitten der Probe konstant. Daraus folgt, dass auch das Produkt aus Temperaturgradient  $G_T$  und Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_i$  in allen Probenabschnitten  $i$  konstant sein muss:

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \kappa_i G_{T,i} = \text{konst.} \quad (3.12)$$

Die lokalen Temperaturgradienten in den Probenabschnitten stellen sich demnach entsprechend der jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten ein, wobei sich in Bereichen hoher Wärmeleitfähigkeit ein flacher Temperaturgradient ausbildet, während sich in Bereichen niedriger Wärmeleitfähigkeit ein steilerer Temperaturgradient ausbildet. (Vgl. Abb. 3.5) Kennt man die Wärmeleitfähigkeit in einem der Abschnitte, lässt sich die Wärmeleitfähigkeit in allen anderen Probenabschnitten durch Messung des Temperaturgradienten bestimmen.

Im Versuch zur Bestimmung der thermischen Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase wurde eine Cu-40 Gew.% Al Probe verwendet, die bei dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Experiment über 180 min in einem Temperaturgradienten von 55 K/mm gehalten wurde, wobei die Mushy Zone vollständig durcherstarrt ist. Zwischen Ausgangsgussgefüge und abgeschreckter Schmelze liegen ein Bereich mit reiner  $\eta$ -Phase und ein Bereich

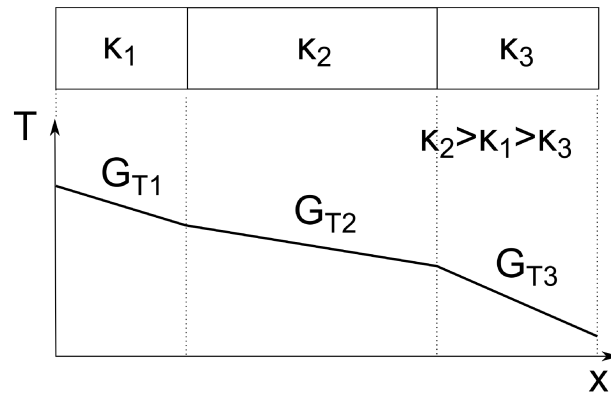


Abbildung 3.5: Hypothetisches Temperaturprofil in Probe mit Zonen unterschiedlicher thermischer Diffusivität

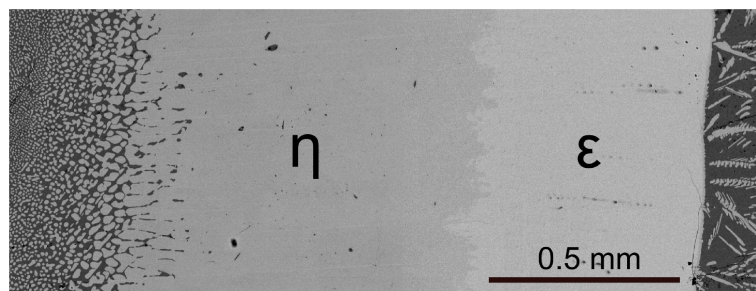


Abbildung 3.6: Längsschliff der für die Bestimmung der thermischen Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase verwendeten Probe

mit reiner  $\varepsilon$ -Phase vor. (s. Abb. 3.6) Die Wärmeleitfähigkeit der  $\eta$ -Phase ist aus der Literatur bekannt, womit die Wärmeleitfähigkeit der  $\varepsilon$ -Phase nach Messung der Temperaturgradienten über folgende Gleichung berechnet werden kann:

$$\kappa_{\varepsilon} = \frac{\kappa_{\eta} G_{T,\eta}}{G_{T,\varepsilon}} \quad (3.13)$$

Die thermische Diffusivität ergibt sich aus der Beziehung:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (3.14)$$

wobei  $\rho$  der Dichte und  $c_p$  der spezifischen Wärmekapazität der jeweiligen Phase entspricht. Die Berechnung dieser Werte erfolgte mit Hilfe der Thermodynamiksoftware FactSage.

Die Messung des Temperaturprofils erfolgte mit Hilfe einer Infrarot-Zeilenkamera (Modell G9212-512R, Firma „Entwicklungsbüro Stresing“) mit 512 Pixeln, die einen Wellenlängenbereich von 0,9 bis 1,67  $\mu\text{m}$  aufzeichnet. Befindet sich die Probe im Fokus der Kamera, entspricht 1 Pixel einer Länge von 1/15 mm.

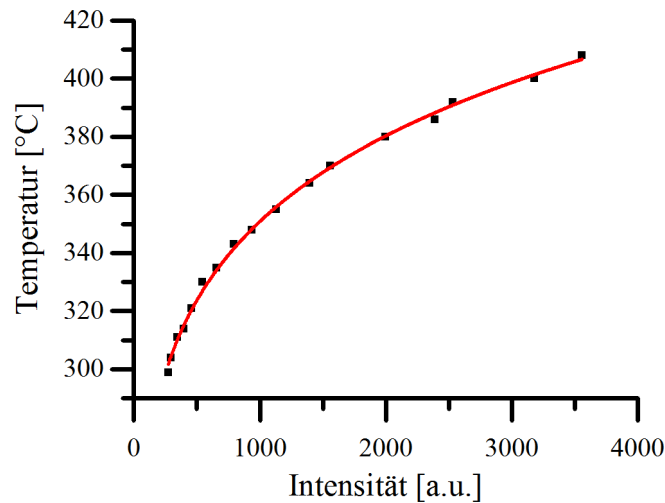


Abbildung 3.7: Zusammenhang zwischen gemessener Intensität der IR-Strahlung und Temperatur

Vor der eigentlichen Messung wurde eine Kalibrierung der Zeilenkamera durchgeführt. Dazu wurde ein Thermoelement an einer in die Probe eingebrachten Bohrung angebracht. Vor der Probe wurde eine Maske justiert, die auf Höhe des Thermoelements einen Schlitz aufwies, durch den Infrarotstrahlung zur Zeilenkamera dringen konnte. Durch Heizen der Probe in einem Mittelfrequenz-Induktionsofen wurden in Schritten von etwa 6 K unterschiedliche Temperaturen am Thermoelement erzeugt und die von der Zeilenkamera an der Position des Thermoelements gemessene Intensität  $I$  in Abhängigkeit der Temperatur am Thermoelement bestimmt (Vgl. Abb. 3.8 oben). Die Anpassung erfolgte über eine Funktion der Form  $T = (AI + B)^C + DI + E$ . Die aufgenommene Kalibrationskurve ist in Abb. 3.7 dargestellt.

Durch Heizen des oberen Probenendes im Mittelfrequenz-Induktionsofen und Kühlen des unteren Endes an Luft wurde ein Temperaturgradient in der Probe erzeugt. Die Temperaturregelung erfolgte mit Hilfe eines Quotientenpyrometers, mit dem die Temperatur an der Stirnseite des geheizten Endes der Probe gemessen wurde (Vgl. Abb. 3.8 unten). Als Regeltemperatur wurde dabei  $400^\circ\text{C}$  verwendet.

Die Temperaturmessung erfolgte an der geschliffenen und polierten Seite der Probe. Um Messartefakte durch unterschiedliche optische Eigenschaften der in den einzelnen Probenbereichen auftretenden intermetallischen Phasen zu verhindern, wurde für die Messung eine dünne BN-Schicht auf die polierte Seite der Probe aufgesprüht.

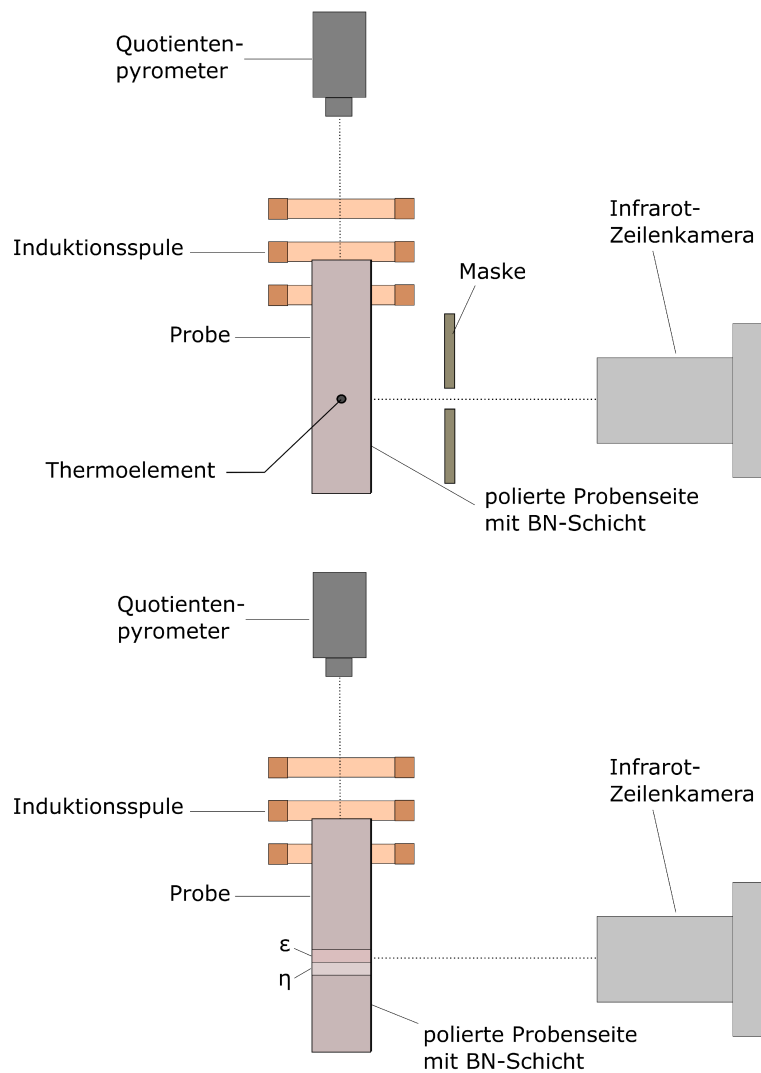


Abbildung 3.8: Versuchsaufbau für die Kalibrierung der Infrarot-Zeilenkamera (oben) und die Messung der thermischen Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase (unten)

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Gefügeausbildung während der Durcherstarrung der Mushy Zone

#### Cu-40 Gew.% Al

Abb. 4.1 zeigt das Gefüge der Proben mit der Zusammensetzung Cu-40 Gew.% Al im Bereich der wiedererstarteten Mushy Zone für verschiedene Haltezeiten. Ausgehend vom Phasendiagramm für das System Al-Cu (Vgl. Abb. 3.4a) ist für die gegebene Zusammensetzung die Ausbildung der Mushy Zone in einem Temperaturbereich zwischen der Liquidustemperatur  $T_L$  bei 686°C und der peritektischen Temperatur der  $\theta$ -Phase  $T_{p,\theta}$  bei 595°C, unterhalb der die Schmelzphase verschwindet, zu erwarten. Dazwischen ist eine peritektische Reaktion bei einer Temperatur von 624°C, die der peritektischen Temperatur der  $\eta$ -Phase  $T_{p,\eta}$  entspricht, zu erwarten. In den in Abb. 4.1 dargestellten Gefügebildern sind deutliche Änderungen des Gefüges am Übergang zwischen Gussgefüge und ehemaliger Mushy Zone (links), zwischen Mushy Zone und abgeschreckter Schmelze (rechts) sowie ein Übergang im Inneren der Mushy Zone zu erkennen. Die entsprechenden Positionen sind den Umwandlungstemperaturen zugeordnet und in Abb. 4.1 markiert.

In der Probe, die 2 min im Temperaturgradienten gehalten wurde (Abb. 4.1a), sind 3 Bereiche in der Mushy Zone zu beobachten: Im Bereich zwischen  $T_{p,\theta}$  und  $T_{p,\eta}$  und im Bereich unterhalb von  $T_L$  liegt ein Gefüge aus vergrößerten Dendriten sowohl der  $\eta$ -Phase als auch der  $\varepsilon$ -Phase vor. Zwischen diesen Bereichen befindet sich ein Bereich mit deutlich feineren Dendriten, deren Sekundärdendritenarmabstände mit 13  $\mu\text{m}$  denen der Dendriten in der abgeschreckten Schmelze oberhalb von  $T_L$  entsprechen.

In der Probe, die 30 min im Temperaturgradienten gehalten wurde, ist die dendritische Struktur verschwunden und es können 2 Bereiche beobachtet werden: Zwischen  $T_{p,\theta}$  und  $T_{p,\eta}$  liegt ein Bereich vor, der hauptsächlich aus einer Phase mit 28 Gew.% Al besteht, die der  $\eta$ -Phase zugeordnet werden kann. Zwischen  $T_{p,\eta}$  und  $T_L$  liegt vorwiegend eine im RE-Kontrast hell erscheinende Phase mit 25 Gew.% Al vor, die der  $\varepsilon$ -Phase zugeordnet werden kann. In beiden Bereichen sind tröpfchen- und kanalförmige Bereiche von Restschmelze zu erkennen, die beim Abschreckvorgang zu einer dunkel erscheinenden Phase mit 46 Gew.% Al ( $\theta$ -Phase) und der etwas heller erscheinenden  $\eta$ -Phase erstarrt sind.

Nach 180 min sind diese Schmelzreste weitestgehend verschwunden und die Probe ist vollständig durcherstarrt. Es liegen zwei Zonen mit (nahezu) reiner  $\eta$ -Phase zwischen

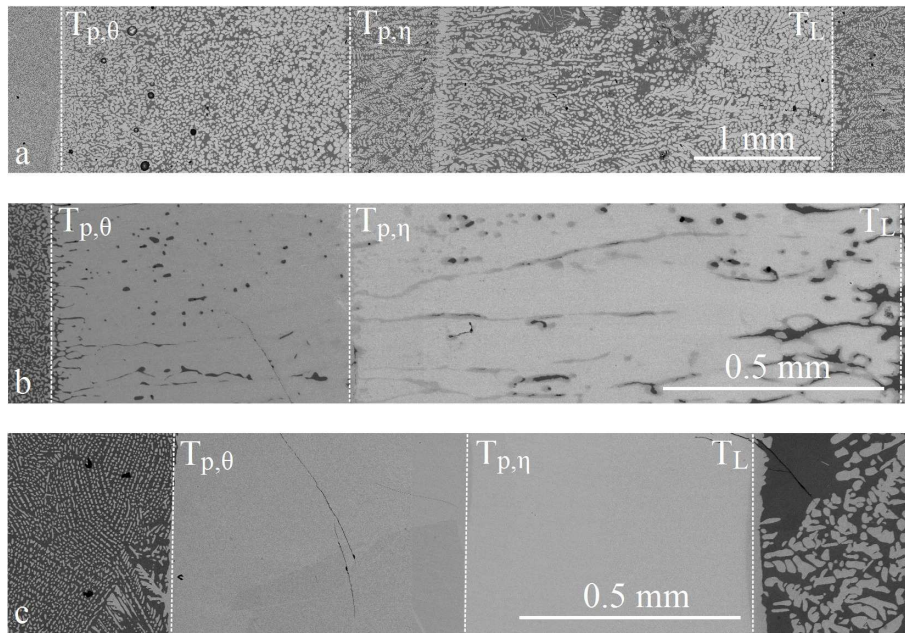


Abbildung 4.1: Gefüge einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung nach a) 2 min b) 30 min und c) 180 min Haltezeit im Temperaturgradienten (55 K/mm).

$T_{p,\theta}$  und  $T_{p,\eta}$  und reiner  $\varepsilon$ -Phase zwischen  $T_{p,\eta}$  und  $T_L$  vor.

Die Ausgangskonzentrationen der in Abb. 4.1 gezeigten Proben variieren leicht. EDX-Messungen im Ausgangsgussgefüge zeigen, dass die Al-Konzentration in der Probe, die 30 min im Temperaturgradienten gehalten wurde, mit 39 Gew.% etwas geringer ist als nominell angegeben. Messungen in der Probe mit 180 min Haltezeit zeigen dagegen mit 41 Gew.% eine etwas erhöhte Konzentration im Ausgangsgussgefüge. Die unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen schlagen sich auch in der beobachteten Länge der Mushy Zone nieder. Die Mushy Zone der in Abb. 4.1b dargestellten Probe ist im Vergleich zu der in Abb. 4.1c dargestellten Probe um etwa 48% länger. Dabei ist zu bemerken, dass sich lediglich die Länge des  $\varepsilon$ -reichen Bereichs unterscheidet, während die Länge des  $\eta$ -reichen Bereichs in beiden Proben nahezu identisch ist.

#### Al-4 Gew.% Mg-35 Gew.% Zn

Abb. 4.2 zeigt einen mit FactSage und der SGTE 2009 Datenbank berechneten isoplethen Schnitt durch das Al-Mg-Zn-Phasendiagramm bei 4 Gew.% Mg. Für die in den Versuchen verwendete Zusammensetzung liegt die Liquidustemperatur bei 850 K und die Solidustemperatur bei 734 K. Bei einer Temperatur von 747 K ist eine Umwandlung  $L+(Al) \rightarrow L+(Al)+\sigma$  zu erwarten, wobei (Al) die Al-reiche Mischkristallphase und  $\sigma$  die  $(Zn,Al)_2Mg$ -Lavesphase [88, 89] bezeichnet.

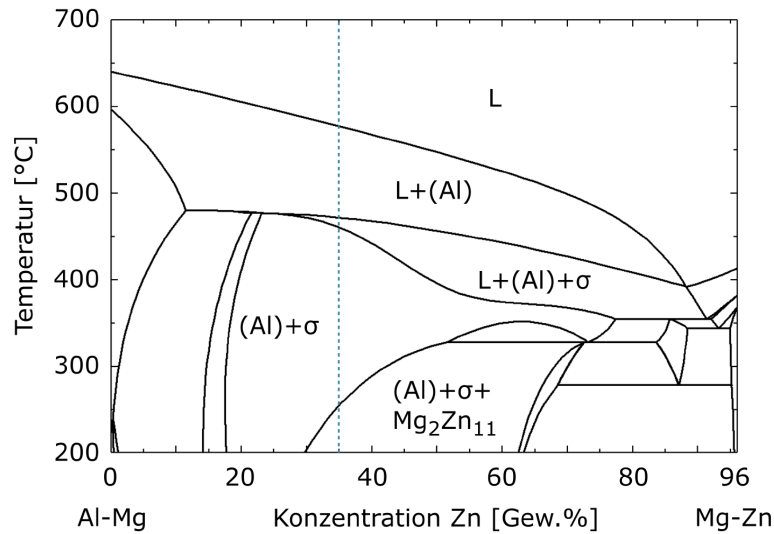


Abbildung 4.2: Isoplether Schnitt durch das Al-Mg-Zn Phasendiagramm bei 4 Gew.% Mg. Die gestrichelte Linie markiert die in den Halteversuchen verwendete Ausgangskonzentration

Das Gefüge der im Temperaturgradienten gehaltenen Proben entlang der ehemaligen Mushy Zone ist in Abb. 4.3 dargestellt. Nach 30 h liegt in der erstarrten Mushy Zone vorwiegend die im Gefügebild dunkel erscheinende (Al)-Phase vor, in der laut EDX-Messungen 1,7 Gew. % Mg und 17,5 Gew. % Zn gelöst sind. Nahe der Solidustemperatur sind nahezu keine Zweitphasen zu erkennen. Am wärmeren Ende der Mushy Zone treten hell erscheinende kanal- und tröpfchenförmige Einschlüsse einer Zweitphase ( $\sigma$ ) auf, die aufgrund ihrer Morphologie der beim Abschrecken wiedererstarrenden Schmelze zuzuordnen sind. In der Probe, die 100 h im Temperaturgradienten gehalten wurde, sind diese Schmelzreste weitestgehend verschwunden und es liegt ein Bereich mit nahezu reiner (Al)-Phase über die gesamte Länge der ehemaligen Mushy Zone vor.

Ausgehend vom Phasendiagramm in Abb. 4.2 und dem erreichten Temperaturgradienten wäre in der durchgestarrten Mushy Zone ein etwa 1 mm breiter Bereich oberhalb der Solidustemperatur zu erwarten, in dem die  $\sigma$ -Phase neben der (Al)-Phase vorliegt. Ein solcher Bereich konnte während der Untersuchungen am REM nicht in den Proben nachgewiesen werden. Die im Phasendiagramm bei tiefen Temperaturen für die gegebene Konzentration auftretende Phase  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Die bei den gegebenen Versuchsbedingungen zur vollständigen Durcherstarrung benötigte Zeit liegt mit etwa 100 h deutlich über der für die Proben aus Cu-40 Gew.% Al benötigten (<3 h).



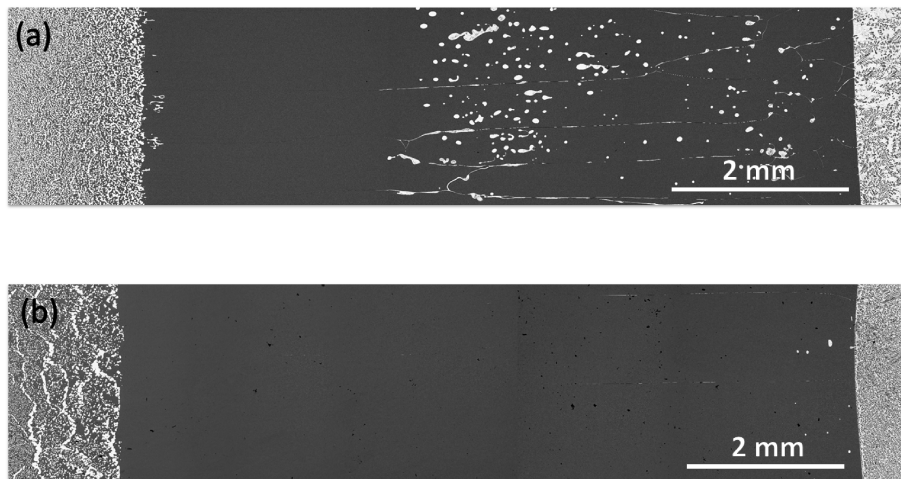


Abbildung 4.3: Gefüge einer Al-4 Gew. % Mg-35 Gew. % Zn-Legierung nach a) 30 h und b) 100 h Haltezeit im Temperaturgradienten (15 K/mm).

