

Kornvergrößerung in Gegenwart von flüssigen
Filmen an den Korngrenzen

DIPLOMARBEIT

**FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA
PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHE FAKULTÄT**

eingereicht von Ulrike Bösenberg
geboren am 26. April 1980 in Hamburg

Jena, im April 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dipl. Ing. M. Rettenmayr

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. C. Rüssel

Tag der Verleihung des Diploms

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Stand des Wissens	3
2.1	Erhitzen eines Festkörpers über die Schmelztemperatur	3
2.2	Abbau der Übersättigung	4
2.3	Liquid Film Migration	5
2.3.1	Mechanismus	5
2.3.2	Triebkräfte	6
2.3.3	Modellbildung	8
2.4	Temperaturgradienten-Zonenschmelzen	8
2.5	Einstellen eines Temperaturgradienten im Zweiphasengebiet	9
2.6	Vergrößerung durch Umschmelzmechanismen	10
2.7	Zusammenfassung und Aufgabenstellung	11
3	Experimentelle Untersuchungen	12
3.1	Herstellung der Proben	12
3.1.1	Gießen der Proben	12
3.1.2	Glühen der Proben	13
3.1.3	Versuchsaufbau	13
3.1.4	Justierung der Kamera	14
3.1.5	Kalibrierung der Kamera	16
3.1.6	Durchführung der Experimente	17
3.2	Auswertung	18
3.2.1	Gefügepräparation	18
3.2.2	Bestimmung des Konzentrationsverlaufes	19
4	Ergebnisse	21
4.1	Längsschliffe	21
4.2	Temperaturverlauf	25
4.3	Korrelation von Temperatur, Korngröße und Konzentration	27
4.4	Konzentrationsverlauf über gekrümmte Korngrenzen	31
4.5	Besonderheiten des Gefüges	33
5	Diskussion der Ergebnisse	37
5.1	Ausbildung des Konzentrationsgradienten	37
5.2	Temperaturerfassung mit einer CCD-Infrarotzeilenkamera	38
5.3	Vergrößerung	39
6	Zusammenfassung	42

1 Einleitung

Das Gießen metallischer Werkstücke ist ein gängiges Herstellungsverfahren. Neben der Erstarrung der Schmelze als vorherrschender Vorgang kann bei großen Gussstücken lokal auch ein simultan ablaufender Schmelzprozess auftreten. Die Prozesse des Schmelzens und der Erstarrung sind nicht symmetrisch. Die Asymmetrie zeigt sich zum Beispiel in der Unterkühlung, die eine Schmelze zur Erstarrung benötigt, während sich ein Festkörper nur mit großem experimentellem Aufwand über die Gleichgewichtsschmelztemperatur erhitzen lässt. Die beim Schmelzen ablaufenden Vorgänge sind deutlich schlechter verstanden als die bei der Erstarrung.

Gussfehler, die durch lokale Schmelzprozesse während der Erstarrung entstehen, sind zum Beispiel inverse Seigerungen, die beim Strangguss von Aluminiumlegierungen auftreten, oder Freckles in Turbinenschaufeln.

Schmelzprozesse in Metallen lassen sich nur mit sehr hohem experimentellem Aufwand und unzureichender Genauigkeit direkt beobachten. Zur Untersuchung der Strukturen ist eine Unterbrechung des Schmelzprozesses durch Erstarrung notwendig. Dies wird zum Beispiel durch Abschrecken erreicht. Dabei werden die Strukturen so verändert, dass nur bedingt Rückschlüsse auf die Schmelzvorgänge gezogen werden können. Beobachtungen aus Experimenten in einem steilen Temperaturgradienten haben gezeigt, dass das Zweiphasengebiet fest/flüssig, die „Mushy-zone“, nach teilweise Aufschmelzen direkt wieder erstarrt.

Die in der vorliegenden Arbeit mit einer Aluminium-Kupfer-Legierung durchgeführten Experimente sollen zum besseren Verständnis der im Temperaturgradienten ablaufenden Schmelzprozesse beitragen. Ein signifikanter Einfluss des Temperaturgradienten auf die Konzentrationsverteilung, Korngröße und den Kornstreckungsgrad ist aus vorhergehenden wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt. Es soll untersucht werden, inwieweit aus den Zusammenhängen zwischen den in der Mushy-zone ablaufenden Gefügeänderungen Rückschlüsse auf das Schmelzverhalten (Umschmelzprozesse) gezogen werden können.

2 Stand des Wissens

Es wird erwartet, dass im steilen Temperaturgradienten verschiedene Prozesse ablaufen, die über Umschmelzmechanismen, d.h. lokales Schmelzen und gleichzeitiges Wiedererstarren, beschrieben werden können. Zu verschiedenen Umschmelzprozessen sind bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zu den phänomenologischen Erscheinungen und Ursachen durchgeführt worden. Über eine Kombination der Umschmelzmechanismen und dadurch entstehende Wechselwirkungen, wie sie in den durchgeführten Experimenten auftreten, liegen kaum Erkenntnisse vor. Deshalb wird im Folgenden der Stand des Wissens für die wesentlichen Umschmelzprozesse wie Liquid-Film-Migration und Temperaturgradienten-Zonenschmelzen dargestellt. Für das Verständnis der Phänomene ist die Übersättigung eines Festkörpers, wie sie durch Erhitzen über den Gleichgewichtsschmelzpunkt entsteht, von Bedeutung.

2.1 Erhitzen eines Festkörpers über die Schmelztemperatur

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich direkt mit der Fragestellung, warum metallische Festkörper nur mit extremen Aufwand überhitzen, sowie mit dem Ungleichgewicht zwischen Schmelzen und Erstarren beschäftigt [1–6]. Da das Schmelzen in der Regel an inneren oder äußeren Grenzflächen sowie Fehlstellen beginnt, wurden kleine einkristalline Kugeln eines reinen Metalles mit einem zweiten Metall mit ähnlicher Gitterkonstante beschichtet, um eine Erhitzung über den Schmelzpunkt zu ermöglichen. So ist Daeges et al. [1] eine Überhitzung von bis zu 25 K von einkristallinen, mit Gold beschichteten Silberkugeln gelungen. Nach der Wärmebehandlung bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Silber wurden die Kugeln im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bei einem kleinen Teil der Proben zeigte sich eine nahezu goldfreie innere Zone. Die geringe Menge an hier detektiertem Gold lässt sich durch Festkörperdiffusion erklären. Bei einem Großteil der Kugeln wurde ein Goldgehalt im Innern nachgewiesen, der der Soliduskonzentration im Phasendiagramm für die eingestellte Temperatur entspricht. Dieser Teil der Kugeln war vermutlich geschmolzen. Durch von Außen aufgebrachte mechanische Einflüsse lässt sich die Überhitzung des kleinen, nicht aufgeschmolzenen Teiles der Proben um ca. 25 K nicht erklären.

Weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Überhitzung von kleinen Partikeln wurden von Zhong et al. [2] und Goswami und Chattopadhyay [3,4] durchgeführt. Zhong ist es unter großen experimentellen Aufwand gelungen, in Nickel eingebettete Silber-Nanopartikel um 70 K über den Gleichgewichtsschmelzpunkt zu erhitzen.

Abbaschian und Ravitz [5] haben sich ebenfalls mit der Überhitzung von metallischen Festkörpern beschäftigt. Sie wiederholten die Experimente von Volmer und Schmidt [7], indem sie Gallium um 0.1 K über den Gleichgewichtsschmelzpunkt erhitzen. Dabei konnten sie eine Abhängigkeit von der Orientierung der fest/flüssig Grenzfläche und einen Einfluss von Versetzungen auf die Schmelzkinetik beobachten. Eine Proportionalität zwischen Schmelzgeschwindigkeit und Überhitzung wurde festgestellt.

Den Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf das Schmelzverhalten von übersättigten Legierungen haben Allen et al. [6] anhand von Zinn-Bismut-Pulvern untersucht. Für hohe Aufheizraten konnten sie den direkten Übergang in die Schmelze ohne eine Konzentrationsänderung in Richtung der Gleichgewichtskonzentrationen für Schmelze und Festkörper beobachten.

Aus den Ergebnissen der Arbeiten [1–6] wird deutlich, dass sich ein Festkörper nur mit sehr großem experimentellen Aufwand über seine Gleichgewichtsschmelztemperatur erhitzen lässt und dieser Zustand unter normalen Bedingungen nicht vorkommt.

2.2 Abbau der Übersättigung

Mit dem Abbau der durch das Erhitzen einer Legierung über die Gleichgewichtssolidustemperatur entstandenen Übersättigung haben sich weitere Arbeitsgruppen beschäftigt [8–11]. Woodruff [8] kann bei seinen Experimenten zur Bildung von Schmelzbändern ein beginnendes Schmelzen an Korngrenzen beobachten. Kucharenko [9] betrachtet die Bildung von Schmelze an Korngrenzen, die in das Korn hineinwandert, als einen Umschmelzmechanismus zum Abbau einer Übersättigung, die durch Erhitzen des Festkörpers über die Solidustemperatur entstanden ist. Die Wanderung von dünnen flüssigen Filmen durch den Festkörper wird als Liquid Film Migration (LFM) bezeichnet. Buchmann [10] kann bei seinen Experimenten zur Übersättigung von grobkörnigem Gefüge nachweisen, dass Umschmelzmechanismen nicht nur an den Korngrenzen beginnen.

Pfann [11] hat beobachtet, dass sich eine flüssige Zone durch den Festkörper bewegt, wenn an diesem ein stationärer Temperaturgradient anliegt. Wird eine homogene Probe in einen Temperaturgradienten zwischen Solidus- und Liquidustemperatur gebracht, stellt sich ein Konzentrationsgradient entlang der Gleichgewichtskonzentrationen für die jeweiligen Temperaturen ein. Die Übersättigung in den Bereichen, in denen die Ausgangskonzentration größer als die Gleichgewichtskonzentration im Festkörper für die entsprechende Temperatur ist, wird durch das Durchwandern der flüssigen Zone abgebaut. Der Vorgang wird als Temperaturgradienten-Zonenschmelzen (TGZM) bezeichnet.

2.3 Liquid Film Migration

2.3.1 Mechanismus

Die Vorgänge, die bei einer Wanderung eines flüssigen Filmes durch den Festkörper vermutlich ablaufen [12–14], sind im Folgenden skizziert. Durch den Temperatureinfluss bildet sich ein flüssiger Film, zum Beispiel zwischen zwei Körnern. An den Grenzflächen der Körner stellen sich die Gleichgewichtskonzentrationen entsprechend dem Phasendiagramm ein. Sind diese Konzentrationen an den Grenzflächen aufgrund von Fluktuationen oder einem makroskopischen Konzentrationsgradienten verschieden, findet im flüssigen Film Diffusion statt. Dadurch kommen die Grenzflächen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. An der Seite mit der niedrigeren Legierungskonzentration findet Schmelzen statt. Die andere Seite erstarrt durch diffusionsbedingte Verarmung an Legierungsatomen. Der Prozess hat eine Bewegung des flüssigen Filmes zur Folge. Der durchwanderte Bereich erstarrt wahrscheinlich mit der Gleichgewichtskonzentration für die vorliegende Temperatur. Liegt vorher eine Übersättigung vor, so werden die überschüssigen Legierungsatome im flüssigen Film gelöst und er verbreitert sich [12]. Der beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

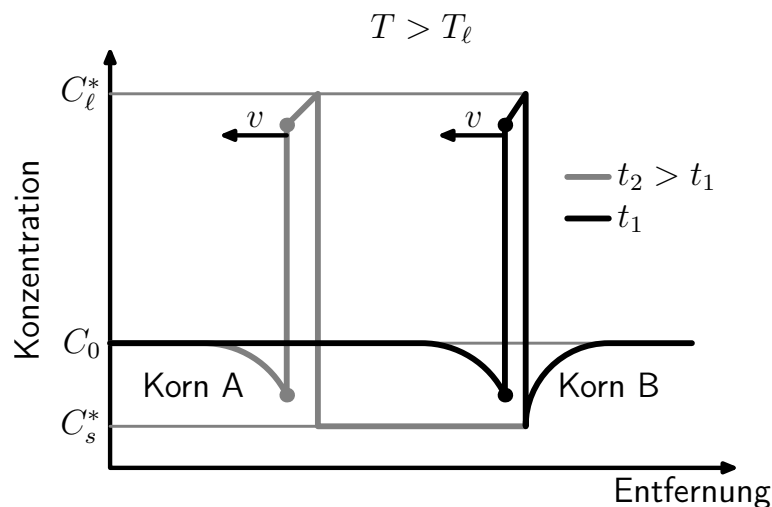


Abbildung 1: Modell zur Bewegung eines flüssigen Filmes, wobei c_0 der Ausgangskonzentration, c_ℓ^* der Gleichgewichtsliquiduskonzentration und c_s^* der Gleichgewichtssoliduskonzentration entspricht

Durch den flüssigen Aggregatzustand des Filmes und dessen geringer Abmessung in Bewegungsrichtung ist die Diffusionsgeschwindigkeit sehr hoch, weshalb sich die Filme sehr schnell durch den Festkörper bewegen.

Wie oben beschrieben muss an der Grenzfläche mit der hohen Legierungskonzentration Schmelzen stattfinden. Dabei handelt es sich nicht um einen Übergang in den flüssigen Zustand aufgrund einer Temperaturerhöhung, sondern um ein Auflösen des Festkörpers bei konstanter Temperatur, um die Grenzfläche in das thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Der Vorgang wird als solutales Schmelzen bezeichnet. Dutta und Rettenmayr [15] haben diesen Vorgang näher untersucht und ohne Veränderung der Temperatur eine flüssige Aluminium-Magnesium Schmelze in Kontakt mit festem Aluminium gebracht. Wenn die Solidus- und Liquiduskonzentrationen an der Grenzfläche nicht im Gleichgewicht sind, beginnt unter bestimmten, definierten Bedingungen das Aluminium zu schmelzen. In ihren Versuchen beobachteten die Autoren mit steigender Anreicherung der Schmelze an Legierungsatomen eine Zunahme der Schmelzgeschwindigkeit, da die Triebkraft zum Aufschmelzen zunimmt. Mit Zunahme der Temperatur und konstanter Übersättigung nahm die Schmelzgeschwindigkeit exponentiell zu. Dies ist auf den beschleunigten Massetransport zurückzuführen.

Kuo und Fournelle [16] führen den Rückgang der Wanderungsraten und schließlich den Stillstand der flüssigen Filme auf das Auflösen von flüssigen Bereichen in den Körnern zurück. McPhee et al. [17] können die Bildung dieser flüssiger Bereiche in einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung auf vorhandenes Eisen zurückführen und beobachten ein deutliches Bremsen der flüssigen Filme, wenn diese die flüssigen Bereiche in den Körnern durchwandern.

Anthony und Cline [18] haben bei Untersuchungen zur thermischen Wanderung von flüssigen Tropfen durch einen Festkörper den Vorgang des solutalen Schmelzens beobachtet. Kleine Tropfen gelangen dabei sowohl bezüglich der Geschwindigkeit als auch bezüglich der Form in eine steady-state Situation. Große Tropfen dagegen zerfallen. Tiller hat ein Modell zur Wanderung von flüssigen Zonen durch einen Festkörper eingeführt [19], [20]. Die Bewegung ist dabei abhängig von spezifischen Schmelz- und Erstarrungsverhalten in Abhängigkeit von der Orientierung und proportional zum angelegten Temperaturgradienten.

2.3.2 Triebkräfte

Die stärkste treibende Kraft für die Bewegung des flüssigen Filmes durch den Festkörper ist chemischer Natur. Konzentrationsunterschiede in zwei verschiedenen Körnern wirken über die Grenzflächen hinweg und bewirken die Bewegung [12]. Michael und Williams [21] können hinter dem bewegten flüssigen Film eine deutlich geringere Versetzungsdichte als vor der Grenzfläche beobachten, weshalb sie den Abbau der Versetzungsenergie als wesentli-

che Triebkraft für die Bewegung der Grenzfläche ansehen. Die Verzerrungsenergie, welche oft als Haupttriebkraft für LFM und der LFM ähnlichen Grenzflächenbewegungen wie Diffusion Induced Grain Boundary Migration (DIGM), Chemically Induced Grain Boundary Migration (CIGM) und diskontinuierliche Ausscheidung (DP) bezeichnet wird [12], wird in der Literatur auf eine höhere Konzentration an Legierungsatomen vor dem wandernden Film zurückgeführt [16, 17, 22, 23]. Die höhere Konzentration bewirkt eine andere Gitterverzerrung, als sie im wachsenden Korn vorliegt.

