

1 Diskontinuierliche Ausscheidung

1.1 Grundlagen

Ein bei hohen Temperaturen homogener A-reicher Mischkristall, der eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit für B-Atome aufweist, geht durch Abschrecken in einen übersättigten Mischkristall \mathbf{a}_0 über. Dieser metastabile Mischkristall ist nun bestrebt, einen Zustand geringer freier Enthalpie zu erreichen. Welche von verschiedenen möglichen Ausscheidungsreaktionen unter gegebenen Randbedingungen abläuft, hängt im wesentlichen von der Geschwindigkeit ab, mit der ein maximaler Gewinn an freier Enthalpie erzielt werden kann. Der stabile Gleichgewichtszustand muß dabei nicht notwendigerweise erreicht werden. Gemäß der Ostwaldschen Stufenregel erfolgt oftmals der Übergang zum Gleichgewicht über metastabile Zustände. Dementsprechend vielseitig sind die Ausscheidungsvorgänge, die bei vielen Mischkristallen, abhängig von den Randbedingungen, ablaufen. Folgende Möglichkeiten können beobachtet werden:

- Abhängig von Parametern, wie z.B. Auslagerungstemperatur und Übersättigung, können Einzelreaktionen ablaufen.
- Eine Primärausscheidung kann sich, unter weiterer Verringerung der freien Enthalpie, durch Folgereaktionen umwandeln.
- In bestimmten Temperaturbereichen können gleichzeitig Konkurrenzreaktionen ablaufen.

Bei *diskontinuierlichen Ausscheidungen* (**DP** discontinuous precipitation) entmischt sich der übersättigte Mischkristall \mathbf{a}_0 , durch Auslagerung bei einer entsprechenden Temperatur, in einen A-reicheren \mathbf{a} -Mischkristall und einen B-reicheren \mathbf{b} -Mischkristall oder eine intermetallische Phase \mathbf{e} (vgl. Bild 1.1).



Ähnlich wie die Rekristallisation läßt sich die DP-Reaktion in die Kategorie der Keimbildungs-Wachstumsreaktionen einordnen. Nach einer Inkubationszeit tritt heterogene Keimbildung an flächenhaften Gitterdefekten, insbesondere den Großwinkelkorngrenzen, auf. Das Wachstum der Ausscheidungskeime erfolgt durch Diffusion der beteiligten Atomsorten entlang einer scharfen, in den übersättigten Mischkristall hineinwandernden *Reaktionsfront* (**RF** reaction front), die hinter sich ein zweiphasiges meist lamellares, seltener stäbchenförmiges Gefüge aus ausgeschiedener Phase und entleertem Mischkristall zurückläßt. Wie schon erwähnt, müssen die entstandenen Phasen nicht unbedingt die aus dem Zustandsdiagramm hervorgehenden Gleichgewichtskonzentrationen aufweisen. Da die entscheidenden Stellen der RF Korngrenzen sind (Nomenklatur siehe Abschnitt 1.1.1), spricht man von einer durch die Korngrenzendiffusion kontrollierten Reaktion.

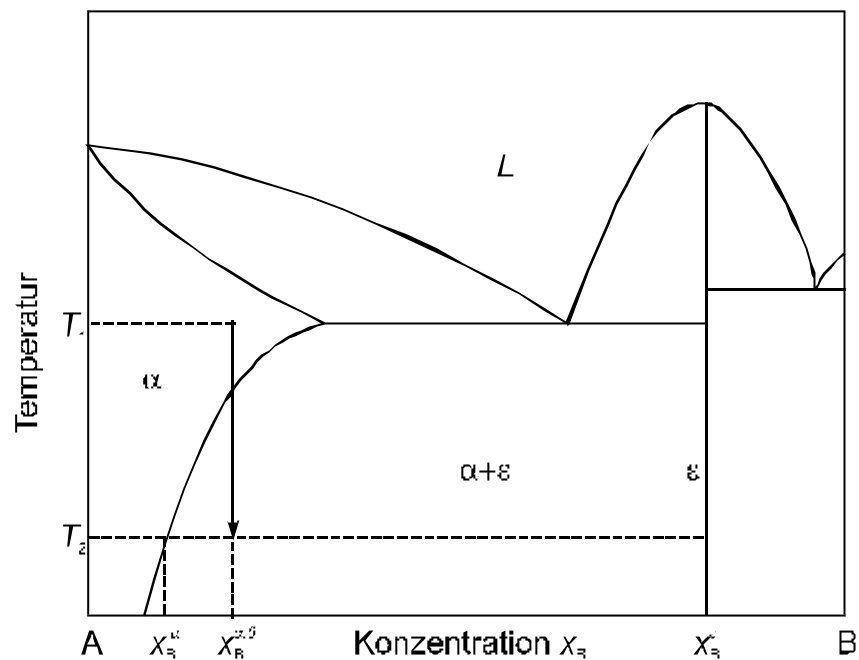


Bild 1.1 A-reiche Seite eines Zustandsdiagramms zur Erläuterung der DP.
 T_1 : Homogenisierungstemperatur im Einphasengebiet.
 T_2 : Auslagerungstemperatur im Zweiphasengebiet.
 L: Schmelzbereich.

1.1.1 Klassifizierung von Grenzflächen

In der Literatur wird eindeutig zwischen zwei Grenzflächentypen unterschieden. Die Grenzfläche zwischen gleichphasigem Material wird als *Einphasengrenzfläche*, diejenige zwischen verschiedenen Phasen als *Mehrphasengrenzfläche* bezeichnet. Dementsprechend ist eine *Korngrenze* (**GB grain boundary**), unter der man den Übergang zwischen zwei Kristallen derselben Phase, aber verschiedener kristallographischer Orientierung versteht, eine Einphasengrenzfläche. Im Gegensatz dazu muß die RF einiger Festkörperreaktionen, beispielsweise der eutektoiden Entmischung zu den Mehrphasengrenzflächen gerechnet werden, da hier drei verschiedene Phasen durch Grenzflächen getrennt werden.