#### Al-1 Gew. % Mg- 5 Gew. % Si

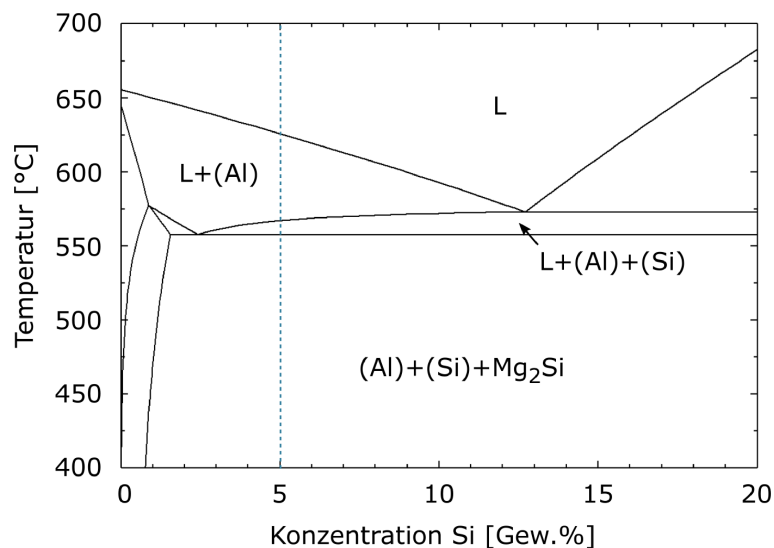


Abbildung 4.4: Isoplether Schnitt durch das Al-Mg-Si Phasendiagramm bei 1 Gew. % Mg. Die gestrichelte Linie markiert die in den Halteversuchen verwendete Ausgangskonzentration

Ein mit FactSage und der SGTE 2009 Datenbank berechneter isoplether Schnitt durch das Al-Mg-Si Phasendiagramm ist in Abb. 4.4 dargestellt. Für die in den Versuchen verwendete Ausgangskonzentration liegt die Liquidustemperatur bei 625°C und die eutektische Temperatur, unterhalb der keine Schmelze mehr vorliegt, bei 550°C. Bei 566°C sagt das Phasendiagramm die Umwandlung  $L+(Al) \rightarrow L+(Al)+(Si)$  voraus, wobei (Si) die Si-reiche Mischkristallphase bezeichnet.

Lichtmikroskopische Aufnahmen der in den Al-1% Mg- 5%Si-Proben bei den Hal-

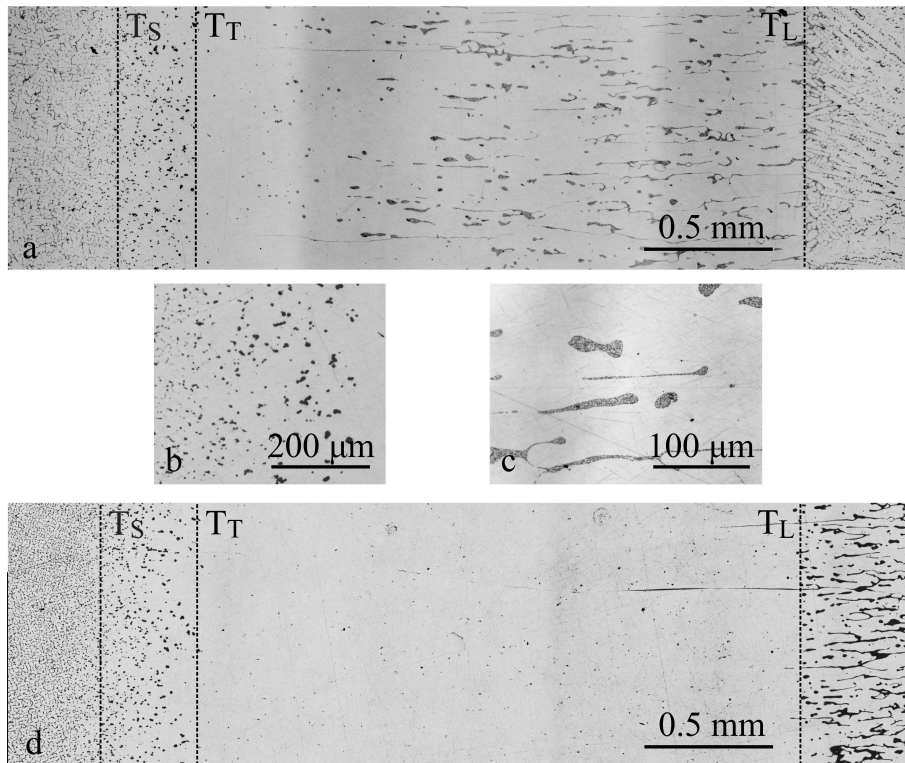


Abbildung 4.5: Lichtmikroskopaufnahmen der wiedererstarrten Mushy Zone einer Al-1% Mg- 5%Si-Legierung

teversuchen entstandenen Gefüge sind in Abb. 4.5 dargestellt. In der Probe, die 5 min im Temperaturgradienten gehalten wurde, haben sich in der durcherstarrten Mushy Zone zwischen dem Ausgangsgussgefüge und der abgeschreckten Schmelze zwei Bereiche ausgebildet: In einem breiten Bereich unterhalb von  $T_L$  überwiegt die (Al)-Phase. Darin befinden sich Mg- und Si-reiche Einschlüsse mit eutektischer Struktur (Abb. 4.5c). Aufgrund ihrer tröpfchen- und kanalförmigen Morphologie lassen sich diese der abgeschreckten Restschmelze zuordnen, die sich beim Abkühlen gemäß dem Phasendiagramm in eine Mischung aus (Al), (Si) und  $Mg_2Si$  umwandelt. In einem zweiten, schmalen Bereich oberhalb des Ausgangsgussgefüges liegt die (Al)-Phase mit fein verteilten (Si)-Einschlüssen vor (Abb. 4.5c). Spuren ehemaliger Restschmelze sind in diesem Bereich nicht zu beobachten.

In der Probe, die 15 min gehalten wurde, haben sich ebenfalls diese zwei Bereiche in der ehemaligen Mushy Zone gebildet, wobei im Bereich am wärmeren Ende nahezu keine Spuren ehemaliger Restschmelze mehr zu beobachten sind. Die Zeit, die zur Durcherstarrung benötigt wurde, ist für diese Zusammensetzung demnach deutlich kürzer als bei den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Versuchen mit Cu-40 Gew.% Al und Al-4 Gew. % Mg-35 Gew.% Zn.

## 4.2 Simulationsergebnisse zum Massetransport bei Mushy-Zone-Durcherstarrung

### 4.2.1 Simulation für den einphasigen Fall

Abb. 4.6 zeigt die mit dem in Abs. 3.4 beschriebenen Modell berechnete Verteilung der mittleren Konzentration und des Schmelzanteils entlang der Mushy Zone für einen Temperaturgradienten von 10 K/mm und eine Ausgangszusammensetzung von Al-3,7 Gew.% Cu. Zu Beginn der Erstarrung entspricht die lokale Konzentration gemäß der Annahmen im Modell der Ausgangskonzentration im gesamten Erstarrungsbereich. Der Schmelzanteil nimmt von der Position der Solidustemperatur zur Position der Liquidustemperatur stetig zu, wobei auch der Gradient des Schmelzanteils zur Liquidustemperatur hin zunimmt. Mit fortschreitender Zeit sinkt die Konzentration durch Massetransport in der Schmelzphase entlang der Mushy Zone. Die Konzentrationsabnahme nahe der Liquidustemperatur ist dabei stärker als die in den kälteren Bereichen. Es bildet sich ein Sprung in der mittleren Konzentration an der Position der Liquidustemperatur aus, der mit zunehmender Haltezeit stärker ausgeprägt ist. Mit der Änderung der lokalen Konzentrationen nimmt der Schmelzanteil in der Mushy Zone ab. Dabei sinkt er nahe der Liquidustemperatur schneller als am kälteren Ende. Nach 180 min ist der Schmelzanteil im Rahmen der numerischen Genauigkeit verschwunden und es liegt im gesamten Bereich die (Al)-Mischkristallphase vor. Der Konzentrationsverlauf zu diesem Zeitpunkt folgt den Soliduskonzentrationen im Phasendiagramm.

### 4.2.2 Simulationsergebnisse für mehrphasige Legierungen

Abb. 4.7 zeigt die Entwicklung der Schmelzanteile und des Konzentrationsverlaufs bei Durcherstarrung einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung in einem Temperaturgradienten von 55 K/mm. Wie in Abb. 3.4 dargestellt, findet bei der gegebenen Zusammensetzung und einer Temperatur von 624°C eine peritektische Umwandlung statt. Zu Beginn der Erstarrung liegt bei dieser Temperatur ein Sprung im Schmelzanteil vor. Unterhalb von  $T_{p,\eta}$  sinkt der Schmelzanteil mit fortschreitender Erstarrungszeit während die lokale Konzentration steigt. Dagegen sinkt die Konzentration in einem Bereich oberhalb der peritektischen Temperatur, was einen Anstieg des Schmelzanteils in diesem Bereich zur Folge hat. Es bildet sich eine flüssige Zone, die sich zu höheren Temperaturen hin ausbreitet. Nach etwa 20 min beginnt die flüssige Zone zu erstarren und die Konzentration steigt. Nach 30 min Haltezeit ist der Großteil der ehemaligen Mushy Zone weitestgehend durcherstarrt ( $f_L < 4\%$ ), wobei der

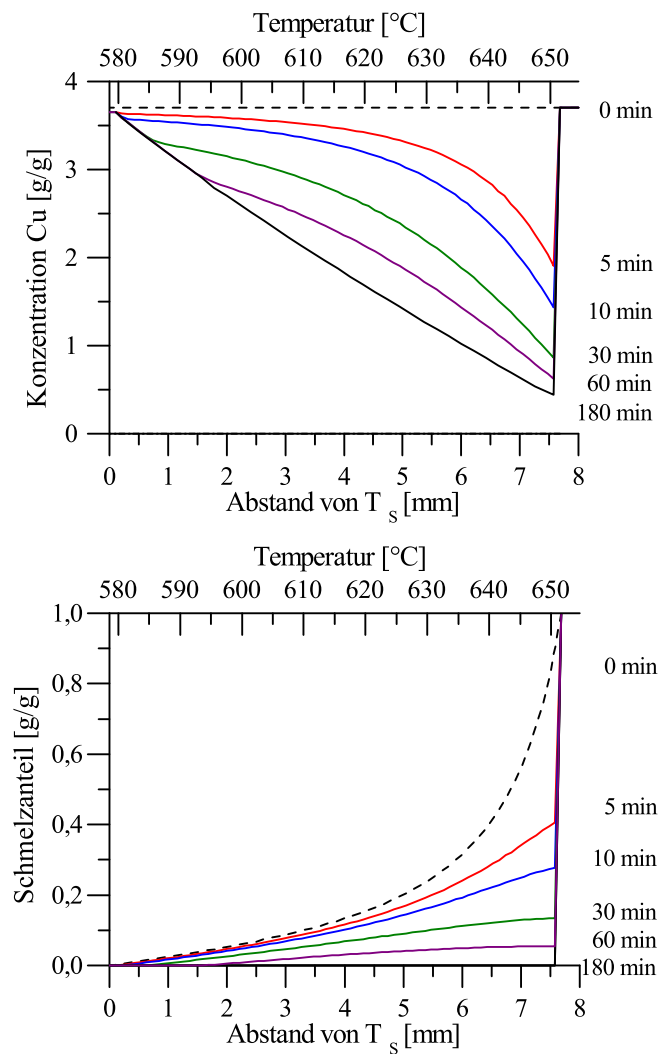


Abbildung 4.6: Berechneter a) Schmelzanteil und b) Verlauf der mittleren Konzentration entlang der Mushy Zone in Al-3,7 Gew.% Cu-Legierung für verschiedene Haltezeiten.

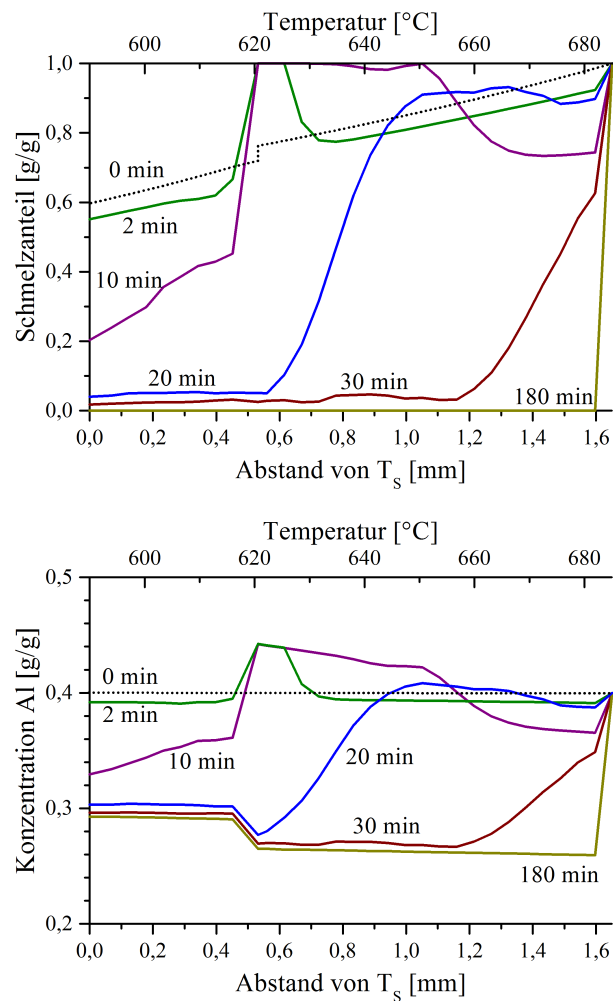


Abbildung 4.7: Berechneter Schmelzanteil und lokale Konzentrationen entlang der Mushy Zone in einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung für verschiedene Haltezeiten.

Schmelzanteil vor der Liquidustemperatur stark ansteigt. Nach 180 min sind alle Reste an Schmelzphase in der ehemaligen Mushy Zone verschwunden. Im Bereich unterhalb von  $T_{p,\eta}$  liegt die  $\eta$ -Phase vor, während im Bereich darüber ausschließlich die  $\varepsilon$ -Phase vorliegt.

Abb. 4.8 zeigt die Konzentrationen und Schmelzanteile entlang der Mushy Zone während der Durcherstarrung einer Al-1 Gew.% Mg-5 Gew.% Si-Legierung. Die Si-Konzentration nimmt in der ganzen Mushy Zone deutlich ab, während die Mg-Konzentration in einem Bereich am kälteren Ende zunächst ansteigt und schließlich wie im Rest der Mushy Zone sinkt. Mit den Konzentrationsänderungen sinkt auch der Schmelzanteil in der Mushy Zone. Bereits nach 2 min liegt er in der gesamten Gebiet bei weniger als 0,33. Nach 15 min verschwindet er ganz und die Mushy Zone ist vollständig durcherstarrt. Lokales Aufschmelzen, wie es für Cu-40 Gew.% Al

vorausgesagt wurde, tritt den Berechnungen zufolge nicht auf und der Schmelzanteil an der Position der kotektischen Umwandlungstemperatur nimmt stetig ab.

### 4.3 Ergebnisse der Langzeithalteversuche zur Herstellung intermetallischer Phasen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Halteversuche mit gegebenenfalls anschließender gerichteter Erstarrung zur Darstellung inkongruent schmelzender intermetallischer Phasen dargestellt. Zunächst wurden die binären Phasen  $\text{Al}_3\text{Ni}$  und  $\text{Al}_3\text{Fe}$  aus binären Al-Ni bzw. Al-Fe Schmelzen hergestellt. Anschließend wurden Versuche zur Darstellung von  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  und der quaternären Q-Phase aus höherkomponentigen Schmelzen durchgeführt.

#### 4.3.1 Darstellung intermetallischer Phasen aus binärer Schmelze

Abb. 4.9 zeigt das Gefüge einer Al-20 Gew.% Ni-Legierung, die nach 2 h Haltezeit in einem Gradienten von 12 K/mm gerichtet erstarrt wurde. Oberhalb des Gussgefüges (links) hat sich ein Bereich aus  $\text{Al}_3\text{Ni}$  mit Einschlüssen aus (Al)-Mischkristall gebildet. Die Einschlüsse nahe des Gussgefüges (Abb. 4.9b) sind kleiner als im darüberliegenden gerichtet erstarrten Bereich (vgl. Abb. 4.9c). Mit zunehmender Entfernung zum Gussgefüge nimmt der Volumenanteil der (Al)-Einschlüsse ab. Etwa 2 cm hinter dem Gussgefüge liegt ein Bereich mit einem Anteil an  $\text{Al}_3\text{Ni}$  von mehr als 97% vor (Abb. 4.9d). Reste von (Al) liegen hier in Form von fein verteilten Einschlüssen vor.

Abb. 4.9d zeigt das Gefüge einer Al-20 Gew.% Ni-Legierung, für die die Haltezeit vor der gerichteten Erstarrung auf 24 h erhöht wurde. Oberhalb des Gussgefüges liegt über dem gesamten im Gefügebild gezeigten Bereich  $\text{Al}_3\text{Ni}$  vor. Lediglich in einem 0,5 mm breiten Bereich direkt oberhalb des Gussgefüges sind Einschlüsse einer Zweitphase zu beobachten, die mit Hilfe von EDX-Messungen als (Al)-Phase indentifiziert wurde. Die im darüberliegenden Bereich im Rückstreuелеlektronenkontrast dunkel erscheinenden Bereiche wurden durch Vergleich von Rückstreuелеlektronen- und Sekundärelektronenkontrast und EDX-Messungen Oberflächenunebenheiten z.B. durch Poren und Risse zugeordnet. Während der gerichteten Erstarrung hat sich hier ein einige cm langer Bereich aus  $\text{Al}_3\text{Ni}$  gebildet.

Abb. 4.10 zeigt die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ . Die Proben wurden 48 h in einem Temperaturgradienten von 55 K/mm gehalten und anschließend gerichtet erstarrt. In beiden Proben hat sich ein  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -reicher Bereich

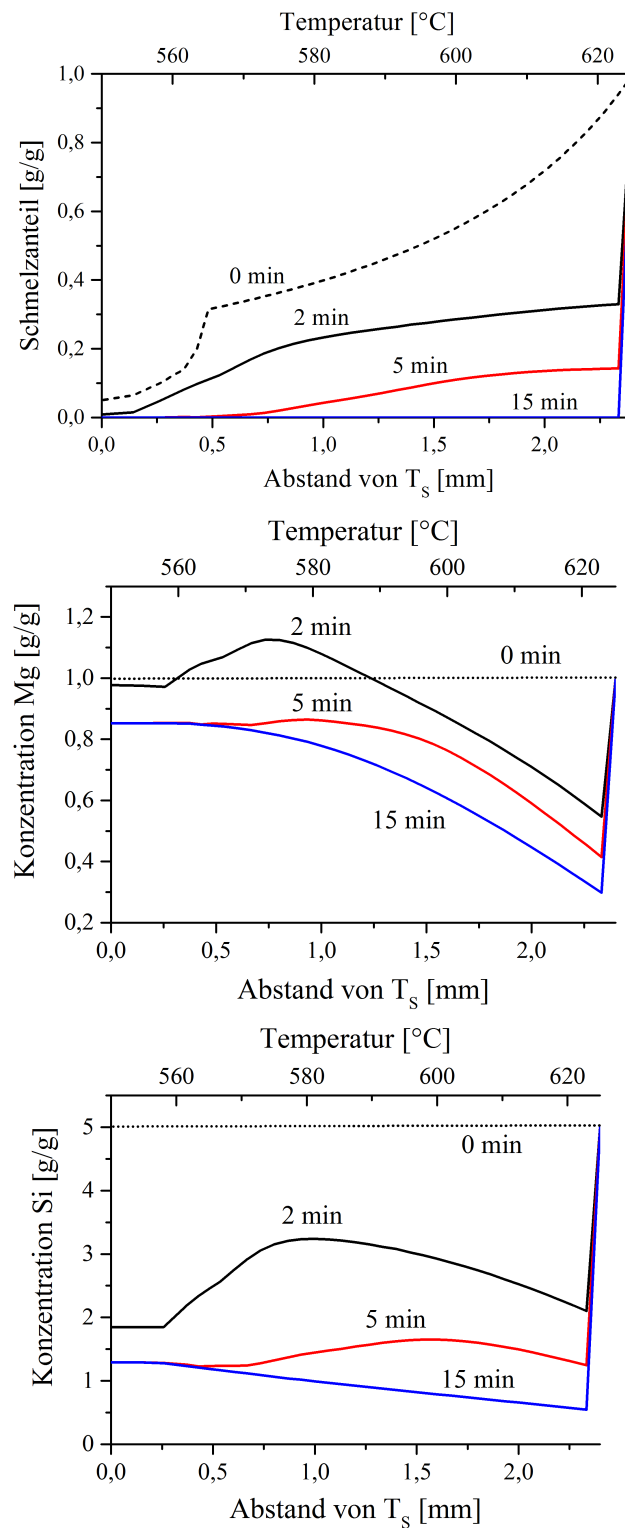


Abbildung 4.8: Berechneter Schmelzanteil entlang der Mushy Zone in einer Al-1 Gew.% Mg-5 Gew.% Si-Legierung für verschiedene Haltezeiten.