Neben den treibenden wirken auch zurückhaltende Kräfte. In erster Linie wirkt die Grenzflächenkrümmung der Wanderung entgegen. Sie wirkt bremsend, da sich die Grenzflächen schneller bewegen können als die Schnittlinien, an denen sie aufeinander treffen, und sich die Grenzflächen gegen den Krümmungsdruck in das benachbarte Korn bewegen.

Dem Kornwachstum gegen die Krümmung der Grenzfläche, wie es bei LFM der Fall ist, liegt ein besonderer Mechanismus zugrunde. Die ersten Ergebnisse diesem Phänomen zugeschriebener Experimente wurden 1978 von Hillert und Purdy [24] veröffentlicht. In ihren Experimenten unterziehen sie eine Eisen-Zink-Legierung einer Wärmebehandlung und untersuchen die Proben anschließend im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM). Eine Konzentrationsanalyse vor und hinter der bewegten Korngrenze zeigt, dass die wandernde Korngrenze in diesem Fall eine auflegierte Zone hinterlässt. Weiter von der Grenzfläche entfernt liegende Bereiche bestehen weiterhin aus reinem Eisen, so dass eine Volumendiffusion ausgeschlossen werden kann. Da sich keine flüssige Phase zwischen den Körnern befindet, wird der hier abgelaufene Vorgang als Chemically Induced Grain Boundary Migration (CIGM) bezeichnet. An den Grenzflächen stellen sich die Gleichgewichtskonzentrationen ein. Durch den Konzentrationsgradienten in der Korngrenze kommt es zur Bewegung der Grenzfläche. Der Mechanismus läuft im Prinzip analog zur LFM ab.

Mit dem Einfluss einer Temperaturänderung im Zweiphasengebiet haben sich Baik und Yoon [22] beschäftigt. Die Wanderung flüssiger Filme wurde beobachtet, nachdem die pulvermetallurgisch mittels Flüssigphasensintern hergestellte Molybdän-Nickel Legierung bei von der Sintertemperatur abweichenden Temperaturen wärmebehandelt wurde. Hinter den gewanderten Flüssigkeitsfilmen konnten durch konzentrationsempfindliches Ätzen Konzentrationsänderungen sichtbar gemacht werden. Die Löslichkeit von Nickel ist entsprechend dem Phasendiagramm von der Temperatur abhängig, so dass durch eine gezielte Auslagerung eine Übersättigung erzeugt werden kann. Diese ist nach Durchwandern der flüssigen Filme abgebaut. Die meisten Filme wanderten gegen ihre Krümmung. Neben den Konzentrationsänderungen wurde eine Vergrößerung der Körner festgestellt.

Inzwischen gelten gegen ihre Krümmung wachsende Körner bzw. in zwei verschiedene Richtungen gekrümmte Grenzflächen in Gefügebildern als Nachweis für LFM [17]. Es wird vermutet, dass LFM auch eine wesentliche Rolle bei Sinterprozessen spielt.

Die genauen Beobachtungen sind jeweils von dem betrachteten System, den Ausgangskonzentrationen und der Wärmebehandlungstemperatur abhängig, so dass sich die vielen genauen Ableitungen zu den Triebkräften nur schwer verallgemeinern lassen.

2.3.3 Modellbildung

Neben der experimentellen Beobachtung der LFM wird versucht, die dabei ablaufenden Prozesse zu modellieren, um Wanderungsraten, Dicke und Geschwindigkeit der flüssigen Filme abzuschätzen. Brechet und Purdy [14] stellen unter starken Vereinfachungen Gleichungen auf, mit denen sich Dicke und Geschwindigkeit des flüssigen Filmes abschätzen lassen. Dabei versuchen sie insbesondere ein Modell für steady-state-Wanderung von flüssigen Filmen zu entwickeln. Die experimentellen Ergebnisse von Baik und Yoon [22] zeigen jedoch deutlich bessere Übereinstimmung mit dem von Brechet und Purdy [14] entwickelten nonsteady-Modell. Weitere Arbeiten zur Modellierung sind von Hillert auf dem Gebiet der diskontinuierlichen Ausscheidung durchgeführt worden [23, 25, 26].

Aus ihren Experimenten zur LFM und DIGM in einer Aluminiumlegierung mit 2,07 wt% Kupfer können Kuo und Fournelle [16] die Wanderungsraten abschätzen. Die Wanderungsdistanzen sind exponentiell von der Auslagerungszeit abhängig. In ihren Experimenten beobachten sie die Wanderung von Korngrenzen und flüssigen Filmen bereits nach wenigen Sekunden, so dass eine Inkubationszeit ausgeschlossen werden kann.

Mit der Modellierung und dem Vergleich mit experimentellen Daten von Konzentrationsprofilen über wandernde Korngrenzen haben sich Michael und Williams [21] und Barker und Purdy [13] befasst. Die gemessenen Konzentrationsprofile in einer Aluminiumlegierung mit 4,7 wt% Kupfer stimmen gut mit den Vorstellungen des Mechanismus (Abschnitt 2.3.1) sowie mit den abgeschätzten Profilen überein.

2.4 Temperaturgradienten-Zonenschmelzen

Bei der Erstarrung tritt oft ein Temperaturgradient über das Werkstück auf. Teilweise ist dies erwünscht. Zum Beispiel ist ein Temperaturgradient für eine gerichtete Erstarrung notwendig. Pfann [11] hat als Erster beobachtet, dass nach Anlegen eines stationären Temperaturgradienten an eine Probe ei-

ne flüssige Zone in Richtung der heißen Seite durch den Festkörper wandert. Dieser Prozess wird von ihm und im Folgenden als Temperaturgradienten-Zonenschmelzen (TGZM) bezeichnet. Ausgenutzt wird dieser Prozess bei einer Vielzahl von Anwendungen, wie z. B. bei der Herstellung von Halbleitern und der Einkristallzüchtung.

Hinter dem von der flüssigen Zone durchwanderten Bereich liegt die Gleichgewichtskonzentration für die zugehörige Temperatur aus dem Phasendiagramm vor. Dies führt zu einem makroskopischen Konzentrationsgradienten, wie er auch von Lograsso und Hellawell [27] beobachtet wurde. Es entsteht also in einem stationären Temperaturgradienten ein stationärer Konzentrationsgradient.

Allen und Hunt [28] haben Experimente mit in-situ Beobachtungen zum TGZM an organischen Legierungen durchgeführt. Unter dem Mikroskop wurde in der Legierung ein Zweiphasengebiet fest/flüssig erzeugt. Durch Verunreinigungen war es möglich, das Wachstum einzelner Sekundärarme zu verfolgen. Dabei wurde eine Wanderung von Sekundärdendritenarmen um einige Dendritenarmabstände in Richtung der Wärmequelle beobachtet.

Legierungsatome in der Nähe von Sekundärarmen in einer kalten Zone diffundieren zu Sekundärarmen einer niedrigeren Legierungskonzentration in einer warmen Zone (auf der gegenüberliegenden Seite im interdendritischen Bereich), um den Konzentrationsgradienten auszugleichen. Nun ist der dortige Sekundärarm übersättigt und nicht im Gleichgewicht mit der angereicherten Schmelze, so dass solutales Schmelzen stattfindet. Am kälteren Arm findet dagegen Erstarrung statt, da die Legierungskonzentration in der Schmelze sinkt. Diese Vorgänge führen praktisch zu einer Wanderung von Dendritenarmen und werden durch einen Konzentrationsgradienten in der Schmelze hervorgerufen.

Ein abgeschmolzener Sekundärarm wird durch Konvektion in der Schmelze mitgespült und dient als Keim für eine neue Erstarrung. Dieser erstarrte Bereich wird als „stray-crystal“ bezeichnet. Bei einem kettenförmigen Zusammenwachsen dieser ursprünglich einzelnen Dendritenarmen wird von Freckles gesprochen [29]. Das Abschmelzen von Sekundärarmen und die Mitnahme in der Schmelze durch Konvektion ist ebenfalls eine Ursache für die gleichachsige Erstarrungszone im Zentrum von Gussstücken [30, 31].

2.5 Einstellen eines Temperaturgradienten im Zweiphasengebiet

Wasmund et al. [32] haben die Bildung von Konzentrationsgradienten im steilen Temperaturgradienten einer Aluminiumlegierung mit 7 wt% Kupfer nach

der Erstarrung untersucht. Die ermittelten Konzentrationen folgen dem Verlauf der Soliduslinie im Phasendiagramm. Eine wichtige Beobachtung von Wasmund et al. ist, dass der flüssige Anteil in der Mushy-zone von unten nach oben erstarrt. Dadurch wird einer Änderung der Mikrostruktur durch Abschrecken vermieden. Die Erstarrung wird durch den steilen Temperaturgradienten und den daraus resultierenden Konzentrationsgradienten in der Schmelze hervorgerufen. Durch den Konzentrationsgradienten kommt es zu starker Diffusion an Legierungsatomen in der Schmelze von kälteren Bereichen der Mushy-zone in Richtung der heißeren. Hier werden die Legierungsatome von der Schmelze durch Konvektion verteilt. Im kalten Bereich des Zweiphasengebietes kann Erstarrung mit den Gleichgewichtskonzentrationen aus dem Phasendiagramm stattfinden. In Untersuchungen von Nguyen Thi et al. [33] konnten nur geringe Unterschiede zwischen den Konzentrationsveränderungen in der Mushy-zone unter terrestrischen und schwerelosen Bedingungen festgestellt werden. Die Einstellung des Konzentrationsgradienten wird nicht durch die Schwerkraft hervorgerufen, sondern durch das Streben nach dem thermodynamischen Gleichgewicht.

Buchmann und Rettenmayr [34], [10] haben weitere Experimente durchgeführt, um den Mechanismus zum Abbau der Übersättigung in Abhängigkeit von der Ausgangsstruktur zu untersuchen. Die verschiedenen Ausgangsstrukturen grobkörnig und gerichtet, feinkörnig und gerichtet sowie feinkörnig und gleichachsig wurden einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Es wird ein Umschmelzprozess hinter dem Abbau der Übersättigung vermutet. Da Schmelzen in der Regel an äußeren oder inneren Grenzflächen oder zumindest an Fehlstellen beginnt, ist der Abbau der Übersättigung im grobkörnigen Gefüge von besonderem Interesse. Auch hier läuft der Konzentrationsgradient entlang der Soliduslinie aus dem Phasendiagramm. Im heißen Bereich der Probe bilden sich Bereiche mit kupferreicher Zusammensetzung aus. Zwischen den Körnern des gleichachsigen Gefüges entstehen Filme mit einer Zusammensetzung, die der Liquiduskonzentration an Kupfer entspricht.

2.6 Vergrößerung durch Umschmelzmechanismen

Wie auch schon Baik und Yoon [22] haben auch Wasmund et al. [32] eine Vergrößerung im Gefüge der Proben nach Umschmelzprozessen beobachtet. Eine weitere Beobachtung aus den Experimenten von Wasmund et al. [32] ist eine Änderung der Kornstreckungsverhältnisse der Körner über den Verlauf der ehemaligen Mushy-zone. Abschätzungen haben ergeben, dass die beobachtete Vergrößerung deutlich schneller abläuft, als aus isothermen Versuchen im Zweiphasengebiet bekannt ist. Crawford [35] hat eine Vergrößerung dieser Größenordnung im Zweiphasengebiet unter isothermen Bedingungen

erst nach einigen Tagen und nicht innerhalb von Minuten erreicht. Deshalb muss im Temperaturgradienten neben der diffusionskontrollierten Vergrößerung noch ein zweiter Mechanismus zur Verminderung der Grenzflächendichte eingreifen, der unter isothermen Bedingungen nicht wirksam wird. Die Vermutung liegt nahe, dass die beobachtete Vergrößerung mit den stattfindenden Umschmelzprozessen zusammenhängt.

2.7 Zusammenfassung und Aufgabenstellung

Das Erhitzen einer Legierung über die Gleichgewichtsschmelztemperatur ist nur mit großem experimentellen Aufwand möglich. Die dabei entstehende Übersättigung wird sehr schnell durch Umschmelzmechanismen abgebaut. Dazu zählen LFM und TGZM. Es sind bereits eine Reihe von Arbeiten sowohl zur LFM unter isothermen Bedingungen als auch zum TGZM durchgeführt worden. Im Temperaturgradienten ist die Einstellung eines stationären Konzentrationsgradienten nachgewiesen. Durch Konzentrationsprofile wurde ebenfalls nachgewiesen, dass LFM einen Abbau von Übersättigungen bewirken kann. Der Einfluss eines Temperaturgradienten auf die LFM ist ungeklärt. Mehrere Arbeitsgruppen haben gleichzeitig mit LFM eine Vergrößerung des Gefüges beobachtet. Quantitative Zusammenhänge zwischen der Korngröße, Haltezeit und lokaler Temperatur sind bisher nicht ermittelt worden.

In dieser Arbeit sollen die Experimente von Wasmund et al. [32] und Buchmann und Rettenmayr [34] weitergeführt werden. Proben einer Aluminium 5 wt% Kupfer Legierung werden für unterschiedlich lange Zeiten im steilen Temperaturgradient gehalten. Ziel ist die Korrelation der Änderung der Gefügeparameter wie Korngröße, Kornstreckung, Konzentration mit der lokalen Temperatur und der Haltezeit. Dies soll zum Verständnis des Mechanismus der stattfindenden verstärkten Vergrößerung beitragen.

Hierfür ist eine genaue Erfassung des Temperaturgradienten über die Zeit der Wärmebehandlung notwendig. Dies soll mit Hilfe eine CCD-Infrarot-Zeilenkamera erfolgen, wie es Steinbach und Ratke [36] zur in-situ Bestimmung des Festkörperanteils realisiert haben. Möglicherweise lassen sich aus der erfassten Wärmestrahlungsintensität der Probe Rückschlüsse über den Fortschritt der Erstarrungsfront ziehen.

Die quantitative Erfassung der Gefügeänderung über das Zweiphasengebiet soll durch eine Auswertung von Querschliffen in regelmäßigen Abständen erreicht werden. Konzentration und Kornstreckung sind aus Längsschliffen über die ehemalige Mushy-zone zu ermitteln. Anhand von Kornstruktur und Phasenverteilung in den Gefügebildern sollen die wesentlichen Mechanismen identifiziert werden.

3 Experimentelle Untersuchungen

Die Experimente wurden an gegossenen und homogenisierten Aluminium-Kupfer-Stangen durchgeführt. Der Aufbau eines steilen Temperaturgradienten und die damit verbundene Erzeugung des Zweiphasengebietes in der Probe erfolgte mit Hilfe eines Induktionsofens und einem unterhalb positionierten Wasserbad. Zur Erfassung und Überwachung der Temperatur in der Probe diente eine CCD-Infrarot-Zeilenkamera. Zur Auswertung des Gefüges wurde ein Längsschliff über das ehemalige Zweiphasengebiet und Querschliffe in regelmäßigen Abständen angefertigt, um die Gefügeänderungen quantitativ über die Länge der Probe zu bestimmen. In Abbildung 2 ist der für diese Versuche interessante Bereich des Phasendiagramms des Systems Aluminium-Kupfer dargestellt. Im Folgenden sind die Schritte der Versuchsdurchführung sowie der Versuchsaufbau im Einzelnen beschrieben.

