

Ausscheidungs Vorgänge

Die Kristallstruktur von Metallen kann sich auch im festen Zustand ändern. Sie muß nicht notwendigerweise unterhalb der Schmelztemperatur bei allen Temperaturen stabil sein. Diejenige Kristallstruktur liegt im thermodynamischen Gleichgewicht vor, die mit der geringsten Freien Enthalpie verbunden ist. Welche dies ist wird in erster Linie durch die Elektronenstruktur bestimmt. Diese, für die Bindung verantwortliche Struktur, kann durch Kristallfelder beeinflusst werden. Dies führt dann zu einer Änderung der Kristallstruktur. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist Eisen, bei dem durch die magnetische Ordnung der Momente die kubisch raumzentrierte Struktur bei niedrigen Temperaturen erzwungen wird. Die verschiedenen Kristallstrukturen eines Elements im festen Zustand nennt man übrigens allotrope Modifikationen. Wird eine bestimmte Temperatur über- oder unterschritten, so geht eine allotrope Modifikation in eine Andere über. Dieser Übergang ist allerdings nicht sprunghaft und instantan abgeschlossen, sondern findet über Keimbildung statt. Der Vorgang kann daher analog zur Erstarrung reiner Metalle verstanden werden, nur daß es sich in diesem Fall um eine reine Festkörperreaktion handelt.

Im Fall der Legierungen kann es neben den bisher erklärten Phasenübergängen flüssig-fest auch zu Festkörperreaktionen kommen, also zu Reaktionen, bei denen ein Festkörper in einen anderen umgewandelt wird, ohne daß dabei ein flüssiger Zustand beteiligt wäre. Für Legierungen hat man dabei, im Gegensatz zu reinen Metallen, einen weiteren Freiheitsgrad, die Konzentration, zu berücksichtigen. So ist die Beschreibung auf mehrere Phasen zu erweitern.

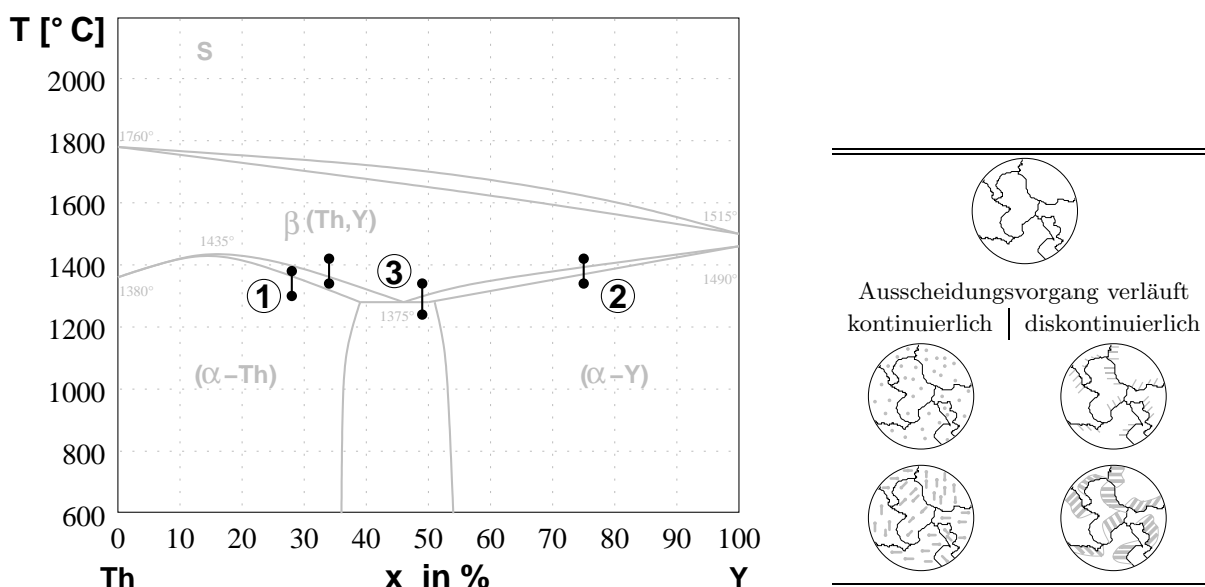


Abbildung 9.1: Th-Y-Phasendiagramm: Verschiedene Festkörperreaktionen und zwei prinzipiell mögliche Gefügeentwicklungen.