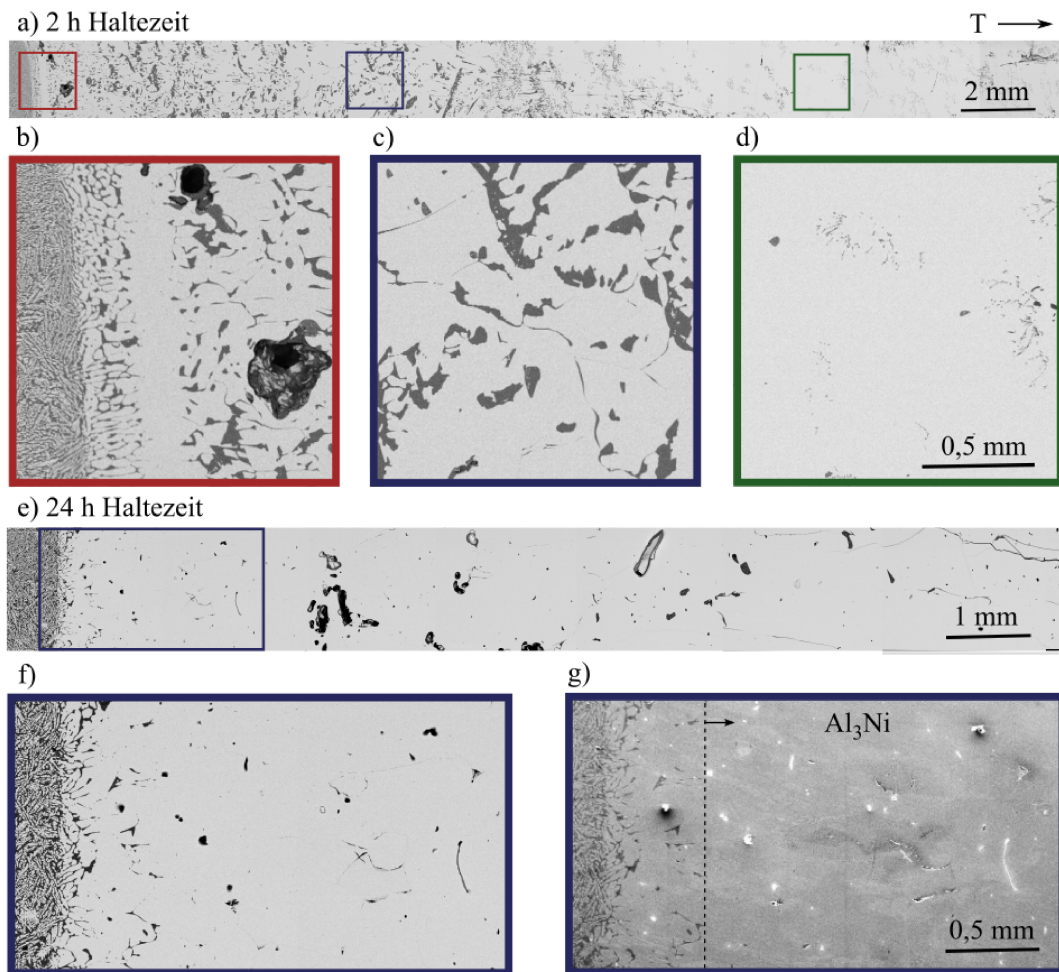


Abbildung 4.9: Gefüge einer Al-20 Gew.% Ni-Legierung nach gerichteter Erstarrung nach (a–d) 2 h bzw. (e–g) 24 h Haltezeit im (a–f) Rückstreuelektrenkontrast bzw. (g) Sekundärelektronenkontrast.

gebildet. In beiden Fällen sind die Proben in der Mitte dieses Bereichs gebrochen. Ähnliches Verhalten wurde auch bei anderen Versuchen mit Bildung spröder intermetallischer Phasen beobachtet, typischerweise an der Position, an der während des Haltens die Liquidustemperatur vorlag. Es sind in beiden Proben keine scharfen Übergänge zwischen Gussgefüge, ehemaliger Mushy Zone und gerichtet erstarrtem Bereich zu erkennen.

In der Probe mit der Ausgangskonzentration Al- 7 Gew. % Fe ist der  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -reiche Bereich etwa 2,5 mm lang. Auf der rechten Probenhälfte liegt der  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ -Anteil bei etwa 75%, auf der linken Probenhälfte ist er lokal deutlich höher, wobei in beiden Probenhälften Einschlüsse an (Al) zu beobachten sind.



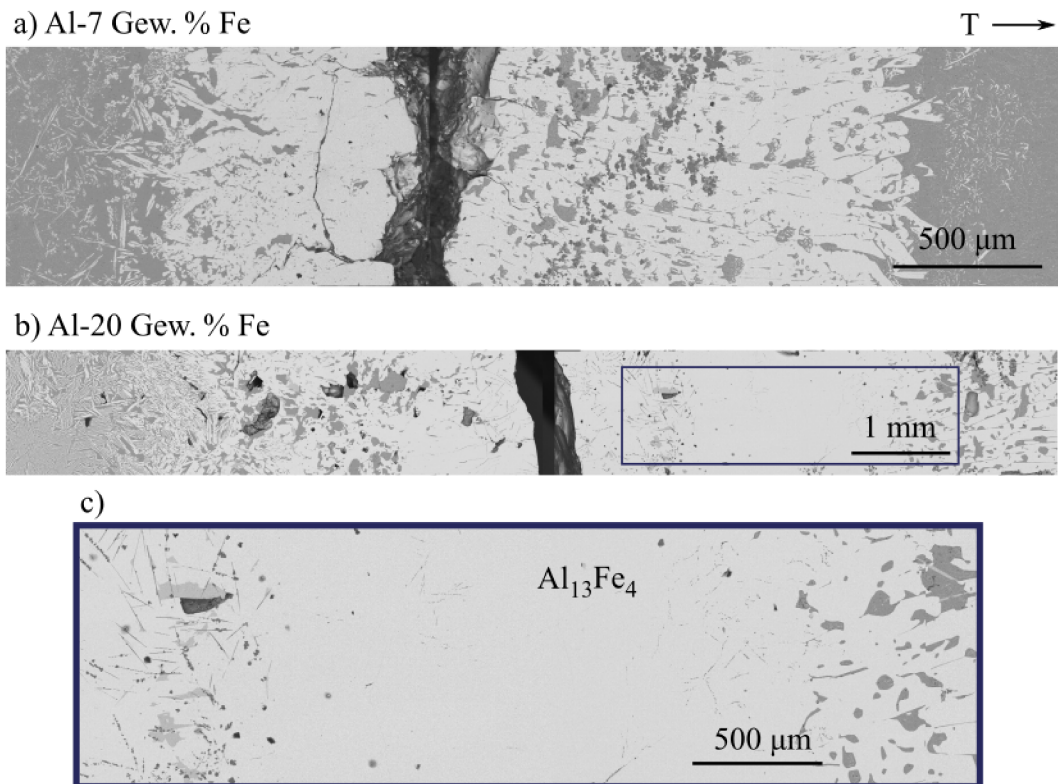


Abbildung 4.10: Gefüge in Al-Fe-Legierungen mit 7 bzw. 20 Gew. % Fe nach 48 h Haltezeit im Temperaturgradienten mit anschließender gerichteter Erstarrung

#### 4.3.2 Darstellung der $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu-Phase aus höherkomponentiger Schmelze

Abb. 4.11 zeigt das Gefüge einer Al- 47 Gew.% Cu- 3 Gew.% Si (a–d) bzw. Al- 40 Gew.% Cu-4 Gew.% Mg-6 Gew.% Si-Legierung (e), die nach einer Haltezeit von 24 h bzw. 2 h in einem Temperaturgradienten von 15 K/mm gerichtet erstarrt wurden.

In der Probe der Zusammensetzung Al- 47 Gew.% Cu- 3 Gew.% Si hat sich oberhalb des Ausgangsgussgefüges ein zweiphasiger Bereich aus  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu mit Einschlüssen aus (Si) mit einem Flächenanteil von etwa 8% gebildet. Oberhalb dieses Bereichs folgt im gerichtet erstarrten Teil der Probe ein etwa 2 cm langer Bereich aus nahezu einphasigem  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu. Am Ende des gerichtet erstarrten Bereichs liegt wieder ein zweiphasiger Bereich aus  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu und (Si) vor, wobei die Einschlüsse an (Si) mit bis zu 200  $\mu\text{m}$  deutlich größer als im Bereich oberhalb des Ausgangsgussgefüges sind. Der Flächenanteil an (Si) liegt in diesem Bereich bei etwa 20%.

In der Probe mit der Ausgangszusammensetzung Al-40 Gew.% Cu- 4 Gew.% Mg- 6 Gew.% Si (Abb. 4.11e) liegt oberhalb des Ausgangsgussgefüges ein einphasiger Bereich aus  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu vor. Es sind keine Einschlüsse an Zweitphasen zu erkennen.

Zur Messung der Si-Konzentration entlang der in Abb. 4.11a–d dargestellten Probe

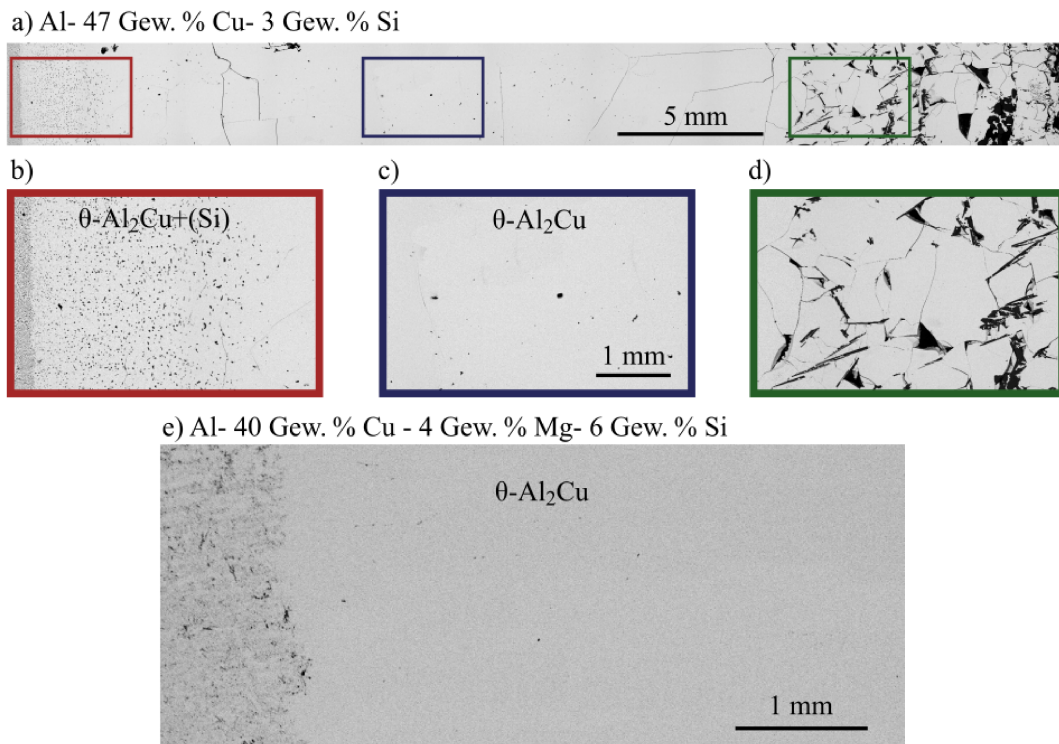


Abbildung 4.11: Gefüge in gerichtet erstarrten Proben der Zusammensetzung (a–d) Al- 47 Gew.% Cu- 3 Gew.% Si bzw. (e) Al-40 Gew.% Cu- 4 Gew.% Mg-6 Gew.% Si.

wurden WDX-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse eines Linienscans entlang der Probe sind in Abb. 4.12 dargestellt. Es ist ein stetiger Konzentrationsverlauf im Bereich niedriger Si-Konzentration zu erkennen, der der Si-Konzentration in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu zugeordnet werden kann. Oberhalb des Ausgangsgussgefüges nimmt die gemessene Si-Konzentration zunächst über einen Bereich von etwa 5 mm von 0,8 Gew.% auf etwa 0,6 Gew.% ab. Dieser Bereich kann dem Übergangsbereich zugeordnet werden, in dem während der Haltephase Mushy-Zone-Durcherstarrung stattgefunden hat. Im darauf folgenden gerichtet erstarrten Bereich steigt die Si-Konzentration wieder auf bis zu 1,2 Gew.% an. Größere Abweichungen von diesem Konzentrationsverlauf liegen an Positionen vor, an denen verstärkt (Si)-Einschlüsse und Risse in der Probe zu beobachten sind. Größere Streuungen treten deshalb verstärkt in den zweiphasigen Bereichen oberhalb des Gussgefüges und am Ende des gerichtet erstarrten Bereichs auf. Messpunkte, die an (Si)-Einschlüssen aufgenommen wurden, liegen dabei außerhalb des im Diagramm dargestellten Bereichs, können aber für die Untersuchung der Si-Konzentration in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu außer Betracht gelassen werden.

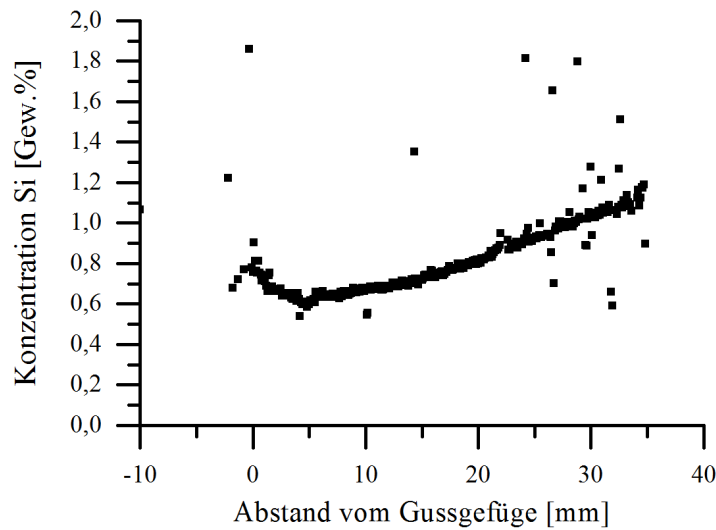


Abbildung 4.12: Si-Konzentration in  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  entlang des gerichtet erstarrten Bereiches.

### 4.3.3 Darstellung der Q-Phase im System Al-Cu-Mg-Si

Die aus den Versuchen zur Herstellung der Q-Phase bei verschiedenen Versuchsparametern resultierenden Gefüge sind in Abb. 4.13 dargestellt. Im Gebiet der ehemaligen Mushy Zone hat sich eine Schichtstruktur mit Bereichen, in denen sich die vorkommenden Phasen und deren Anteile unterscheiden, ausgebildet. Im Ausgangsgefüge unterhalb der Mushy Zone liegen die Phasen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , Q, (Al) und (Si) nebeneinander vor, wobei  $\text{Al}_2\text{Cu}$  den größten Phasenanteil aufweist und die Q-Phase nadelförmig vorliegt. An diesen Bereich schließt sich ein Bereich an, in dem  $\text{Al}_2\text{Cu}$  und Q mit Einschlüssen an (Al) vorliegen. Darüber folgt ein Bereich, in dem nur noch  $\text{Al}_2\text{Cu}$  und Q vorliegen, wobei der Anteil an Q zu höheren Temperaturen hin zunimmt. Im Bereich unterhalb der Position, an der beim Halteversuch die Liquidustemperatur vorlag, hat sich ein Bereich gebildet, in dem vorwiegend die Q-Phase mit wenigen, kleinen Einschlüssen aus  $\text{Al}_2\text{Cu}$  vorliegt. Die Phasenanteile in diesem Bereich unterscheiden sich für die in den Versuchen unterschiedlich gewählten Versuchsbedingungen. Bei der Probe, die 24 h in einem Gradient von 12 K/mm gehalten wurde, liegt der Anteil an Q in bei  $\sim 98\%$  über eine Länge von etwa 1 mm (Abb. 4.13a). Durch anschließende gerichtete Erstarrung (Abb. 4.13b) wurde dieser Bereich auf etwa 5 mm verlängert, wobei der Anteil an Q-Phase im gerichtet erstarrten Bereich 95% beträgt. Die in diesen Bereichen erzeugte Reinheit ist ausreichend um erste Messungen zur Zusammensetzung der Q-Phase mit EDX und DSC-Messungen zur Bestimmung der peritektischen Umwandlungstemperatur und Bildungsenthalpie durchzuführen.

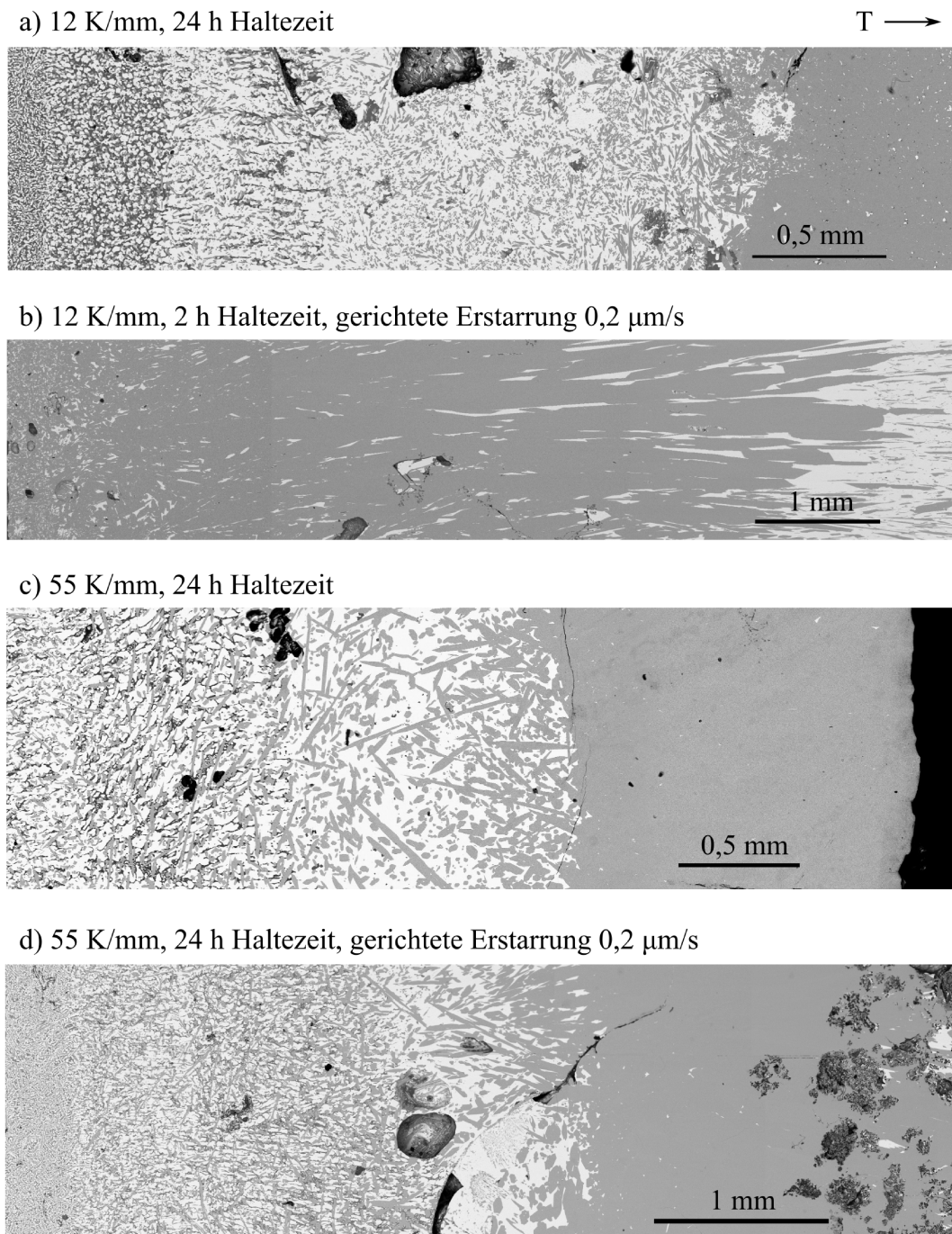


Abbildung 4.13: Gefüge in Proben der Versuche zur Herstellung der Q-Phase. Die Ausgangskonzentrationen betragen Al-27 Gew.% Cu- 8 Gew.% Mg- 9 Gew.% Si (a-b) bzw. Al- 37 Gew.% Cu- 7 Gew.% Mg- 8 Gew.% Si (c-d)

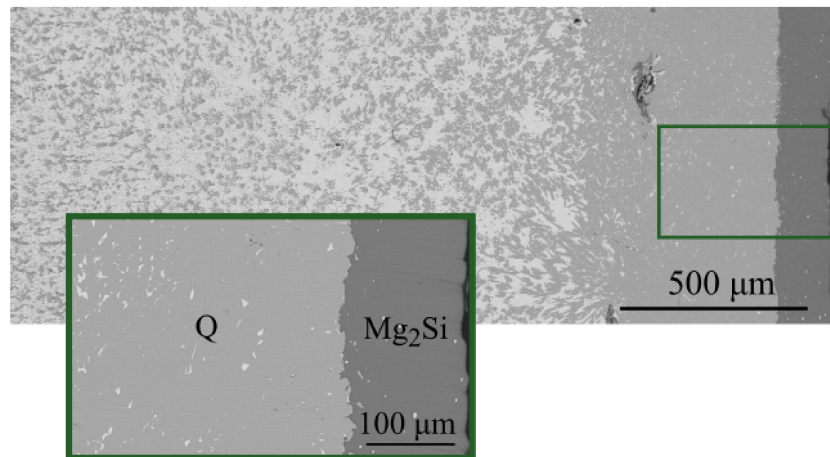


Abbildung 4.14: Gefüge in einer Probe der Ausgangskonzentration Al-30 Gew.% Cu-6 Gew.% Mg-6 Gew.% Si.