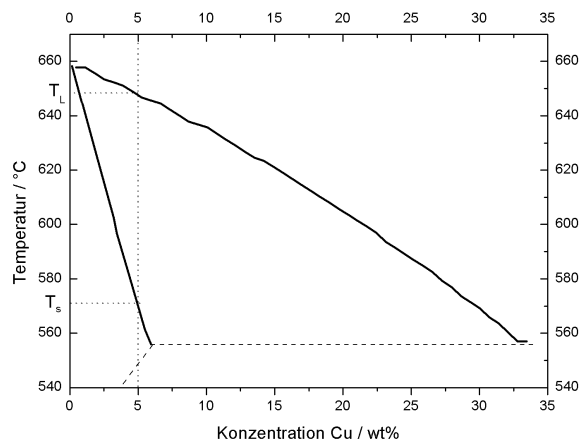


Abbildung 2: Ausschnitt des Phasendiagramms Aluminium-Kupfer

3.1 Herstellung der Proben

3.1.1 Gießen der Proben

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Proben wurden 99,999% reines Aluminium und 99,7% reines Kupfer (Fa. Merck) verwendet. Die Metalle wurden in einem mit Graphitpapier ausgekleideten Aluminiumoxid-Tiegel geschmolzen. Mit Hilfe eines in die Schmelze gesenkten Mantelthermoelementes wurde zu Beginn des Gießens die Temperatur der Schmelze im Vergleich

zur gemessenen Ofentemperatur des verwendeten Muffelofens bestimmt. Zunächst wurde das Aluminium vollständig aufgeschmolzen. Nach Entfernen der entstandenen Oxidhaut wurde die entsprechend abgewogene Menge Kupfer zugegeben. Vor dem Abguss wurde die Oxidhaut erneut entfernt und die Schmelze anschließend sofort durch einen Graphittrichter in die Kokille mit 8 mm Durchmesser gegossen. Bei der verwendeten Gusstemperatur der Schmelze von ca. 690°C entstanden 300 mm bis 350 mm lange Stangen. In den Konzentrationsuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop mit EDX (im Abschnitt 3.2.2 beschrieben) wurden Schwankungen der Legierungszusammensetzung zwischen 5 wt% und 6,5 wt% gemessen. Die Abweichungen sind unter anderem auf das wiederholte Abziehen der Oxidhaut von der Aluminiumschmelze zurückzuführen. Es wird erwartet, dass diese geringen Schwankungen in den Experimenten keine Auswirkungen haben.

3.1.2 Glühen der Proben

Das Gefüge der Stangen war nach dem Gießen inhomogen, weshalb die Proben einer Wärmebehandlung zur Homogenisierung unterzogen wurden. Zum Ausgleich des inhomogenen Temperaturfeldes im verwendeten Ofen wurden die gegossenen Stangen auf eine ca. 12 mm dicke Aluminiumplatte gelegt. Die Glüh Temperatur wurde unterhalb der eutektischen Temperatur gehalten, um ein Aufschmelzen der Ungleichgewichtsphase zu verhindern. Die eutektische Temperatur im System Aluminium-Kupfer beträgt 548°C (siehe Phasendiagramm in Abbildung 2). Durch Thermoelemente (Typ K, Ni-Cr, Ni) in der Aluminiumplatte im vorderen und hinteren Ofenbereich wurde die Glüh Temperatur überwacht. Es ergab sich eine Temperaturdifferenz von etwa 10 K, die durch die Aluminiumplatte nicht ausgeglichen werden konnte. Der Ofen wurde so geregelt, dass im hinteren Bereich etwa 545°C und im vorderen Bereich 535°C vorlagen.

Nach einer Stunde Glühzeit wurde in einer metallographischen Untersuchung eines Endstücks der Gussstangen festgestellt, dass das Gefüge nicht vollständig homogenisiert worden ist. Deshalb wurden die Proben für weitere zwei Stunden bei ca. 540°C geglüht und erneut eine metallographische Untersuchung durchgeführt. Die meisten Bereiche zweiter Phase hatten sich aufgelöst. Eine Vergrößerung der Kornstruktur nach der zweiten Wärmebehandlung konnte beobachtet werden.

3.1.3 Versuchsaufbau

In Abbildung 3 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Bei der prinzipiellen Anordnung konnte auf frühere Erfahrungen der Arbeitsgruppe zu-

rückgegriffen werden. Jedoch wurde ein anderer Gerätesatz verwendet. Als Tiegelmaterial für die Probe wurde Kieselglas verwendet. Eine Reaktion zwischen Metall und Glas wurde durch eine 0,2 mm dicke Graphitfolie zwischen der Probe und dem Glas vermieden. Zur Optimierung des Wärmeübergangs in das Wasserbad wurde die Probe unten angespitzt. Um Wasser am Eindringen zwischen Glasrohr und Probe zu hindern, wurde der Spalt mit Silikon abgedichtet.

In dem Aufbau für die durchgeführten Experimente erfasst die Kamera den Temperaturverlauf über die Probe. Sie erfasst Intensitätswerte der Wärmestrahlung der Probe, die anschließend in Temperaturen umgerechnet werden können. Die Intensitätswerte wurden mit dem Programm WCCD auf einem PC erfasst. Zur Reduzierung des thermischen Rauschens wurde der Sensor auf -20°C gekühlt.

Zur Regelung des Induktionsofens (Axio 10/450, Fa. Huettinger) wurde ein Thermoelement verwendet. Das dünne Mantelthermoelement (Typ K) wurde von unten zwischen Probe und Graphitfolie eingeführt. Um die Temperatur im Inneren der Probe zu erfassen, wurde ein Loch mit dem entsprechenden Durchmesser für das Thermoelement bis zur Achse in die Probe gebohrt. Damit war es in seiner Position gesichert und diese genau definiert. Die Regelung des Induktionsofens erfolgte mittels eines PID-Reglers (Fa. Eurotherm). In den Experimenten war das Thermoelement zur Temperaturregelung 15 mm unterhalb der untersten Spulenwicklung positioniert. Nach einer Parameteroptimierung des PID-Reglers war das Überschwingen beim Aufheizen auf weniger als ± 3 K reduziert. Die Temperatur am Thermoelement war nach Erreichen der Versuchstemperatur auf ± 1 K konstant.

3.1.4 Justierung der Kamera

Zur kontinuierlichen Messung der Temperatur wird eine CCD-Zeilenkamera mit 512 Infrarotsensoreinheiten verwendet. Während der Versuche soll ein Bereich von maximal 50 mm (G) auf der Probe beobachtet und auf dem 12,8 mm langen Sensor (B) abgebildet werden. Aus der Abbildungsgleichung

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} + \frac{1}{b} \quad (1)$$

und dem Abbildungsmaßstab

$$\frac{G}{B} = \frac{g}{b} \quad (2)$$

wurden für eine Brennweite des Objektivs von $f = 100$ mm, eine Tubuslänge von $b = 120$ mm und ein Probenabstand von $g = 490$ mm zur Hauptebene des Objektivs abgeschätzt. Damit erfasst jedes Pixel der Kamera 0,08 mm

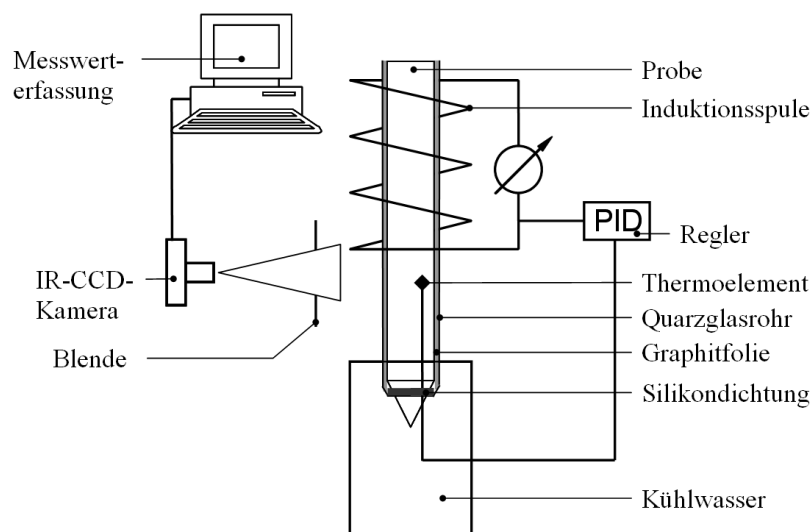


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

auf der Probe. Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt des Versuchsaufbaus mit den für den Temperaturgradienten und die Temperaturerfassung wichtigen Parametern.

Zur Feineinstellung des Fokus wurde die berechnete Entfernung zwischen Kamera und Probe geringfügig variiert. Der Probenkörper hebt sich im aufgeheizten Zustand von den wassergekühlten Spulen des Induktors ab und bietet dadurch einen guten Kontrast, der zur Fokussierung der Kamera genutzt wurde. Für die Auswertung wurde die Auflösung jeweils neu berechnet. Zur Positionierung der Kamera zur Probe konnte die Kamera um 90° um die optische Achse rotiert werden. So wurde die Kamera erst auf die Probenachse ausgerichtet und anschließend in der Höhe justiert. Mit Hilfe eines Laserpointers ließen sich Anfangs- und Endpunkt des abgebildeten Bereiches grob abschätzen. Genauer lässt sich die Position des Thermoelementes in den Intensitätsdaten der Kamera aus der Berechnung der Auflösung und der Position im Verhältnis zur Spule ermitteln.

Der im Wellenlängenbereich von $0,9 \mu\text{m}$ bis $1,7 \mu\text{m}$ empfindliche Infrarotsensor zeigte zunächst eine zu hohe Empfindlichkeit für die von der Probe ausgehende Intensität der Wärmestrahlung. Mit Hilfe eines herkömmlichen Schweißglases der Stufe 4 vor dem Objektiv wurde die Strahlung über den ganzen Intensitätsbereich geschwächt. Der Sensor konnte damit zur Erfassung der Temperatur der Probe verwendet werden.

Die Schmelze entwickelte während des Experimentes so hohe Strahlungsintensitäten, dass der darunter liegende Bereich des Temperaturgradienten

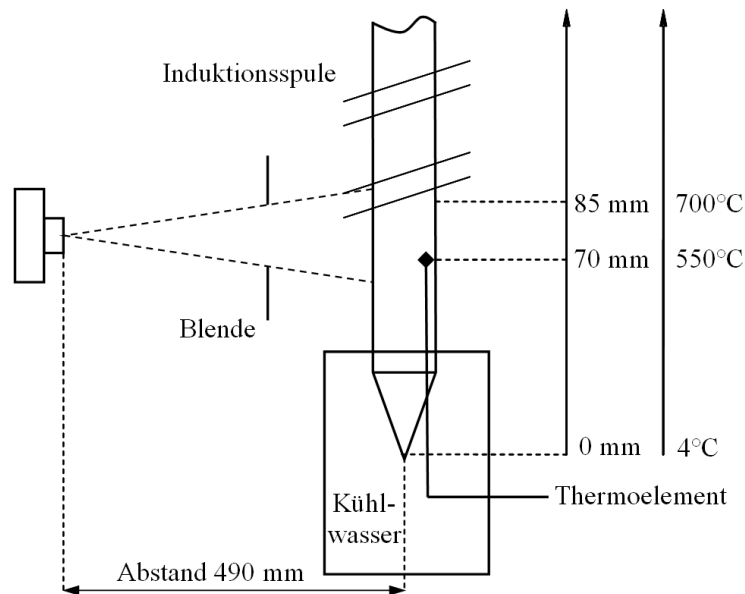


Abbildung 4: Positionierung der Probe zu Kamera und Induktor

überstrahlt wurde. Aus diesem Grund wurde zwischen Probe und Kamera eine Blende eingebracht.

3.1.5 Kalibrierung der Kamera

Zur Kalibrierung der Kamera wurde eine Probe wie sie auch später im Experiment verwendet wird mit zwei dünnen Mantelthermoelementen auf gleicher Probenhöhe so positioniert, so dass die Temperaturerfassung mittig zwischen den mittleren Windungen in der Induktionsspule erfolgt. Die Kamera wurde auf die Position der Thermoelemente fokussiert. Durch die zentrale Position wurde eine relativ homogene Temperaturverteilung im beobachteten Bereich erzielt. Eines der Thermoelemente wurde zur Regelung des Induktionsofens verwendet. Die Daten des anderen Thermoelementes wurden zur Kalibrierung aufgezeichnet. Verschiedene Temperaturen im später verwendeten Temperaturbereich von 400°C bis 630°C wurden von niedrigerer und höherer Temperatur aus angefahren. Die Thermoelemente zeigten jeweils die gleiche Temperatur, die Intensitätswerte der Kamera variierten für die gleiche gemessene Temperatur stark. Grund dafür sind vermutlich Veränderungen der Probengeometrie durch den metallostatistischen Druck nach dem Aufschmelzen. Die ermittelten Daten sind somit für eine allgemeingültige Kalibrierung ungeeignet. Die Kamera wurde deshalb in jedem Experiment wieder neu kalibriert.

Für die gleiche Probenposition wie im späteren Experiment wurden Intensitätswerte für verschiedene Temperaturen ermittelt. Eine Interpolation mit einer Exponentialfunktion der Form $T = a \cdot e^{b \cdot I}$ mit der Temperatur T , Intensität I und den Fitparametern a und b zeigte sehr hohe r^2 -Werte von 0,9999 (siehe Abbildung 5). Diese Exponentialfunktion lässt sich mit zwei Referenztemperaturen für jedes Experiment neu bestimmen.

Eine Referenztemperatur wurde durch Messung mit dem eingeführten Thermoelement bestimmt, die zweite an der Position der Erstarrungsfront. Hierfür wurde die lokale Kupferkonzentration unterhalb der Erstarrungsfront ermittelt und die zugehörige Solidustemperatur dem Phasendiagramm entnommen. Damit ist eine Anpassung der Parameter der Exponentialfunktion an die Intensitätswerte der Kamera für das jeweilige Experiment möglich.

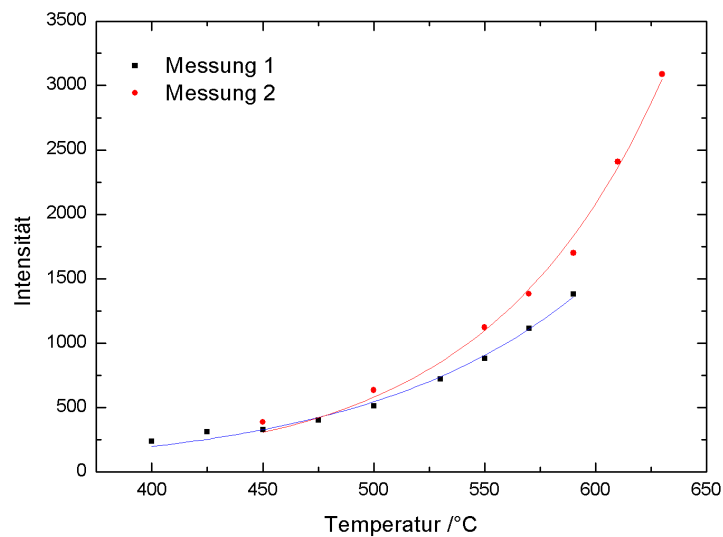


Abbildung 5: Intensitätswerte für verschiedene Temperaturen, zu zwei verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen.

3.1.6 Durchführung der Experimente

Insgesamt wurden Experimente mit Haltezeiten der Proben im Temperaturgradienten zwischen 5 Minuten und 30 Minuten durchgeführt (siehe Tabelle 1). Ein stationärer Temperaturgradient stellte sich im beobachteten Temperaturbereich in ca. einer Minute ein. Anschließend wurde die Temperatur am Thermoelement auf ± 1 K konstant gehalten. Der eingestellte

Temperaturgradient betrug ca. 10 K/mm, so dass sich bei einer Differenz zwischen Solidus- und Liquidustemperatur von ca. 100 K (siehe Phasendiagramm in Abbildung 2) das Zweiphasengebiet über einen Bereich von ca. 10mm erstreckt. Nach der Haltezeit wurde die Probe zum Beenden der Schmelz- und Erstarrungsvorgänge in das Wasserbad abgesenkt. Die ehemalige Mushy-zone wurde herausgetrennt und zunächst ein Längsschliff für eine Bestimmung des Konzentrationsverlaufes präpariert. Anschließend wurden Querschliffe zur Korngrößenbestimmung angefertigt. Die Ursache für die Abweichungen der Ausgangskonzentration von der Sollkonzentration sind im Abschnitt 3.1.1 erläutert.