Im Grunde genommen sind hierbei drei Fälle zu unterscheiden, nämlich ① die Auflösung oder Ausschei-

dung einer zweiten Phase bei Überschreitung nur einer Phasengrenze, z. B. $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ oder $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ ($\beta(\text{Th, Y}) \rightarrow \beta(\text{Th, Y}) + (\alpha - \text{Th})$ oder $\beta(\text{Th, Y}) + (\alpha - \text{Th}) \rightarrow (\alpha - \text{Th})$), ② der Umwandlung einer Phase in eine andere Phase gleicher Zusammensetzung, jedoch bei Überschreitung von zwei Phasengrenzen, z. B. $\alpha \rightarrow \gamma$ ($\beta(\text{Th, Y}) \rightarrow (\alpha - \text{Y})$) und schließlich ③ der Zerfall einer Phase in zwei neue Phasen bei der Überschreitung von drei Phasengrenzlinien, z. B. $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$ ($\beta(\text{Th, Y}) \rightarrow (\alpha - \text{Th}) + (\alpha - \text{Y})$), wobei ein Sonderfall dieser Umwandlung der eutektoide Zerfall ist. Mit Ausnahme des zweiten Falles sind mit der Umwandlung auch Konzentrationsänderungen verbunden. Um die Konzentration zu verschieben, sind jedoch Diffusionsvorgänge erforderlich.

Wird aus einer homogenen Phase eine neue Phase gebildet, so kann diese entweder die gleiche Kristallstruktur aufweisen, in diesem Fall spricht man von **Entmischung**, oder sie kann eine andere Kristallstruktur aufweisen, was als **Ausscheidung** bezeichnet wird. In beiden Fällen ändert sich die Zusammensetzung der neuen Phase im Vergleich zur Ursprünglichen. Der Fall der Entmischung kann analog zum Modell der regulären Lösung behandelt werden. Dieses Modell wurde bereits besprochen.

ZUM NACHDENKEN:

- Was ist der Unterschied zwischen Entmischung und Ausscheidung?

Nach dem bisher Gesagten kommt es zu Ausscheidungsvorgängen, wenn die Gleichgewichtskonzentration nicht mehr erreicht werden kann. Je nach Lage der betrachteten Legierung im Zustandsdiagramm, müssen sich nun Bestandteile ausscheiden, um für alle Phasen wieder eine Gleichgewichtskonzentration herzustellen. Genau wie bei der eutektischen Phasenbildung/Erstarrung befindet

sich nun eine Legierung in einem Zustand, der keine Einphasigkeit in der Gleichgewichtskonzentration zuläßt. Die Legierung wird gezwungen, eine weitere Phase zu bilden, um weiterhin im thermodynamischen Gleichgewicht bestehen zu können. Bei der Bildung dieser neuen Phase sind, wie im Fall der regulären Lösung, die Freien Enthalpien der beteiligten Phasen zu berücksichtigen, um zu verstehen, bei welcher Temperatur welche Gleichgewichtskonzentration und maximale Löslichkeit der Phasen ineinander vorliegt. Genauso verläuft die Keimbildung und die spinodale Entmischung im festen Zustand in gleicher Weise, wie es bereits für flüssig-fest Phasenreaktionen gezeigt wurde.

9.1 Keimbildung

Der Vorgang der Entmischung kann entweder durch einen Keimbildungsprozeß ablaufen, indem sich ein Keim mit der Gleichgewichtszusammensetzung bildet. Alternativ kann die Entmischung auch durch spontane Entmischung (spinodale Entmischung) stattfinden, bei der sich die Gleichgewichtszusammensetzung im Laufe der Zeit einstellt.

Der Unterschied zwischen spinodaler Entmischung und regulärer Keimbildung ist in Abbildung 9.2 verdeutlicht. Bei der Keimbildung (rechter Teil) entsteht ein Keim der festen Phase mit der Zusammensetzung x'_0 durch thermische Fluktuationen.

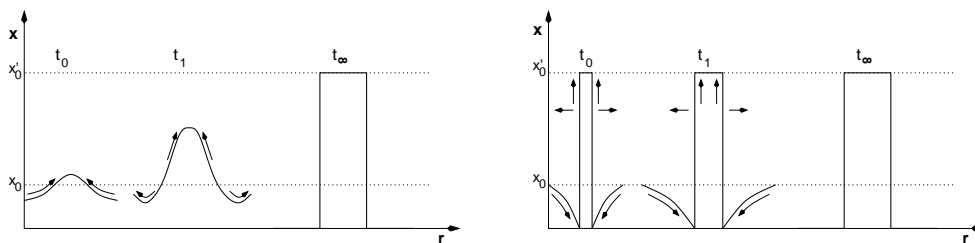


Abbildung 9.2: Entmischungsvorgänge durch Spinodale Entmischung / Bergauf-Diffusion (links) und Keimbildung / Bergab-Diffusion (rechts). x'_0 - Zusammensetzung Keim, x_0 - Zusammensetzung Matrix.

Im Laufe der Zeit wird er durch Diffusion größer. Wie bei der Keimbildung aus der Schmelze, so ist auch bei Festkörperumwandlungen eine kritische Größe zu überwinden, damit der Keim stabil wachsen kann. Deshalb geht der Umwandlungskeimbildung stets eine Inkubationszeit voraus, wobei aber nicht sofort die Gleichgewichtskonzentration in der Matrix eingestellt wird, sondern die Entmischung sich so

lange verstärkt, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Der Keim hat hingegen sobald er sich gebildet hat seine Gleichgewichtskonzentration. Da die Zusammensetzung des Keimes von der der Matrix abweicht, kommt es in der Nähe des Keimes zu einer Verarmung der Matrix an den Atomen, oder Bausteinen, aus denen der Keim besteht. Die Atome dieses Elementes wandern durch die Verarmungszone entlang des Konzentrationsgradienten, daher spricht man auch von **Bergab-Diffusion**.

Bei der spinodalen Entmischung hat man kleine Konzentrationsschwankungen überall in der Probe. Um zum Zentrum des entmischten Zustandes zu kommen müssen die Atome gegen den Konzentrationsgradienten diffundieren, man spricht von **Bergauf-Diffusion**. Der Endzustand ist in beiden Fällen, rein physikalisch gesehen, der Gleiche, jedoch ist die Morphologie des Phasengemisches völlig verschieden.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Bedingungen kommt es zur spinodalen Entmischung?
- Warum diffundieren Atome zu einem Keim mit höherer Konzentration entlang eines Konzentrationsgefälles?

9.2 Verzerrungsenergie

Mit der Grenzfläche, die die entmischten Phasen beziehungsweise Ausscheidungen begrenzt, ist gleichzeitig eine elastische Verzerrungsenergie verbunden. Ausscheidungen haben eine andere Kristallstruktur als die Matrix. Ihre Phasengrenzfläche ist daher inkohärent. Prinzipiell können drei Typen von Grenzflächen unterschieden werden, nämlich kohärente, teil- oder semikohärente sowie inkohärente Grenzflächen. Diese sind in Abbildung 9.3 dargestellt.

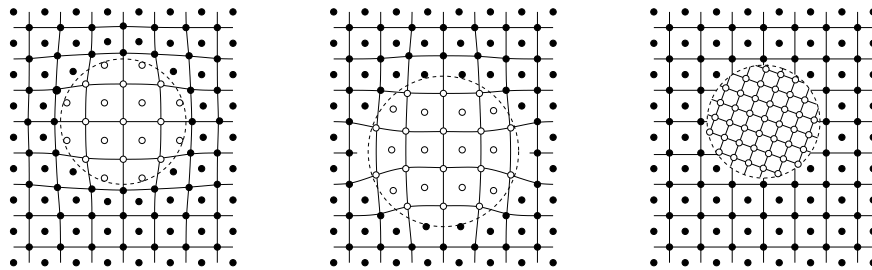


Abbildung 9.3: Drei prinzipielle Typen von Grenzflächen: kohärent, teil- oder semikohärent sowie inkohärent (von links nach rechts).

Es ist nun egal, ob die Phasengrenzfläche kohärent, semikohärent oder inkohärent ist; die Grenzfläche ist stets mit Verzerrungsenergie verbunden. Bei der Keimbildung ändert sich das Molvolumen des ausgeschiedenen Keims im Vergleich zur Matrix. Dies ist auch bei der Keimbildung in der Schmelze der Fall, spielt dort aber keine Rolle, da die Schmelze einem veränderten Volumen ausweichen kann. Ein Festkörper kann dies nicht und so führt die Volumendifferenz zwischen Keim und Matrix zu einer elastischen Verzerrung. Die damit verbundene elastische Energie nimmt mit steigendem Keimvolumen zu.

$$E_{\text{el}} = \varepsilon_{\text{el}} \cdot V$$

ε_{el} - spezifische elastische Verzerrungsenergie. Damit erweitert sich die Enthalpieerhöhung eines kugelförmigen Keims um die Verzerrungsenergie. Für einen Keim in einem Festkörper gilt dann:

$$\Delta G = (-\Delta g_{\text{U}} + \varepsilon_{\text{el}}) \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \gamma \quad (9.1)$$

γ - spezifische Oberflächenenergie, also die spezifische Energie der Phasengrenzfläche, Δg_{U} - spezifische Freie Umwandlungsenthalpie. Damit berechnet sich der kritische Keimradius auch entsprechend der Erweiterung um die spezifische elastische Verzerrungsenergie zu

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta g_{\text{U}} - \varepsilon_{\text{el}}} \quad (9.2)$$

Die Energie der Grenzfläche (Oberflächenenergie) und die elastische Verzerrungsenergie spielen für die Keimbildung eine entscheidende Rolle. Beide müssen für die Bildung eines Keims aufgebracht werden. Die spezifische Verzerrungsenergie ε_{el} kann für eine harte Ausscheidung β in einer weichen Matrix α berechnet werden:

$$\varepsilon_{el} = \frac{E_\alpha}{1-\nu} \left(\frac{\partial \ln a}{\partial x} \right)^2 (x_\beta - x_\alpha)^2 \cdot \varphi \quad (9.3)$$

E_α - Elastizitätsmodul der Matrix, ν - Querkontraktionszahl, a - Gitterkonstante, x_β, x_α - Konzentration von Ausscheidung/Matrix, φ - Formfaktor. Der Formfaktor ist als Funktion des Achsenverhältnisses eines Rotationsellipsoides in Abbildung 9.4 dargestellt. Er nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.

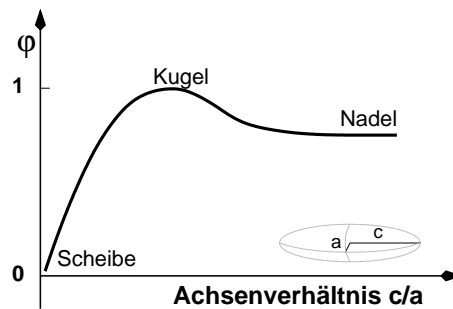


Abbildung 9.4: Formfaktor in Abhängigkeit des Achsenverhältnis eines Rotationsellipsoides.

Die Oberfläche und damit auch die Form der Ausscheidung wird von zwei Mechanismen bestimmt, da sowohl die Oberflächenenergie, als auch die Verzerrungsenergie aufgebracht werden müssen. Damit ist die Form der Ausscheidung eine Konsequenz aus der Verteilung der aufzubringenden Energie. Haben zum Beispiel Ausscheidung und Matrix die gleiche Kristallstruktur und in etwa den gleichen Gitterparameter, so spielt die Verzerrungsenergie nur eine vernachlässigbare Rolle. In diesem Fall werden vor allem kugelförmige Ausscheidungen beobachtet (z. B. Al-Ag). Ist der Unterschied der Gitterparameter jedoch groß ($\varphi \ll 0$), sind plattenförmige Ausscheidungen bevorzugt (z. B. Al-Cu). In diesem Fall ist das Oberflächen zu Volumen Verhältnis größer, da die Ausscheidungen ihren energetisch günstigsten Zustand erreichen, indem eine höhere Oberflächenenergie mit einer geringeren Verzerrungsenergie verknüpft ist. Die Verzerrungsenergie kann darüberhinaus auch noch anisotrop sein, wodurch auch im Fall ähnlicher Gitterparameter plattenförmige Ausscheidungen energetisch begünstigt sind.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit \dot{N} ist gegeben durch:

$$\dot{N} \propto \exp \left[-\frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (9.4)$$

Hierin ist

$$\begin{aligned} \Delta G &= (-\Delta g_U + \varepsilon_{el}) \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \\ \text{mit } r &= \frac{2\gamma}{\Delta g_U - \varepsilon_{el}} \\ \Delta G &= (-\Delta g_U + \varepsilon_{el}) \frac{4}{3} \pi \frac{8\gamma^3}{(\Delta g_U - \varepsilon_{el})^3} + \gamma 4\pi \frac{4\gamma^2}{(\Delta g_U - \varepsilon_{el})^2} \\ &= \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta g_U - \varepsilon_{el})^2} \end{aligned}$$

Damit hängt die Keimbildungsgeschwindigkeit stark von der spezifischen Grenzflächenenergie γ ab. Die Energie einer Grenzfläche wird ganz entscheidend von ihrer Struktur bestimmt. Die Energie einer kohärenten Grenzfläche ist meistens sehr klein, wohingegen inkohärente Grenzflächen vergleichbar große Energien erfordern.