Die mit EDX gemessene Zusammensetzung beträgt:

- Al:  $16,8 \pm 0,5$  at.%
- Cu:  $9,1 \pm 0,3$  at.%
- Mg:  $44,3 \pm 0,6$  at.%
- Si:  $29,8 \pm 0,3$  at.%

Die Messungen dazu wurden in Bereichen durchgeführt, in denen die Q-Phase im Gleichgewicht  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , (Al), (Si) bzw.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  vorliegt. Es konnten dabei keine signifikanten Unterschiede in der Konzentration in Abhängigkeit der benachbarten Phasen nachgewiesen werden. Die gemessene peritektische Temperatur beträgt  $703\text{ °C}$ , die gemessene Standardbildungsenthalpie  $17,1\text{ kJ/mol}$ .

Zur Bestimmung der Wärmekapazität der Q-Phase mittels DSC-Messung sind bessere Reinheiten als die in den in Abb. 4.13a und b dargestellten Proben erzielten nötig. Zur Verbesserung der Reinheit wurden Proben in einem steileren Temperaturgradienten von  $55\text{ K/mm}$  hergestellt. Nach dem Halten im Temperaturgradienten (Abb. 4.13c) hat sich ein Bereich mit  $>99\%$  Q-Phase gebildet, in dem im RE-Kontrast nur einige wenige Einschlüsse an  $\text{Al}_2\text{Cu}$  zu beobachten sind. In der Probe, die nach 24 h Haltezeit gerichtet erstarrt wurde (Abb. 4.13d), liegt am oberen Ende der ehemaligen Mushy Zone ebenfalls ein  $1,3\text{ mm}$  breiter Bereich vor, in dem die Q-Phase mit einer Reinheit von  $>99\%$  auftritt. Im gerichtet erstarrten Bereich der Probe haben sich Poren gebildet, in deren Nähe verstärkt Einschlüsse von  $\text{Al}_2\text{Cu}$  auftreten. Die Reinheit der Q-Phase nimmt mit Fortschreiten der Erstarrungsfront ab.

Abb. 4.14 zeigt das Gefüge in einer Probe der Ausgangskonzentration Al-30 Gew.% Cu-6 Gew.% Mg-6 Gew.% Si, die 24 h in einem Temperaturgradienten von  $55\text{ K/mm}$



gehalten wurde. Unterhalb der Position der Liquidustemperatur hat sich zunächst eine etwa  $120\ \mu\text{m}$  breite Schicht aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  gebildet, an die sich ein Q-reicher Bereich anschließt. Der Phasenanteil der Q-Phase liegt in diesem Bereich mit 97% unterhalb des Phasenanteils, der in den Experimenten erreicht wurde, bei denen sich die Q-Phase direkt unterhalb der Liquidustemperatur gebildet hat.

#### 4.4 Gefügebeobachtungen an Übergangstemperaturen

Abb. 4.15a zeigt das Gefüge in einer Al-4 Gew.% Cu-Legierung, die 15 min in einem Temperaturgradienten von  $26\ \text{K/mm}$  gehalten wurde. Das Gebiet der wiedererstarrenden Mushy Zone besteht hauptsächlich aus der im RE-Kontrast dunkel erscheinenden (Al)-Mischristallphase. Die hellen Bereiche sind Bereiche ehemaliger Restschmelze, die sich beim Abschrecken in eine Mischung aus  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  und (Al) umgewandelt hat. Betrachtet man das Gefüge an der Position der Solidustemperatur, so fällt auf, dass der Übergang zwischen Gussgefüge und Mushy Zone nicht scharf ist. Vielmehr hat sich eine etwa  $40\ \mu\text{m}$  breite Zone mit zellulärer Struktur gebildet, die in Abb. 4.15b markiert ist.

Unschärfe Übergänge sind auch im Gefüge der Cu-40 Gew.% Al-Probe zu beobachten, die 30 min im Temperaturgradienten gehalten wurde. Abb. 4.16 zeigt jeweils vergrößerte Gefügeausschnitte der Übergänge bei  $T_{p,\theta}$  und  $T_{p,\eta}$  in dieser Probe. Am Übergang zwischen Gussgefüge und  $\eta$ -reichem Bereich bei  $T_{p,\theta}$  hat sich eine  $78\ \mu\text{m}$  breite Übergangszone gebildet, in der eine zelluläre Struktur aus  $\eta$  und  $\theta$  auftritt. Auch der Übergang zwischen  $\eta$ - und  $\varepsilon$ -reichem Bereich ist nicht scharf. Hier liegt eine  $40\ \mu\text{m}$  breite Übergangszone mit zellulärer Struktur vor. Beide Übergangszonen weisen in ihrer Struktur Ähnlichkeit mit der in der Al-4 Gew.% Cu-Legierung beobachteten auf und sind dabei deutlich stärker ausgeprägt.

Auch im in Abb. 4.3a dargestellten Gefüge der Al-Mg-Zn nach 30 h Haltezeit sind im Bereich nahe der Soliduskonzentration Einschlüsse von Zweitphasen in einem ansonsten in der unteren Hälfte der Mushy Zone einphasigen Bereich zu beobachten, die Rückstände einer ähnlichen Übergangszone sein können.

Auffällig ist, dass diese Zonen in Proben auftreten, bei denen die Durcherstarrung der Mushy Zone noch nicht vollständig abgeschlossen ist und noch deutliche Spuren von Restschmelze zu beobachten sind. In den Proben mit längeren Haltezeiten in Abb. 4.1c und 4.3b sind keine derartigen zellulären Strukturen zu identifizieren und es liegen scharfe Übergänge an den Positionen der Umwandlungstemperaturen vor.

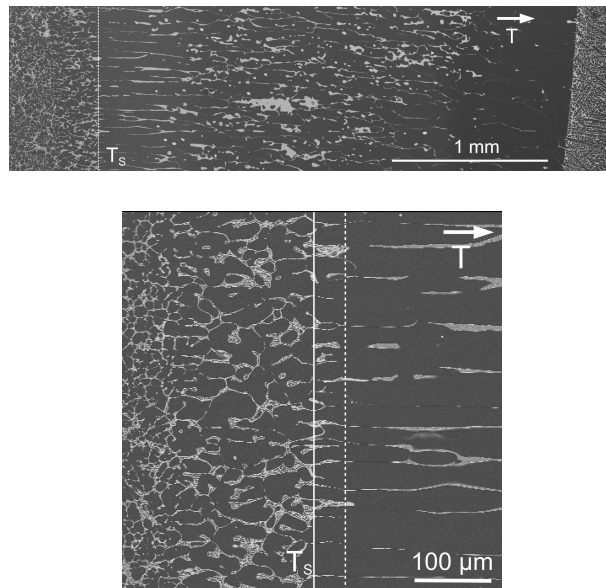


Abbildung 4.15: Gefüge in einer Al-4 Gew.% Cu-Legierung nach 15 min Haltezeit in einem Temperaturgradienten von 26 K/mm.

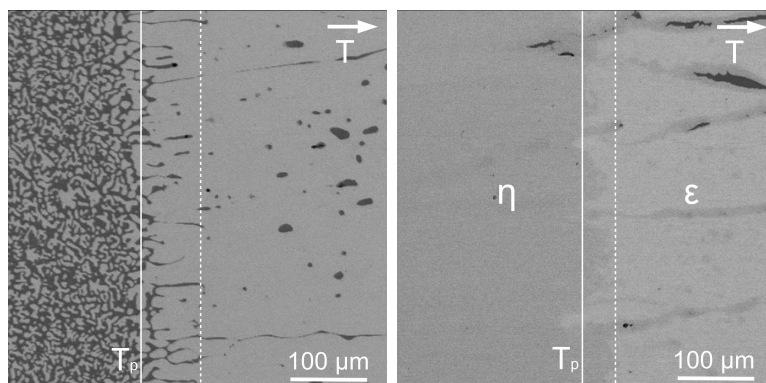


Abbildung 4.16: Gefüge in einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung nahe den Umwandlungstemperaturen (a)  $T_{p,\theta}$  und (b)  $T_{p,\eta}$  nach 30 min Haltezeit in einem Temperaturgradienten von 55 K/mm.

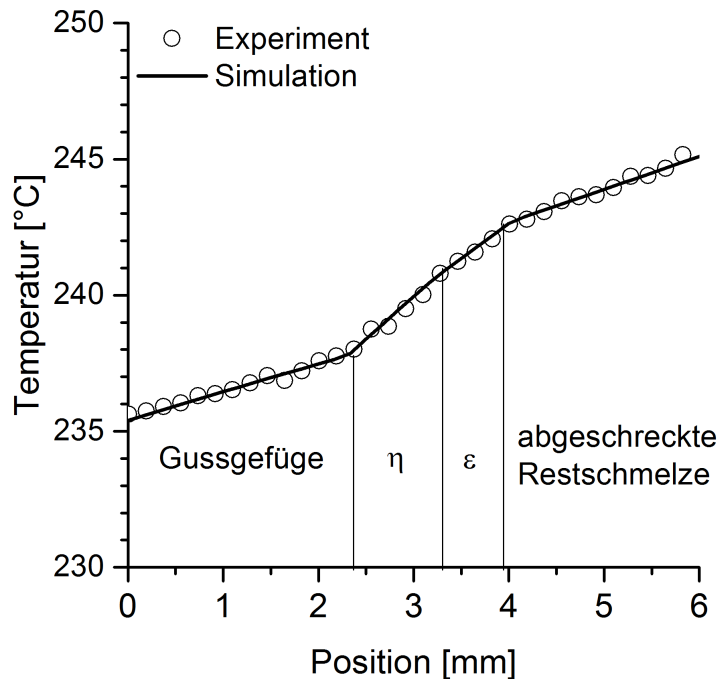


Abbildung 4.17: Gemessenes und simuliertes Temperaturprofil über  $\eta$ - und  $\varepsilon$ -Bereich bei Anlegen eines äußeren Temperaturgradienten.

#### 4.5 Messung der thermischen Diffusivität der $\varepsilon$ -Phase

Abb. 4.17 zeigt das mit dem in Abs. 3.6 beschriebenen Aufbau gemessene Temperaturprofil entlang der in Abb. 3.6 dargestellten Probe. Um den Einfluss von Streuungen in den gemessenen Temperaturen zu verringern, wurde an die gemessenen Werte ein gegensimuliertes Temperaturprofil angepasst (durchgehende Linie). Dabei wurde für die Wärmeleitfähigkeit der  $\eta$ -Phase entsprechend [87] der Wert 69 W/Km angenommen und die Wärmeleitfähigkeiten in den anderen Bereichen so lange angepasst bis die Abweichung zwischen gemessener und gegensimulierter Temperaturverteilung minimiert war.

Der Temperaturgradient in den Bereichen reiner  $\eta$ - und  $\varepsilon$ -Phase, die sich in der ehemaligen Mushy Zone gebildet haben, ist deutlich steiler als im Ausgangsgussgefüge und in der abgeschreckten Schmelze unter- und oberhalb der ehemaligen Mushy Zone. Die Wärmeleitfähigkeit in der  $\eta$ - und  $\varepsilon$ -Phase ist demnach niedriger als in den mehrphasigen Bereichen, die einen hohen Anteil an  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  von über 60% aufweisen. Dagegen unterscheiden sich die Temperaturgradienten in der  $\eta$ - und  $\varepsilon$ -Phase nur geringfügig.

Die ermittelten Werte für die Wärmeleitfähigkeit und thermische Diffusivität der



Tabelle 4.1: Wärmeleitfähigkeit und thermische Diffusivität der  $\varepsilon$ - und  $\eta$ -Phase

	$\kappa$ [W/Km]	$c_p$ [J/kg K]	$\rho$ [kg/dm <sup>3</sup> ]	$\alpha$ [10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s]	Quelle
$\eta$	69			2,3	[87]
$\varepsilon$	81	0,55	5,75	2,6	diese Arbeit

$\varepsilon$ -Phase und die für die Berechnung der thermischen Diffusivität verwendete Dichte und Wärmekapazität sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die  $\varepsilon$ -Phase besitzt eine um 17% höhere Wärmeleitfähigkeit und eine um 13% höhere thermische Diffusivität als die  $\eta$ -Phase.

## 4.6 Temperaturverteilung in der Mushy Zone

Abb. 4.18a zeigt die berechnete Verteilung des Schmelzanteils in einer Al-4 Gew.% Cu-Legierung zu Beginn und am Ende der Durcherstarrung der Mushy Zone. Abb. 4.18b zeigt die dazugehörige berechnete Temperaturverteilung. Zu Beginn der Durcherstarrung nimmt der Schmelzanteil vom kälteren Ende bei der Solidustemperatur der Mushy Zone bis zum wärmeren Ende an der Liquidustemperatur stetig zu, wobei er an der Liquidustemperatur den Wert  $f_L=1$  erreicht. Im entsprechenden Temperaturprofil nimmt der Temperaturgradient von der Solidustemperatur zur Liquidustemperatur zu. Nach vollständiger Durcherstarrung ist der Schmelzanteil im gesamten Erstarrungsintervall  $f_L=0$ . Mit der Abnahme des Schmelzanteils steigt die im Modell verwendete effektive thermische Diffusivität  $\alpha_{eff}$  in der Mushy Zone, da die thermische Diffusivität in der Schmelze geringer ist als die im Festkörper. Daraus resultiert eine Abflachung des Temperaturprofils. Das Modell sagt eine Verschiebung der Position der Liquidustemperatur nach oben und eine Verschiebung der Position der Solidustemperatur nach unten voraus. Die Länge der Mushy Zone nimmt demnach um etwa 5% zu.

Die Ergebnisse der Rechnungen für eine Cu-40 Gew.% Al Legierung sind in Abb. 4.19 dargestellt. Zu Beginn der Durcherstarrung der Mushy Zone liegt der Schmelzanteil in der gesamten Mushy Zone bei >60%, wobei er an der peritektischen Temperatur der  $\theta$ -Phase  $T_{p,\theta}$  sprunghaft auf 0 absinkt. Er ist damit deutlich höher als in der Al-4 Gew.% Cu-Legierung. Wie schon bei der Al-4 Gew.% Cu-Legierung ist er nach vollständiger Durcherstarrung auf 0% im gesamten Erstarrungsintervall abgesunken, was zur Änderung der thermischen Diffusivität und Abflachung des Temperaturprofils (s. Abb. 4.19b) führt. Der höhere Schmelzanteil zu Beginn der Durcherstarrung führt zu einer im Vergleich zur Al-4 Gew.% Cu-Legierung größeren relativen Ände-

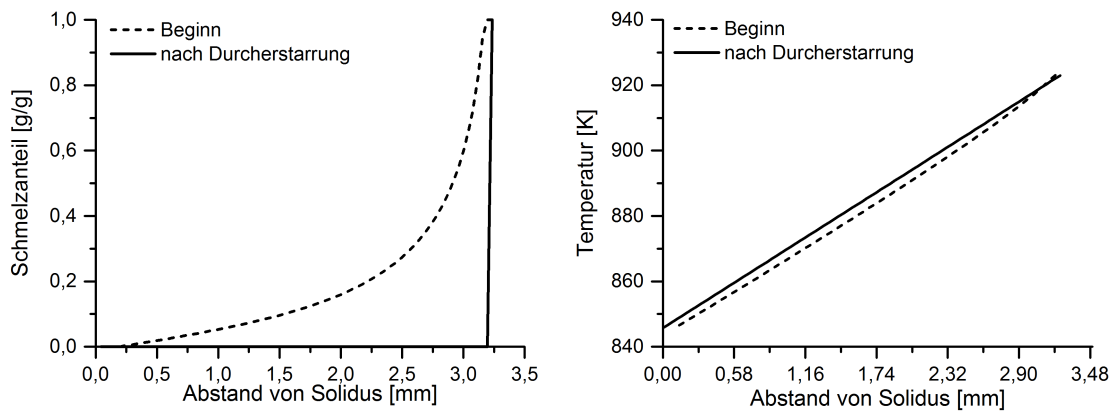


Abbildung 4.18: Berechneter Verlauf (a) des Schmelzanteils und (b) der Temperatur in einer Al-4 Gew.% Cu-Legierung vor und nach Durcherstarrung der Mushy Zone.

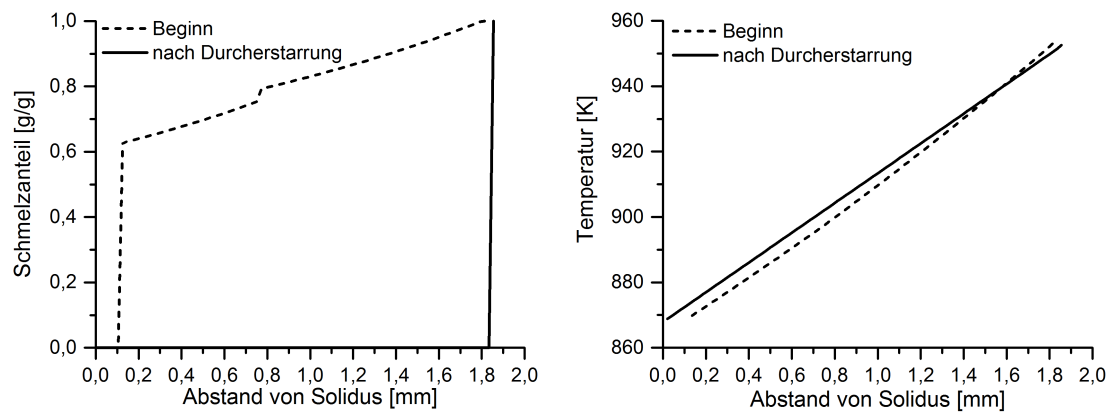


Abbildung 4.19: Berechneter Verlauf (a) des Schmelzanteils und (b) der Temperatur in einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung vor und nach Durcherstarrung der Mushy Zone.

zung der Mushy-Zone-Länge von etwa 9%.

## 5 Diskussion

### 5.1 Massetransport bei Mushy-Zone-Durcherstarrung

#### 5.1.1 Besonderheiten der Mushy-Zone-Durcherstarrung mehrphasiger und mehrkomponentiger Legierungen

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe von Halteexperimenten an Modelllegierungen, die aus 3 oder mehr Komponenten bestehen und/oder zu mehr als einer Phase erstarren, durchgeführt. Obwohl die Begriffe „mehrphasig“ und „mehrkomponentig“ sich in der Regel auf Legierungen mit mehr als 2 Phasen bzw. 3 Komponenten beziehen, kann davon ausgegangen werden, dass die zugrundeliegenden Prinzipien sich mit steigender Phasen- und Komponentenzahl nicht grundlegend ändern und die Ergebnisse auch auf höherkomponentige Systeme mit einer höheren Anzahl von Phasen übertragbar sind [90]. Auf die Untersuchung von hochkomponentigen Systemen wurde verzichtet, da die Genauigkeit von Phasendiagrammen und thermodynamischen bzw. kinetischen Daten mit steigender Komponentenzahl abnimmt, was insbesondere den Vergleich zwischen Simulation und Messung zunehmend erschwert.

Frühere Arbeiten zeigen, dass einphasige Legierungen nach vollständiger Durcherstarrung im gesamten Bereich zwischen Solidus- und Liquidustemperatur einen einphasigen Bereich aus der Phase bilden, mit der die Schmelze laut Phasendiagramm in diesem Temperaturintervall im Gleichgewicht steht. Der Konzentrationsverlauf im Bereich der durcherstarrten Mushy Zone folgt dabei den Soliduskonzentrationen, die für die während des Halteexperimentes an einer Probenposition jeweils vorliegende Temperatur vom Phasendiagramm vorgegeben sind [21]. Zu Beginn und während der Durcherstarrung liegt in der Mushy Zone ein Gradient im Schmelzanteil vor, wobei der Schmelzanteil mit zunehmendem Abstand von der Position der Liquidustemperatur abnimmt. Gleichzeitig sinkt der lokale Schmelzanteil in der gesamten Mushy Zone kontinuierlich mit zunehmender Erstarrungszeit [12, 35].