Somit ist klar zu unterscheiden zwischen einer Korngrenze und einer Mehrphasengrenzfläche, die im allgemeinen als Phasengrenzfläche bezeichnet wird. Im folgenden soll kurz erklärt werden, warum die RF der DP-Reaktion als Korngrenze angesehen werden kann. Die beiden Mischkristalle \mathbf{a}_0 und \mathbf{a} gehören demselben Einphasengebiet an. Sie unterscheiden sich daher in ihrer Konzentration, abhängig von der Temperatur, nur unwesentlich. Man kann also sagen, daß die RF in diesem Fall gleichphasiges Material trennt. Der zu einem anderen Einphasengebiet gehörende \mathbf{b} -Mischkristall hat dagegen eine ganz andere Zusammensetzung und ist dementsprechend eine andere Phase. Die \mathbf{a}_0/\mathbf{b} - und \mathbf{a}/\mathbf{b} -Grenzflächen sind somit Phasengrenzflächen, während die \mathbf{a}_0/\mathbf{a} -Grenzflächen zu den Korngrenzen gerechnet werden können. Da die DP-Reaktion durch den Atomtransport in den \mathbf{a}_0/\mathbf{a} -Grenzflächen bestimmt wird, verhält sich die RF prinzipiell wie eine Korngrenze.

1.1.2 Grenzflächendiffusion

Der Materietransport entlang einer Grenzfläche verläuft um Größenordnungen schneller als im Volumen. Der Grund für die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit ist leicht einzusehen. Alle Vorstellungen über den Grenzflächenaufbau weisen darauf hin, daß die Packungsdichte der Atome in der Grenzfläche kleiner ist als im Volumen, d.h. es existieren mehr Leerstellen, die eine Erhöhung der Sprungfrequenz der Atome bewirken und somit den Materiefluß entscheidend erleichtern. Dies äußert sich auch in einer im Vergleich zum Volumen niedrigen Aktivierungsenergie für die Diffusion. Sowohl Korngrenzen als auch Phasengrenzflächen fungieren als durchlässige Bereiche mit erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit. Im ersten Fall spricht man von Korngrenzendiffusion, im letzteren von Phasengrenzendiffusion. Aus Abschnitt 1.1.1 geht hervor, daß die DP-Reaktion durch die Korngrenzendiffusion bestimmt wird.

1.1.3 Diskontinuierliche Entmischungsreaktionen

Man unterscheidet fünf Entmischungsreaktionen, die diskontinuierlich ablaufen:

- Diskontinuierliche Ausscheidung (**DP**):



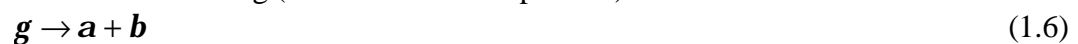
- Diskontinuierliche Auflösung (**DD discontinuous dissolution**):



- Diskontinuierliche Vergrößerung (**DC discontinuous coarsening**):



- Diskontinuierliche Entmischung (**ED eutectic decomposition**):



- Eutektische Erstarrung (**ES eutectic solidification**):



Bei den Festkörperreaktionen (1.3)-(1.6) ist der Ausgangszustand ein übersättigter Mischkristall \mathbf{a}_0 , ein zweiphasiges Gefüge $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, ein Mischkristall oder eine intermetallische Phase \mathbf{g} . Die eutektische Erstarrung ist eine Flüssig-fest-Reaktion, deren Ausgangszustand die Schmelze L ist.

Bei der DD-Reaktion resultiert ein inhomogener Mischkristall \mathbf{a}_\sim , der Konzentrationsschwankungen aufweist, während bei den anderen Reaktionen ein zweiphasiges Gefüge entsteht.

Im Lichtmikroskop beobachtet man bei allen fünf Reaktionen eine scharfe RF, die den Ausgangszustand von den Reaktionsprodukten trennt. Gemäß Abschnitt 1.1.1 ist die RF der Reaktionen (1.3)-(1.5) im wesentlichen eine Korngrenze, während bei (1.6) und (1.7) eine Phasengrenzfläche vorliegt. Der für die Reaktion notwendige Atomtransport findet entlang der RF statt.

Zwei charakteristische Merkmale verlaufen senkrecht zur RF:

- Die Orientierung beiderseits der RF ist verschieden.
- Die Matrixkonzentration weist einen sprunghaften Übergang auf.

Aufgrund dieser Eigenschaften der RF werden die Reaktionen als diskontinuierlich bezeichnet. In einigen wenigen Systemen, wie z.B. Ni-In, Co-Al oder Al-Zn, treten die DP, DC und DD abhängig

von den Auslagerungsbedingungen, bei gleicher Legierungszusammensetzung gemeinsam auf. Bild 1.2 zeigt am Beispiel der DP eine schematische Darstellung einer diskontinuierlichen Reaktion.

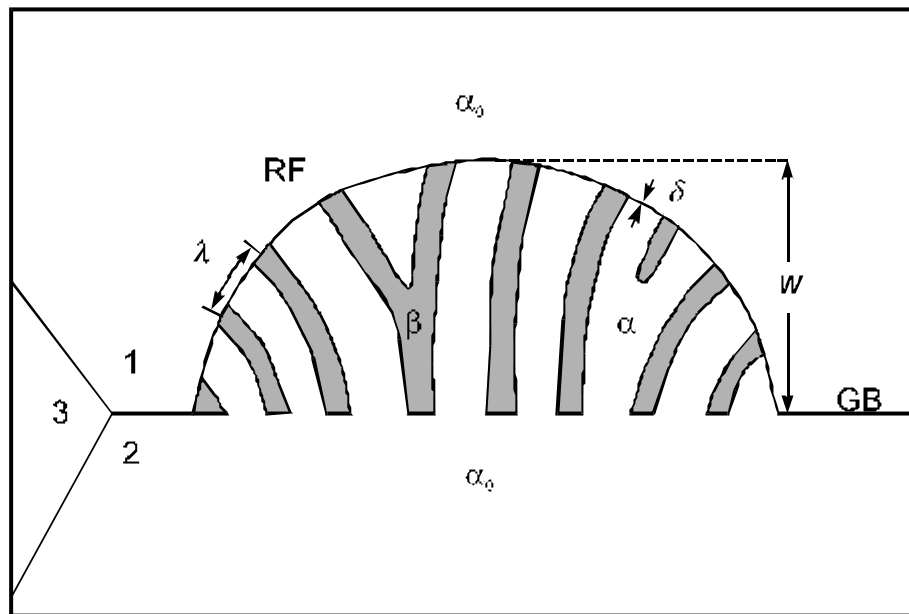


Bild 1.2 Schematische Darstellung einer DP-Zelle.