Bezeichnung	Haltezeit	Ausgangskonzentration	Bemerkungen
E 30	30 min	5,0 wt%Cu	keine Besonderheiten
E 15	15 min	5,3 wt%Cu	keine Besonderheiten
E 10	10 min	5,0 wt%Cu	keine Besonderheiten
E 5	5 min	6,5 wt%Cu	keine Besonderheiten

Tabelle 1: Experimente

3.2 Auswertung

3.2.1 Gefügepräparation

Durch metallographische Präparation von Flächen längs und quer zur Probenrichtung soll das lokale Gefüge sichtbar gemacht werden, um den Einfluss des Temperaturgradienten auf das Gefüge zu erfassen. Zunächst wurde ein Längsschliff der Probe über das Zweiphasengebiet präpariert, um einen Überblick über die Gefügeentwicklung in diesem Bereich zu gewinnen. Die Präparation erfolgte über einen mehrstufigen Schleif- und Poliervorgang und eine anschließende Ätzung. Über die Längsschliffe wurde eine Analyse des Konzentrationsverlaufes angefertigt (siehe Abschnitt 3.2.2).

In dieser Arbeit sollen die Gefügeveränderungen über den Verlauf der Mushy-zone nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bestimmt werden. Dazu wurden im Abstand von ca. 1 mm Querschliffe angefertigt. Aus den Gefügebildern der Querschliffe wurde mittels Linearanalyse die mittlere Korngröße bestimmt. Dabei wurde die Schlifffläche entlang beliebig hineingelegter Linien nach Schnittpunkten mit Korngrenzen oder Phasengrenzen abgesucht. Die entstandenen Sehnen wurden gezählt, gemessen und nach Art der Schnittpunkte gewichtet. Ein Faktor berücksichtigt, dass die Körner selten in ihrer größten Ausdehnung geschnitten werden. Die mittlere Korngröße

ergibt sich aus dem Verhältnis der Gesamtsehnenlänge zur Anzahl der Sehnen.

Für die Präparation der Querschliffe wurde die Probe in einen speziellen Probenhalter eingespannt, um einen regelmäßigen Abstand der Schliffe zueinander und ein einfaches Ausspannen zum Ätzen und zur Analyse zu ermöglichen. Zur Präparation einer geeigneten Schlieffläche erfolgte zunächst ein vierstufiger Schleifprozess mit abnehmender Korngröße der Schleifpartikel. Dabei fand Silizium-Carbid Papier in den Körnungen 800, 1200, 2500 und 4000 Anwendung. Auf einer Stufe wurde so lange geschliffen, bis die Riefen der vorhergehenden Stufe nicht mehr erkennbar waren. Die Probe wurde nach jeder Stufe um 90° gedreht, um ein Entfernen der Riefen der vorhergehenden Stufe zu gewährleisten. Zwischen den einzelnen Schleifstufen wurde die Probe im Ultraschallbad gereinigt.

Im Anschluss erfolgt das Polieren mit polykristallinem Diamantspray (Fa. Struers) der Körnungen $3\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$. Abschließend erfolgt eine kurze Oxidpolitur.

Für eine kratzerfreie Präparation ist die richtige Kombination von Poliertuch, Korngröße, Anpressdruck, Kühlschmierstoff und Drehgeschwindigkeit wichtig. Poliertücher mit hoher Stoßelastizität förderten die Entstehung von Kratzern; insbesondere bei höherem Anpressdruck kam es leicht zu einem Eindringen der Polierkörner. Bei Verwendung von Poliertüchern mit hoher Stoßelastizität kam es außerdem zu einem Verschmieren der Polierriefen. Diese wurden erst durch das abschließende Ätzen wieder freigelegt und damit erst im Endzustand sichtbar. Bei Verwendung von weichen Poliertüchern und geringem Anpressdruck fand zu geringer Materialabtrag statt. Generell wurden mit abnehmender Korngröße Poliertücher mit geringerer Stosselastizität verwendet. Weiterhin wurde der Anpressdruck mit fortschreitender Präparation verringert. Insgesamt wurden mit folgendem Präparationsablauf zufriedenstellende Ergebnisse erzielt (siehe Tabelle 2).

Im Anschluss wurden die Proben 7 Sekunden in Kroll-Lösung (2 % HF, 6 % HNO₃, 92 % H₂O) geätzt und mit destilliertem Wasser und Alkohol abgespült. Die Ätzlösung wurde ausgetauscht, sobald sich auf den geätzten Flächen Flecken als Ätzartefakte abzeichneten, die eine Auswertung des Gefüges verhindern.

3.2.2 Bestimmung des Konzentrationsverlaufes

Im Rasterelektronenmikroskop wurde der Konzentrationsverlauf über die Länge der ehemaligen Mushy-zone mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) (System Oxford) anhand des Längsschliffes bestimmt. Dazu wurden an 150 Messpunkten mit einem Abstand von $67\ \mu\text{m}$ über das ehemalige

Körnung	Poliermittel	Unterlage	Kühlschmierstoff	Drehzahl	Druck	Zeit
800	SiC-Papier		Wasser	-	gering	bis plan
1200	SiC-Papier		Wasser	-	gering	
2500	SiC-Papier		Wasser	-	gering	
4000	SiC-Papier		Wasser	-	sehr gering	
3 μ m	P-Diamant	Dur	DP-Blue	300	abnehmend	3-5
1 μ m	P-Diamant	Mol	DP-Red	250	gering	7-8
OPS	Al ₂ O ₃	Chem	Dest. Wasser	150	kein	1

Tabelle 2: Übersicht über die Prozessschritte der Gefügepräparation

Zweiphasengebiet auf einer Länge von ca. 10 mm quantitative Konzentrationsmessungen durchgeführt. Es wurde pro Messpunkt 200 s lang gemessen. Die Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Gewichtsprozent erfolgte über den Ordnungszahl-Absorptions-Fluoreszenz (ZAF)-4 Algorithmus. Die Ausgangskonzentration der Proben wurde aus einer Mittelwertbildung über die Konzentrationen im Ausgangsgefüge bestimmt. In Tabelle 1 sind diese eingetragen.

Für die Messungen des Konzentrationsverlaufes über eine gekrümmte Korngrenze wurden auf einer Linie in der Wachstumsrichtung des Kornes im Abstand von ca. 1 μ m Punktmessungen mit EDX im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Pro Messpunkt wurde 150 Sekunden bei einem Strahlstrom von 300 pA gemessen und das bestimmte Spektrum mit einem ZAF Algorithmus ausgewertet.

4 Ergebnisse

4.1 Längsschliffe

In Abbildung 6 sind die Abfolge der Gefügemorphologie in der Probe, der Konzentrationsverlauf in der Mushy-zone für den Gleichgewichtsfall und der angelegte Temperaturverlauf schematisch dargestellt. C_0 entspricht der Ausgangskonzentration. C_s^* entspricht der Soliduskonzentration bei der Liquidustemperatur der Ausgangskonzentration. Durch Anlegen eines Temperaturgradienten bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Für den Gleichgewichtsfall folgt der Konzentrationsverlauf der Soliduslinie des Phasendiagramms. Durch die aus der Mushy-zone entfernten Legierungsatome erstarrt die Schmelze beim Abschrecken mit einer Konzentration, die etwas höher als die Ausgangskonzentration ist.

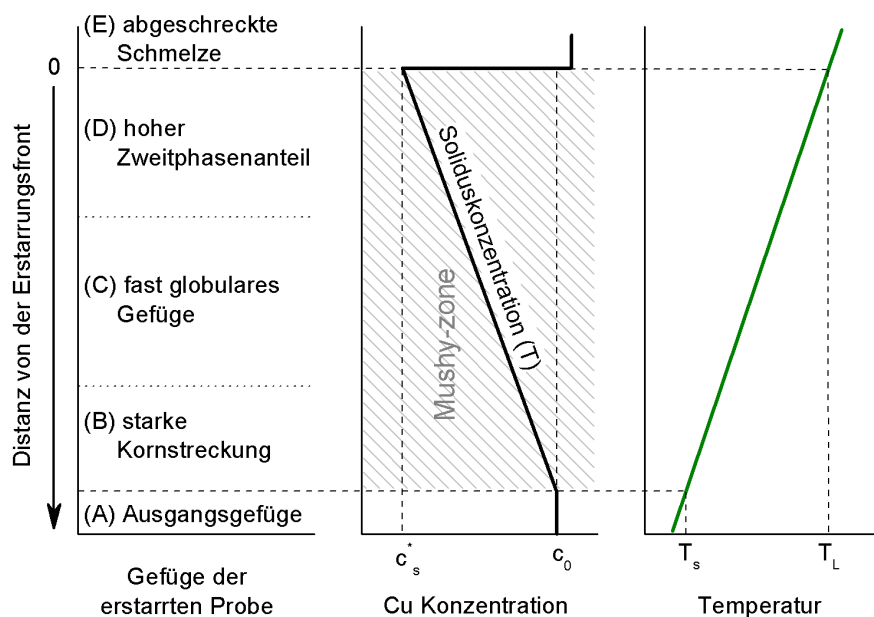


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Temperatur- und Konzentrationsverlaufes über die Mushy-zone, sowie die Abfolge der Gefügemorphologie im abgeschreckten Zustand

Im linken Teil der Abbildung 6 ist die Einteilung der ehemaligen Mushy-zone in fünf Bereiche zu sehen, wie sie aus den Längsschliffen abgeleitet werden können. In den Abbildungen 7 und 8 sind die Längsschliffe über das Zweiphasengebiet dargestellt. Aus den Gefügebildern der Längsschliffe (Abbildungen 7(a) bis 8(b)) geht eindeutig hervor, dass die Mushy-zone für alle

Haltezeiten starken Veränderungen unterlegen ist. Oben in den Abbildungen 7(a) bis 8(b) ist der Bereich der ehemaligen Schmelze (E) zu sehen, der durch das Abschrecken in Wasser dendritisch erstarrt ist.

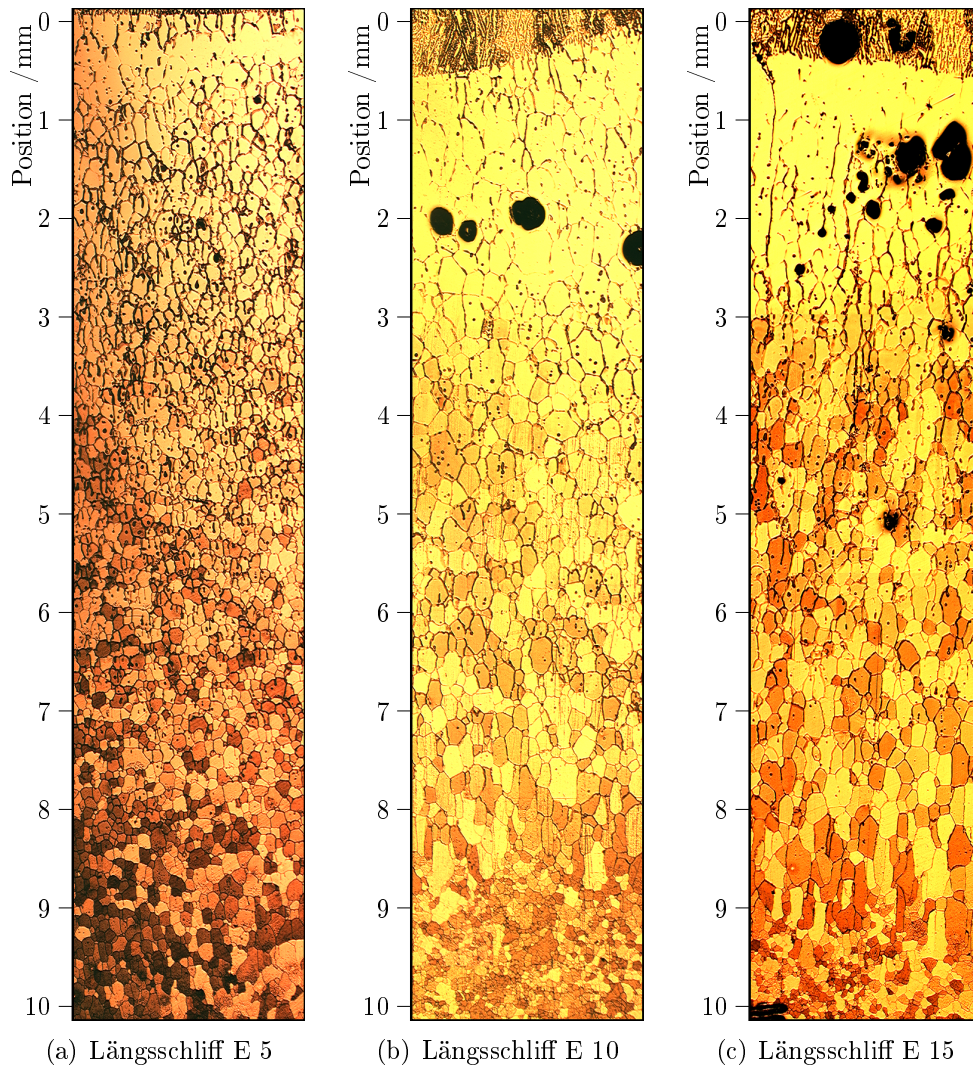
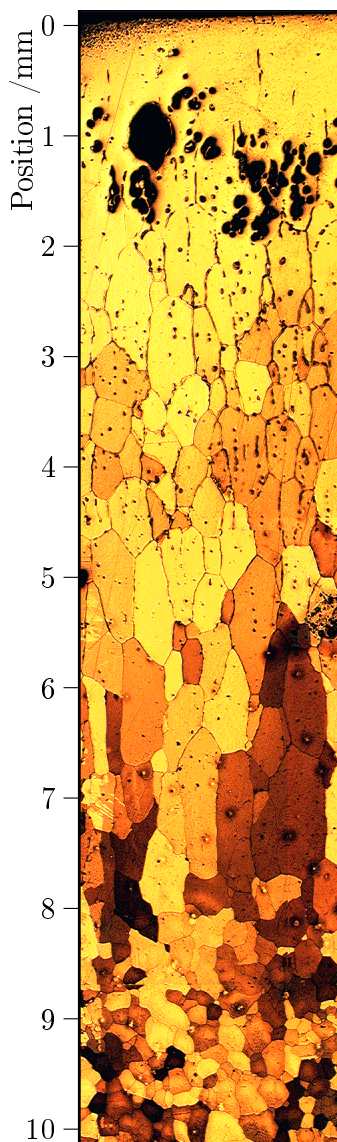
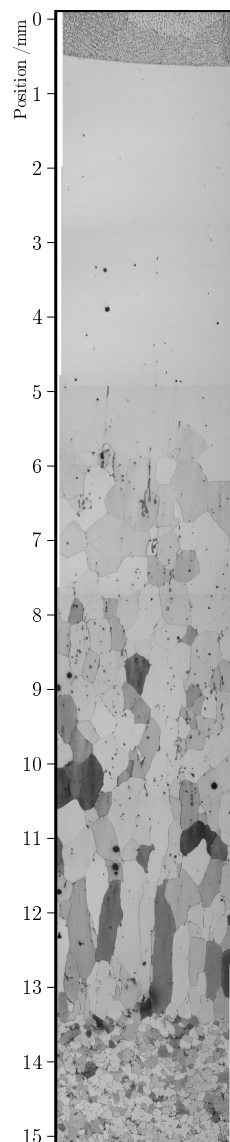


Abbildung 7: Längsschliffe der Experimente E 5, E 10 und E 15 mit aufgetragener Probenlänge in mm

Ganz unten in den Bildern der Längsschliffe ist das Ausgangsgefüge (A) sichtbar, dass durch die Wärmebehandlung nicht beeinflusst wurde. Im darüber liegenden Bereich (B) ist eine deutliche Kornstreckung in Richtung des Temperaturgradienten zu beobachten. Für die kurzen Versuchzeiten (Abbil-



(a) Längsschliff E 30



(b) Längsschliff E60

Abbildung 8: Längsschliffe der Experimente E 30 und E 60 mit aufgetragener Probenlänge in mm

Abbildung 7(a) im Bereich von Millimeter 9 bis Millimeter 8) ist der Übergangsbereich deutlich kürzer und die Kornstreckung deutlich kleiner als für die längeren Versuchzeiten, wie es zum Beispiel in Abbildung 7(c) im Bereich von Millimeter 9 bis Millimeter 8 sichtbar ist. Der mittlere Bereich (C) besteht aus globulitischen Körnern, die deutlich durch eine zweite Phase getrennt sind. Dies ist zum Beispiel in Abbildung 7(c), im Bereich von Millimeter 6

bis Millimeter 4 zu sehen. Darüber liegt eine Zone (D), in der sich für die langen Versuchzeiten alle ehemaligen Körner aufgelöst haben. Deutlich zu sehen ist dies in Abbildung 8(b) im Bereich von Millimeter 6 bis zur Phasengrenze, da hier keine einzelnen Körner sichtbar sind. Mit zunehmender Versuchszeit wird dieser Bereich größer. Wenige ehemalige Schmelzkanäle sind als zweite Phase, zum Beispiel in Abbildung 7(c) im Bereich von Millimeter 2 bis zur Phasengrenze der abgeschreckten Schmelze auf der linken Bildseite, zu erkennen. In diesem Bereich war der Flüssigphasenanteil mit über 50 % hoch (siehe Abbildung 9).

Der Flüssigphasenanteil wird im Gleichgewichtsfall nach dem Hebelgesetz mit folgender Beziehung bestimmt:

$$f_l = \frac{c_0 - k \cdot c_l}{c_l \cdot (1 - k)} \quad (3)$$

Dabei sind c_0 die Ausgangskonzentration, $k = c_s/c_l$ der Verteilungskoeffizienten und c_l die Legierungskonzentration in der Schmelze. Im Bereich tiefer Temperaturen steigt der Flüssiganteil (siehe Abbildung 9) nur langsam, so dass nur im obersten Bereich (D) die Körner vollständig in der Schmelze schwimmen und durch Konvektion in der Schmelze verteilt werden können. Dies bewirkt ein schnelles Auflösen der Körner. Die einphasigen festen Bereiche sind in diesem Gebiet langgestreckt. Der Flüssigphasenanteil bildet sich für jede Ausgangskonzentration der Probe etwas unterschiedlich aus. Proben mit höherer Kupferkonzentration haben bei gleicher Temperatur einen größeren Flüssigphasenanteil als Legierungen mit weniger Kupfer. Der Bereich (D) enthält viele Poren, deren allgemeine Ursache die Luftfeuchtigkeit während des Gießens ist. Die Ursache für das häufige Auftreten von Poren in genau diesem Bereich (zum Beispiel 8(a)) ist nicht bekannt. Im obersten Bereich (E) ist die ehemalige Schmelze durch das Abschrecken dendritisch erstarrt.

Zur Quantifizierung der Kornstreckung sind die Kornstreckungsverhältnisse ermittelt worden. Sie sind in Tabelle 3 dargestellt. Es liegt kein konstanter Gradient im Kornstreckungsverhältnis über die Länge der Mushy-zone vor, wie es [34] und [32] beobachtet haben. Die Körner im mittleren Bereich (C) sind weniger stark gestreckt. Zur Ermittlung der Kornstreckungsgrade wird das Verhältnis aus der Ausdehnung der Körner in Richtung des Temperaturgradienten und der Ausdehnung der Körner quer zum Temperaturgradienten gebildet. Die Kornstreckungsgrade wurden für jede Probe in den Bereichen B, C und D ermittelt. Einige Körner im unteren Bereich (B) weisen ein deutlich höheres Kornstreckungsverhältnis auf, sie befinden sich jedoch zwischen kleineren Körnern, die bei der Erfassung des mittleren Kornstreckungsgrades mit berücksichtigt werden.

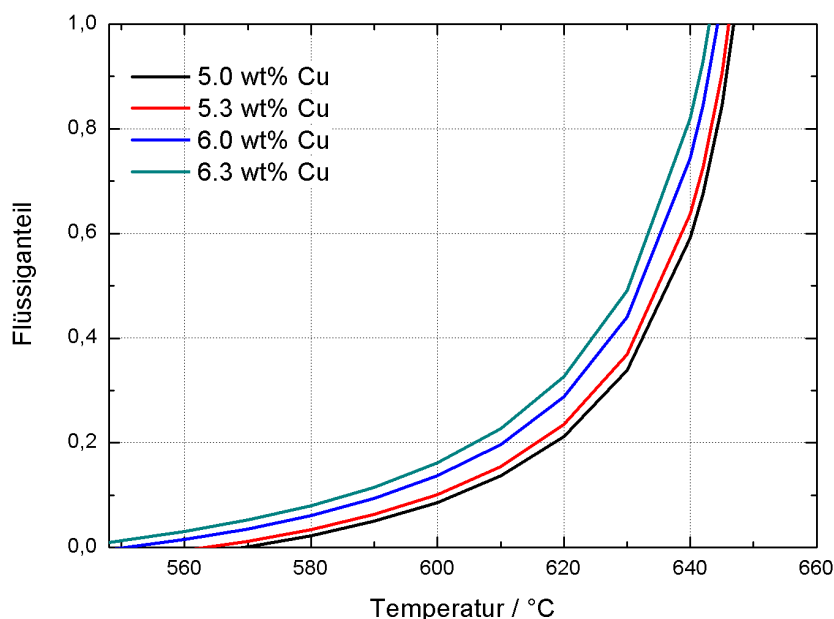


Abbildung 9: Flüssiganteil in Abhängigkeit von der Temperatur und Ausgangskonzentration Cu in der Probe

Experiment	Bereich (B)	Bereich (C)	Bereich (D)
E 5	1,6	1,2	2,1
E 10	1,9	1,4	2,0
E 15	2,5	2,0	2,6
E 30	2,2	1,5	2,8
E 60	2,8	1,6	-

Tabelle 3: Kornstreckungsgrade

4.2 Temperaturverlauf

Aus den Intensitätswerten der Kamera können Rückschlüsse bezüglich des Temperaturverlaufes sowohl über den Ort als auch über die Zeit gezogen werden. Für die Proben E 5 und E 10 liegt ein nahezu linearer Temperaturgradient über der Probe vor. Bei den Proben E 15 und E 30 zeigt der Temperaturgradient leichte Abweichungen vom linearen Verlauf (Abbildungen 11 und 14).

Die Darstellung der Temperaturen für ausgewählte Orte in der Mushy-zone über der Zeit soll Aufschlüsse über die Konvektion und Bewegung der Schmelze liefern, siehe Abbildung 10. Die sichtbaren Schwankungen der Temperatur um ± 3 K an den einzelnen Messpunkten können ihre Ursache sowohl

in einer Bewegung der Schmelze als auch in äußeren Einflüssen, wie zum Beispiel Luftzug im Labor, haben. Die gleichmäßige Temperaturänderung über alle Messpunkte in der der Mushy-zone zu einem gegebenen Zeitpunkt ist vermutlich auf äußere Einflüsse zurückzuführen. Bewegungen der Schmelze schwächen sich im kalten Bereich des Zweiphasengebietes ab, so dass dort die absoluten Temperaturänderungen geringer sind.

Das Überschwingen der Temperaturkurven zu Beginn des Experimentes ist auf den Regelprozess zurückzuführen. Die Ursache des leicht konvexen Verlaufes der Temperaturen mit der Zeit kann nicht eindeutig geklärt werden, da Vergleichsdaten des Thermoelements des Regelkreises nicht vorliegen.

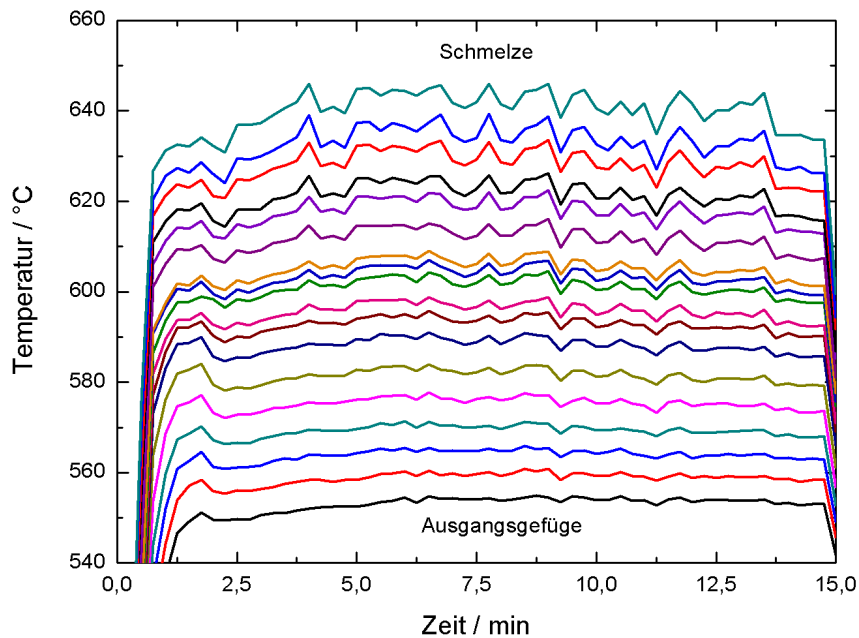


Abbildung 10: Temperaturverlauf über der Zeit für ausgewählte Orte in der Mushy-zone, Probe E 15

Es wurden im Bereich der Schmelze Schwankungen in den Intensitätswerten der Wärmestrahlung beobachtet, die auf Konvektion zurückzuführen sind. Siber [37] zeigt, dass diese Konvektionswirbel auch in die Mushy-zone hineinreichen, so dass über die Schwankungen in der Intensität nicht die Position der Phasengrenze zu bestimmen ist. Dies könnte die Ursache für zeitgleiche Temperaturschwankungen abnehmender Amplitude zum kalten Bereich der Mushy-zone sein, wie sie in Abbildung 10 dargestellt sind. Die Konvektion in der Schmelze ist auch eine Ursache für die gekrümmte Front der ehemaligen Schmelze [37].

Genaue Aussagen über die Bewegung der Schmelze sind nicht möglich, da das Raster der zeitlichen Temperaturerfassung zu grob ist und somit keine Konvektionsbewegung der Schmelze erfasst. Weiterhin ist der nivellierende Effekt der Graphitfolie und des Kieselglases auf die Wärmestrahlung zu berücksichtigen. Die Auswirkungen der Wärmeübergänge und Wärmeleitfähigkeit der Materialien auf die ausgesendete Wärmestrahlung wurden nicht näher untersucht.

4.3 Korrelation von Temperatur, Korngröße und Konzentration

Um eine Abhängigkeit der Korngröße von der gemessenen Temperatur und Konzentration zu überprüfen, sind diese Parameter in den folgenden Diagrammen 11 bis 15 jeweils für die einzelnen Haltezeiten im Temperaturgradienten dargestellt. Zusätzlich ist die Soliduskonzentration von Kupfer aus dem Phasendiagramm für die gemessenen Temperaturen aufgetragen, um festzustellen, ob die Übersättigung während der Haltezeit im Temperaturgradienten vollständig abgebaut wurde. Eine Übersättigung entsteht bei dem Erhitzen der Proben über ihre Gleichgewichtsschmelztemperatur. Die Berechnung der Soliduskonzentration erfolgte mit Hilfe der von Carrard et al. [38] angenäherten Funktionen für die Liquiduslinie und dem konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten.

Für das Experiment E 30 wurde keine Konzentrationsmessung durchgeführt. Die Werte für das Experiment E 60 lagen bereits vor. Die Temperaturdaten waren in diesem Experiment nicht erfasst worden.

Da viele der Körner durch Al_2Cu voneinander getrennt sind und die Konzentrationsmessungen für diskrete Punkte erfolgten, liegt eine starke Streuung der ermittelten Kupferkonzentration vor. Kupferkonzentrationen oberhalb der Ausgangskonzentration können gemessen werden, wenn Kupferatome aus den Bereichen der Zweitphase teilweise mit angeregt werden. Dies ist besonders für das feinkörnige Gefüge der Proben mit kurzen Haltezeiten im Temperaturgradienten der Fall (siehe Abbildung 7(a)).

Nach 5 Minuten Haltezeit (Abbildung 11) im Temperaturgradienten ist bereits ein deutlicher Abbau der Übersättigung im heißen Teil der Mushyzone zu beobachten, ohne dass die Gleichgewichtskonzentration entsprechend der gemessenen Temperaturen erreicht wird. Auch nach zehn Minuten ist der Abbau der Übersättigung über den gesamten Bereich der Mushyzone noch nicht abgeschlossen. Die gemessenen Konzentrationen haben sich den Gleichgewichtskonzentrationen für die jeweiligen Temperaturen deutlich angenähert (Abbildung 12). Im oberen Bereich, in dem der Flüssigphasenanteil

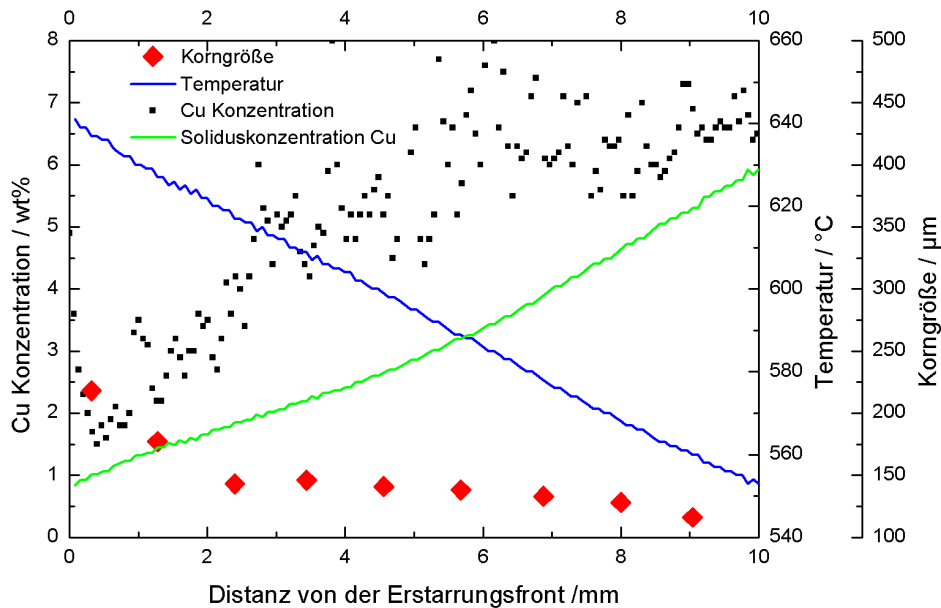


Abbildung 11: Temperatur, Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 5

am höchsten und damit der Transport von Legierungsatomen am schnellsten ist, ist keine Übersättigung mehr vorhanden. Nach 15 Minuten Haltezeit im Temperaturgradienten liegen im gesamten betrachteten Bereich die Gleichgewichtskonzentrationen für die entsprechenden Temperaturen vor (Abbildung 13). Für längere Haltezeiten als 15 Minuten wird davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist.

Die Korngröße wurde aus den Querschliffen bestimmt. Sie nimmt tendenziell zu höheren Temperaturen im Temperaturgradienten und mit zunehmender Haltezeit zu. Die Korngröße der Ausgangsgefüge der einzelnen Proben variiert, so dass die Änderung der Korngröße und nicht deren absoluter Wert beurteilt wird. Bemerkenswert ist die starke Vergrößerung innerhalb kurzer Haltezeiten. Die Korngröße verdreifacht sich bei Temperaturen kurz unterhalb der Schmelztemperatur innerhalb von 10 Minuten. Selbst nach fünf Minuten ist eine deutliche Vergrößerung im heißen Teil der Probe zu beobachten. Zwischen der Vergrößerung bei 30 Minuten und 60 Minuten Haltezeit besteht kein signifikanter Unterschied.

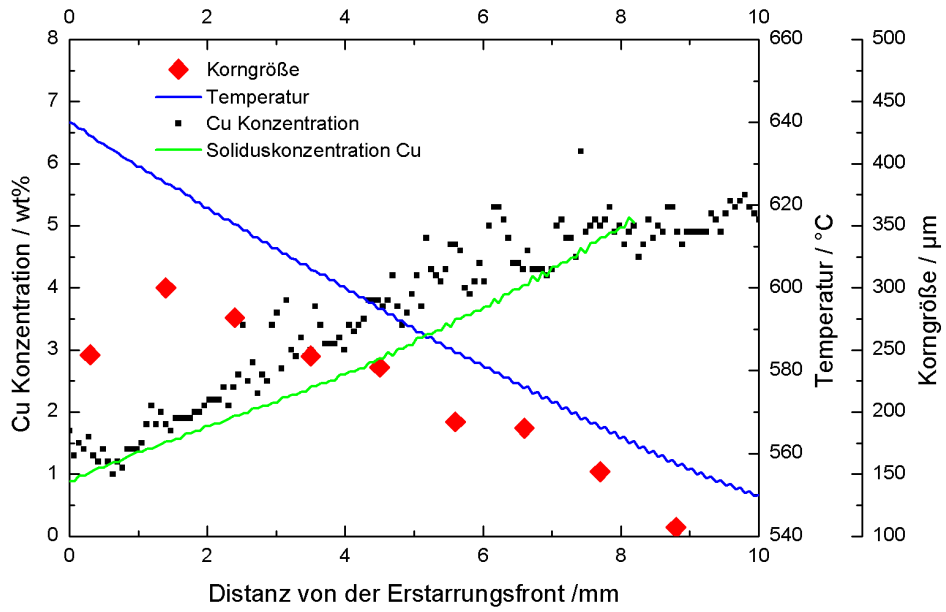


Abbildung 12: Temperatur, Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 10

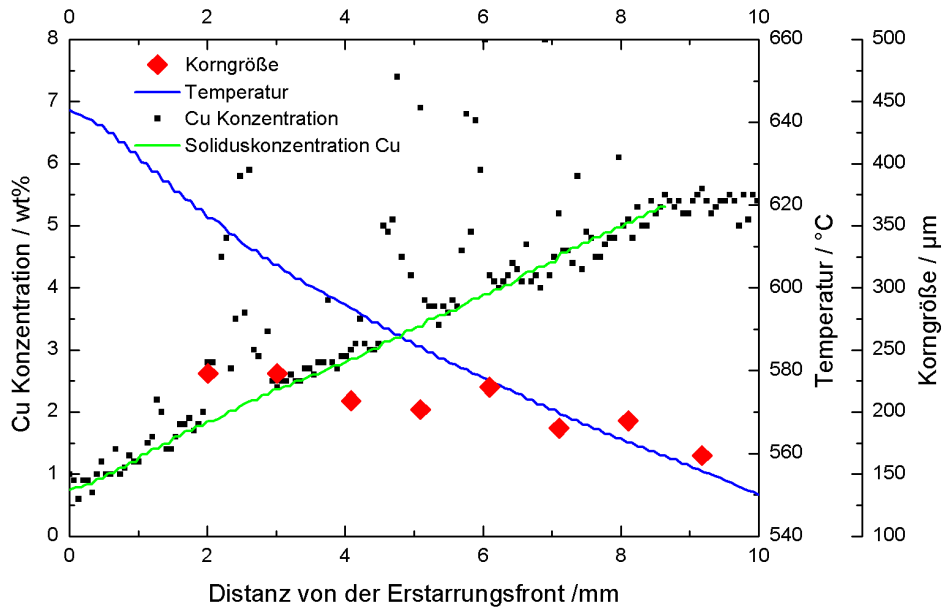


Abbildung 13: Temperatur, Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 15

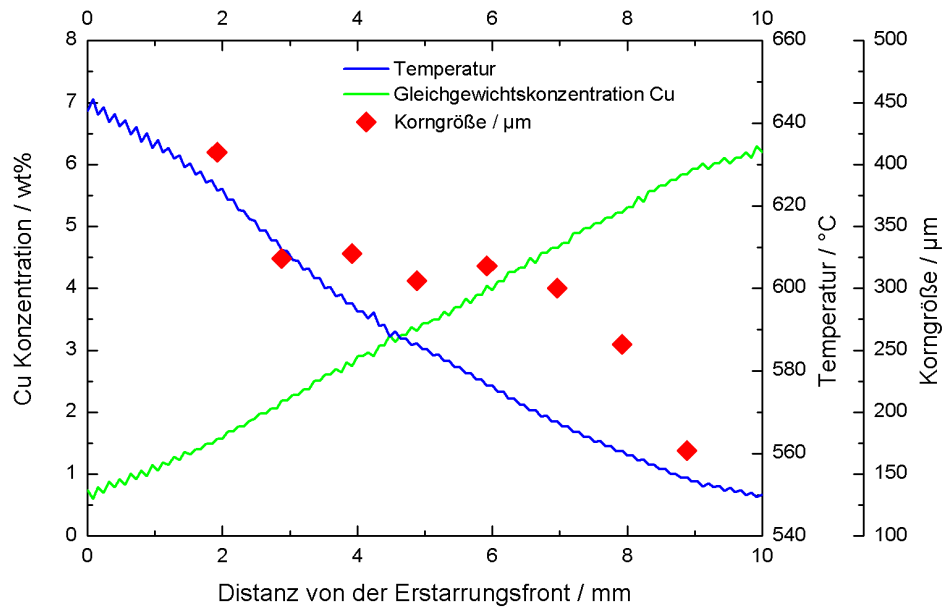


Abbildung 14: Temperatur, Gleichgewichtskonzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 30

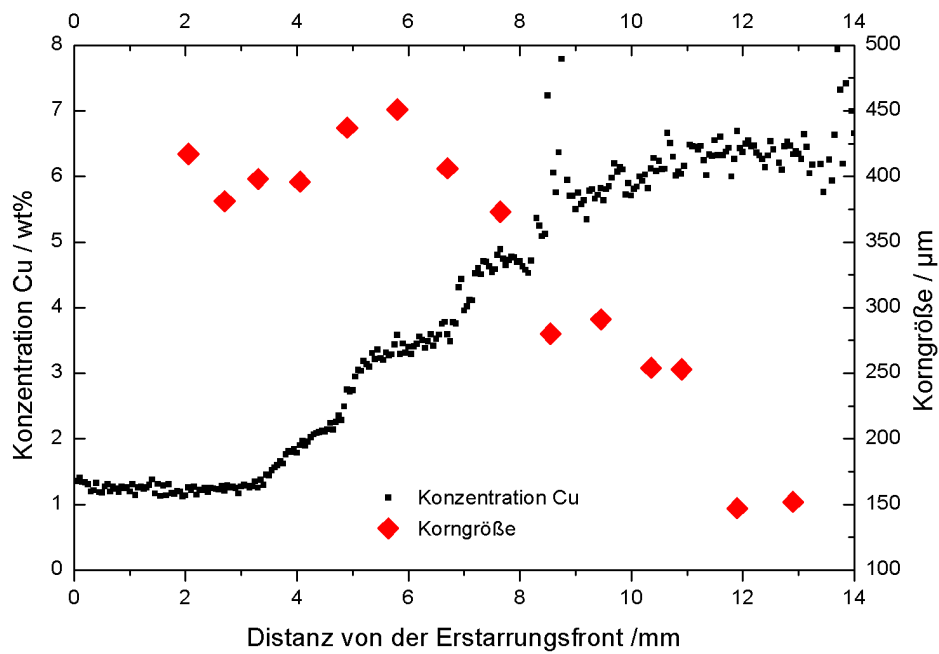


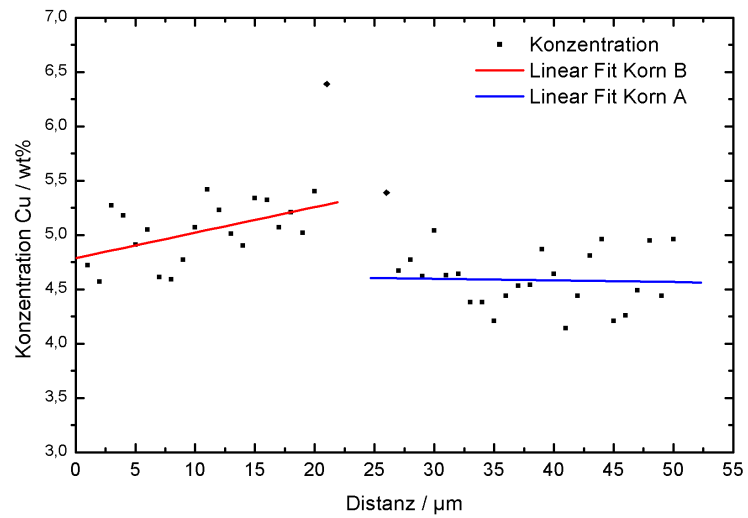
Abbildung 15: Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 60

4.4 Konzentrationsverlauf über gekrümmte Korngrenzen

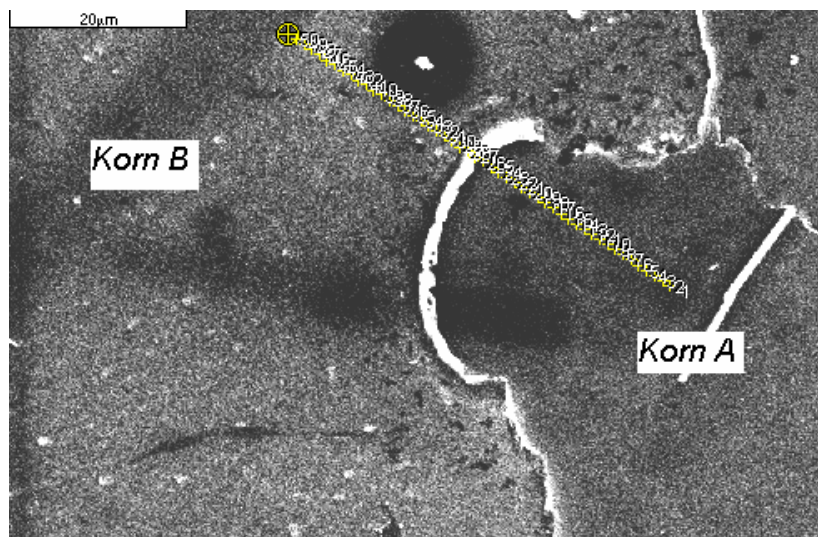
Durch die Bestimmung eines Konzentrationsverlaufes über eine entgegen des Krümmungsdruckes gewachsene Korngrenze wird versucht, Liquid Film Migration nachzuweisen.

Diese Untersuchungen wurden an der Probe E 30 durchgeführt. Der betrachtete Querschliff ist 9 mm von der Phasengrenze entfernt. Auf der markierten Linie in Abbildung 16 wurde in Schritten von 1 μm Konzentrationsmessungen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Anregungsbirnen der einzelnen Messungen überlagern sich. Der Konzentrationsanstieg zur Grenzfläche in Korn B ist vermutlich auf eine verstärkte Anregung von Kupferatomen aus der Zweitphase zurückzuführen, deren Verlauf unterhalb der Schliffebene in Korn B nicht bekannt ist.

Deutlich sind der Konzentrationssprung am ehemals flüssigen Film und die Konzentrationsunterschiede zwischen den Körnern zu erkennen (siehe Abbildung 16). Die Konzentration im wachsenden Korn A beträgt ca. 4,5 wt% Kupfer. Im verschwindenden Korn B wird eine Konzentration von ca. 5 wt% Kupfer gemessen. Eine Gleichgewichtskonzentration von 4,5 wt% Kupfer entspräche einer ehemaligen Temperatur von ca. 580°C (siehe Phasendiagramm in Abbildung 2). Dies bedeutet eine Diskrepanz von ca. 20 K zur der mit der Kamera bestimmten Temperatur für diese Position (siehe Abbildung 14). Die Gleichgewichtskonzentrationen geben einen zuverlässigeren Aufschluss über die lokale Temperatur als die mit der Kamera bestimmten Temperaturen, da eine Lokalisierung von exakten Probenpunkten in den Daten der Wärmestrahlung der Kameradaten nicht möglich ist (siehe Abschnitt 5.2).



(a) Konzentrationsverlauf von Cu über eine gekrümmte Korngrenze; E 30, 9mm unterhalb der Phasengrenze



(b) Entsprechende REM Aufnahme zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufes über eine gekrümmte Korngrenze; E 30, 9mm unterhalb der Phasengrenze

Abbildung 16: Konzentrationsverlauf über eine gekrümmte Korngrenze

4.5 Besonderheiten des Gefüges

In den Gefügebildern der Querschliffe konnten einige auffällige Strukturen beobachtet werden, die auf einen Zustand weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht hindeuten. Dazu zählen die stark gekrümmten Korngrenzen (Abbildung 17).

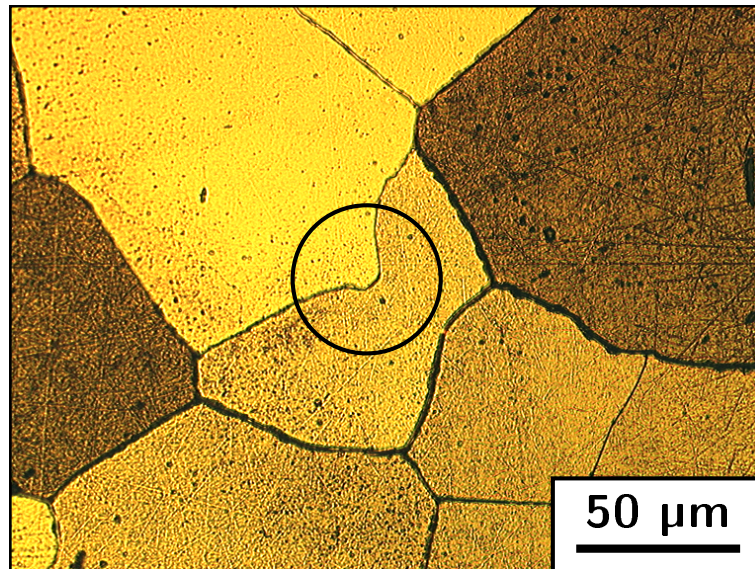


Abbildung 17: Stark gekrümmte Korngrenze; E 60, 10 mm unterhalb der Phasengrenze

Die schattenhaften Linien, wie in Abbildung 18 und Abbildung 19 zu sehen, sind insbesondere bei den kurzen Experimenten E 5 und E 10 zu beobachten. Es liegt nahe, sie als Ausgangsposition der wandernden flüssigen Filme zu betrachten, wie es auch in [24] und [16] beschrieben wird.

Abbildung 20 zeigt Punkte, an denen sich vier durch eine Zweitphase getrennte Körner treffen. Diese Auffälligkeit ist nicht auf einzelne Querschliffe begrenzt, sondern in allen Proben über den gesamten Temperaturgradient festzustellen.

In einigen Querschliffen kann beobachtet werden, dass Körner andere Körner umschließen, siehe Abbildung 21 und Abbildung 22. Dabei wurden sowohl eine vollständige Einbettung in ein zweites Korn sowie ein Umschließen von drei Seiten durch ein zweites Korn gefunden.

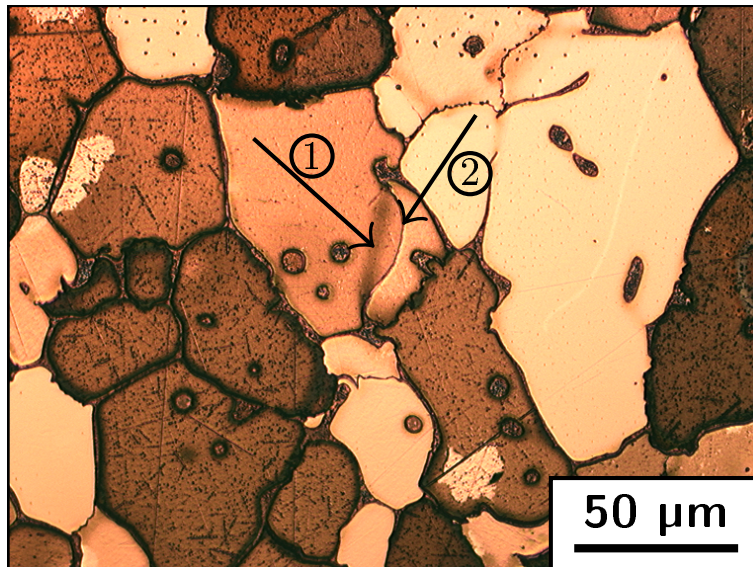


Abbildung 18: Gegen die Krümmung wandernde Korngrenze (2), eventuell schattenhaft erkennbare Ausgangslage der Korngrenze (1); E 5, 7 mm unterhalb der Phasengrenze

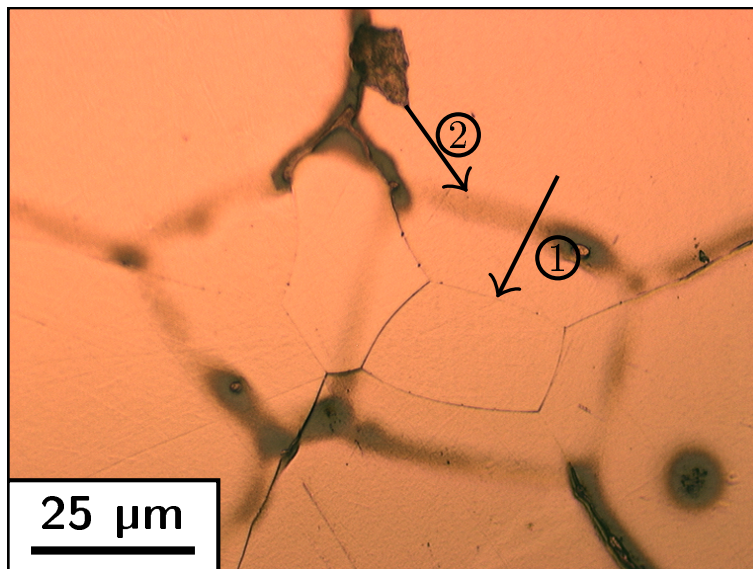


Abbildung 19: Schattenhafte Linien (2) als Ausgangsposition der wandernden Korngrenzen (1); E 10, 2,5 mm unterhalb der Phasengrenze

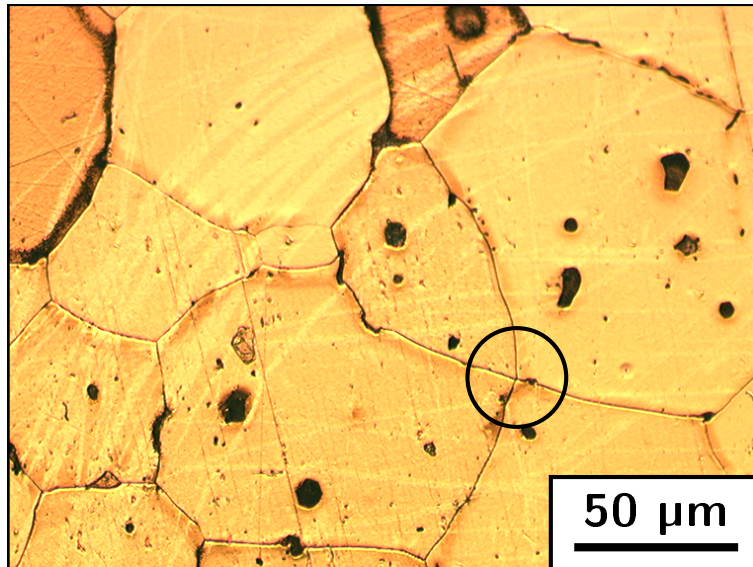


Abbildung 20: Treffpunkt von vier Linien; E 30, 4 mm unterhalb der Phasengrenze

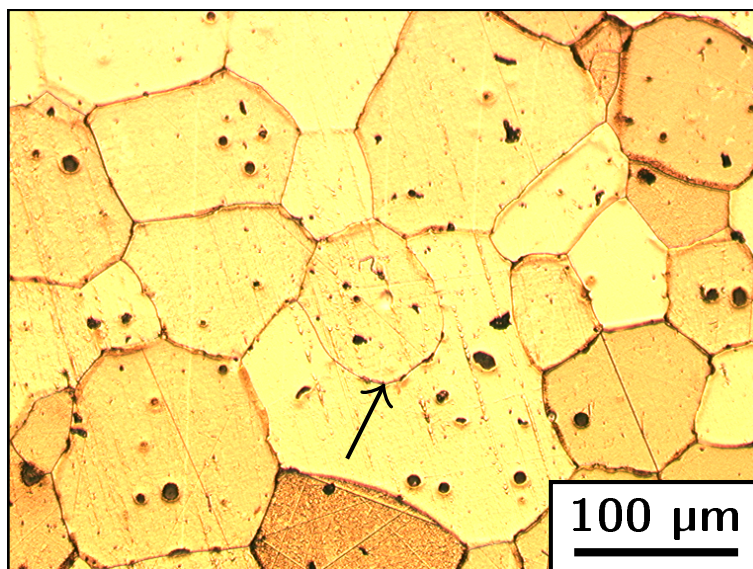


Abbildung 21: Von einem zweiten Korn an drei Seiten umschlossenes Korn; E 30, 4 mm unterhalb der Phasengrenze

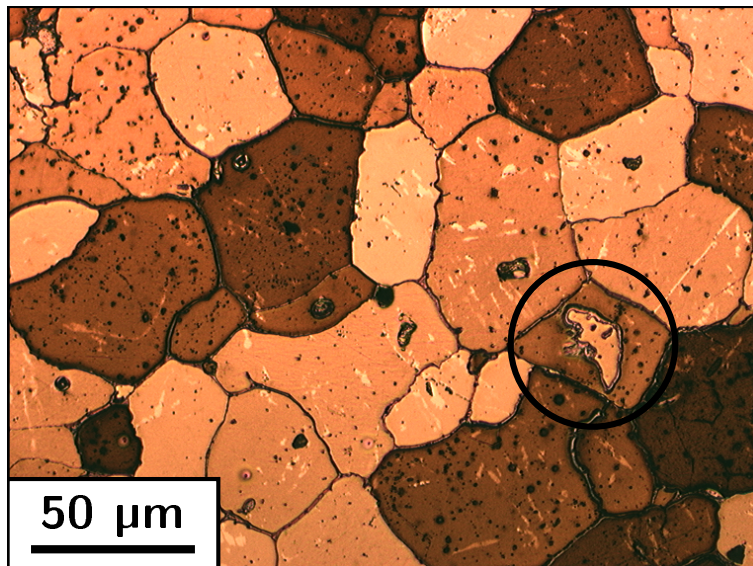


Abbildung 22: Ein von einem zweiten Korn vollkommen umschlossenes Korn;
E 5, 9 mm unterhalb der Phasengrenze

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Ausbildung des Konzentrationsgradienten

Durch den aufgebrachten Temperaturgradienten bildet sich in den Proben ein Zweiphasengebiet fest/flüssig entsprechend dem Phasendiagramm aus. Der Flüssigphasenanteil nimmt zu höheren Temperaturen zu, die Körner sind durch flüssige Phase voneinander getrennt. Im Festkörper und in der Schmelze stellen sich die Solidus- und Liquiduskonzentrationen entsprechend der lokal vorliegenden Temperatur ein. Dies führt zu einem makroskopischen Konzentrationsgradienten.

An der Ausbildung des Konzentrationsgradienten im Festkörper müssen Umschmelzmechanismen beteiligt sein, weil die Festkörperdiffusion nicht ausreicht, die Legierungsatome aus dem Korninneren in die flüssige Phase zu transportieren. Die charakteristische Länge x der Diffusion in einem Zeitraum von $t = 15$ min beträgt

$$x = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \quad (4)$$

Mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 5.17 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ bei 600°C im Festkörper [39] sind dies $30 \mu\text{m}$. Die Ausgangskorngröße in allen Proben liegt zwischen $100 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$. Das bedeutet, dass Legierungsatome in diesem Zeitraum nur aus dem Randbereich und nicht aus der Mitte der Körner in die umgebende Schmelze diffundieren können.

Bei einem Umschmelzmechanismus findet gleichzeitiges Schmelzen und Erstarren statt. Es bewegt sich ein Schmelzbereich durch den Festkörper. An der Front schmilzt der Festkörper auf, um die Gleichgewichtskonzentration mit der Schmelze einzustellen. Durch zwei unterschiedliche Grenzflächenkonzentrationen, zum Beispiel durch einen Temperaturgradienten in der Schmelze, kommt es zur Diffusion. Damit die Grenzfläche, zu der die Legierungsatome diffundieren, wieder in das thermodynamische Gleichgewicht kommt, findet Erstarrung statt. Die Erstarrungsfront bewegt sich durch den Festkörper und hinterlässt die Gleichgewichtskonzentration für die lokal vorliegende Temperatur. In Abhängigkeit der Morphologie des flüssigen Bereichs liegt eher ein der LFM oder TGZM ähnlicher Mechanismus vor.

Die stark gekrümmten Grenzflächen in den Querschliffen deuten auf einen der LFM ähnlichen Mechanismus hin. In Kombination mit den gemessenen Konzentrationsprofilen über die gekrümmten Korngrenzen (Abbildungen 16(a)) ist ein Umschmelzprozess nachgewiesen. Wie Abbildung 23 zeigt, bewirkt die Wanderung von flüssigen Filmen ein Kornwachstum. Ist der Schmelzfilm in Bewegung geraten, hinterlässt er die lokale Gleichgewichtskonzentration und bewegt sich in ein benachbartes Korn. Dadurch wird das

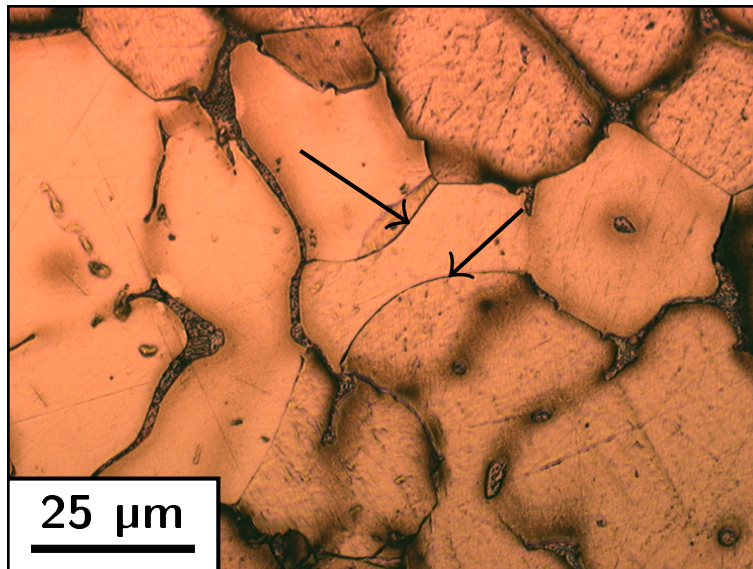


Abbildung 23: Kornwachstum während LFM; E 5, 3 mm unterhalb der Phasengrenze

Ausgangskorn größer.

Der Nachweis für einen LFM-ähnlichen Mechanismus schließt das Vorkommen eines TGZM-ähnlichen Mechanismus nicht aus. Dieser lässt sich aufgrund seiner Eigenschaften nur schlecht in Querschliffen nachweisen.

Die Dauer der Umverteilung der Legierungsatome kann zur Zeit nur nach dem Experiment anhand der Konzentrationsverläufe abgeschätzt werden, da die Wiedererstarrung der flüssigen Bereiche in der Mushy-zone mit dem derzeitigen Aufbau nicht beobachtet werden kann.

5.2 Temperaturerfassung mit einer CCD-Infrarotzeilenkamera

Mit dem realisierten Aufbau kann eine Schmelz- oder Erstarrungsfront nicht direkt beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.2). Da keine Unterschiede zwischen den Phasen Ausgangsgefüge, Mushy-zone und Schmelze in den Temperaturdaten der Kamera erkennbar sind, ist die Bestimmung der Position der Mushy-zone schwierig.

Zur Auswertung der Experimente wurde die Position der Unterkante der Induktionsspule mit einer Genauigkeit von ± 1 mm aus den erfassten Intensitätswerten ermittelt und das entsprechende Sensorpixel zugeordnet. Das Thermoelement ist (15 ± 1) mm unterhalb der untersten Spulenwindung posi-

tioniert. Eine Zuordnung des entsprechenden Sensorpixels erfolgt unter Berücksichtigung der Kameraauflösung. Aus den angefertigten Längsschliffen wurde die Position der Phasengrenze abgeschätzt und aus dieser mit Hilfe der Kameraauflösung die Lage der Phasengrenze in den Intensitätswerten bestimmt. Mit Hilfe der Konzentrationsmessung wurde die lokale Temperatur an der Phasengrenze ermittelt.

Dieser umständliche Prozess kann zu großen Fehlern in der Temperaturbestimmung führen. Geringe Abweichungen der Positionen der Phasengrenze und des Thermoelements haben aufgrund des steilen Temperaturgradienten große Auswirkungen auf die Temperaturberechnung. Abgeschätzt ergibt sich eine Unsicherheit der Temperatur von ± 20 K. Dieser Fehler ergibt sich nur aus den Unsicherheiten bei der Positionierung und berücksichtigt noch keine Intensitätsschwankungen der Wärmestrahlung.

Abbildung 13 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessener und errechneter Konzentration. Da die Konzentrationswerte aus den Kameraintensitäten berechnet werden, lässt in diesem Fall auf eine wirklichkeitsgetreue Temperaturerfassung schließen. Für die anderen Experimente kann dies nicht beurteilt werden. Für E 30 fehlen die Konzentrationsmessungen, für E 60 die Temperaturerfassung. Die Experimente mit den kurzen Haltezeiten haben ihre Gleichgewichtskonzentrationen noch nicht überall erreicht.

5.3 Vergrößerung

Der erwartete Trend, dass die Korngröße zum heißeren Ende der Mushy-zone zunimmt, kann bestätigt werden. Die Ursache für die Zunahme der Korngröße liegt in der größeren Triebkraft die Übersättigung abzubauen, weil die Konzentrationsdifferenz zwischen Ausgangskonzentration und Gleichgewichtskonzentration hier größer als im kühlen Bereich der Mushy-zone ist. Der Flüssigphasenanteil ist im oberen Bereich größer, so dass die Körner zunächst kleiner sind und die Legierungsatome schneller in die Schmelze gelangen, in der sie abtransportiert werden. Die Zunahme der Korngröße und des Kornstreckungsgrades mit der Haltezeit (bis E 30) zeigen eine Zeitabhängigkeit der Prozesse.

Überraschender Weise bildet sich in der Mitte der Mushy-zone ein Bereich mit globulitischem Gefüge, während sich unter- und oberhalb dieses Bereiches sehr stark gestreckte Körner im Längsschliff beobachten lassen. Die Ursachen für das unterschiedliche Wachstumsverhalten konnten nicht erklärt werden.

Aus der Betrachtung der Diagramme 11 bis 15 lässt sich der zeitliche Verlauf der Vergrößerung in drei Stufen einteilen. In dem Experiment E 5 (siehe Abbildung 11) findet nur im heißen Bereich der Mushy-zone signifikantes Kornwachstum statt. Gekrümmte Korngrenzen als Nachweis eines Um-

schmelzprozesses werden auch im kühlen Teil der Mushy-zone, in dem nur geringes Kornwachstum stattgefunden hat, gefunden. Dies ließe auf einen geringen Zusammenhang zwischen Kornvergrößerung und Umschmelzprozessen schließen.

Zwischen 10 und 30 Minuten Haltezeit im Temperaturgradienten nimmt die lokale Korngröße rapide zu. Die Zunahme der Korngröße ist für die Experimente E 30 und E 60 sehr ähnlich. Das deutet darauf hin, dass das starke Kornwachstum mit dem Umschmelzmechanismus zum Konzentrationsausgleich verbunden ist. Mit dem abgeschlossenen Umschmelzprozess findet nur noch eine deutlich langsamere grenzflächenkontrollierte Vergrößerung statt.

Die mögliche Ursache für die gegenläufigen Beobachtungen zur Abhängigkeit des Kornwachstums von den Umschmelzmechanismen ist, dass die Probe nach fünf Minuten abgeschreckt wurde, ohne dass sich die Gleichgewichtserstarrungsfront im Gefüge entsprechend eingestellt hat. Nach 30 Minuten ist die Mushy-zone vermutlich bereits komplett wieder erstarrt. Diese These kann jedoch nicht direkt bestätigt werden, da mit dem derzeitigen Aufbau weder die Schmelz- noch die Erstarrungsfront direkt beobachtet werden können.

Bemerkenswert ist die Ausbildung eines Plateaus sowohl in der Korngröße als auch in der Konzentration im heißen Bereich des Experimentes E 60. Konstante Konzentrationswerte sind ein Zeichen für eine konstante Erstarrungstemperatur. Der Temperaturverlauf dieses Experimentes war mit dem vorherigen Aufbau nicht verfolgt worden. Es lässt sich noch keine eindeutige Schlussfolgerung zur Erklärung der Plateaus ziehen. Inwieweit die Stufen in der Konzentration mit den Stufen in der Korngröße bei dem Experiment E 60 zusammenhängen ist ungeklärt.

Eindeutige quantitative Zusammenhänge zwischen Konzentration, Temperatur und Korngröße können mit den durchgeführten Experimenten nicht abgeleitet werden. Das Auftreten von Umschmelzprozessen im Temperaturgradienten und ihr Einfluss auf das Kornwachstum ist mit den Strukturen in den Gefügebildern eindeutig nachgewiesen (siehe Abbildung 23).

Die beobachteten Gefügebrauigkeiten lassen sich auf die Wachstumsprozesse zurückführen. Insbesondere bei den Schnittpunkten von vier Grenzflächen, ist zu bedenken, dass es sich hierbei nicht um Korngrenzen sondern um einen wiedererstarteten flüssigen Film mit hoher Kupferkonzentration handelt. Da sehr viele dieser Schnittpunkte erfasst wurden, muss dieser Zustand energetisch begünstigt sein und über längere Zeit vorliegen. Die Gesetzmäßigkeiten für das Einstellen des Gleichgewichtes der lokalen Grenzflächenspannungen führen zu der üblicherweise beobachteten Regel, dass in Schlifffbildern eines Gefüges maximal drei Korngrenzenlinien aufeinander treffen. Bei Vorliegen eines flüssigen Filmes zwischen den Körnern sind diese offensichtlich

nicht mehr relevant.

Dass die Ausgangspositionen der Grenzflächen in den Querschliffen sichtbar sind, ist deswegen unwahrscheinlich, weil Verunreinigungen sich in der flüssigen Phase lösen und sich im flüssigen Film mitbewegen. Es wurden an diesen Proben keine Untersuchungen zur Herkunft und Art dieser Linien durchgeführt. Die Vermutungen zu den Besonderheiten des Gefüges bedürfen weiterer klärender Untersuchungen.

In früheren Experimenten [10, 32, 33, 37] war eine Erfassung des Temperaturgradienten nicht möglich. Mit der realisierten lokalen Temperaturmessung stellen die durchgeführten Experimente trotz der Messunsicherheit einen großen Fortschritt dar. Die quantitative Auswertung der Kornstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Temperaturerfassung erst ermöglicht. Weiterhin ist die Temperaturerfassung eine Voraussetzung für ein besseres Verständnis der Umschmelzmechanismen. Die qualitativen und zum Teil undetaillierten Vorstellungen aus früheren Arbeiten konnten präzisiert werden.

6 Zusammenfassung

An einer Al-5 wt% Cu Legierung wurden Untersuchungen zu Gefügeänderungen unter Einfluss eines steilen Temperaturgradienten über das Zweiphasengebiet fest/flüssig durchgeführt. Dabei wurden Mechanismen für die Einstellung eines Konzentrationsgradienten und die begleitende Vergrößerung identifiziert und quantifiziert.

Den Untersuchungen ging eine Optimierung des Versuchsaufbaus hinsichtlich der kontinuierlichen Temperaturerfassung mit Hilfe einer CCD-Infrarotzeilenkamera voraus. Für die Experimente wurden gegossene Stangen verwendet, in denen ein steiler Temperaturgradient durch gleichzeitiges induktives Heizen des einen Probenendes und Wasserkühlen des anderen Probenendes erzeugt wurde. Die zeitliche Abhängigkeit der Gefügeänderungen wurde durch eine Variation der Verweilzeit der Proben im Temperaturgradienten zwischen 5 Minuten und 60 Minuten erfasst.

Aus den Längsschliffen über das ehemalige Zweiphasengebiet wurde die makroskopische Konzentrationsverteilung bestimmt. Durch den Temperaturgradienten bildet sich ein makroskopischer Konzentrationsgradient aus. Ab einer Haltezeit von 15 Minuten entsprechen die lokal vorliegenden Konzentrationen den Soliduskonzentrationen der lokalen Temperatur. Die Soliduskonzentrationen wurden aus den erfassten Temperaturdaten mit Hilfe des Phasendiagrammes ermittelt.

Neben der Diffusion und Konvektion führen Umschmelzprozesse wie Temperaturgradienten-Zonenschmelzen und Liquid-Film-Migration zur Ausbildung des Konzentrationsgradienten. Anhand der Kombination aus Kornmorphologie, Grenzflächenkrümmung und lokaler Konzentrationsverteilung wurde ein der Liquid-Film-Migration ähnlicher Umschmelzmechanismus nachgewiesen. Neben einer Konzentrationsänderung bewirken die Umschmelzmechanismen eine Vergrößerung des Gefüges und in Abhängigkeit von der Position auch Kornstreckung.

Vergrößerung und Kornstreckung konnten qualitativ mit der Konzentration, Temperatur und Zeit korreliert werden. Die Vergrößerung nimmt mit zunehmender Haltezeit und zu höheren Temperaturen im Temperaturgradienten zu. Der Kornstreckungsgrad in Richtung des Temperaturgradienten steigt mit zunehmender Haltezeit an. Für das Aufstellen eines mathematischen Zusammenhanges sind Untersuchungen zu zusätzlichen Einflussfaktoren erforderlich.

In den Gefügebildern konnten Auffälligkeiten beobachtet werden, die in Kornstrukturen nach der Erstarrung oder Rekristallisation nicht vorkommen. Beispiele sind Schnittpunkte von vier kornbegrenzenden Linien sowie vollständig durch ein zweites Korn eingeschlossene Körner.

Der signifikante Einfluss der Umschmelzmechanismen beim Konzentrationsausgleich zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration im Temperaturgradienten wird mit den in dieser Arbeit durchgeführten Konzentrationsmessungen und quantitativen Gefügebetrachtungen nachgewiesen.

Literatur

- [1] J. Daeges, H. Gleiter and J. H. Perepezko. Superheating of metal crystals. *Physics Letters*, 119A(2):79–82, 1986.
- [2] J. Zhong, L.H. Zhang, Z.H. Jin, M.L. Sui and K.Lu. Superheating of Ag nanoparticles embedded in Ni matrix. *Acta Materialia*, 49:2897–2904, 2001.
- [3] R. Goswami and K. Chattopaddhyay. The superheating of Pb embedded in a Zn matrix - the role of interface melting. *Philosophical Magazine Letters*, 68:215–223, 1993.
- [4] R. Goswami and K. Chattopaddhyay. Heterogeneous nucleation of nanometre-sized Bi particles embedded in Zn matrix. *Philosophical-Magazine Letters*, 72:411–416, 1995.
- [5] G. J. Abbaschian and S.F. Ravitz. Melting kinetics of Gallium single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 28:16–18, 1975.
- [6] W.P. Allen, H.J. Fecht and J. H. Perepezko. Melting behavior of Sn-Bi alloy droplets during continuous heating. *Scripta Metallurgica*, 23:643–648, 1989.
- [7] M. Volmer and O. Schmidt. Über den Schmelzvorgang. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 35 B:467–480, 1937.
- [8] D.P. Woodroof. A pre-melting phenomenon in Sodium-Potassium alloys. *Philosophical Magazine*, 15:985–993, 1967.
- [9] E.S. Kucharenko. Nucleation and growth of the liquid phase when melting solid solutions. *Russian Metallurgy*, 6:67–70, 1973.
- [10] M. Buchmann. Gefügeentwicklung beim Schmelzen und Wiedererstarren, 2002. Diplomarbeit.
- [11] W.G. Pfann. Temperature gradient zone melting. *Transactions AIME*, 203:961–964, 1955.
- [12] G.R. Purdy. Transformations Involving Interfacial Diffusion. In P. Haasen, editor, *Phase Transformations in Materials*, volume 5 of *Materials Science and Technology*. VCH-Verlag, Weinheim, 1991.
- [13] S.W. Barker and G.R. Purdy. On liquid film migration in Aluminium Copper alloys. *Acta Metallurgica*, 46(2):511–524, 1998.

- [14] Y. Brechet and G. R. Purdy. Comment on the process of liquid film migration. *Scripta Metallurgica*, 22:1629–1633, 1988.
- [15] B. Dutta and M. Rettenmayr. An experimental investigation on the kinetics of solute driven remelting. *Metallurgical and Materials Transactions*, 31A:2713–2720, 2000.
- [16] M. Kuo and R. A. Fournelle. Diffusion induced grain boundary migration DIGM and liquid film migration LFM in an Al-2,07wt%Cu alloy. *Acta metall. mater.*, 39:2835–2845, 1991.
- [17] W.A.G. McPhee, G.B. Schaffer and J. Drennan. The effect of iron on liquid film migration and sintering of an Al-Cu-Mg alloy. *Acta Materialia*, 51:3701–3712, 2003.
- [18] T.R. Anthony and H.E. Cline. Thermal migration of liquid droplets through solids. *Journal of Applied Physics*, 42(9):3380–3387, 1971.
- [19] W.A. Tiller. Migration of a liquid zone through a solid: PartI. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2757–2762, 1963.
- [20] W.A. Tiller. Migration of a liquid zone through a solid: PartII. *Journal of Applied Physics*, 34(9):2763–2767, 1963.
- [21] J.R. Michael and D.B. Williams. Solute profiles around migration grain boundaries in Al-4.7 wt% Cu. In *Interface Migration and Control of Microstructure*, Structure Development in condensed matter, pages 73–81. American Society for Metals/Materials Science Division/Surface and Interface, 1986.
- [22] Y.J. Baik and D.Y. Yoon. Migration of liquid film and grain boundary in Mo-Ni induced by temperature change. *Acta Metallurgica*, 33(10):1911–1917, 1985.
- [23] Li Chongmo and M. Hillert. Diffusion Induced Grain boundary Migration in Cu-Zn. *Acta Metallurgica*, 30:1133–1145, 1982.
- [24] M. Hillert and G.R. Purdy. Chemically Induced Grain Boundary Migration. *Acta Metallurgica*, 26(2):333–340, 1978.
- [25] M. Hillert. The driving force for Diffusion Induced Grain boundary Migration. *Scripta Metallurgica*, 17:237–240, 1983.
- [26] M. Hillert. On theories of growth during Discontinuous Precipitation. *Metallurgical Transactions*, 3:2729–2741, 1972.

- [27] T.A. Lograsso and A. Hellawell. Temperature gradient zone melting: Approach to steady state. *Journal of Crystal Growth*, 66:531–540, 1984.
- [28] D.J. Allen and J.D. Hunt. Melting during solidification. *Metallurgical Transactions*, 7A:767–770, 1976.
- [29] M. Rettenmayr and H.E. Exner. Directional solidification. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pages 2183–2189. Elsevier Science Ltd., 2001.
- [30] A. Hellawell, S. Liu and S.Z. Lu. Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings. *Journal of Minerals, Metals and Materials*, 49:18–20, 1997.
- [31] C.J. Paradies, R.N. Smith and M.E. Glicksman. The influence of convection during solidification on fragmentation of the mushy zone of a model alloy. *Metallurgical and Materials Transactions*, 28A:875–883, 1997.
- [32] C. Wasmund, M. Rettenmayr and O. Pompe. Formation of concentration gradients due to temperature gradients in the mushy zone of Al-Cu Alloys. In F. Mücklich, editor, *Fortschritte in der Metallographie*, volume 32, page 313. Werkstoff Informationsgesellschaft Frankfurt, 2001.
- [33] H. Ngyyen Thi, B. Drevet, J. M. Debierre, D. Camel, Y. Cabo and B. Billia. Preparation of the initial solid-liquid interface and melt in directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, 253:539–548, 2003.
- [34] M. Buchmann and M. Rettenmayr. Microstructure evolution during melting and resolidification in a temperature gradient. *in press*, 2005.
- [35] P. Crawford. *Structural Evolution in Two-Phase Alloys: Experimental Investigation and Modeling of Stochastic Effects at Finite Volume Fractions*. PhD thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, 2002.
- [36] S. Steinbach and L. Ratke. In situ optical determination of fraction solid. *Scripta Materialia*, 50:1135–1138, 2004.
- [37] B. Siber. *Seigerungsbildung und Konvektion bei gerichteter Erstarrung von Aluminiumlegierungen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 1999.
- [38] M. Carrard, M. Gremaud, M. Zimmermann and W. Kurz. About the banded structure in rapidly solidified dendritic and eutectic alloys. *Acta metallurgica et materialia*, 40(5):983–996, 1992.

- [39] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 66 edition, 1986.

Abbildungsverzeichnis

1	Modell zur Bewegung eines flüssigen Filmes, wobei c_0 der Ausgangskonzentration, c_l^* der Gleichgewichtsliquiduskonzentration und c_s^* der Gleichgewichtssoliduskonzentration entspricht	5
2	Ausschnitt des Phasendiagramms Aluminium-Kupfer	12
3	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	15
4	Positionierung der Probe zu Kamera und Induktor	16
5	Intensitätswerte für verschiedene Temperaturen, zu zwei verschiedenen Zeitpunkten aufgenommen.	17
6	Schematische Darstellung des Temperatur- und Konzentrationsverlaufes über die Mushy-zone, sowie die Abfolge der Gefügemorphologie im abgeschreckten Zustand	21
7	Längsschliffe der Experimente E 5, E 10 und E 15 mit aufgetragener Probenlänge in mm	22
8	Längsschliffe der Experimente E 30 und E 60 mit aufgetragener Probenlänge in mm	23
9	Flüssiganteil in Abhängigkeit von der Temperatur und Ausgangskonzentration Cu in der Probe	25
10	Temperaturverlauf über der Zeit für ausgewählte Orte in der Mushy-zone, Probe E 15	26
11	Temperatur, Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 5	28
12	Temperatur, Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 10	29
13	Temperatur, Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 15	29
14	Temperatur, Gleichgewichtskonzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 30	30
15	Konzentration und Korngröße im Querschliff; Experiment E 60	30
16	Konzentrationsverlauf über eine gekrümmte Korngrenze	32
17	Stark gekrümmte Korngrenze; E 60, 10 mm unterhalb der Phasengrenze	33
18	Gegen die Krümmung wandernde Korngrenze (2), eventuell schattenhaft erkennbare Ausgangslage der Korngrenze (1); E 5, 7 mm unterhalb der Phasengrenze	34
19	Schattenhafte Linien (2) als Ausgangsposition der wandernden Korngrenzen (1); E 10, 2,5 mm unterhalb der Phasengrenze	34
20	Treffpunkt von vier Linien; E 30, 4 mm unterhalb der Phasengrenze	35

21	Von einem zweiten Korn an drei Seiten umschlossenes Korn; E 30, 4 mm unterhalb der Phasengrenze	35
22	Ein von einem zweiten Korn vollkommen umschlossenes Korn; E 5, 9 mm unterhalb der Phasengrenze	36
23	Kornwachstum während LFM; E 5, 3 mm unterhalb der Pha- sengrenze	38

Tabellenverzeichnis

1	Experimente	18
2	Übersicht über die Prozessschritte der Gefügepräparation . . .	20
3	Kornstreckungsgrade	25

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von 25.10.2004 bis 25.4.2005 in der Physikalisch-Astronomischen Fakultät am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie im Bereich Metallische Werkstoffe unter der Leitung von Herrn Prof. Rettenmayr angefertigt.

Danksagung

Ich möchte all denen meinen Dank aussprechen, die durch Ihre Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

Herrn Prof. M. Rettenmayr für die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen sowie seine fachliche und persönliche Betreuung,

Herrn Prof. C. Rüssel für das Erstellen des Gutachtens,

Frau Ines Thiele und Herrn Jürgen Müller für ihre praktischen Ideen und ihre Hilfe,

Herrn Dr. Völksch und Herrn Hempel für die EDX-Messungen,

Herrn Stephan und seinem Werkstattteam,

Herrn Martin Buchmann für die hilfsbereite und geduldige Beantwortung meiner Fragen,

allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinem Freund für die Unterstützung und das Vertrauen.

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, 25. April 2005

(Ulrike Bösenberg)

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

Jena, 25. April 2005

(Ulrike Bösenberg)