Betrachtet man im Vergleich dazu mehrphasige Legierungen, so werden einige Unterschiede deutlich: In mehrphasigen Legierungen liegt im Bereich zwischen Liquidustemperatur und der Temperatur, bei der die Schmelzphase verschwindet, mindestens eine Umwandlungstemperatur vor. An dieser ändert sich der Liquidusanstieg und – im Falle einer peritektischen Umwandlung – die Art der auftretenden Phasen sowie deren Phasenanteile sprunghaft. Beides ist z.B. aus dem in Abb. 3.4a dargestellten Ausschnitt des Cu-Al Phasendiagramms direkt ersichtlich. An der peritektischen Temperatur der  $\eta$ -Phase  $T_{p,\eta}$  liegt ein Knick der Liquiduslinie vor. Für eine Tem-

peratur oberhalb von  $T_{p,\eta}$  sagt das Phasendiagramm das Auftreten der  $\varepsilon$ -Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze voraus, während für eine Temperatur unterhalb von  $T_{p,\eta}$  die  $\eta$ -Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze vorhergesagt wird. Durch die unterschiedlichen Konzentrationen der  $\varepsilon$ - und  $\eta$ -Phase tritt an  $T_{p,\eta}$  dem Hebelgesetz entsprechend ein Sprung im Schmelzphasenanteil auf. Diese Unstetigkeiten wirken sich auf das Gefüge entlang der Mushy Zone aus. Das Gefüge oberhalb und unterhalb einer solchen Umwandlungstemperatur unterscheidet sich sichtbar in den auftretenden Phasen und ihren jeweiligen Anteilen. Entlang der erstarrenden Mushy Zone kommt es somit zur Ausbildung mehrerer Bereiche, die von den jeweils auftretenden Umwandlungstemperaturen begrenzt sind.

In den in Abb. 4.1b und c dargestellten Gefügebildern der Cu-40 Gew.% Al-Legierung ist zu erkennen, dass während der Erstarrung der Mushy Zone eine Phasentrennung stattgefunden hat, wobei sich zwei Bereiche gebildet haben: Der Bereich oberhalb von  $T_{p,\eta}$  besteht hauptsächlich aus  $\varepsilon$ -Phase, während im Bereich darunter fast ausschließlich die  $\eta$ -Phase auftritt. Die Reihenfolge der Phasen entspricht der vom Phasendiagramm bei der verwendeten Ausgangskonzentration vorhergesagten.

Ähnliche Effekte werden auch in den Proben, die zur Herstellung der Q-Phase angefertigt wurden, deutlich. Auch hier hat in der durcherstarrten Mushy Zone eine Phasentrennung stattgefunden und es sind wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben 3 Bereiche zu erkennen: ein Q-reicher Bereich, ein Bereich aus Q-Phase und  $\text{Al}_2\text{Cu}$  und ein Bereich, in dem (Al),  $\text{Al}_2\text{Cu}$  und Q nebeneinander vorliegen. Vergleicht man diese Beobachtungen mit dem in Abb. 5.1 dargestellten Phasendiagramm, so fällt auf, dass die Reihenfolge der ersten beiden Phasenbereiche der vom Phasendiagramm vorhergesagten entspricht. Im Bereich am kälteren Ende der ehemaligen Mushy Zone sagt das Phasendiagramm ein Vierphasen-Gleichgewicht inklusive der (Si)-Phase voraus, während in den in Abb. 4.13 gezeigten Proben in diesem Bereich die (Al)-Mischkristallphase beobachtet wurde. Dies war nicht bei allen durchgeführten Versuchen der Fall. Bei einigen Proben mit um wenige Prozente abweichender Ausgangskonzentration wie z.B. der in Abb. 4.14 gezeigten Probe, wurde im unteren Teil der Mushy Zone (Si) anstatt von (Al) nachgewiesen. Es ist davon auszugehen, dass die für die Berechnung des Phasendiagramms verwendete thermochemische Datenbank für Berechnungen in dem verwendeten Konzentrationsbereich noch Ungenauigkeiten aufweist. Die Ausgangskonzentration der in Abb. 4.14 dargestellten Probe liegt außerhalb des in Abb. 5.1 dargestellten isoplethen Schnittes. Es ist aber anzunehmen, dass sie in einem Bereich liegt, bei dem  $\text{Mg}_2\text{Si}$  unterhalb der Liquidustemperatur erstarrt, ähnlich wie es im dargestellten Schnitt durchs Phasendiagramm für Konzentrationen von über 15 at.% Mg zu erwarten ist.

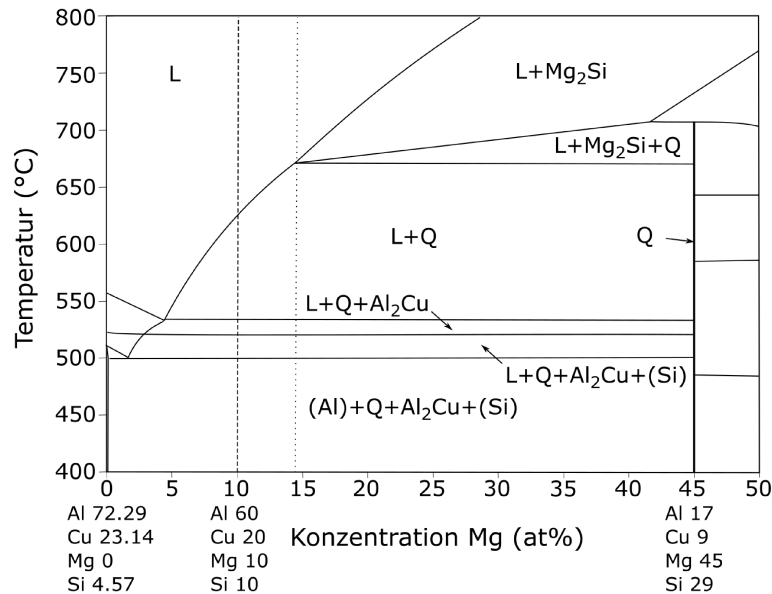


Abbildung 5.1: Berechneter vertikaler Schnitt durch das Al-Cu-Mg-Si Phasendiagramm.

Die in Abb. 4.2 und Abb. 4.4 gezeigten Phasendiagramme für die Systeme Al-Mg-Zn bzw. Al-Mg-Si sagen jeweils 2 Bereiche für die in den jeweiligen Versuchen verwendete Ausgangszusammensetzung im Erstarrungsintervall vorher: Unterhalb der Liquidustemperatur liegt die (Al)-Mischkristallphase im Gleichgewicht mit der Schmelze vor. Für niedrigere Temperaturen wird daneben mit (Si) bzw.  $\sigma$  eine weitere Phase vorhergesagt. In dem in Abb. 4.5 gezeigten Gefüge der Al- 1 Gew.% Mg- 5 Gew. % Si-Legierung finden sich diese Bereiche auch in der wiedererstarrten Mushy Zone wieder. Im Gegensatz dazu ist in den in Abb. 4.3 dargestellten Gefügen der Al-4 Gew.% Mg-35 Gew.% Zn-Legierung lediglich ein Bereich in der wiedererstarrten Mushy Zone zu erkennen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Temperaturbereich, in dem (Al)- und  $\sigma$ -Phase neben der Schmelze zu erwarten sind, in der Realität deutlich schmaler ist als in dem mit Hilfe der SGTE Datenbank 2009 berechneten Phasendiagramm vorausgesagt. Dies könnte dazu führen, dass ein möglicher Zweiphasenbereich nicht mehr vom Ende des Gussgefüges zu trennen ist. Der SGTE Datenbank liegt die thermodynamische Beschreibung des Systems von Liang et al. [88] zugrunde. Ein Vergleich des berechneten vertikalen Schnitts mit experimentellen Daten von Koster und Dullenkopf [91] in Abb. 6a in [88] zeigt, dass die Phasengrenze zwischen dem L+(Al) und dem L+(Al)+ $\sigma$ -Gebiet gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, während die Phasengrenze zwischen L+(Al)+ $\sigma$ -Gebiet und (Al)+ $\sigma$ -Gebiet deutlich unterhalb der experimentellen Daten liegt. Eine Unterschätzung der Breite des L+(Al)+ $\sigma$ -Gebiets ist damit nicht auszuschließen. Zudem könnte eine verzögerte Keimbildung der  $\sigma$ -Phase dazu führen, dass sich kein Bereich in der Mushy Zone

bildet, in dem  $\sigma$  und (Al) nebeneinander vorliegen.

Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass die sich bildende Phasenverteilung entlang einer vollständig durchgestarrten Mushy Zone in mehrphasigen Legierungen vom Phasendiagramm vorgegeben ist. Die oben genannten Beispiele zeigen, dass dies aufgrund von verzögerter Keimbildung oder Unsicherheiten im Phasendiagramm besonders in höherkomponentigen Legierungen nicht immer im Experiment beobachtet wird.

Die Zeit, die zur vollständigen Durchgestarrung benötigt wird, kann in Abhängigkeit von der verwendeten Legierungszusammensetzung stark schwanken. So war die untersuchte Al- 1 Gew.% Mg- 5 Gew. % Si-Legierung bereits nach 5 min Haltezeit fast vollständig durchgestarrt, während die Cu- 40 Gew.% Al-Legierung trotz steilerem Temperaturgradienten für einen ähnlichen Fortschritt der Durchgestarrung mit 30 min deutlich länger benötigte.

Die Cu- 40 Gew.% Al-Probe, die 2 min im Temperaturgradienten gehalten wurde, zeigt einen weiteren Effekt, der in einphasigen Legierungen vor dieser Arbeit nicht beobachtet wurde. Nahe  $T_{p,\eta}$  hat sich ein Bereich mit feinen Dendriten gebildet, deren Sekundärarmabstand ähnlich ist wie der in den Dendriten in der abgeschreckten Schmelze oberhalb  $T_L$ . In diesem Bereich hat demnach deutlich weniger Vergrößerung stattgefunden als in den Bereichen darüber und darunter. Es ist anzunehmen, dass die Dendriten erst beim Abschrecken der Probe am Ende des Halteversuchs entstanden sind. Das würde darauf hinweisen, dass hier Schmelzen statt Erstarren während des Halteversuchs stattgefunden hat, wobei sich ein nahezu vollständig aufgeschmolzener Bereich gebildet hat. Ein solcher Prozess kann mit vorhandenen Modellen, die für die Erstarrung von binären, einphasigen Legierungen entwickelt wurden, nicht beschrieben werden.

Um die in den Experimenten beobachteten Effekte zu beschreiben und besser zu verstehen wurde das in Abschnitt 3.4 beschriebene numerische Modell entwickelt, das im Folgenden validiert werden soll.

### 5.1.2 Modellvalidierung für binären, einphasigen Fall

Abb. 5.2 zeigt den mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen numerischen Modell berechneten Konzentrationsverlauf entlang der Mushy Zone in einer Al-3,7 Gew.% Cu-Legierung nach 10 min Haltezeit im Vergleich mit experimentellen und mit Hilfe des analytischen Modells von Combeau et al. [34] simulierten Konzentrationsprofilen von Fischer et al. [35]. Die experimentellen Konzentrationsdaten sind Mittelwerte

aus EDX-Linienscans, die bei variierendem Abstand von der Position der Solidustemperatur entlang der Isothermen senkrecht zum Temperaturgradienten aufgenommen wurden. Sie sind damit von der Festphasen- und Schmelzkonzentration sowie von den lokalen Phasenanteilen von Schmelze und Festphase abhängig und direkt mit den mittleren lokalen Konzentrationen im Modell vergleichbar.

Die Ergebnisse der beiden Modelle stimmen untereinander sehr gut überein. Kleinere Abweichungen treten im Bereich höherer Temperaturen auf. Diese sind auf die unterschiedlichen Modellannahmen zurückzuführen. Das analytische Modell nutzt bei der Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen und Schmelzanteile konstante Werte für den Verteilungskoeffizient  $k_e$  und den Liquidusanstieg  $m_L$ . Ebenso wird ein konstanter Diffusionskoeffizient in der Schmelze im gesamten Temperaturbereich angenommen [34]. Im numerischen Modell wird dagegen ein temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient angenommen. Die Gleichgewichtskonzentrationen und Schmelzanteile werden durch Kopplung mit ChemApp ebenfalls temperaturabhängig berechnet. Beides hat in dem hier verwendeten System offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis.

Beide berechneten Konzentrationsverläufe stimmen bei niedrigeren Temperaturen nahe der Solidustemperatur gut mit den experimentellen Daten überein. In Richtung höherer Temperaturen nimmt die Abweichung zu, wobei die experimentellen Messwerte unter den von den Simulationen vorhergesagten liegen. Mögliche Gründe für diese Abweichungen wurden von Fischer et al. [35] diskutiert: Die im HF-Induktionsfeld erzwungene starke Konvektion in der Schmelze im Experiment wird im Bereich am wärmeren Ende der Mushy Zone, in dem ein hoher Schmelzanteil vorliegt, zu einem beschleunigten Massetransport von Cu in das Schmelzgebiet oberhalb der Mushy Zone führen, wodurch die Cu-Konzentration unterhalb der Liquidustemperatur sinkt. Desweiteren ist zu erwarten, dass der makroskopische Massetransport in der Mushy Zone von mikroskopischen Prozessen wie TGZS, LFM und Vergrößerung beeinflusst wird. In beiden Modellen werden diese Effekte nicht berücksichtigt. Eine wesentliche Annahme im Modell ist, dass sich in der Fest- und Flüssigphase zu jeder Zeit jeweils die Gleichgewichtskonzentrationen einstellen und dabei die lokalen Phasenanteile dem Hebelgesetz folgen. Buchmann und Rettenmayr [92] haben gezeigt, dass sich die Gleichgewichtskonzentrationen an einer fest-flüssig-Grenzfläche innerhalb von etwa  $1 \mu\text{s}$  einstellen. Vergleichsweise langsame Diffusion in der Festphase kann dennoch während der Erstarrung zur Ausbildung von Mikroseigerungen führen, die die lokalen Phasenanteile beeinflussen und erst bei längerem Halten verschwinden. Dieser Effekt ist schwierig zu quantifizieren, kann aber bei Haltezeiten von weniger als 60 s zu Abweichungen führen.

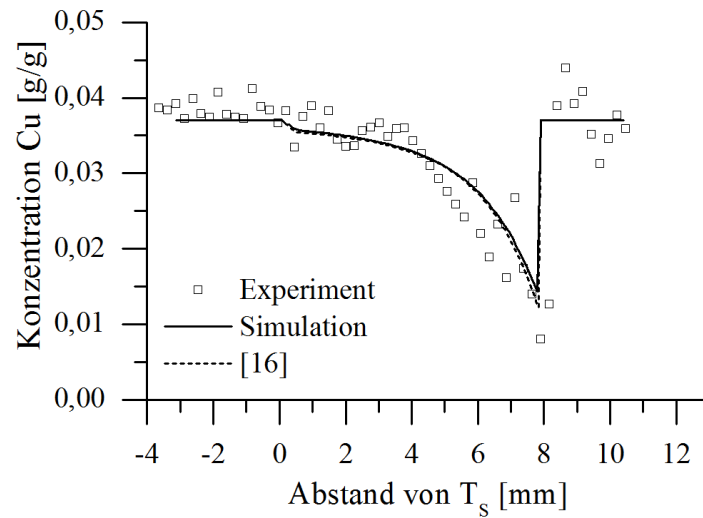


Abbildung 5.2: Berechneter Konzentrationsverlauf in Al-3,7 Gew.% Cu-Legierung nach 10 min Haltezeit.

Trotz der geringen Unterschiede lässt sich schlussfolgern, dass beide Modelle den gemessenen Konzentrationsverlauf gut wiedergeben und die Annahme, dass Massetransport in der Schmelze der maßgebliche Prozess bei der Durcherstarrung der Mushy Zone ist, bestätigen.

### 5.1.3 Vergleich von Simulationsergebnissen und Erstarrungsgefügen

Die feine dendritische Struktur in der Mitte der Cu-40 Gew.% Al-Probe aus Abb. 4.1a ist ein klarer Hinweis, dass in diesem Bereich vor dem Abschrecken der Probe eine komplett flüssige Zone vorlag. In den Bereichen darüber und darunter werden dagegen vergrößerte Dendriten mit größerem Sekundärdendritenarmabstand beobachtet, was auf einen signifikanten Festphasenanteil vor dem Abschrecken hindeutet. Die Entstehung der flüssigen Zone lässt sich anhand der Simulationsergebnisse in Abb. 4.7 erklären. Analog zu den experimentellen Ergebnissen wird in der Simulation die Entstehung einer flüssigen Zone in der Nähe von  $T_{p,\eta}$  vorhergesagt. Der Grund dafür liegt in den Unstetigkeiten im Schmelzanteil und dem Anstieg der Liquiduskonzentration. Ein Sprung im Schmelzanteil hat zur Folge, dass auf der Seite mit höherem Schmelzanteil mehr Querschnittsfläche für die Diffusion zur Verfügung steht als auf der Seite mit niedrigem Schmelzanteil. Unterschiede in den Anstiegen der Liquiduskonzentrationen führen zu unterschiedlichen Konzentrationsgradienten in der Schmelze. Beides hat zur Folge, dass der Diffusionsfluss oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur verschieden ist. Im Beispiel der Cu-40 Gew.%



Al-Legierung diffundiert mehr Al in das Gebiet nahe  $T_{p,\eta}$  als wegdiffundiert. Mit steigender Al-Konzentration steigt entsprechend des Hebelgesetzes der Schmelzanteil in diesem Gebiet an und es kommt zum solutalen Schmelzen. Hierbei sei bemerkt, dass in anderen Legierungen und Legierungssystemen, in denen unterschiedliche Verhältnisse der Schmelzanteile und Liquidusanstiege an der Umwandlungstemperatur vorliegen, auch der gegenteilige Fall denkbar ist. Die resultierenden unterschiedlichen Diffusionsflüsse können auch eine beschleunigte Erstarrung bewirken. Ausgehend von Gl. 3.8 und 3.4 tritt dieser Fall ein, wenn  $j^+ < j^-$  und dementsprechend

$$-f_L^+ \left( \frac{\partial c_L}{\partial x} \right)^+ < -f_L^- \left( \frac{\partial c_L}{\partial x} \right)^- \quad (5.1)$$

gilt. Bei konstantem Temperaturgradienten ist dies der Fall, wenn

$$-\frac{f_L^+}{m_L^+} < -\frac{f_L^-}{m_L^-} \quad (5.2)$$

Große Sprünge im Schmelzanteil an der Position der peritektischen Temperatur begünstigen demnach Aufschmelzen, während eine starke Änderung des Liquidusanstiegs eine beschleunigte Erstarrung begünstigt. Effekte wie diese sind auf den ersten Blick konterintuitiv. Sie sind dennoch thermodynamisch konsistent und werden vom Modell erfasst und vorhergesagt.

Für eine Haltezeit von 30 min sagt das Modell einen geringen Schmelzanteil über den Großteil der Mushy Zone, der im Bereich nahe der Liquidustemperatur stark ansteigt, voraus. Die Gefügaufnahme in Abb. 4.1b bestätigt das vom Modell vorhergesagte Verhalten. Es sind Spuren abgeschreckter Schmelzkanäle und -einschlüsse erkennbar, wobei die Dichte der Schmelzkanäle in den 0,4 mm unterhalb der Liquidustemperatur deutlich zunimmt. In der Probe in Abb. 4.1c, die 3 h im Temperaturgradient gehalten wurde, sind keine Spuren von Restschmelze mehr zu erkennen. Auch das Modell sagt für diese Haltezeit eine vollständig wiedererstartete Mushy Zone voraus. Qualitativ werden die Beobachtungen aus den Experimenten vom Modell vollständig wiedergegeben. Eine quantitative *post-mortem* Bestimmung der Schmelzanteile wurde nicht versucht. Die in Gefügaufnahmen zu beobachtenden Spuren von Schmelzkanälen und Schmelztröpfchen, die sich durch einen erhöhten Anteil an Zweitphasen auszeichnen, entsprechen nur einem Teil der Bereiche, in denen Restschmelze erstarrt ist. Ein anderer Teil erstarrt auf der bereits vor dem Abschrecken vorliegenden Festphase und ist in Gefügaufnahmen nicht von dieser zu unterscheiden.

Im Modell wird angenommen, dass die Konzentration in der Schmelze oberhalb der Liquidustemperatur der Ausgangskonzentration  $c_0$  entspricht und sich nicht im Laufe der Erstarrung ändert. Diese Annahme impliziert zum einen eine vollständige Durchmischung im Schmelzgebiet oberhalb  $T_L$  und zum anderen eine unendliche Länge dieses Schmelzgebiets. Die experimentellen Bedingungen in den Versuchen wurden so gewählt, dass sie dieser Modellannahme nahekommen. Um eine nahezu vollständige Durchmischung der Schmelze zu erreichen, wurden die Experimente in einem Hochfrequenzinduktionsofen durchgeführt, der eine starke Konvektion in der Schmelze erzeugt. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Konzentration in der Schmelze und damit auch die Liquidustemperatur während eines Halteversuchs durch Massetransport in das Schmelzgebiet oberhalb der Mushy Zone verändert. Die daraus resultierende theoretische (Durchschnitts-)Konzentration der Schmelze nach vollständiger Durcherstarrung kann durch folgende Massebilanz abgeschätzt werden [12, 27, 40]:

$$c_0 L = c_L \left( L - \frac{T_L - T_{p,\theta}}{G_T} \right) + \bar{c}_\varepsilon \frac{T_L - T_{p,\eta}}{G_T} + \bar{c}_\eta \frac{T_{p,\eta} - T_{p,\theta}}{G_T} \quad (5.3)$$

Hierbei entspricht  $L$  der Probenlänge oberhalb  $T_{p,\theta}$ .  $\bar{c}_\varepsilon$  und  $\bar{c}_\eta$  ist die Durchschnittskonzentrationen der  $\varepsilon$ - bzw.  $\eta$ -Phase. Die Abweichung der Schmelzkonzentration von der Ausgangskonzentration  $c_0$  ist umso größer, je kleiner der Temperaturgradient  $G_T$  ist. Ein flacher Temperaturgradient wird demnach zu einer signifikanten Erhöhung der Aluminiumkonzentration der Schmelze und damit zu einer Erniedrigung der Liquidustemperatur führen. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden die Versuche mit möglichst steilen Temperaturgradienten durchgeführt. Wendet man Gleichung 5.3 auf die konkreten Versuchsparameter ( $c_0=40$  Gew.%,  $L=50$  mm,  $G_T=55$  K/mm) an, ergibt sich für die Schmelzkonzentration  $c_L$  in einer vollständig durcherstarrten Cu-40 Gew.% Al-Probe mit 40,4 Gew.% ein um 0,4 Gew.% höherer Wert als im Modell angenommen. Diese Abweichung liegt im Bereich der Konzentrationsschwankungen, die in den gegossenen Stäben, aus denen die Proben hergestellt wurden, festgestellt wurden. Zudem konnte bei EDX-Messungen im Bereich der abgeschreckten Schmelze kein signifikanter Anstieg der Aluminiumkonzentration nachgewiesen werden. Es ist also davon auszugehen, dass die Modellannahmen den experimentellen Bedingungen hinreichend nahe kommen.