GB	Korngrenze	RF	Reaktionsfront,
a_0	übersättigter Mischkristall	a	entleerte Matrix
b	Ausscheidung	d	Dicke der Korngrenze
l	Lamellenabstand	w	Saumbreite.

1.1.4 Anfangsstadien der DP

Experimente zur Wachstumsuntersuchung der DP-Reaktion werden normalerweise isotherm durchgeführt. Nach Ablauf einer Inkubationszeit setzt die Keimbildung ein, wobei Großwinkelkorngrenzen die bevorzugten Keimstellen sind. Durch Keimbildung an einer Korngrenze wird ein Teil der Korngrenzenfläche abgebaut. Die freiwerdende Korngrenzenenergie setzt die aufzubringende Energie zur Bildung einer Keim-Matrix-Grenzfläche merklich herab und erniedrigt damit die Keimbildungsarbeit. Die aus der ursprünglichen Korngrenze (**OGB** original grain boundary) entstehenden kleinen Ausscheidungszellen können sich mit der Zeit überlappen und geschlossene Säume entlang der OGB formieren. Es können sich sowohl Einfach- als auch Doppelsäume verschiedenster Ausprägung bilden (vgl. Bild 1.3).

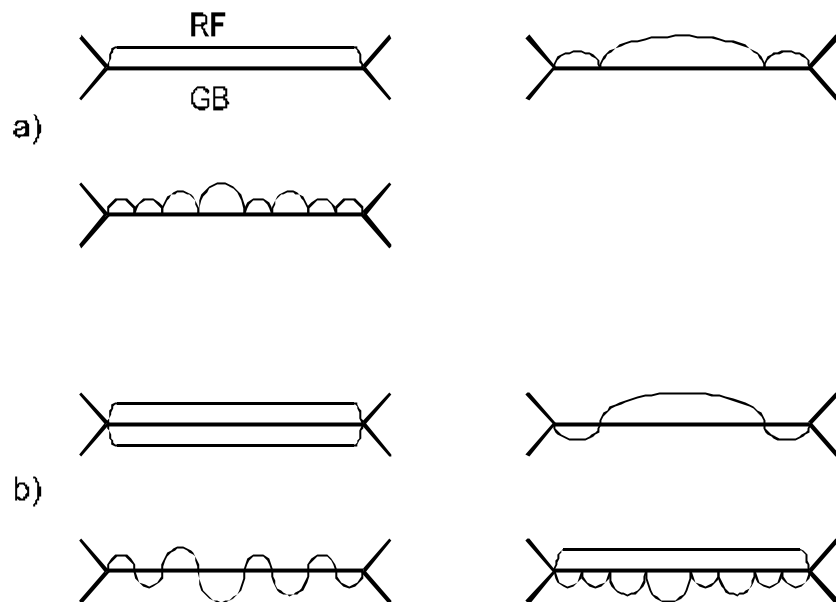


Bild 1.3 Schematische Darstellung der verschiedenen Ausprägungen von Einfachsäumen a) und Doppelsäumen b).

1.1.5 Scheinbare und wahre Breiten von Schichten

Bei einer Reihe metallkundlicher Probleme ist es notwendig, aus dem Probenanschliff die wahre Breite von Schichten zu bestimmen. Gerade bei der DP mit ihrem lamellaren Gefüge tritt bei der Ausscheidungssaumbreiten- und Lamellenabstandsmessung das Problem auf, daß nur scheinbare Breiten von Schichten beobachtet werden können. Wenn eine Schicht der Breite w unter dem Winkel α angeschliffen wird, so erscheint sie im Schliffbild mit der scheinbaren Breite w' (vgl. Bild 1.4). Im Fall der DP im Polykristall ist der vom Anschliffwinkel abhängigen Saumbreitenverteilung eine zweite Verteilung überlagert. Sie kommt dadurch zustande, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der Ausscheidungssäume in einem Polykristall, je nach Betrag der Korngrenzenenergie, sehr unterschiedlich sind. Solche sich überlagernde Schichtverteilungen werden durch einen geometrischen Korrekturfaktor $\frac{1}{\sin \alpha}$ berücksichtigt, mit dem statistisch gemessene scheinbare Schichtbreiten multipliziert werden müssen.

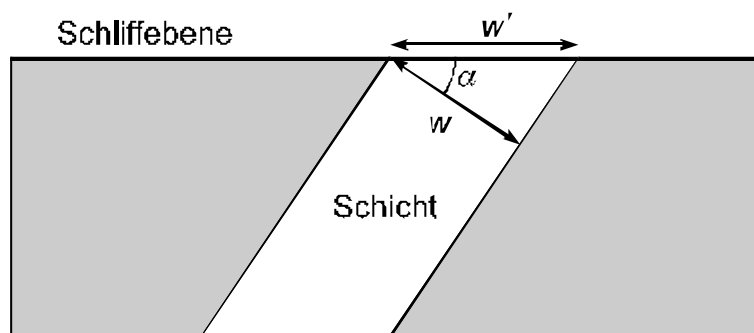


Bild 1.4 Scheinbare Breite w' einer angeschliffenen Schicht

1.1.6 Modell zur Wachstumskinetik

Es wurden schon viele Versuche unternommen, die Wachstumskinetik der DP-Reaktion quantitativ zu erfassen. Petermann und Hornbogen entwickelten ein Modell, mit dessen Hilfe die für die DP zentrale Korngrenzendiffusivität $s\mathbf{d}D_b$ (s = Segregationsfaktor; \mathbf{d} = Dicke der Korngrenze (5–10 Å); D_b = Korngrenzendiffusionskoeffizient) berechnet werden kann. Ausgehend von einer konstanten Gesamttriebkraft \mathbf{DG} erhalten sie für die Korngrenzendiffusivität $s\mathbf{d}D_b$ folgende Gleichung:

$$s\mathbf{d}D_b = \frac{RT}{-8\mathbf{DG}} \nu \mathbf{l}^2, \quad (1.8)$$

wobei ν die Wachstumsgeschwindigkeit, \mathbf{l} der Lamellenabstand, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind. Die Differenz \mathbf{DG} [Jmol^{-1}] ist der effektive Gewinn an freier Enthalpie beim Zerfall des übersättigten Mischkristalls in ein zweiphasiges Ausscheidungsgefüge.

1.1.7 Herleitung der Triebkraft

Die Größe \mathbf{DG} setzt sich aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen:

- \mathbf{DG}_c (<0) ist der chemische Anteil, der den Energiegewinn durch die Entmischung berücksichtigt.
- \mathbf{DG}_s (>0) ist der Grenzflächenanteil, der die für den Aufbau der $\mathbf{a-b}$ -Grenzflächen aufzuwendende Energie berücksichtigt.

Ein dritter Beitrag, nämlich die Verzerrungsenergie \mathbf{DG}_e (>0), kann gegenüber \mathbf{DG}_c und \mathbf{DG}_s dann vernachlässigt werden, wenn entweder der Volumenanteil der ausgeschiedenen Phase klein ist oder die Molvolumina V_m^a und V_m^b ungefähr gleich sind. Das ist normalerweise der Fall, so daß die Energiebilanz der DP-Reaktion durch

$$\mathbf{DG} = \mathbf{DG}_c + \mathbf{DG}_s \quad (1.9)$$

gegeben ist. Die chemische Triebkraft für den Gleichgewichtsfall \mathbf{DG}_c^e kann durch die folgende Beziehung bestimmt werden:

$$\mathbf{DG}_c^e = -RT \left[x_0^B \ln \frac{a_0^B}{a_e^B} + x_0^A \ln \frac{a_0^A}{a_e^A} \right]. \quad (1.10)$$

x_0^A und x_0^B sind die Molenbrüche und a_0^A , a_0^B , a_e^A , a_e^B sind die thermodynamischen Aktivitäten der Komponenten A und B. Die Größen des übersättigten Mischkristalls sind mit dem Index 0, die des Gleichgewichtsmischkristalls mit e gekennzeichnet.

Unter der Annahme von idealen festen Lösungen, was bei niedriger Konzentration des zulegierten Elements eine gute Näherung darstellt, dürfen die Aktivitäten durch Molenbrüche ersetzt werden, und man erhält nach geeigneter Umformung

$$\mathbf{DG}_c^e = -RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1-x_0) \ln \frac{1-x_0}{1-x_e} \right]. \quad (1.11)$$

Wird allerdings der übersättigte Mischkristall nicht vollständig bis zum Gleichgewicht entleert, so gilt folgender Ansatz:

$$DG_c = DG_c^e \left[1 - \left(\frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right] \quad (1.12)$$

oder

$$DG_c^e = -RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_e} + (1 - x_0) \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_e} \right] \left[1 - \left(\frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2 \right], \quad (1.13)$$

wobei x_1 die Durchschnittskonzentration der α -Lamellen ist. Der Grenzflächenterm DG_s kann entweder für eine lamellare oder aber für eine stäbchenförmige Ausscheidung individuell abgeleitet werden. Für ein lamellares Gefüge kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$DG_s = \frac{2sV_m}{l}. \quad (1.14)$$

V_m ist das Molvolumen des lamellaren Gefüges und s die spezifische Grenzflächenenergie der a - b -Grenzfläche.

Mit den Gleichungen (1.13) und (1.14) läßt sich die Triebkraft DG der DP-Reaktion näherungsweise berechnen.

1.2 Versuchsdurchführung

Die in zwei Stufen homogenisierten Ni-Proben mit 6,2 At% In sollen folgender Wärmebehandlung unterzogen werden:

		Auslagerungszeit		
		t_1	t_2	t_3
Probe 1	$T_1 = 747 \text{ K}$	41 h	58 h	75 h
Probe 2	$T_2 = 823 \text{ K}$	1 h 30 min	2 h 40 min	3 h 40 min

Nach der Auslagerungszeit werden die Proben eingebettet, geschliffen, poliert und mit einer 10%igen alkoholischen Ferrichloridlösung angeätzt.

An 40 verschiedenen Stellen sollen die Wanderungsweiten w der Reaktionsfront bestimmt werden. Das Ausmessen der Wanderungsweite erfolgt am Lichtmikroskop. Der Lamellenabstand hingegen kann nur noch am Rasterelektronenmikroskop (**SEM** scanning electron microscope) aufgelöst werden. Für die längste Auslagerungszeit t_3 soll der Lamellenabstand l für die zwei Auslagerungstemperaturen T_1 und T_2 bestimmt werden.

1.3 Aufgabenstellung

Es soll abgeschätzt werden, wie lange die Proben bei 1203 K homogenisiert werden müssen. Der mittlere Korndurchmesser beträgt ca. 100 μm .

Aus den experimentell bestimmten Daten der DP sollen die Korngrenzendiffusivitäten nach dem Petermann-Hornbogen-Modell bestimmt werden. Tragen sie Ihre Werte in die im Anhang beigefügten Diagramme ein. Vergleichen und diskutieren Sie die Ergebnisse unter Beachtung der möglichen Meß- und Auswertefehler.

1.4 Literatur

- [1] H. Böhm, Einführung in die Metallkunde, B.-I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1968.
- [2] B. Predel, Heterogene Gleichgewichte, Grundlagen und Anwendung, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1982.
- [3] B. Predel, Metallkunde III-Skript, Festkörperreaktionen.
- [4] I. Kaur und W. Gust, Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion, Ziegler Press, Stuttgart, 1989.
- [5] T.H. Chuang, W. Gust und R.A. Fournelle, Review of Discontinuous Precipitation and Dissolution, Fundamentals and Applications, Anais do 7^o-CBECIMAT, UFSC, Florianapolis, 1986, 7-14.

1.5 Anhang

Notwendige Daten:

- spezifische Grenzflächenenergie der **a/b**-Phasengrenze: $\sigma = 360 \text{ mJm}^{-2}$.
- Molvolumen der Legierung: $V_m = 6.95 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- Arrhenius-Parameter für die Volumendiffusion von In in Ni:
 $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $Q = 250 \text{ kJmol}^{-1}$

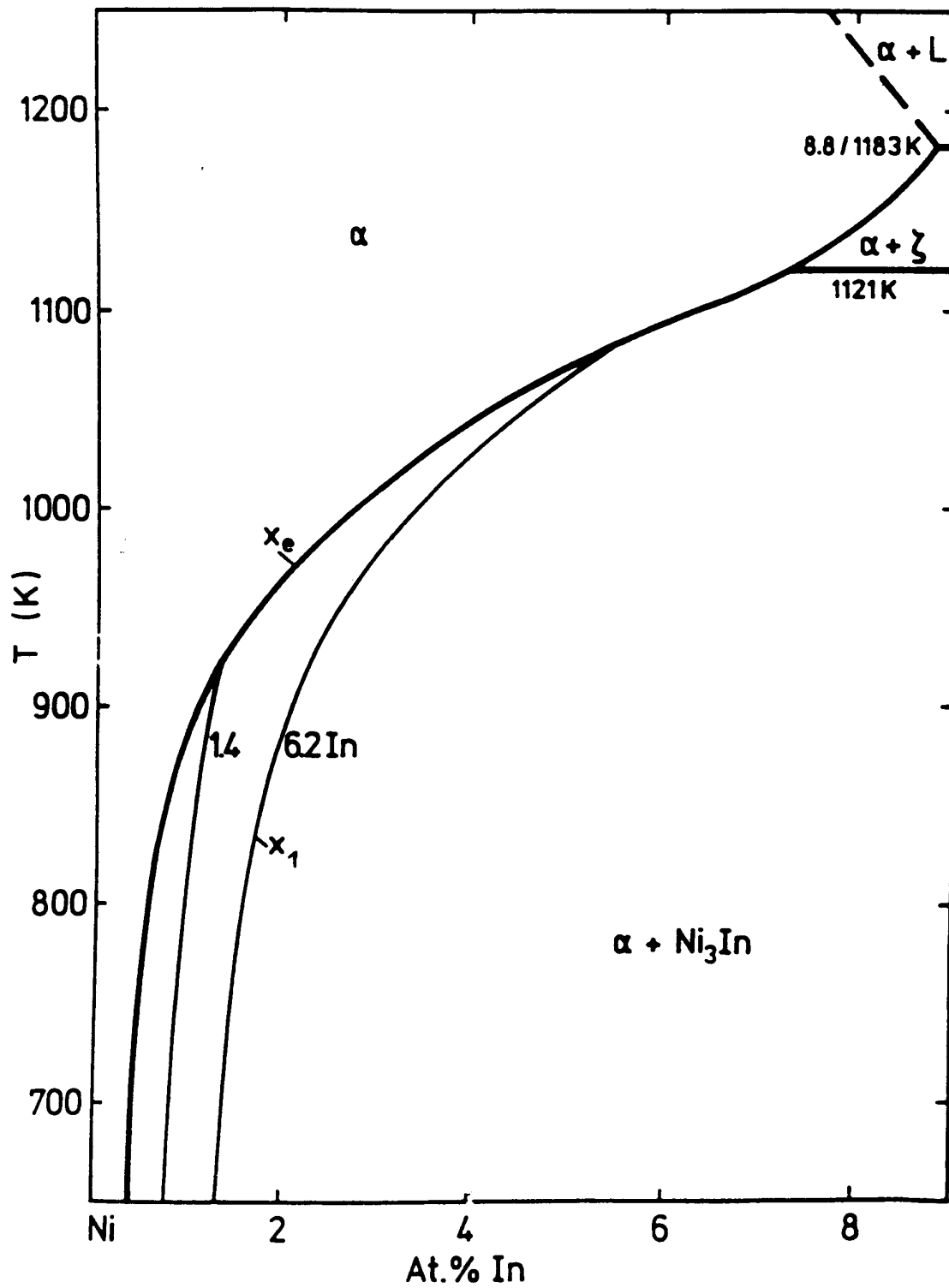


Bild 1.5 Ni-reiche Seite des Ni-In-Zustandsdiagramms.

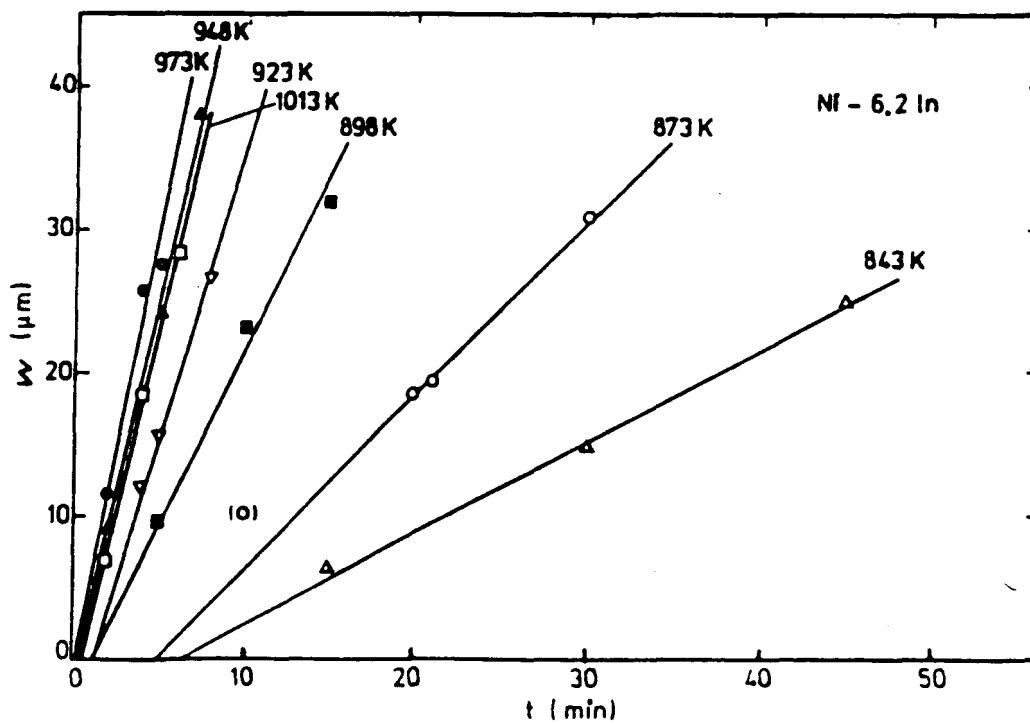
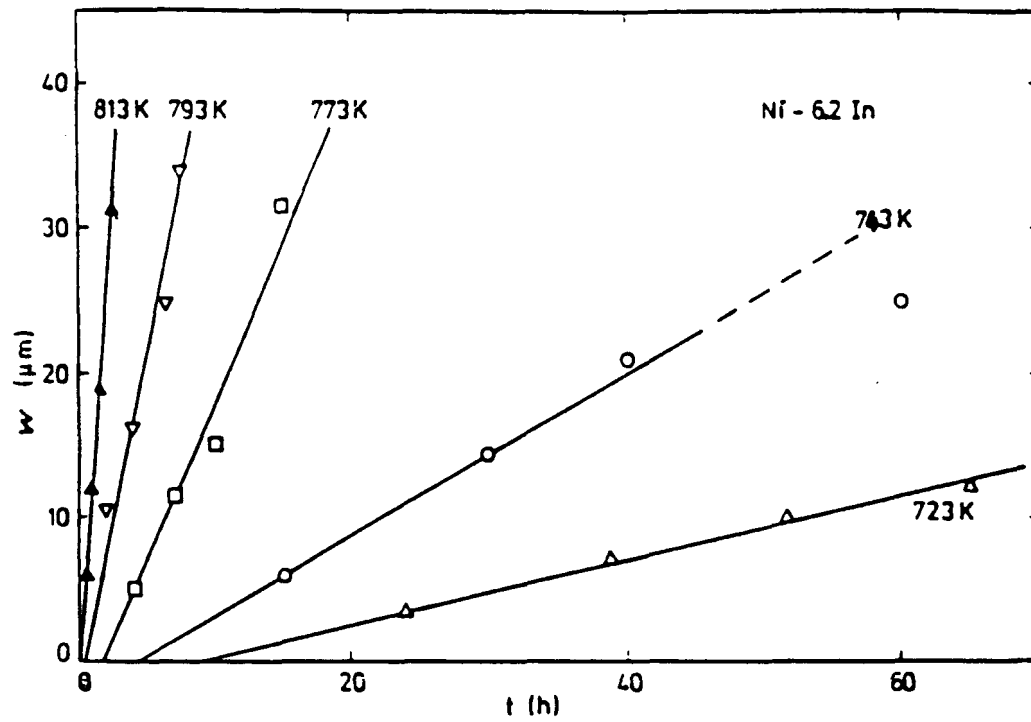


Bild 1.6 Wachstumskurven der diskontinuierlichen Ausscheidung in einem Ni-6,2 At% In-Polykristall.

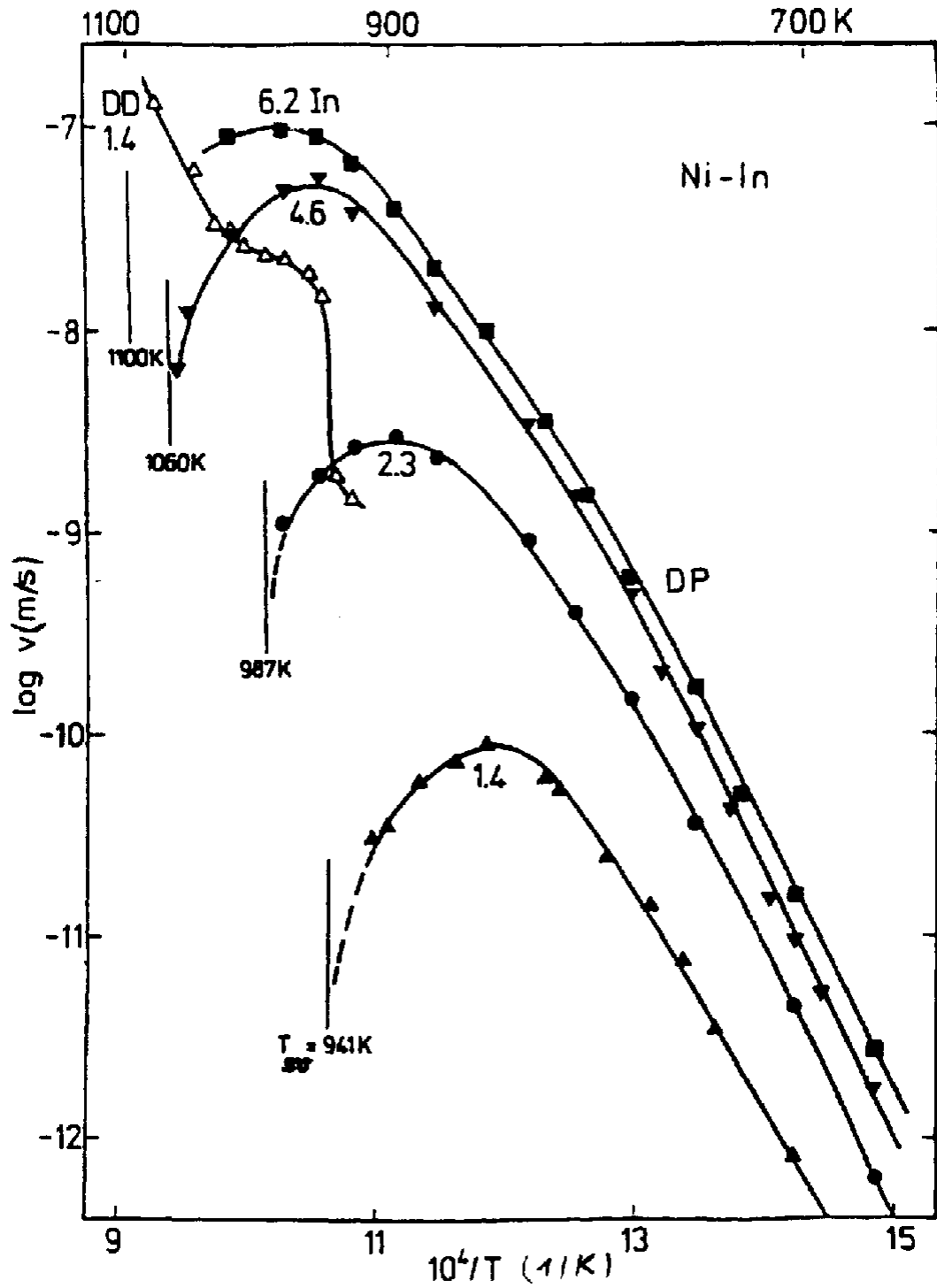


Bild 1.7 Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit in Ni-In-Polykristallen und der Auflösungsgeschwindigkeit in einem Ni-1,4 At% In-Polykristall. T_{sv} -Solvustemperatur.

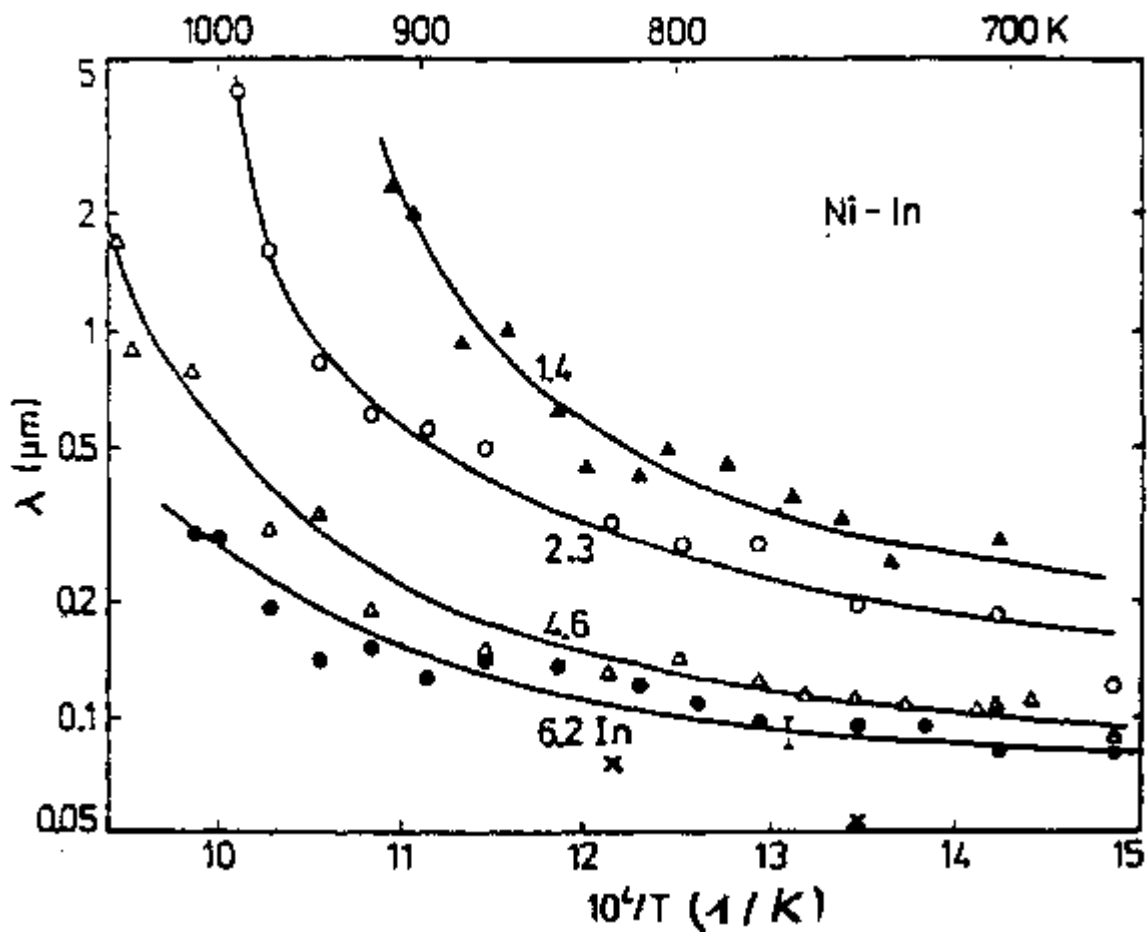


Bild 1.8 Temperaturabhängigkeit des Lamellenabstands in Ni-In-Polykristallen.

x = neuere Messungen für Ni-6,2 At% In:

l (823 K) \approx 0,07 μm (alter Wert: 0,11 μm)

l (743 K) \approx 0,05 μm (alter Wert: 0,09 μm)

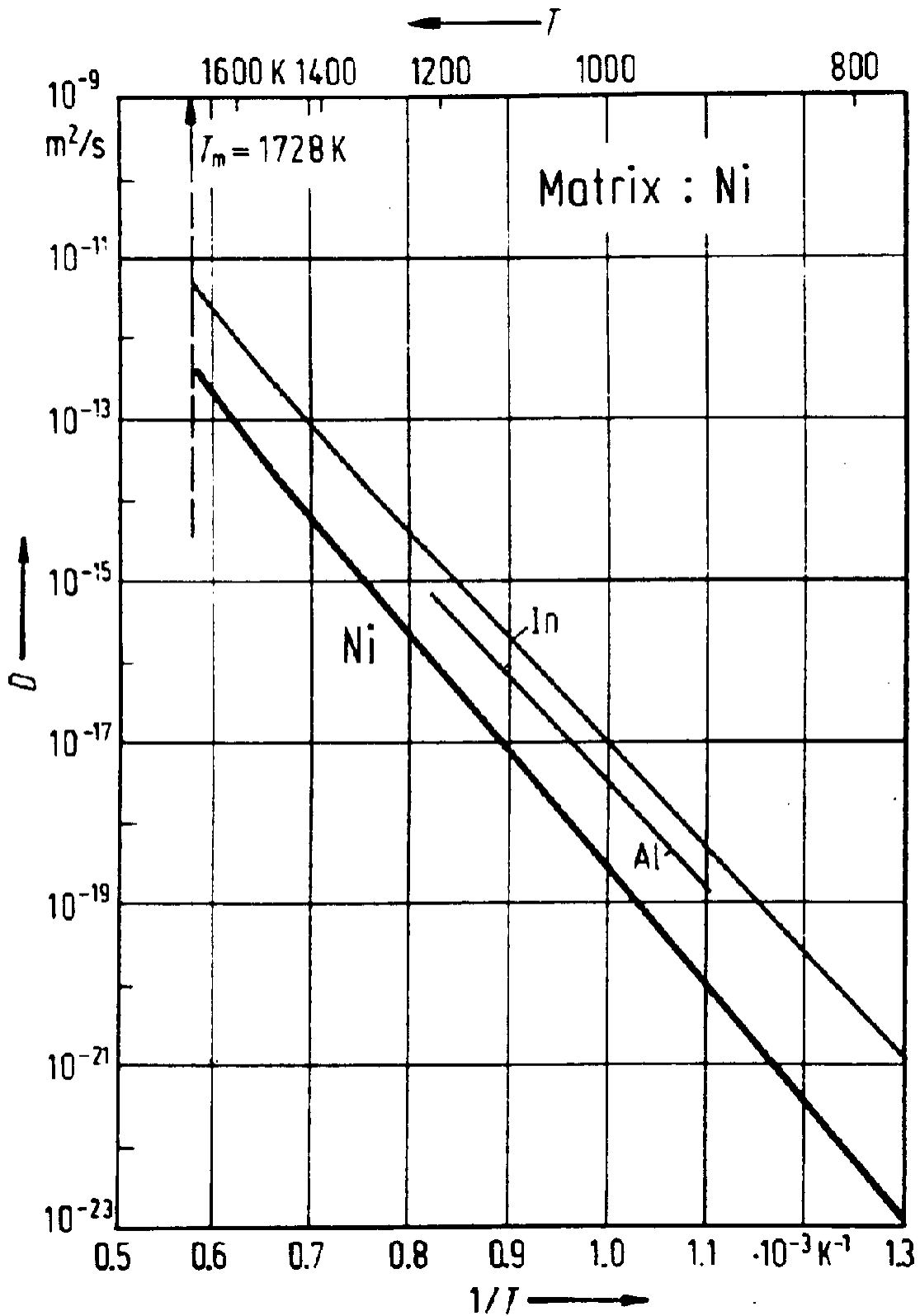


Bild 1.9 Koeffizient der Tracervolumendiffusion von In in Ni als Funktion der reziproken Temperatur. Aus: Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, H. Mehrer (ed.), Springer Verlag, Berlin (1990), 184

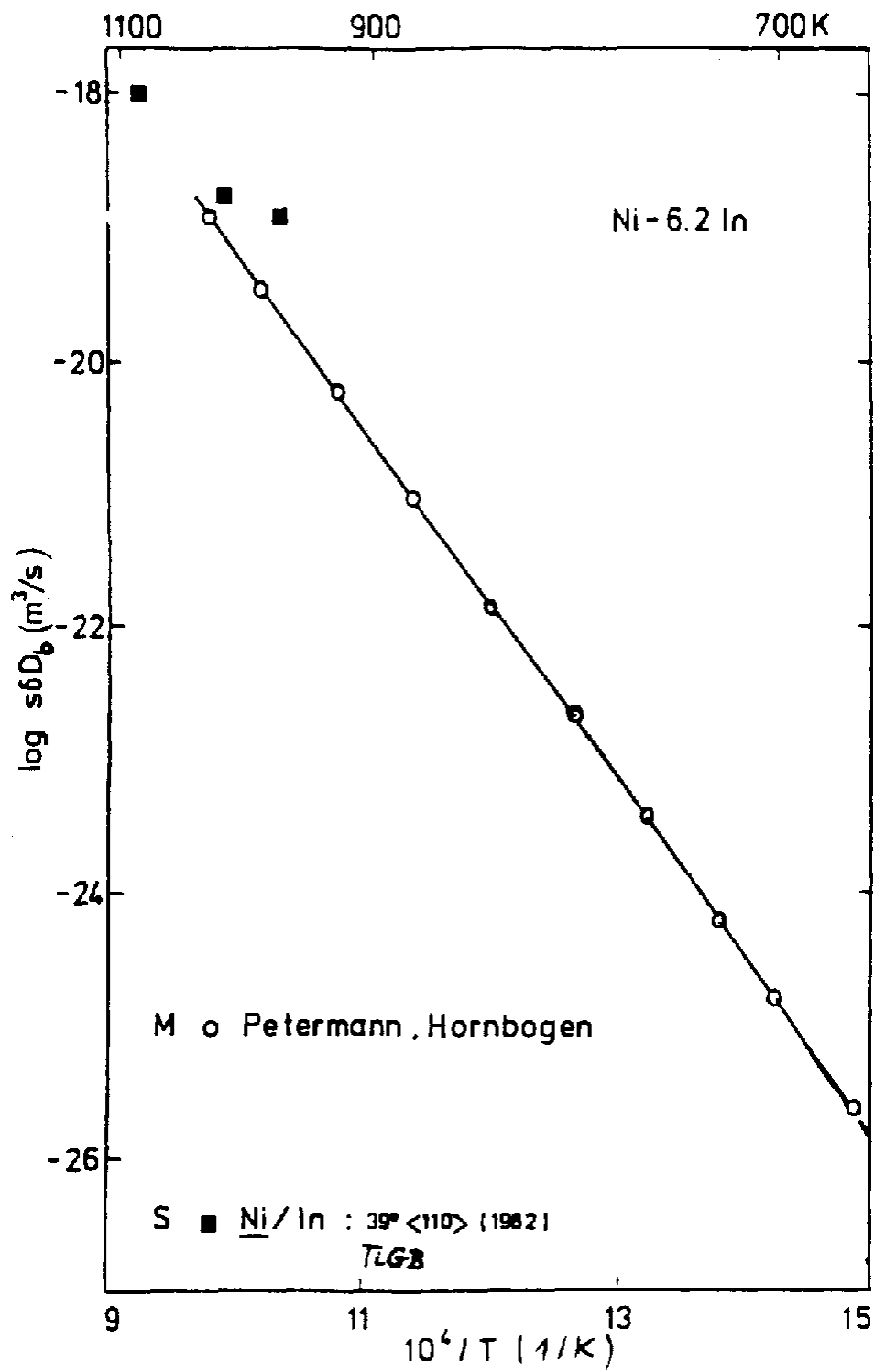


Bild 1.10 $\log sdD_b - \frac{1}{T}$ -Diagramm für Ni-6,2 At% In. M-Migrating, S-Stationary, TiGB-symmetrische Kippgrenze