Das Wachstum verläuft nun diffusionsgesteuert. In einer binären Legierung mit der Ausgangskonzentration x_0 ändert sich die mittlere Konzentration der Matrix mit der Zeit, weil ein ständiger Strom von Atomen in die Ausscheidung hinein fließt. Damit verarmt die Matrix an einer Atomsorte, mit der die Ausscheidung angereichert wird. Das Keimwachstum kann für kugelförmige Keime angenähert berechnet werden. Es wird von der Diffusionsgleichung ausgegangen und man erhält:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\partial x_B}{\partial t} = \vec{j}_B(r) 4\pi r^2$$

x_B - Konzentration der Matrix, \vec{j}_B - Strom an B-Atome in die Ausscheidung hinein r - Radius der Ausscheidung, R - Radius einer Kugel, die das mittlere Matrixvolumen pro Ausscheidung darstellt. Die Lösung dieser Gleichung liefert, daß die Ausscheidungen proportional zu $\sqrt{D_B t}$ wachsen.

Man könnte nun erwarten, daß das Wachstum der Ausscheidungen zum Stillstand kommt, wenn sich die Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat. Es wird jedoch beobachtet, daß sich kleine Ausscheidungen zu Gunsten von größeren wieder auflösen. Dieser Vorgang wird als **Ostwald-Reifung** bezeichnet (Teilchenvergrößerung). Die treibende Kraft für diesen Vorgang ist die Minimierung der Energie, die in der Grenzfläche steckt. Die Gesamtenergie wäre viel kleiner, wenn es nur ein einziges, großes ausgeschiedenes Teilchen, anstelle von vielen kleinen Ausscheidungen, gäbe.

Ob sich nun ein Teilchen auflöst oder wächst, hängt maßgeblich vom chemischen Potential eines Atoms in der Nähe der Ausscheidung ab. Ist dies kleiner als das mittlere chemische Potential, wird es sich nicht zu einem anderen ausgeschiedenen Teilchen hin bewegen, sondern wird sich wohl eher auflösen. Bei kugelförmigen Teilchen spiegelt sich das chemische Potential in der Krümmung der Oberfläche wieder. Damit gibt es zwischen zwei Teilchen eine chemische Potentialdifferenz. Diese ist über die Gibbs-Thomson-Gleichung

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = kT \frac{\Delta x_B}{\hat{x}} \quad (9.5)$$

mit dem Konzentrationsgradienten verbunden. Ω - Atomvolumen. Der Konzentrationsgradient verursacht nun einen Diffusionsstrom in Richtung des größeren Teilchens. In der Konsequenz wachsen große Ausscheidungen und kleine Ausscheidungen lösen sich auf.

Für nicht kugelförmige Ausscheidungen verändert sich die Geometrie, was aber nichts am Ergebnis ändert.

ZUM NACHDENKEN:

- Warum haben größere Ausscheidungen eine geringere freie Enthalpie als kleine?

9.3 Kontinuierliche Ausscheidungen

Werden überall in einer Phase Keime gebildet, die zur Bildung einer neuen Phase führen, so spricht man von kontinuierlicher Ausscheidung. Zunächst werden aus einem übersättigten Mischkristall einzelne Atome ausgeschieden, wie es im mittleren Teil von Abbildung 9.5 gezeigt ist. Die Atome bilden Keime, die dann aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration wachsen müssen.

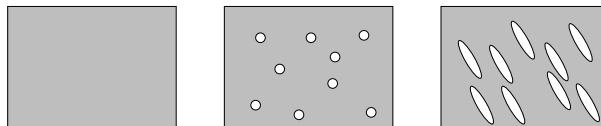


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung des Verlaufes der kontinuierlichen Ausscheidung. Von links nach rechts: homogener Mischkristall - Bildung von Keimen - Wachstum der Ausscheidungen.

Die Ausscheidungen sind in der Regel stabförmig, da die Grenzflächenenergie in den seltensten Fällen isotrop ist. Diese stabförmigen Gebilde sind in Bändern angeordnet, was wiederum energetisch bedingt ist. Die elastische Wechselwirkung mit dem Spannungsfeld wird so minimiert.

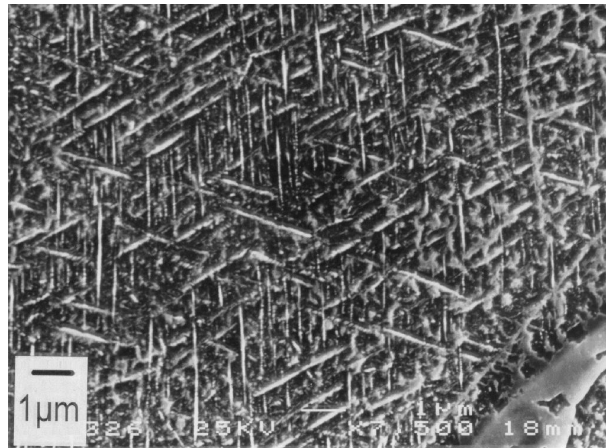


Abbildung 9.6: REM-Aufnahme von kontinuierlichen Ausscheidungen im Cu-Ag System. Die Ausscheidungen (hell) sind silberreich, die Matrix ist kupferreich.

In rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen sind nicht die einzelnen Ausscheidungen sichtbar, sondern ganze Bänder von Ausscheidungen. In Abbildung 9.6 sind kontinuierliche (Ag)-Ausscheidungen in einer kupfer-reichen Matrix zu sehen. Die einzelnen stabförmigen Ausscheidungen können mittels der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar gemacht werden. In Abbildung 9.7 ist dieser Fall gezeigt, wobei auch hier einige Ausscheidungen übereinander abgebildet werden.

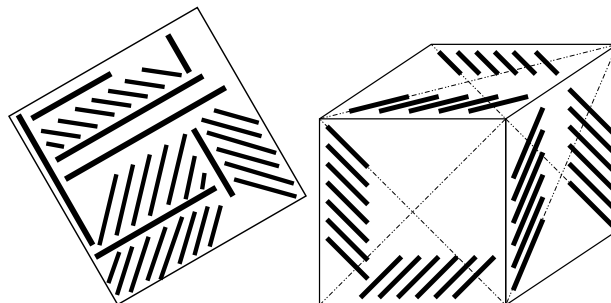
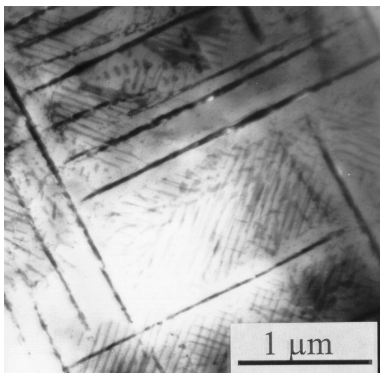


Abbildung 9.7: TEM-Aufnahme (links) von kontinuierlichen Ausscheidungen im Cu-Ag System. Die (Ag) Ausscheidungen liegen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung in $\{111\}$ -Ebenen.

ZUM NACHDENKEN:

- Unter welchen Voraussetzungen sind kugelförmige Ausscheidungen zu erwarten?
- Wodurch wird die Orientierungsbeziehung von Ausscheidungen und Matrix bestimmt?

Die in Abbildung 9.7 rechts dargestellten Skizzen dienen zur Erklärung der TEM-Abbildung (Abb. 9.7 links). Durch TEM-Abbildungen kann der Verlauf der Ausscheidungen nachgewiesen werden. Die (Ag)-Ausscheidungen im Cu-Ag-System liegen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung in $\{111\}$ -Ebenen. Durch die Projektion aller möglichen Orientierungen dieser Familie entsteht das gezeigte Bild für den Fall von (Ag)-Ausscheidungen aus einer übersättigten (Cu)-Matrix. Durch die Geometrie bei der Projektion kommt es zu einer Anordnung, bei der die Ausscheidungen in einer Ebene senkrecht zur Projektion stehen. Diese Ausscheidungen werden übereinanderliegend projiziert, wodurch die in der Abbildung zu sehenden, dickeren Bänder entstehen.