Für eine Haltezeit von 30 min sagt das Modell einen geringen Schmelzanteil über den Großteil der Mushy Zone, der im Bereich nahe der Liquidustemperatur stark ansteigt, voraus. Die Gefügaufnahme in Abb. 4.1b scheint das vom Modell vorhergesagte Verhalten zu bestätigen. Es sind Spuren abgeschreckter Schmelzkanäle und

-einschlüsse erkennbar, wobei die Dichte der Schmelzkanäle in den 0,4 mm unterhalb der Liquidustemperatur deutlich zunimmt. In der Probe in Abb. 4.1c, die 3 h im Temperaturgradient gehalten wurde, sind keine Spuren von Restschmelze mehr zu erkennen. Auch das Modell sagt für diese Haltezeit eine vollständig wiedererstartete Mushy Zone voraus. Qualitativ werden die Beobachtungen aus den Experimenten vom Modell vollständig wiedergegeben. Eine quantitative *post-mortem* Bestimmung der Schmelzanteile wurde nicht angestrebt, da eine genaue Trennung von abgeschreckter Restschmelze und bereits vor dem Abschrecken vorliegender Festphase nicht ohne Weiteres möglich ist.

Betrachtet man die Gefügaufnahmen der ternären Al-Mg-Si-Legierung in Abb. 4.5, so fällt auf, dass im zweiphasigen Bereich im kälteren Teil der Mushy Zone schon nach 5 min keine Spuren von Restschmelze zu erkennen sind. Im einphasig als (Al) erstarrenden Teil der Mushy Zone sind dagegen noch deutliche Spuren von Schmelzkanälen und -einschlüssen zu beobachten, deren Anteil zu höheren Temperaturen hin zunimmt. Nach 15 min sind auch im wärmeren Teil der ehemaligen Mushy Zone die Bereiche abgeschreckter Restschmelze nahezu vollständig verschwunden. Die vom Modell berechneten Verteilungen des Schmelzanteils in Abb. 4.8 geben dieses Verhalten qualitativ sehr gut wieder. Die wenigen Bereiche an Restschmelze, die in der Probe mit 15 min Haltezeit noch zu erkennen sind, lassen vermuten, dass die Zeit, die zur vollständigen Durcherstarrung nötig ist, vom Modell etwas unterschätzt wird. Ein möglicher Grund dafür kann der im Modell verwendete über das Volumen gemittelte Ansatz sein, der impliziert, dass Schmelze in Form von miteinander verbundenen Kanälen, die sich über den gesamten Bereich der Mushy Zone erstrecken, vorliegt. Im Experiment sind solche miteinander verbundenen Kanäle gerade gegen Ende der Erstarrung nicht mehr zu erwarten. Stattdessen werden Schmelzeinschlüsse, die vollständig von der Festphase umgeben sind, beobachtet. Die Bewegung dieser wird durch die darüberliegenden Körner der Festphase blockiert, wodurch sich der Diffusionsweg erhöht. Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass sich die Wärmeleitfähigkeit im nahezu vollständig erstarrten Gefüge von der Wärmeleitfähigkeit zu Beginn der Erstarrung der Mushy Zone unterscheidet. Eine höhere Leitfähigkeit in der Festphase im Vergleich zur Schmelze würde zu einer Abflachung des Temperaturgradienten im Laufe der Erstarrung führen (Vgl. Abschnitt 5.2), wodurch die Geschwindigkeit, mit der sich Schmelzeinschlüsse aus der Mushy Zone bewegen können, mit fortschreitender Erstarrung sinkt.

In der Literatur liegen nur wenige Daten für Diffusionskoeffizienten in der Schmelzphase vor, wobei meist auch nur binäre Systeme untersucht sind. Die Berechnung der Diffusion in der Schmelze in den in dieser Arbeit durchgeführten Simulations-

rechnungen erfolgte unter Verwendung konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizienten und für jede Komponente separat. Wechselwirkungen zwischen den Komponenten untereinander wurden damit vernachlässigt. In der Realität ist dagegen von einer Konzentrationsabhängigkeit der Schmelzdiffusion und von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auszugehen, die in den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt werden.

Trotz der erwähnten vereinfachenden Annahmen im Modell lässt sich aus den Ergebnissen schlussfolgern, dass das Modell das Erstarrungsverhalten von mehrphasigen und mehrkomponentigen Legierungen qualitativ gut wiedergibt.

#### 5.1.4 Genauigkeit der *post mortem* Temperaturgradientenbestimmung

Die *in situ* Messung von Temperaturgradienten sind im Allgemeinen aufwendig. Im einfachsten Falle können sie durch *in situ* Messung der Temperatur an 2 Messpunkten bestimmt werden. Der Temperaturgradient ergibt sich dann aus der Temperaturdifferenz und dem Abstand der Messpunkte. Mit dieser Methode lässt sich allerdings nur der mittlere Temperaturgradient zwischen den Messpunkten bestimmen, da Abweichungen von einem linearen Temperaturverlauf nicht aufgelöst werden können. Für die Bestimmung eines nichtlinearen Temperaturverlaufs sind deshalb eine Vielzahl von Messpunkten notwendig. Die Fixierung von Thermoelementen oder Widerständen für die Temperaturmessung erfordert in der Regel ein für die Temperaturmessung optimiertes Probendesign. Alternativ kann die Temperaturmessung berührungslos durch Messung von IR-Strahlung erfolgen. Derartige Verfahren besitzen allerdings in der Regel einen hohen Kalibrationsaufwand.

Die zu den Versuchen in dieser Arbeit angegebenen mittleren Temperaturgradienten wurden *post mortem* mit Hilfe der aus den Gefügebildungen ermittelten Mushy Zone-Länge  $L_{MZ}$  und dem bei der Ausgangskonzentration auftretenden Erstarrungsintervall  $\Delta T_0$  nach folgender Formel abgeschätzt:

$$G_T = \frac{\Delta T_0}{L_{MZ}} \quad (5.4)$$

Da  $\Delta T_0$  gerade bei Systemen mit steilem Liquidusanstieg stark von der Ausgangskonzentration abhängt, können sich Abweichungen von der Ausgangskonzentration in der Probe auf den abgeschätzten Temperaturgradienten auswirken. Der daraus resultierende Fehler von  $G_T$  kann mit

$$\Delta G_T = \frac{\Delta c_0 m_L}{L_{MZ}} \quad (5.5)$$

abgeschätzt werden. Um größere Fehler bei der Bestimmung des Temperaturgradienten zu vermeiden, wurde deshalb die mittlere Konzentration im Gussgefüge im unteren Bereich der Probe über EDX-Messungen bestimmt. Da dieser Bereich zu keiner Zeit während eines Halteversuchs aufgeschmolzen wird, ist in diesem Bereich die Ausgangskonzentration unverändert. Abweichungen von der Ausgangskonzentration, die die ganze Probe betreffen, haben auf diese Weise keinen Einfluss auf die ermittelten Temperaturgradienten. EDX-Messungen entlang der bei der Legierungsherstellung erhaltenen Gussstangen zeigen, dass Konzentrationsschwankungen von bis zu 0,5 Gew.% entlang der Proben auftreten können. Neben dem üblichen statistischen Fehler bei EDX-Messungen können auch Makroseigerungen in den Gussstangen dafür verantwortlich sein. Im Allgemeinen sollten Konzentrationsschwankungen innerhalb der Mushy Zone keinen Einfluss auf den abgeschätzten Temperaturgradienten haben, da sie sich während der Haltezeit rasch ausgleichen. Ein Fehler des ermittelten Temperaturgradienten ist lediglich dann zu erwarten, wenn die mittlere Konzentration im Gussgefüge durch Seigerungsbildung von der mittleren Konzentration in der Mushy Zone abweicht. In diesem Fall kann der daraus resultierende Fehler mit Hilfe von Gl. 5.5 abgeschätzt werden. Eine Abweichung von der Ausgangskonzentration von 0,5 Gew.% würde demnach im Fall der Cu-40 Gew.% Al-Legierung mit 30 min bzw. 120 min Haltezeit einem Fehler des ermittelten Temperaturgradienten von  $\Delta G_T = 5\text{K}$  entsprechen.

Neben der Ausgangskonzentration können sich auch Rückschmelzeffekte an der Position Liquidustemperatur auf die bestimmte Mushy Zone-Länge und damit auch auf den ermittelten Temperaturgradienten auswirken. Die Diffusion von Legierungsatomen aus dem Gebiet der Mushy Zone in den Schmelzbereich darüber hat eine Anreicherung an Legierungsatomen in der Schmelze an der Liquidustemperatur zur Folge. Die veränderte Konzentration bewirkt eine Erniedrigung der Liquidustemperatur und es kommt zum Aufschmelzen eines Bereichs am oberen Ende der Mushy Zone, wodurch sich die Mushy Zone-Länge verringert. Durch die Verwendung eines HF-Induktionsofens und die damit erzeugte starke Konvektion in der Schmelze werden die Anreicherungen an Legierungsatomen nahe der Position der Liquidustemperatur verringert und über den gesamten Schmelzbereich oberhalb der Mushy Zone verteilt. Für im Verhältnis zur Mushy Zone-Länge große Schmelzbadlängen ist nur eine geringe Konzentrationsänderung in der Schmelze und damit lediglich ein geringer Einfluss auf die Mushy-Zone-Länge zu erwarten.

In binären, peritektischen Legierungen wie z.B. Cu-40 Gew.% Al kann neben der Länge der gesamten Mushy Zone auch der Abstand zwischen peritektischer Umwandlungstemperatur und dem Gussgefüge zur Abschätzung des Temperaturgradienten

enten verwendet werden. Der Vorteil dabei ist, dass dieser Abstand sich bei Abweichungen von der nominellen Ausgangskonzentration nicht ändert, da die Umwandlungstemperatur im Gegensatz zur Liquidustemperatur in binären Legierungen sich nicht mit der Konzentration ändert. Gleichzeitig wird der Einfluss von Rückschmelzeffekten an der Liquidustemperatur vermieden. Der damit ermittelte Temperaturgradient entspricht dem mittleren Temperaturgradienten im Bereich zwischen der Umwandlungstemperatur und dem Gussgefüge. Der Gradient im oberen Bereich der Mushy Zone und damit auch der mittlere Gradient über die gesamte Mushy Zone kann davon abweichen. Dies ist der Fall, wenn sich die Wärmeleitfähigkeiten der in den unterschiedlichen Bereichen auftretenden Phasen unterscheiden, was ein Abweichen vom linearen Temperaturverlauf zur Folge hat. Prinzipiell ist in den meisten Fällen von einem nichtlinearen Temperaturverlauf auszugehen. Lediglich in einphasigen Legierungen mit vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ist ein linearer Verlauf zu erwarten.

Bei der Cu-40 Gew.% Al-Probe, die 2 min im Temperaturgradient gehalten wurde, fällt auf, dass der Bereich der abgeschreckten Mushy Zone deutlich länger ist als bei Experimenten, die bei gleichem Versuchsaufbau und längeren Haltezeiten durchgeführt wurden. Bei hohen Schmelzanteilen in der Probe kann sich durch die Induktionsheizung am Rand der Probe ein durchgehender Schmelzfilm bilden. Im Gegensatz zum Inneren der Probe, wo der Festphasenanteil groß genug ist, um Konvektion zu unterdrücken, kann in dem äußeren Bereich Konvektion stattfinden und zum Wärmetransport in der Schmelze beitragen. Der verstärkte Wärmetransport führt zu einem flacheren Temperaturgradienten zu Beginn der Durcherstarrung. Zudem bleibt ungeklärt, wie sich das Vorhandensein einer vollständig flüssigen Zone zwischen zwei teilflüssigen Zonen auf die Länge der Mushy Zone auswirkt. Es ist denkbar, dass sich die Breite der flüssigen Zone ändert, da die teilflüssige Zone darüber sich senkt oder aufsteigt. Für einen quantitativen Vergleich zwischen dem Modell zum Massetransport in der Mushy Zone und den entsprechenden Experimenten müssten derartige Effekte unterdrückt werden. Dies kann in gewissem Umfang zum Beispiel durch Verwendung eines geringeren Probendurchmessers in den Versuchen erzielt werden. Das generelle Durcherstarrungsverhalten sollte sich durch die beschriebenen Effekte nicht ändern, sodass ein qualitativer Vergleich von Experiment und Simulation, wie er in dieser Arbeit durchgeführt wurde, dennoch sinnvoll ist.

Die Position der Liquidustemperatur ist in der Regel gut durch den scharfen Übergang zwischen Mushy Zone und abgeschreckter Schmelze definiert. An der Position der Solidustemperatur und an peritektischen Temperaturen liegt bei einigen Proben

dagegen kein scharfer Gefügeübergang vor. Stattdessen treten Übergangsbereiche auf, in denen eine zelluläre Struktur vorliegt. Die Entstehung dieser Bereiche wird in Abs. 5.2 diskutiert. Für die Abschätzung des Temperaturgradienten wurde in diesen Proben für die Position der Solidustemperatur das untere (kältere) Ende des Übergangsbereichs verwendet. Der ermittelte Temperaturgradient entspricht demnach dem mittleren Temperaturgradienten am Ende der Haltezeit.

Die Abschätzung des Temperaturgradienten aus dem Gefüge setzt eine genaue Kenntnis des Phasendiagramms im Bereich der Ausgangskonzentration voraus. In den in dieser Arbeit verwendeten binären Systemen ist davon auszugehen, dass die entsprechenden Liquidus- und Solidustemperaturen gut bestimmt sind. Mit steigender Komponentenzahl nimmt die Unsicherheit in der Regel zu, da für die Erstellung der entsprechenden Phasendiagramme deutlich mehr Daten notwendig sind.

## 5.2 Temperaturverteilung entlang der Mushy Zone

Die in Abschnitt 4.6 vorgestellten Simulationsergebnisse zeigen, dass die Änderung der Phasenanteile und damit auch der thermischen Diffusivitäten einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturverteilung entlang der Mushy Zone hat. Die Änderung der Temperaturverteilung führt zu einer Verschiebung der Positionen der Umwandlungstemperaturen und damit zu einer Längenänderung der Mushy Zone und einer Änderung des mittleren Temperaturgradienten. Liegt ein hoher Anteil metallischer Phasen vor, vergrößert sich die Länge der Mushy Zone in der Regel im Laufe der Erstarrung, während der Temperaturgradient abflacht ( $\alpha_L < \alpha_{\text{Festphasen}}$ ). Intermetallische Phasen können dagegen eher schlechte Wärmeleiter sein ( $\alpha_L > \alpha_{\text{Festphasen}}$ ), was in Legierungen mit hohem Anteil dieser Phasen eine Verkürzung der Mushy-Zone und einen im Laufe der Erstarrung steiler werdenden Temperaturgradienten zur Folge hat.

Die Entstehung der in Abschnitt 4.4 beschriebenen zellulären Struktur, die sich an den Übergangstemperaturen ausbildet, lässt sich anhand des Modells nachvollziehen. Die Simulationsergebnisse in Abb. 4.18 und 4.19 zeigen, dass sich die Position der Solidustemperatur bzw. der peritektischen Temperaturen in Richtung des kälteren Endes verschiebt. Dies führt zum partiellen Aufschmelzen des Gussgefüges unterhalb der ursprünglichen Position der Solidustemperatur, wobei die Bereiche, in denen Ungleichgewichtseutektikum vorliegt, zuerst aufschmelzen. Daneben sind auch lokale Umschmelzprozesse wie TGZS, LFM und Vergrößerungsprozesse im partiell aufgeschmolzenen Bereich zu erwarten. Sobald sich die Schmelzkanäle im Bereich oberhalb der ehemaligen Position der Solidustemperatur vollständig geschlossen ha-

ben, sind die darunter liegenden Schmelzeinschlüsse gefangen und können nur noch durch Umschmelzprozesse wie TGZS erstarren. Die zellulären Strukturen sind daher bei mittleren Haltezeiten noch zu beobachten, verschwinden aber bei langen Haltezeiten. Ähnliche Strukturen wurden auch von Liu et al. [28] bei ihren Experimenten mit Al-Ni-Legierungen an der Position der peritektischen Temperatur beobachtet.

Die Simulationsergebnisse zeigen weiterhin, dass die Änderung des Temperaturgradienten dann besonders groß ist, wenn der Schmelzanteil entlang der Mushy Zone zu Beginn der Erstarrung groß ist. Ein hoher Schmelzanteil zu Beginn führt zu einer starken Änderung der Phasenanteile während der Erstarrung und damit zu einer stärkeren Änderung der effektiven thermischen Diffusivität in der Mushy Zone. Die Länge der in den Gefügen beobachteten Übergangsbereiche stimmt mit dieser Schlussfolgerung überein. Die beobachtete Breite der Übergangszone in der Cu-40 Gew.% Al-Probe relativ zur Gesamtlänge der Mushy Zone liegt bei 3,5%, während sie in der Al-4 Gew.% Cu-Probe nur 1,3% der Gesamtlänge beträgt. Die von den Simulationsrechnungen vorhergesagte Verschiebung der Solidustemperatur beträgt 3,3% der Mushy Zone-Länge für Cu-40 Gew.% Al und 2,3% für Al-4 Gew.% Cu.

In der Literatur liegen nur wenige Werte für thermische Diffusivitäten bzw. Wärmeleitfähigkeiten für den bei der Durcherstarrung relevanten Temperaturbereich vor. Die in der Simulation für die Festphasen verwendeten Daten wurden für Temperaturen deutlich unterhalb der Schmelztemperatur ermittelt. Während die Wärmeleitfähigkeit in Metallen in der Regel mit der Temperatur abnimmt, kann sie in intermetallischen Phasen auch mit der Temperatur zunehmen. [93] Der Einfluss der höheren Temperatur auf die verwendeten thermischen Diffusivitäten ist deshalb nicht vorhersagbar.

Die Bestimmung der thermischen Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase erfolgte durch Auswertung eines im Temperaturgradienten erzeugten Temperaturprofils, das mit Hilfe einer IR-Zeilenkamera gemessen wurde. Der absolute Fehler der Temperaturmessung an einem bestimmten Messpunkt kann hierbei bis zu 1 K betragen. Die Genauigkeit bei der Messung von Temperaturunterschieden ist dagegen deutlich besser. So können Temperaturdifferenzen von 0,1 K aufgelöst werden. Da in den einzelnen Bereichen der Probe von einem stetigen, annähernd linearen Verlauf ausgegangen werden kann, wurde hier jeweils ein linearer Fit angelegt. Messwertschwankungen zwischen einzelnen Messpunkten können auf diese Weise ausglich werden. Es ist demnach von nur einem Fehler in der Messung der Temperaturgradienten auszugehen, der deutlich geringer ist als der Fehler der absoluten Temperaturmessung. Für die Bestimmung der thermischen Diffusivität ist lediglich das relative Verhältnis der Temperaturgradienten in den verschiedenen Bereichen ausschlaggebend. Der



Messfehler wird dadurch weiter minimiert. Da die thermische Diffusivität relativ zur thermischen Diffusivität der Referenzphase gemessen wird, hängt die Genauigkeit des ermittelten Wertes stark von der Genauigkeit des Wertes für die Referenzphase ab. Der für die Messung der thermischen Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase verwendete Referenzwert für  $\alpha_\eta$  aus [87] wurde bei Raumtemperatur bestimmt.

Insgesamt lässt sich sagen, dass trotz der Unsicherheiten in den Werten der verwendeten thermischen Diffusivitäten die Ergebnisse aus den Experimenten und Simulationsrechnungen eine gute Übereinstimmung zeigen.

Die Änderung der Temperaturverteilung in der Mushy Zone wirkt sich auch auf die Geschwindigkeit aus, mit der die Mushy Zone durcherstarrt. Ein Abflachen des Temperaturgradienten bewirkt eine Abnahme der Geschwindigkeit, mit der sich Schmelzeinschlüsse durch TGZS in Richtung höherer Temperaturen bewegen. Gleichzeitig verlangsamt sich der Massetransport in der Schmelze entlang von Schmelzkanälen, da bei flacheren Temperaturgradienten auch eine flachere Konzentrationsverteilung in der Schmelze zu erwarten ist. Um den Massetransport in der Mushy Zone während der Durcherstarrung quantitativ zu beschreiben, sollte deshalb in weiterführenden Arbeiten auch der Wärmetransport entlang der Mushy Zone berücksichtigt werden.

## 5.3 Darstellung intermetallischer Phasen im Temperaturgradienten

### 5.3.1 Einfluss von Versuchsbedingungen auf Ausbeute und Reinheit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von intermetallischen Phasen im Temperaturgradienten dargestellt. Die entsprechenden Versuche wurden mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen, Temperaturgradienten und Haltezeiten durchgeführt. In der resultierenden Menge und Reinheit der erhaltenen Phase zeigen sich dabei deutliche Unterschiede.

Die Länge der durcherstarrten Mushy Zone und damit auch die Länge des Bereichs der hergestellten Phase ist umso kürzer, je steiler der angelegte Temperaturgradient ist. Dabei erfordert ein steilerer Gradient allerdings kürzere Haltezeiten um vollständige Durcherstarrung zu erreichen. Ein steilerer Gradient erhöht demnach die Reinheit der hergestellten Phase bei gegebener Haltezeit. Wird die Probe nach dem Halten im Temperaturgradient weiter gerichtet erstarrt, ist ein steiler Gradient zudem Voraussetzung für die Ausbildung einer ebenen Erstarrungsfront.

Neben dem Temperaturgradienten hat auch die gewählte Ausgangskonzentration einen starken Einfluss auf die erhaltene Menge der durch Mushy-Zone-Durcherstarrung hergestellten Phase. Der Bereich, in dem sich die Phase bildet ist dann besonders groß, wenn die Ausgangskonzentration so gewählt ist, dass sie über einen möglichst großen Temperaturbereich im Zweiphasengebiet liegt, in dem die Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze vorkommt (Vgl. Abb. 3.3). Allerdings ist das Phasendiagramm gerade für höherkomponentige Systeme nicht immer gut genug bekannt, was die Wahl einer geeigneten Ausgangskonzentration erschwert. Für die Versuche zur Herstellung der Q-Phase wurden zwei verschiedene Ausgangskonzentrationen, die sich nach Vorversuchen mit variierender Zusammensetzung als günstig erwiesen haben, verwendet. Ein Vergleich der bei den jeweiligen Ausgangszusammensetzungen hergestellten Gefüge zeigt, dass die Länge des Bereiches, in dem sich Q-Phase mit hoher Reinheit gebildet hat, trotz deutlich unterschiedlicher Temperaturgradienten ähnlich ist. Die Zusammensetzung Al- 37 Gew.% Cu- 7 Gew.% Mg- 8 Gew.% Si ist dementsprechend die bessere, um eine hohe Ausbeute zu erreichen, da die Q-Phase bei dieser Zusammensetzung über einen größeren Temperaturbereich stabil ist.

Neben der Länge des Bereichs, in dem sich die gewünschte Phase ausbildet, beeinflusst die Ausgangszusammensetzung auch die Reihenfolge, in der sich die Phasen entlang der Probe bilden. So können sich in peritektischen Legierungen zwei (oder mehrere) Bereiche mit unterschiedlichen intermetallischen Phasen nebeneinander bilden. Dies ist zum Beispiel in Abb. 4.1c für Cu-40 Gew.% Al und in Abb. 4.14 für eine Al-30 Gew.% Cu-6 Gew.% Mg-6 Gew.% Si-Legierung zu beobachten. Im ersten Fall hat sich oberhalb des  $\eta$ -reichen Bereichs ein Bereich aus  $\varepsilon$  gebildet. Im zweiten Fall ist ein Bereich aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  oberhalb des Bereichs aus Q-Phase zu beobachten. Die Länge des Bereichs der unteren Phase und damit auch die Ausbeute an dieser wird dabei nicht zwangsläufig von der Anwesenheit einer zweiten Phase beeinflusst, da diese lediglich vom Temperaturintervall im Phasendiagramm, bei dem die Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze vorkommt, abhängt. Dagegen kann sich die Bildung eines Bereichs einer anderen Phase direkt unterhalb der Liquidustemperatur auf die Reinheit der gewünschten Phase auswirken. Dies wird z.B. in Abb. 4.14 deutlich, in der im Q-Phasen-reichen Bereich deutlich mehr Einschlüsse an  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  beobachtet werden als in den Proben, die bei vergleichbaren Versuchsparametern mit einer Ausgangszusammensetzung durchgeführt wurden, bei der sich kein Bereich aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$  bildet (Abb. 4.13). Mit der höheren Liquidustemperatur vergrößert sich die Länge der Mushy Zone und somit auch der Diffusionsweg, der während der Durcherstarrung überwunden werden muss. Die Zeit, die bis zur vollständigen Durcherstarrung

benötigt wird, erhöht sich demnach. Die Durchführung von gerichteter Erstarrung nach dem Halten im Temperaturgradienten zur Erhöhung der Ausbeute ist nur dann sinnvoll, wenn sich die gewünschte Phase direkt unterhalb der Liquidustemperatur bildet. Das Auftreten einer anderen Phase nahe der Liquidustemperatur hätte zur Folge, dass sich bei gerichteter Erstarrung zuerst diese Phase als Primärphase und die gewünschte Phase erst dahinter und mit geringerer Reinheit bildet.

Bei einigen Proben kam es zum Bruch nahe der Position der Liquidustemperatur. Dies trat insbesondere bei Proben auf, bei denen sich intermetallische Phasen mit einem geringen Löslichkeitsbereich ausgebildet haben (Q,  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ , etc.). Eine mögliche Erklärung dafür sind thermische Spannungen in der Probe, die sich beim Abkühlen durch unterschiedliche Wärmekontraktion der Phasen bilden können. Da an der Liquidustemperatur nach Halteexperimenten ein scharfer Gefügeübergang zwischen durchgestarrter Mushy Zone und abgeschreckter Restschmelze vorliegt, sind hier verhältnismäßig starke thermische Spannungen zu erwarten. Zur Verringerung von Rissen und Brüchen in den Proben wurden Proben mit besonders spröden intermetallischen Phasen nicht abgeschreckt, sondern mit einer Kühlrate von 2 K/mm abgekühlt.

Bei facettiert erstarrenden Phasen ist es schwierig, während der gerichteten Erstarrung ebenes Frontwachstum zu erhalten. Im gerichtet erstarrten Bereich bilden sich deshalb in der Regel neben der Primärphase auch Einschlüsse von Zweitphasen. Der bei Mushy-Zone-Durcherstarrung erhaltene einphasige Bereich lässt sich bei diesen Phasen demnach nur bedingt durch gerichtete Erstarrung verlängern. Dagegen ließen sich die Phasen  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  und  $\text{Al}_3\text{Ni}$  über einen Bereich von einigen cm über gerichtete Erstarrung herstellen. Voraussetzung dafür war eine ausreichend lange Haltezeit, sodass die Mushy Zone im Bereich unterhalb der Position der Liquidustemperatur vollständig durcherstarrt ist und sich eine ebene Grenzfläche zwischen Schmelze und ehemaliger Mushy-Zone gebildet hat.

### 5.3.2 Möglichkeiten und Grenzen der Methode

Mit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Methode der Durcherstarrung der Mushy Zone im Temperaturgradienten können auch Phasen, deren Herstellung mit konventionellen Methoden eher schwierig ist, hergestellt werden. Da die Ausgangszusammensetzung der Probe nicht der Zusammensetzung der Phase entsprechen muss, können neben kongruent schmelzenden Phasen auch inkongruent schmelzende Phasen hergestellt werden. Da die Ausgangskonzentration nicht der Zusammensetzung der Phase entsprechen muss, ist die Herstellung auch bei niedrigeren Temperaturen

als der Schmelz- bzw. Umwandlungstemperatur der Phase möglich. Damit können auch Phasen hergestellt werden, deren Schmelztemperatur normalerweise zu hoch ist, um sie aus der Schmelzphase zu erzeugen. Das Beispiel der Q-Phase zeigt zudem, dass auch Phasen, deren Zusammensetzung nicht zweifelsfrei bekannt ist, hergestellt werden können, auch wenn diese nur einen sehr schmalen Löslichkeitsbereich aufweisen. Voraussetzung für die Herstellung ist das Vorhandensein eines Bereiches im Phasendiagramm, in dem die gewünschte Phase im Gleichgewicht mit der Schmelze vorkommt, und die entsprechende Wahl einer geeigneten Ausgangszusammensetzung der Probe, die im Konzentrationsbereich liegt, in der dieses Zweiphasengebiet vorliegt.

Durch Anwendung dieser Methode wurde die Q-Phase erstmals in makroskopischer Menge und mit hoher Reinheit hergestellt, was eine Untersuchung der Zusammensetzung sowie die kalorimetrische Messung der peritektischen Umwandlungstemperatur, der Bildungsenthalpie, der Enthalpie der peritektischen Umwandlung und der Wärmekapazität ermöglichte. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in [94] und [95] veröffentlicht. Tabelle 5.1 zeigt die in dieser Arbeit mit EDX gemessene Zusammensetzung im Vergleich mit einigen in der Literatur vorgeschlagenen Zusammensetzungen. Die gemessene Zusammensetzung stimmt am besten mit der von Wolverson [78] im Rahmen von ab initio Rechnungen vorgeschlagenen überein. Die anderen vorgeschlagenen Zusammensetzungen unterschätzen die Mg-Konzentration und überschätzen die Al-Konzentration. Die Messungen der Zusammensetzung der Q-Phase erfolgten in unterschiedlichen Bereichen, in denen die Q-Phase mit unterschiedlichen Phasen im Gleichgewicht stand. Dabei konnten keine signifikanten Konzentrationsunterschiede festgestellt werden. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Phase allenfalls einen sehr schmalen Löslichkeitsbereich besitzt. Die Beschreibung der Phase als stöchiometrische Phase in CALPHAD-Modellierungen ist damit gerechtfertigt. Mit Hilfe der gemessenen Werte wurde die thermochemische Beschreibung der Q-Phase verbessert [94, 95].

Tabelle 5.1: Vergleich der gemessenen Zusammensetzung der Q-Phase mit Literaturwerten

Zusammensetzung (at.%)	Al	Cu	Mg	Si
EDX-Messung	16,8±2,0	9,1±1,0	44,3±2,0	29,8±2,0
$Al_3Cu_2Mg_9Si_7$ [78]	14,3	9,5	42,9	33,3
$Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ [74][77]	23,8	9,5	38,1	28,6
$Al_4Cu_2Mg_8Si_7$ [75]	19,0	9,5	38,1	33,3
$Al_4CuMg_5Si_4$ [77]	28,6	7,1	35,7	28,6
$Al_4Cu_2Mg_8Si_5$ [79]	21,1	10,5	42,1	26,3

In Abschnitt 4.3.2 wurde  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu aus einer Si-haltigen ternären Schmelze über Mushy-Zone-Durcherstarrung mit anschließender gerichteter Erstarrung hergestellt. Konzentrationsmessungen mittels WDX entlang der Probe zeigen, dass sich mindestens bis zu 1,2 Gew% Si in der Phase lösen können. Riani et al. [96] untersuchen das Al-Cu-Si-Phasendiagramm bei 500°C und weisen eine Si-Konzentration in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu von 0,7 Gew.% nach. Ponweiser und Richter [97] bestätigen diese Konzentration und gehen in ihrer Beschreibung des Phasendiagramms von der gleichen Konzentration an der eutektischen Temperatur aus, bei der die Löslichkeit maximal sein sollte. Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen deuten darauf hin, dass die Löslichkeit von Si in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu in den bisherigen Untersuchungen deutlich unterschätzt wird.

Die oben genannten Beispiele verdeutlichen, dass die in dieser Arbeit beschriebene Methode zur Herstellung intermetallischer Phasen einen wertvollen Beitrag zur Verbesserung von thermochemischen Datenbanken und den daraus berechneten Phasendiagrammen liefern kann.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Erstarrung von fest-flüssig Gemischen im Temperaturgradienten untersucht. Besonderes Augenmerk galt dabei der Erstarrung mehrphasiger und mehrkomponentiger Legierungen.

Die Untersuchung der Gefüge in Proben, die im Temperaturgradienten gehalten wurden, zeigt, dass bei der Erstarrung mehrphasiger Legierungen eine Phasenseparation auftritt. Dabei bilden sich in der Mushy Zone entlang des Temperaturgradienten mehrere Bereiche nebeneinander aus, in denen jeweils unterschiedliche Phasen vorliegen. Die Art und Reihenfolge der in den jeweiligen Bereiche auftretenden Phasen entspricht der vom Phasendiagramm bei der Ausgangskonzentration im Gleichgewicht mit der Schmelze vorhergesagten Phasen.

Bei kürzeren Haltezeiten zeigen die untersuchten Gefüge Bereiche abgeschreckter Schmelze in Form von Schmelzkanälen und Schmelzeinschlüssen, die mit zunehmender Haltezeit verschwinden. In der Probe einer Cu-40 Gew% Al-Legierung wurde bei kurzer Haltezeit ein vollständig aufgeschmolzener Bereich nahe der Position der peritektischen Umwandlungstemperatur beobachtet, der bei längeren Haltezeiten nicht mehr zu beobachten ist. Der hohe Schmelzanteil in diesem Bereich zeigt, dass Schmelzen während der Erstarrung der Mushy Zone stattgefunden hat. Ein solcher Effekt ist mit bisherigen, meist für binäre und einphasige Legierungen entwickelten Modellen nicht zu erklären.

Um derartige Mechanismen besser verstehen zu können, wurde ein Modell zur Beschreibung der Erstarrung der Mushy Zone entwickelt, das für mehrkomponentige und mehrphasige Legierungen anwendbar ist. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zeigen, dass die Ursache für das Aufschmelzen nahe der Umwandlungstemperatur in unterschiedlichen Diffusionsflüssen oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur liegt, die sich aufgrund unterschiedlicher Liquidusanstiege und Schmelzanteile ausbilden und zu einer Veränderung der Konzentration und damit auch zu einer Veränderung der Schmelzanteile nahe der Position der Umwandlungstemperatur führen.

Weiterhin wurde untersucht, inwiefern sich im Laufe der Durcherstarrung ändernde Schmelzanteile – und damit verbunden sich ändernde Wärmeleitfähigkeiten – auf die Durcherstarrung auswirken. Dafür wurde ein Modell entwickelt, mit dem der Temperaturverlauf entlang der Mushy Zone vor und nach Durcherstarrung berechnet wurde. Die Ergebnisse der Rechnungen verdeutlichen, dass sich die Positionen der Solidustemperatur und der peritektischen Umwandlungstemperatur signifikant verschieben können. Eine Untersuchung der entsprechenden Erstarrungsgefüge an den

Positionen der Umwandlungstemperaturen zeigte, dass sich statt scharfen Übergängen bei nahezu vollständiger Durcherstarrung Übergangsbereiche mit zellulären Strukturen ausgebildet haben. Dies zeigt, dass für eine quantitative Beschreibung der Durcherstarrung der Mushy Zone der sich ändernde Temperaturverlauf mit berücksichtigt werden sollte.

Als Eingangsgröße für die Berechnungen in den verwendeten Legierungen wurde die thermische Diffusivität der  $\varepsilon$ -Phase im System Al-Cu benötigt. Diese wurde aus der Wärmeleitfähigkeit, die durch Messung und Auswertung eines Temperaturprofils im stationären Temperaturgradienten ermittelt wurde, abgeschätzt.

Die bei der Durcherstarrung der Mushy Zone beobachtete Bildung eines einphasigen Bereichs wurde ausgenutzt, um die intermetallischen Phasen  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>3</sub>Ni und die quaternäre Q-Phase herzustellen. Es wurde gezeigt, dass die Methode gut geeignet ist, um intermetallische Phasen herzustellen, die aufgrund von z.B. inkongruentem Schmelzverhalten, geringem Löslichkeitsbereich oder unbekannter Zusammensetzung nur schwierig mit konventionellen Methoden herstellbar sind. Die Q-Phase wurde erstmals in makroskopischen Mengen und in für kalorimetrische Untersuchungen ausreichender Reinheit hergestellt. Die phasenreine Herstellung der Phase war Voraussetzung für die Messungen von chemischer Zusammensetzung, peritektischer Umwandlungstemperatur, Bildungsenthalpie und Wärmekapazität, mit deren Hilfe der thermochemische Datensatz für die Q-Phase verbessert werden konnte.

---

## Literatur

- [1] E.S. Kucherenko. Nucleation and growth of the liquid phase when melting solid solution. *Russian Metallurgy*, 6:67–70, 1975.
- [2] S. Fischer und M. Rettenmayr. Observation of early melting stages of an Al-Cu alloy in a temperature gradient. *International Journal of Materials Research*, 102:1226–1231, 2011.
- [3] M. Rettenmayr. Melting and remelting phenomena. *International Materials Reviews*, 54(1):1–17, 2009.
- [4] W.A. Tiller. Migration of a liquid zone through a solid: part I. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2757–2763, 1963.
- [5] W.A. Tiller. Migration of a liquid zone through a solid: part II. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2763–2769, 1963.
- [6] W.A. Tiller. Migration of a liquid zone through a solid. *Journal of Crystal Growth*, 6(1):77–85, 1969.
- [7] W.G. Pfann. Temperature gradient zone melting. *AIME*, 203(9):961–964, 1955.
- [8] D.J. Allen und J.D. Hunt. Melting during solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 7(4):767–770, 1976.
- [9] D. J. Allen und J. D. Hunt. Temperature gradient zone melting and microsegregation in castings. In *Solidification and Casting of Metals: Proceedings of the International Conference on Solidification*, S. 39–43, London, 1979. Metals Society Book.
- [10] T. Kraft, O. Pompe und H.E. Exner. The influence of temperature gradient zone melting on microsegregation. *Metallurgical and materials transactions A*, 29(1):359–365, 1998.
- [11] B. Li, H.D. Brody und A. Kazimirov. Synchrotron microradiography of temperature gradient zone melting in directional solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(3):1039–1044, 2006.
- [12] H. Nguyen Thi, B. Drevet, J.M. Debierre, D. Camel, Y. Dabo und B. Billia. Preparation of the initial solid-liquid interface and melt in directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 253(1–4):539–548, 2003.
- [13] H. Nguyen Thi, G. Reinhart, A. Buffet, T. Schenk, N. Mangelinck-Noel, H. Jung, N. Bergeon, B. Billia, J. Härtwig und J. Baruchel. In situ and real-time analysis of TGZM phenomena by synchrotron X-ray radiography. *Journal of Crystal Growth*, 310(11):2906–2914, 2008.



- 
- [14] S. Pan, Q. Zhang, M. Zhu und M. Rettenmayr. Liquid droplet migration under static and dynamic conditions: Analytical model, phase-field simulation and experiment. *Acta Materialia*, 86:229–239, 2015.
- [15] D.N. Yoon und W.J. Huppmann. Chemically driven growth of tungsten grains during sintering in liquid nickel. *Acta Metallurgica*, 27(6):973 – 977, 1979.
- [16] M. Hillert. On the driving force for diffusion induced grain boundary migration. *Scripta metallurgica*, 17(2):237–240, 1983.
- [17] W.H. Rhee und D.N. Yoon. The grain boundary migration induced by diffusional coherency strain in Mo-Ni alloy. *Acta Metallurgica*, 37(1):221–228, 1989.
- [18] S.W. Barker und G.R. Purdy. On liquid film migration in aluminium–copper alloys. *Acta materialia*, 46(2):511–524, 1998.
- [19] M. Kuo und R.A. Fournelle. Diffusion induced grain boundary migration (DIGM) and liquid film migration (LFM) in an Al-2.07 wt% Cu alloy. *Acta metallurgica et materialia*, 39(11):2835–2845, 1991.
- [20] J.S. Kirkaldy. Liquid film migration as a broken symmetry due to an unbalanced anisotropy of surface tension. *Acta materialia*, 46(14):5127–5133, 1998.
- [21] M. Buchmann und M. Rettenmayr. Microstructure evolution during melting and resolidification in a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 284(3–4):544 – 553, 2005.
- [22] M. Rettenmayr, O. Kashin und S. Lippmann. Simulation of liquid film migration during melting. In *Materials Science Forum*, Band 790, S. 127–132. Trans Tech Publ, 2014.
- [23] T.Z. Kattamis, J.C. Coughlin und M.C. Flemings. Influence of coarsening on dendrite arm spacing of aluminum-copper alloys. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 239:1504–1511, 1967.
- [24] M. Kahlweit. On the ageing of dendrites. *Scripta Metallurgica*, 2(5):251 – 254, 1968.
- [25] A. Papapetrou. Untersuchungen über dendritisches Wachstum von Kristallen. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 92(1):89–130, 1935.
- [26] K.H. Chien und T.Z. Kattamis. Role of dendritic coarsening and coalescence in the establishment of cast microstructure. *Z. Metallkd*, 61(6):475–479, 1970.
- [27] Y. Su, D. Liu, X. Li, L. Luo, J. Guo und H. Fu. Preparation of the initial solid-liquid interface and melt in directional solidification of Al-18 at% Ni peritectic alloy. *Journal of Crystal Growth*, 312(16–17):2441– 2448, 2010.

- 
- [28] D. Liu, X. Li, Y. Su, L. Luo, B. Zhang, R. Chen, J. Guo und H. Fu. An analysis of non-equilibrium peritectic reaction driven by solute diffusion under a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 334(1):195 – 199, 2011.
- [29] D. Liu, X. Li, Y. Su, P. Peng, L. Luo, J. Guo und H. Fu. Secondary dendrite arm migration caused by temperature gradient zone melting during peritectic solidification. *Acta Materialia*, 60(6–7):2679 – 2688, 2012.
- [30] H.W. Kerr und W. Kurz. Solidification of peritectic alloys. *International Materials Reviews*, 41(4):129–164, 1996.
- [31] D. Liu, X. Li, Y. Su, M. Rettenmayr, J. Guo und H. Fu. Local melting/solidification during peritectic solidification in a steep temperature gradient: analysis of a directionally solidified Al-25 at% Ni. *Applied Physics A*, 116(4):1821–1831, 2014.
- [32] T.A. Lograsso und A. Hellawell. Temperature gradient zone melting: Approach to steady state. *Journal of Crystal Growth*, 66(3):531 – 540, 1984.
- [33] U. Bösenberg, M. Buchmann und M. Rettenmayr. Initial transients during solid/liquid phase transformations in a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 304(1):281 – 286, 2007.
- [34] H. Combeau, B. Appolaire und J.M. Seiler. Interface temperature between solid and liquid corium in severe accident situations: A comprehensive study of characteristic time delay needed for reaching liquidus temperature. *Nuclear Engineering and Design*, 240(8):1975–1985, AUG 2010.
- [35] S. Fischer, M. Založnik, J.M. Seiler, M. Rettenmayr und H. Combeau. Experimental verification of a model on melting and resolidification in a temperature gradient. *Journal of Alloys and Compounds*, 540(0):85 – 88, 2012.
- [36] M.G. Worster. Solidification of an alloy from a cooled boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 167:481–501, 1986.
- [37] N.R. Gewecke und T.P. Schulze. The rapid advance and slow retreat of a mushy zone. *Journal of Fluid Mechanics*, 674:227–243, 2011.
- [38] G.S.A. Jaoudé, G. Reinhart, H. Nguyen-Thi, H. Combeau, M. Založnik, T. Schenk und T. Lafford. In situ experimental observation of the time evolution of a dendritic mushy zone in a fixed temperature gradient. *Comptes Rendus Mecanique*, 341(4–5):421 – 428, 2013. 10th International Meeting on Thermodiffusion.
- [39] G.S.A. Jaoude, G. Reinhart, H. Combeau, M. Založnik, T.A. Lafford und H. Nguyen-Thi. Quantitative analysis by in situ synchrotron x-ray radiography

- of the evolution of the mushy zone in a fixed temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 411(0):88 – 95, 2015.
- [40] D. Liu, Y. Su, Li. X, L. Luo, J. Guo und H. Fu. Influence of thermal stabilization on the solute concentration of the melt in directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 312(24):3658 – 3664, 2010.
- [41] A. Aitta, H.E. Huppert und M. Worster. Diffusion-controlled solidification of a ternary melt from a cooled boundary. *Journal of Fluid Mechanics*, 432:201–217, 2001.
- [42] D.M. Anderson. A model for diffusion-controlled solidification of ternary alloys in mushy layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 483:165–197, 2003.
- [43] J.W. Rutter und B. Chalmers. A prismatic substructure formed during solidification of metals. *Canadian Journal of Physics*, 31(1):15–39, 1953.
- [44] W.W. Mullins und R.F. Sekerka. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *Journal of Applied Physics*, 35(2):444–451, 1964.
- [45] E. Scheil. Bemerkungen zur Schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, 34:70–72, 1942.
- [46] G. Zhao und M. Rettenmayr. Using directional solidification to determine solid/liquid equilibria in multicomponent phase diagrams. *Journal of Crystal Growth*, 279(3–4):540 – 550, 2005.
- [47] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, and B. Chalmers. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta metallurgica*, 1(4):428–437, 1953.
- [48] V.G. Smith, W.A. Tiller und J.W. Rutter. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. *Canadian Journal of Physics*, 33(12):723–745, 1955.
- [49] J.A. Burton, R.C. Prim und W.P. Slichter. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. theoretical. *The journal of chemical physics*, 21(11):1987–1991, 1953.
- [50] G. Zhao. *Experimentelle und rechnerische Bestimmung von Gleichgewichten in hochkomponentigen Phasendiagrammen*. PhD thesis, TU Darmstadt, 2004.
- [51] P.A. McQuay und V.K. Sikka. Casting. *Intermetallic Compounds-Principles and Practice: Progress, Band 3*, S. 591–616, 2000.

- [52] F. Honda und K. Hirokawa. Isolation of the intermetallic compounds  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_9\text{Co}_2$  and  $\text{Al}_3\text{Ni}$  in binary aluminium alloys by application of an organic solvent. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 262(3):170–179, 1972.
- [53] A.N. Christensen. Crystal growth of incongruently melting compounds. *Journal of Crystal Growth*, 62(2):320–328, 1983.
- [54] P. Norby und A.N. Christensen. Preparation and structure of  $\text{Al}_2\text{Ti}$ . *Acta chemica scandinavica, Series A*, 40:157, 1986.
- [55] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton und J. Juraszek. Synthesis and magnetic properties of  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  intermetallic compound obtained by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 352(1):34–40, 2003.
- [56] L. Wang, X.Y. Qin, W. Xiong und X.G. Zhu. Fabrication and mechanical properties of bulk nanocrystalline intermetallic  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . *Materials Science and Engineering: A*, 459(1):216–222, 2007.
- [57] C. Suryanarayana. Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 18(3):203–211, 2008.
- [58] N.N. Thadhani. Novel synthesis techniques. *Intermetallic Compounds-Principles and Practice: Progress, Band 3*, S. 723–748, 2002.
- [59] D. Chen, Z. Chen, J. Chen und P. Huang. Preparation of the Al–Cu–Fe & Al–Fe–Si ternary intermetallic powders via a novel reaction ball milling technique. *Journal of alloys and compounds*, 376(1):89–94, 2004.
- [60] J.J. Moore und H.J. Feng. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39(4):243–273, 1995.
- [61] C.L. Yeh und C.C. Yeh. Preparation of CoTi intermetallics by self-propagating combustion synthesis. *Journal of alloys and compounds*, 396(1):228–232, 2005.
- [62] S. Gedevarishvili, D. Agrawal und R. Roy. Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys. *Journal of materials science letters*, 18(9):665–668, 1999.
- [63] J.W. Lekse, T.J. Stagger und J.A. Aitken. Microwave metallurgy: Synthesis of intermetallic compounds via microwave irradiation. *Chemistry of materials*, 19(15):3601–3603, 2007.
- [64] P. Veronesi, R. Rosa, E. Colombini, C. Leonelli, G. Poli und A. Casagrande. Microwave assisted combustion synthesis of non-equilibrium intermetallic compounds. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 44(1):46–56, 2010.

- [65] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot und P. Taxil. Electrochemical preparation of aluminium–nickel alloys by under-potential deposition in molten fluorides. *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1):412–420, 2009.
- [66] H. Yin, T. Yu, D. Tang, X. Ruan, H. Zhu und D. Wang. Electrochemical preparation of nial intermetallic compound from solid oxides in molten  $\text{CaCl}_2$  and its corrosion behaviors in  $\text{NaCl}$  aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1):465–470, 2012.
- [67] L. Dai, S. Wang, Y.H. Li, L. Wang und G.J. Shao. Direct electrochemical preparation of  $\text{CeCo}_5$  alloy from mixed oxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(8):2007–2013, 2012.
- [68] M. Rehbein, R.D. Fischer und M. Epple. Preparation of intermetallic phases of noble metals and tin by thermolysis of metal-organic coordination polymers. *Thermochimica acta*, 382(1):143–149, 2002.
- [69] B. Böhme, A. Guloy, Z. Tang, W. Schnelle, U. Burkhardt, M. Baitinger und Y. Grin. Oxidation of  $\text{M}_4\text{Si}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) to clathrates by  $\text{HCl}$  or  $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 129(17):5348–5349, 2007.
- [70] Y. Liang, B. Böhme, M. Reibold, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Baitinger, H. Lichte und Y. Grin. Synthesis of the Clathrate-I phase  $\text{Ba}_{8-x}\text{Si}_{46}$  via redox reactions. *Inorganic chemistry*, 50(10):4523–4528, 2011.
- [71] A. Perovic, D.D. Perovic, G.C. Weatherly und D.J. Lloyd. Precipitation in aluminum alloys AA6111 and AA6016. *Scripta Materialia*, 41(7):703 – 708, 1999.
- [72] G.C. Weatherly, A. Perovic, D.D. Perovic, N.K. Mukhopadhyay und D.J. Lloyd. The precipitation of the Q phase in an AA6111 alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(2):213–218, 2001.
- [73] E.H. Dix, G.F. Sager und B.P. Sager. Equilibrium Relations in Aluminum-Copper-Magnesium and Aluminum-Copper-Magnesium Silicide Alloys of High Purity. *Trans. AIME*, 99:119, 1932.
- [74] G. Phragmen. On the phases occurring in alloys of aluminium with copper. *Journal of the Institute of Metals*, 77:489–552, 1950.
- [75] L. Arnberg und B. Aurivillius. The crystal structure of  $\text{Al}_x\text{Cu}_2\text{Mg}_{12-x}\text{Si}_7$  (h-AlCuMgSi). *Acta Chemica Scandinavica*, 34:1–5, 1980.
- [76] C. Ravi und C. Wolverton. First-principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si-(cu) precipitates. *Acta Materialia*, 52(14):4213 – 4227, 2004.

- 
- [77] J. Lacaze, G. Lesoult, O. Relave, I. Ansara und J.P. Riquet. Thermodynamics and solidification of Al-Cu-Mg-Si alloys. *Z Metallkd.*, 78(2):141–150, 1987.
- [78] C. Wolverton. Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys. *Acta Materialia*, 49(16):3129 – 3142, 2001.
- [79] L.F. Mondolfo. *Aluminum alloys: structure and properties*. Elsevier, 2013.
- [80] J.Y. Hwang, R. Banerjee, H.W. Doty und M.J. Kaufman. The effect of Mg on the structure and properties of type 319 aluminum casting alloys. *Acta Materialia*, 57(4):1308–1317, 2009.
- [81] A. Biswas, D.J. Siegel und D.N. Seidman. Compositional evolution of Q-phase precipitates in an aluminum alloy. *Acta Materialia*, 75(0):322 – 336, 2014.
- [82] M. Zimmermann, M. Carrard und W. Kurz. Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloy by laser remelting. *Acta Metallurgica*, 37(12):3305 – 3313, 1989.
- [83] K. Kovacova und D. Grman. Distribution of magnesium in the crystallization interface in selected alloys of the binary system Al-Mg. *Kovove Mater*, (17):144, 1979.
- [84] K. Körber und K. Löhberg. Einfluß von Phosphor und Natrium auf die Diffusion in flüssigen Aluminum-Silicium-Legierungen. *Giessereiforschung*, 23:169–172, 1971.
- [85] B. Giordanengo, N. Benazzi, J. Vinckel, J.G. Gasser und L. Roubi. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 250–252, Part 1(0):377 – 383, 1999.
- [86] J. Wilson. Thermal diffusivity. *Electronics Cooling*, entnommen aus: <http://www.electronics-cooling.com/2007/08/thermal-diffusivity/>, 2007.
- [87] M.H.M. Kouters, G.H.M. Gubbels und O. Dos Santos Ferreira. Characterization of intermetallic compounds in Cu-Al ball bonds: Mechanical properties, interface delamination and thermal conductivity. *Microelectronics Reliability*, 53(8):1068 – 1075, 2013.
- [88] H. Liang, S.L. Chen, and Y.A. Chang. A thermodynamic description of the Al-Mg-Zn system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28(9):1725–1734, 1997.
- [89] V. Raghavan. Al-Mg-Zn (aluminum-magnesium-zinc). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 28(2):203–208, 2007.

- 
- [90] T. Kraft, M. Rettenmayr und H.E. Exner. An extended numerical procedure for predicting microstructure and microsegregation of multicomponent alloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 4(2):161–177, 1996.
- [91] W. Köster und W. Dullenkopf. The Al-Mg-Zn ternary system. III. the partial region Mg-Al<sub>3</sub>Mg<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>-MgZn<sub>2</sub>-Mg'. *Z. Metallkd*, 28:363–367, 1936.
- [92] M. Buchmann und M. Rettenmayr. Non-equilibrium transients during solidification—a numerical study. *Scripta Materialia*, 58(2):106–109, 2008.
- [93] Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mohri und T. Suzuki. Thermal conductivity of intermetallic compounds with metallic bonding. *Materials transactions*, 43(12):3167–3176, 2002.
- [94] A. Löffler, J. Gröbner, M. Hampl, H. Engelhardt, R. Schmid-Fetzer und M. Rettenmayr. Solidifying incongruently melting intermetallic phases as bulk single phases using the example of Al<sub>2</sub>Cu and Q-phase in the Al-Mg-Cu-Si system. *Journal of alloys and compounds*, 515:123–127, 2012.
- [95] A. Löffler, A. Zendegani, J. Gröbner, M. Hampl, R. Schmid-Fetzer, H. Engelhardt, M. Rettenmayr, F. Körmann, T. Hickel und J. Neugebauer. Quaternary Al-Cu-Mg-Si Q phase: Sample preparation, heat capacity measurement and first-principles calculations. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 37(2):119–126, 2016.
- [96] P. Riani, K. Sufryd und G. Cacciamani. About the Al–Cu–Si isothermal section at 500°C and the stability of the Cu<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> phase. *Intermetallics*, 17(3):154–164, 2009.
- [97] N. Ponweiser und K.W. Richter. New investigation of phase equilibria in the system Al–Cu–Si. *Journal of alloys and compounds*, 512(1):252–263, 2012.

## Abbildungsverzeichnis

3.1	Skizze der vorbereiteten Probe im a) Quarzglasrohr und b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr	21
3.2	Versuchsaufbau für Halteexperimente im Temperaturgradienten mit Möglichkeit zur anschließenden gerichteteten Erstarrung . . . . .	22
3.3	Hypothetisches Phasendiagramm und resultierende Phasenverteilung nach vollständiger Durcherstarrung für verschiedene Ausgangszusammensetzungen . . . . .	24
3.4	a) Ausschnitt des Phasendiagramms Al-Cu. b) Verlauf der Liquiduskonzentration und des Schmelzanteils im Erstarrungsintervall. . . . .	30
3.5	Hypothetisches Temperaturprofil in Probe mit Zonen unterschiedlicher thermischer Diffusivität . . . . .	35
3.6	Längsschliff der für die Bestimmung der thermischen Diffusivität der $\epsilon$ -Phase verwenden Probe . . . . .	35
3.7	Zusammenhang zwischen gemessener Intensität der IR-Strahlung und Temperatur . . . . .	36
3.8	Versuchsaufbau für die Kalibrierung der Infrarot-Zeilenkamera (oben) und die Messung der thermischen Diffusivität der $\epsilon$ -Phase (unten) . . . . .	37
4.1	Gefüge einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung nach a) 2 min b) 30 min und c) 180 min Haltezeit im Temperaturgradienten (55 K/mm). . . . .	39
4.2	Isoplether Schnitt durch das Al-Mg-Zn Phasendiagramm bei 4 Gew.% Mg. Die gestrichelte Linie markiert die in den Halteversuchen verwendete Ausgangskonzentration . . . . .	40
4.3	Gefüge einer Al-4 Gew. % Mg-35 Gew.% Zn-Legierung nach a) 30 h und b) 100 h Haltezeit im Temperaturgradienten (15 K/mm). . . . .	41
4.4	Isoplether Schnitt durch das Al-Mg-Si Phasendiagramm bei 1 Gew.% Mg. Die gestrichelte Linie markiert die in den Halteversuchen verwendete Ausgangskonzentration . . . . .	41
4.5	Lichtmikroskopaufnahmen der wiedererstarrten Mushy Zone einer Al-1% Mg- 5%Si-Legierung . . . . .	42
4.6	Berechneter a) Schmelzanteil und b) Verlauf der mittleren Konzentration entlang der Mushy Zone in Al-3,7 Gew.% Cu-Legierung für verschiedene Haltezeiten. . . . .	44
4.7	Berechneter Schmelzanteil und lokale Konzentrationen entlang der Mushy Zone in einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung für verschiedene Haltezeiten. . . . .	45



4.8	Berechneter Schmelzanteil entlang der Mushy Zone in einer Al-1 Gew.% Mg-5 Gew.% Si-Legierung für verschiedene Haltezeiten. . . . .	47
4.9	Gefüge einer Al-20 Gew.% Ni-Legierung nach gerichteter Erstarrung nach (a–d) 2 h bzw. (e–g) 24 h Haltezeit im (a–f) Rückstreuelektro- nenkontrast bzw. (g) Sekundärelektronenkontrast. . . . .	48
4.10	Gefüge in Al-Fe-Legierungen mit 7 bzw. 20 Gew. % Fe nach 48 h Haltezeit im Temperaturgradienten mit anschließender gerichteter Er- starrung . . . . .	49
4.11	Gefüge in gerichtet erstarrten Proben der Zusammensetzung (a–d) Al- 47 Gew.% Cu- 3 Gew.% Si bzw. (e) Al-40 Gew.% Cu- 4 Gew.% Mg-6 Gew.% Si. . . . .	50
4.12	Si-Konzentration in $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu entlang des gerichtet erstarrten Bereiches. . . . .	51
4.13	Gefüge in Proben der Versuche zur Herstellung der Q-Phase. Die Ausgangskonzentrationen betragen Al-27 Gew.% Cu- 8 Gew.% Mg- 9 Gew.% Si (a–b) bzw. Al- 37 Gew.% Cu- 7 Gew.% Mg- 8 Gew.% Si (c–d) . . . . .	52
4.14	Gefüge in einer Probe der Ausgangskonzentration Al-30 Gew.% Cu-6 Gew.% Mg-6 Gew.% Si. . . . .	53
4.15	Gefüge in einer Al-4 Gew.% Cu-Legierung nach 15 min Haltezeit in einem Temperaturgradienten von 26 K/mm. . . . .	55
4.16	Gefüge in einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung nahe den Umwandlungs- temperaturen (a) $T_{p,\theta}$ und (b) $T_{p,\eta}$ nach 30 min Haltezeit in einem Temperaturgradienten von 55 K/mm. . . . .	55
4.17	Gemessenes und simuliertes Temperaturprofil über $\eta$ - und $\varepsilon$ -Bereich bei Anlegen eines äußeren Temperaturgradienten. . . . .	56
4.18	Berechneter Verlauf (a) des Schmelzanteils und (b) der Temperatur in einer Al-4 Gew.% Cu-Legierung vor und nach Durcherstarrung der Mushy Zone. . . . .	58
4.19	Berechneter Verlauf (a) des Schmelzanteils und (b) der Temperatur in einer Cu-40 Gew.% Al-Legierung vor und nach Durcherstarrung der Mushy Zone. . . . .	58
5.1	Berechneter vertikaler Schnitt durch das Al-Cu-Mg-Si Phasendia- gramm. . . . .	61
5.2	Berechneter Konzentrationsverlauf in Al-3,7 Gew.% Cu-Legierung nach 10 min Haltezeit. . . . .	64

## Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über durchgeführte Versuche . . . . .	25
3.2	Schleif- und Polierschritte für Probenpräparation . . . . .	26
3.3	Diffusionskoeffizienten in Aluminium . . . . .	29
3.4	Wärmeleitfähigkeiten und -diffusivitäten . . . . .	33
4.1	Wärmeleitfähigkeit und thermische Diffusivität der $\varepsilon$ - und $\eta$ -Phase .	57
5.1	Vergleich der gemessenen Zusammensetzung der Q-Phase mit Literaturwerten . . . . .	76

## Ehrenwörtliche Erklärung

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

1. Dr. Hannes Engelhardt (FSU Jena, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Optimierung des Versuchsaufbaus für Darstellung intermetallischer Phasen
2. Dr. Stephanie Lippmann (FSU Jena, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): Halteexperimente in Al-4 Gew.% Cu und Charakterisierung der entsprechenden Gefüge
3. Dr. Milan Hampl (TU Clausthal): Durchführung von kalorimetrischen Messungen mit leistungskompensierter DSC
4. Dr. Joachim Gröbner, Prof. Dr.-Ing. Rainer Schmid-Fetzer (TU Clausthal): Optimierung des thermochemischen Datensatzes für die Q-Phase, Berechnung des Phasendiagrammschnitts in Abb. 5.1
5. Dr. Jan Dellith (IPHT Jena): WDX-Messung der Si-Konzentration in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu
6. Vivian Frei, Marc Fender (FSU Jena, IMT, Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe): EDX-Messung und Charakterisierung von Gefügen im Rahmen von mir betreuten Praktika und Abschlussarbeiten

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

Jena, den 23. August 2016

Andrea Löffler

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei all jenen zu bedanken, ohne die die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Markus Rettenmayr danken, der mich während meiner Studienarbeit, Diplomarbeit und Doktorarbeit unterstützt und gefördert hat. Der Austausch mit ihm war motivierend, inspirierend und lehrreich und hat mein Interesse und meine Freude am wissenschaftlichen Arbeiten wachsen lassen.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen der Arbeitsgruppe Metallische Werkstoffe, die die letzten Jahre für mich sowohl fachlich als auch persönlich bereichert haben. Die zahlreichen Diskussionen mit ihnen haben oft entscheidende Impulse zum Fortschritt meiner Arbeit geliefert. Insbesondere möchte ich Dr. Hannes Engelhardt, Dr. Stephanie Lippmann und Dr. Klemens Reuther für ihre Unterstützung bei Entwurf und Optimierung des Versuchsaufbaus bzw. bei der numerischen Modellentwicklung danken.

Ebenfalls danke ich meinen Bacheloranden bzw. Diplomanden Christian Thieme, Konrad Preuss, Vivian Frei und Marc Fender, die mich im Rahmen ihrer Arbeit unterstützt haben. Ich danke auch den technischen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe sowie den Mitarbeitern der Institutswerkstatt für ihre Unterstützung bei Probenherstellung, -präparation und -analyse.

Ganz besonders möchte ich auch meinen Eltern und meiner Familie für ihre Unterstützung über die letzten Jahre, ihr Verständnis und Vertrauen danken. Ohne ihre Motivation und Unterstützung wäre der Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen.