
7.1 Systematik der Umwandlungen

Im Zentrum von Kap. 4 stand der Begriff „Gleichgewicht“. Zu jedem Satz von *Zustandsparametern* (Temperatur, Druck, Zusammensetzung) findet ein System einen Zustand, der durch größtmögliche Stabilität gekennzeichnet ist (in Formelsprache: durch ein Minimum des *thermodynamischen Potentials G*).

Ändert man die Zustandsparameter, so gilt für dasselbe System ein anderer *Gleichgewichtszustand*. Bei geringfügigen Änderungen der Zustandsparameter ist es wahrscheinlich, dass es im gleichen Zustandsfeld bleibt – es ändern sich zwar Eigenschaften und Mengenverhältnisse vorhandener Phasen, aber es treten keine neuen auf. Bei größeren Änderungen werden jedoch Grenzl意思en der Zustandsdiagramme überschritten, so dass ganz neue Phasen gebildet werden müssen. Dies erfordert den Prozess der *Keimbildung* mit anschließendem *Wachstum*.

Die häufigste Änderung von Zustandsparametern besteht in Temperaturänderungen, und nur solche werden nachfolgend behandelt.

Beim Abkühlen

- eines *gasförmigen* Systems (z. B. Metaldampf) erfolgt zunächst bei Unterschreiten des Taupunktes *Kondensation* in Form kleiner Tröpfchen der flüssigen Phase oder *Resublimation* in Form fester Kristalle („Raureif“ bei Wasserdampf);
- eines *flüssigen* Systems (z. B. Legierungsschmelze) erfolgt bei Unterschreiten des Schmelzpunktes bzw. der Liquiduslinie bzw. der eutektischen Temperatur *Kristallisation* oder im graduellen Übergang *glasige Erstarrung*;
- eines *Festkörpers* erfolgt bei Unterschreiten einer Gleichgewichtstemperatur *Phasenumwandlung* (z. B. $\gamma \rightarrow \alpha$ -Eisen oder $\beta \rightarrow \alpha$ -Titan); bei Unterschreiten einer Löslichkeitslinie *Ausscheidung* einer zweiten Phase aus dem übersättigten Mischkristall, bei Unterschreiten einer eutektoiden Temperatur *eutektoider Zerfall* des Mischkristalls in zwei (oder mehr) Phasen.

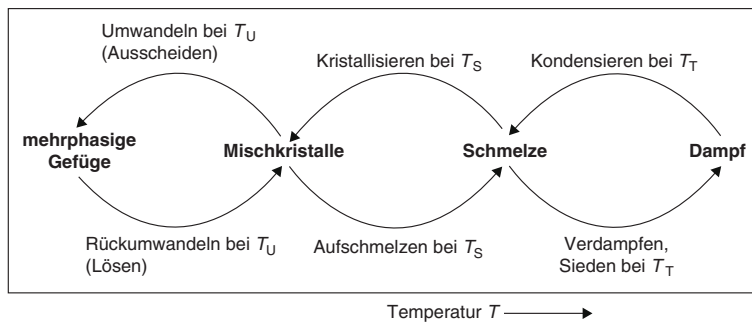


Abb. 7.1 Beispiele für Phasenumwandlungen

Beim Erwärmen

- eines *Festkörpers* erfolgt bei Überschreiten einer Gleichgewichtstemperatur *Phasenumwandlung*, bei Überschreiten einer Löslichkeitslinie *Auflösung* ausgeschiedener Phasen (Homogenisierung), bei Überschreiten einer peritektischen Temperatur *inkongruentes Schmelzen*, d. h. Aufteilung der betreffenden Phase in Schmelze und eine andere Phase, bei Überschreiten der Solidustemperatur *partielles Aufschmelzen*;
- einer *Schmelze* erfolgt *Verdampfung* mit zunehmender Verdampfungsgeschwindigkeit (wie Verdunsten von Wasser), bei Überschreiten der Siedetemperatur Verdampfung unter Bildung von Dampfblasen (wie Kochen von Wasser).

Wir fassen diese Systematik in dem vereinfachten Schema in Abb. 7.1 zusammen.

7.2 Keimbildung (homogen und heterogen)

Kommt es im Verlauf einer Zustandsänderung zur Neubildung einer Phase (s. die Beispiele in Abschn. 7.1), so entstehen zunächst durch Zusammenlagerung weniger Atome extrem kleine lokale Bereiche – z. B. winzige Kügelchen – der neuen Phase; man bezeichnet sie als *Keime*. Prinzipiell müssten diese Keime wachstumsfähig sein, sobald $T < T_U$, wie klein auch immer die *Unterkühlung* ($T_U - T$) ist. In Wirklichkeit ist aber zur Keimbildung eine endliche Unterkühlung ΔT erforderlich. Aus der Abb. 4.1 liest man ab, dass dies gleichbedeutend ist mit einer endlichen (d. h. von Null verschiedenen) thermodynamischen Triebkraft ΔG .

Aus (4.16) folgt zunächst für die treibende Kraft bei einer Phasenumwandlung ganz generell

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7.1)$$

Bei $T = T_U$ ist definitionsgemäß $\Delta G = 0$; in (7.1) eingesetzt:

$$\Delta H = T_U\Delta S. \quad (7.2)$$

Aus (7.2) und (7.1) ergibt sich:

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_U} = \frac{\Delta H(T_U - T)}{T_U} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_U}. \quad (7.3)$$

Eine Unterkühlung um ΔT bzw. ein Energiebetrag ΔG_K wird für die Keimbildung benötigt, weil der Keim eine Oberfläche bzw. Grenzfläche gegenüber der Ausgangsphase besitzt und die Bildung von Grenzflächen in kondensierten Phasen stets einen Energieaufwand erfordert. Er wird als spezifische Grenzflächenenergie γ in der Einheit J/m^2 ($= \text{N/m}$) gemessen (s. Kap. 8).

Grenzflächenenergien sind zwar betragsmäßig klein, aber trotzdem von großer Bedeutung für Zustandsänderungen. Größenordnung von Grenzflächenenergien: $\gamma = 0,2 \dots 2 \text{ J/m}^2$. Mehr Informationen zur Natur der Grenzflächenenergie in Abschn. 8.1.

Somit können folgende Überlegungen angestellt werden:

- Die Bildung von Keimen einer neuen Phase bei einer Umwandlung erfordert den Aufbau von Grenzflächen der Größe A und den entsprechenden Aufwand an Grenzflächenenergie $A \cdot \gamma$.
- Bei sehr kleinen Keimen mit extrem ungünstigem Verhältnis von Oberfläche A zu Volumen V ist der Aufwand für die Grenzflächenenergie $A \cdot \gamma$ größer als der Gewinn an Volumenenergie aus der thermodynamischen Potenzialdifferenz Δg_V (hierbei ist die negative Größe Δg_V der Wert von ΔG für die Phasenumwandlung, nur auf 1 m^3 statt auf 1 mol bezogen). Derartige Keime sind also thermodynamisch instabil; sie bilden sich nur aufgrund statistischer Fluktuationen – also zufallsmäßig – und bauen sich sehr rasch wieder ab.
- Da sehr große Keime mit günstigem Verhältnis A/V gewiss wachstumsfähig sind, muss es einen Keim kritischer Größe (V^* , r^*) geben, bei dessen Weiterbau Aufwand für γ und Gewinn an g_V gerade gleich groß sind. Jeder Keim kritischer Größe, der durch Zufallsprozesse entgegen den Stabilitätstendenzen gebildet wurde, kann durch Anlagerung weiterer Atome unter Energiegewinn stabil ($=$ „automatisch“) weiterwachsen.
- Der kritische Keim wird umso kleiner sein können, je leichter er den Grenzflächenenergie-Aufwand durch den Volumenenergie-Gewinn kompensiert, d. h. je größer die Unterkühlung unterhalb von T_U ist. Daher ist zu erwarten, dass der kritische Keimradius r^* eine stark abnehmende Funktion der Unterkühlung ist: $r^* = f(\Delta T)$. Von r^* wiederum hängt ΔG^* ab, der Zusatzaufwand an thermodynamischem Potenzial für die Bildung kritischer Keime.

Da die Bildung des kritischen Keims ein Zufallsereignis ist, wird sie umso unwahrscheinlicher sein, je größer ΔG^* ist. Es gilt: Je kleiner die Unterkühlung ΔT , desto kleiner ist die verfügbare Volumenenergie Δg_V , desto größer muss der kritische Keimradius r^* angesetzt werden, desto größer wird die Energieschwelle ΔG^* , desto unwahrscheinlicher wird die Keimbildung, desto weniger Keime wird man je Volumeneinheit vorfinden.

Wegen der Investition an neuer Grenzfläche ist Keimbildung ohne Unterkühlung unmöglich.

Geringe Unterkühlung \rightarrow wenige (große) Keime
 Starke Unterkühlung \rightarrow zahlreiche (kleine) Keime

Wir kleiden diese Überlegungen noch in einen mathematischen Ansatz, wobei wir von kugelförmigen Keimen mit dem Radius r ausgehen:

$$\Delta G = -(4\pi r^3/3)\Delta g_V + 4\pi r^2\gamma. \quad (7.4)$$

Der negative erste Summand stellt den Gewinn aus der Phasenumwandlung, der zweite den Aufwand für die Grenzfläche dar.

Diese Funktion ist in Abb. 7.2 graphisch dargestellt. Die Änderung von ΔG , die mit einer sehr geringen Vergrößerung des Keims (von r auf $r + dr$) verbunden ist, erhält man durch Differenziation

$$d\Delta G/dr = -4\pi r^2\Delta g_V + 8\pi r\gamma. \quad (7.5)$$

Man sieht, dass dieser Ausdruck in der „Startphase“ des Keims ($r \approx 0$) positiv ist, weil dann $r^2 \ll r$:

$$(d\Delta G/dr) \rightarrow +8\pi r\gamma \quad \text{für } r \rightarrow 0. \quad (7.5a)$$

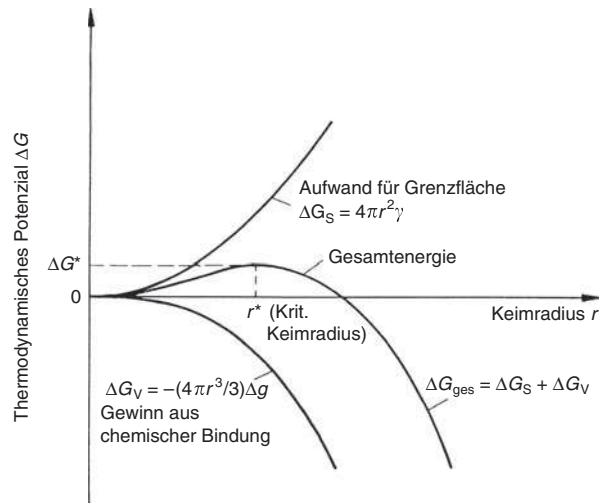
Umgekehrt ist diese Energiebilanz für große Keime ($r^2 \gg r$) ohne Zweifel günstig, weil Δg_V negativ ist

$$(d\Delta G/dr) \rightarrow -4\pi r^2|\Delta g_V| \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (7.5b)$$

Dazwischen liegt der kritische Keimradius, für den $d\Delta G/dr = 0$ sein muss. Durch Nullsetzen von (7.5) folgt

$$r^*(T) = 2\gamma/|\Delta g_V(T)|. \quad (7.6)$$

Abb. 7.2 Thermodynamisches Potenzial als Funktion des Kugelradius bei der homogenen Keimbildung. Durch Zufallsereignisse müssen kritische Keime mit dem Radius r^* entstehen, damit Keimbildung möglich ist



Die Temperaturabhängigkeit von Δg_V ist linear, während die Grenzflächenenergie γ nur sehr schwach von T abhängt. Aus (7.3) leiten wir durch Umrechnung mit dem Molvolumen V_M und Einführen einer Konstante m ab

$$\Delta g_V = \Delta G / V_M = (m / V_M) \Delta T < 0. \quad (7.7)$$

Durch Einsetzen in (7.6) erkennt man, wie der kritische Keim mit zunehmender Unterkühlung ΔT immer kleiner wird:

$$r^*(T) = 2\gamma V_M / m |\Delta T|. \quad (7.8)$$

Die mit dem kritischen Keim verbundene Energieschwelle ΔG^* ergibt sich durch Einsetzen von (7.6) in (7.4) unter Berücksichtigung von (7.3) bzw. (7.8) zu

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta g_V^2} = \text{const} \frac{\gamma^3}{\Delta g_V^2} = \text{const}' \frac{\gamma^3}{\Delta T^2}. \quad (7.9)$$

Diese Energieschwelle ist positiv! Die Formelschreibweise lässt die Konkurrenz von „Aufwand“ (γ) und „Gewinn“ (Δg_V bzw. ΔT) deutlich erkennen. Für $T \rightarrow T_U$ gehen sowohl Δg_V als auch ΔT gegen Null, d. h. ΔG^* geht gegen unendlich: Keimbildung wird beliebig unwahrscheinlich. Natürlich gelten dieselben Überlegungen auch, wenn Keimbildung einer neuen Phase bei Temperaturanstieg erforderlich ist; an die Stelle der Unterkühlung tritt dann die Überhitzung.

Wenn Keimbildung tatsächlich, wie hier beschrieben, inmitten der Ausgangsphase (oft Matrix genannt) erfolgt, spricht man von *homogener Keimbildung*. Den Gegensatz bildet die *heterogene Keimbildung*, bei der „Fremdkeime“ beteiligt sind: Dies sind in der Regel feste Teilchen einer sonst unbeteiligten Phase, vielfach auch die Gefäßwände. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, dass sie von der neu zu bildenden Phase benetzt werden und dass Grenzflächenenergie eingespart wird.

Benetzbarkeit einer Oberfläche (S) durch eine andere Phase (P) liegt dann vor, wenn die Energie der Grenzfläche (S/P) geringer ist als die Oberflächenenergie von S: $\gamma_{S/P} < \gamma_S$ (s. dazu auch Abschn. 8.4).

Beispiele

Alkohol benetzt eine Glasplatte, ein Tropfen breitet sich aus; Quecksilber benetzt die Glasplatte nicht, zieht sich zusammen, bildet kleine Kugeln. Beim Abgießen von Schmelzen wird eine Suspension feiner Feststoffpartikel erzeugt, um die Keimbildung zu erleichtern und die Korngröße zu reduzieren. Oxide funktionieren wegen mangelnder Benetzung relativ schlecht als *Kornfeinungsmittel*. Stattdessen arbeitet man mit intermetallischen Phasen, bei Aluminium mit einer Vorlegierung, die TiAl_3 -Partikel enthält. Die Passfähigkeit von Gitterstrukturen und die Möglichkeit der Ausbildung von Bindungen entscheiden, ob eine Phase benetzt wird.

Die Eigenschaft der Benetzung verkleinert den Term $(+4\pi r^2\gamma)$ in (7.4); damit verringern sich bei sonst gleichen Bedingungen sowohl der kritische Keimradius r^* (7.6) als auch die Keimbildungs-Schwelle ΔG^* (7.9).

Bilden sich Keime an einer bestehenden Grenzfläche, kann ein Teil des Aufwandes an Grenzflächenenergie eingespart werden und Keimbildung wird erleichtert. Man spricht von *heterogener Keimbildung*. Voraussetzung ist, dass die Grenzfläche benetzt wird. Ein praktisches Beispiel sind die Kornfeinungsmittel beim Gießen. Es handelt sich um feine Suspensionen von Feststoffpartikeln mit geeigneten Grenzflächen.

Der Effekt der zweiten Phase wird noch verstärkt, wenn ihre Oberfläche nicht glatt, sondern rau ist: Die zahlreichen trichterförmigen Vertiefungen in einer rauhen Oberfläche begünstigen die Keimbildung durch geometrische Effekte weiter und können die erforderliche Unterkühlung praktisch zum Verschwinden bringen (Abb. 7.3).

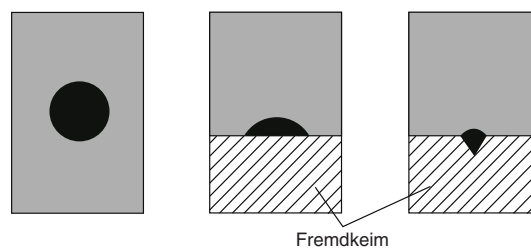


Abb. 7.3 Vergleich der homogenen Keimbildung (*links*) und der heterogenen Keimbildung (*Mitte* und *rechts*). Fremdkeime helfen, Grenzflächenenergie bei der Keimbildung einzusparen. Aufrauen der Grenzfläche verstärkt den Effekt

7.3 Verdampfung und Kondensation

Über flüssigen und über festen Oberflächen herrscht, auch wenn man durch Vakuumpumpen die Atmosphäregase (Luft) entfernt, ein *Dampfdruck*, der allerdings bei gewöhnlichen Temperaturen unmessbar klein sein kann; er nimmt aber mit steigender Temperatur im Sinne einer Arrhenius-Funktion zu:

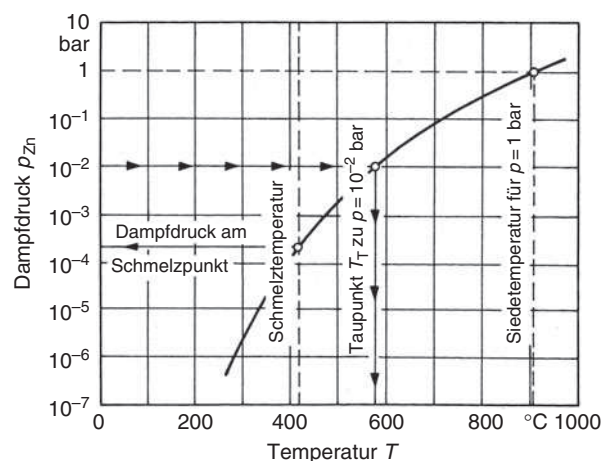
$$p(T) = p_0 \exp(-\Delta H_0/RT). \quad (7.10)$$

Daten für das (relativ leicht verdampfende) Metall Zink sind in Abb. 7.4 wiedergegeben. Ähnlich hohe Dampfdrucke besitzen z. B. Mg und Mn. Dieser Sachverhalt ist wichtig für die Vakuummetallurgie.

Insoweit als (im Prinzip) ständig ein Dampfdruck $p > 0$ herrscht, findet bei dieser Art der Verdampfung keine Phasenneubildung statt, also ist auch keine Keimbildung erforderlich. Anders ist es, wenn der stoffspezifische Dampfdruck $p(T)$ mit *steigender* Temperatur dem Druck der äußeren Gasatmosphäre, p_A , gleich wird: Man nennt diese Temperatur den *Siedepunkt*, weil bei ihr eine im Inneren der flüssigen Phase gebildete Blase stabil wird, also nicht mehr vom äußeren Druck zusammengedrückt wird: Die Flüssigkeit siedet („kocht“). Die Dampfblasenbildung ist ein typischer Fall von Keimbildung. Bleibt sie homogen, so erfordert sie Überhitzung. Meist wird sie heterogen eingeleitet (durch die Gefäßwände oder durch Rührer; in schwierigen Fällen wird die Keimbildungshemmung, weil sie zu nicht ungefährlichem Siedeverzug führt, durch absichtlich beigegebene Fremdkeime (Siedesteinchen) abgebaut.

Kommt man bei vorgegebenem Dampfdruck p von hoher Temperatur, so erreicht man bei T_T (Abb. 7.4) den *Taupunkt*, von dem an die flüssige Phase stabil wird. Wiederum ist bei homogener Keimbildung der neuen Phase eine Unterkühlung erforderlich (Nebelbildung); heterogene Keimbildung ist jedoch ein häufiger Vorgang („Ankeimen“ übersättigter Luftmassen durch Silberjodid-Teilchen zur Vermeidung von Gewitterschäden;

Abb. 7.4 Dampfdruck von Zink in Abhängigkeit von der Temperatur



Sichtbarmachung ionisierbarer Strahlung in der Nebelkammer). Auf gekühlten Substraten scheiden sich Metaldämpfe in Form fester Schichten ab, in der Regel in stängelkristallinen Strukturen, weil Neukeimbildung von Körnern unterdrückt wird (s. die Diskussion am Ende von Abschn. 13.4, Beschichten von Werkstücken). Statt glatter Überzüge können auch einzelne Kristalle wachsen, häufig in nadeliger Form; das Bild eines solchen Kondensats erinnert an Bartstoppeln, die englisch *whiskers* heißen. Auf diese Weise können winzige Haarkristalle mit sehr geringer Versetzungsdichte und daher besonderen Eigenschaften erzeugt werden. Ähnlicher Effekt: Raureif.

7.4 Schmelzen und Erstarren

7.4.1 Wärmetransport

Beim Erstarren einer Schmelze sind die beiden beteiligten Zustände kondensierte Phasen. In vielen Fällen bestimmt der Wärmetransport die Geschwindigkeit des Vorgangs. Dies liegt daran, dass bei der Erstarrung sehr große Wärmemengen ΔH_S frei werden, die es abzuführen gilt. Wie hoch die Werte für ΔH_S liegen können, zeigt die Tab. 4.2. ΔH_S erreicht bei Stoffen auf Schmelztemperatur typisch die gleiche Größenordnung wie der Wert des Integrals $\int c_p dT$ in (4.12).

Je nach dem Verlauf der Abkühlung können zwei grundsätzlich unterschiedliche Fälle auftreten, nämlich *Wärmetransport über den Festkörper* oder *über die Schmelze*. Die zugehörigen Temperaturprofile zeigt Abb. 7.5.

- Auf der linken Seite, Abb. 7.5a und c, schiebt sich eine Erstarrungsfront, ausgehend von der kalten Gefäßwand in die heiße Schmelze hinein. Die Wachstumsrichtung ist dem Wärmestrom entgegengesetzt, der Festkörper ist kälter als die Schmelze.
- Auf der rechten Seite, Abb. 7.5b und d, wachsen Kristallite in einer unterkühlten Schmelze. Das erstarrte Material ist heißer als die umgebende Schmelze, weil bei der Umwandlung die Erstarrungswärme frei wird. Die Wachstumsrichtung verläuft parallel zum Wärmestrom. Dieser zweite Fall, Wärmetransport über die Schmelze, ist typisch für spätere Stadien der Erstarrung, wenn die Geschwindigkeit der Erstarrungsfronten vom Rand klein geworden ist, weil die Temperaturgradienten im Zuge der Abkühlung gesunken sind.

Die Bilanz der Wärmeströme im flüssigen (L) und im festen (S) Zustand ergibt:

$$\lambda_S G_S = \lambda_L G_L + v \Delta H_S. \quad (7.11)$$

Dabei ist $\lambda_{S,L}$ die Wärmeleitfähigkeit, $G_{S,L}$ der Temperaturgradient und v die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront.

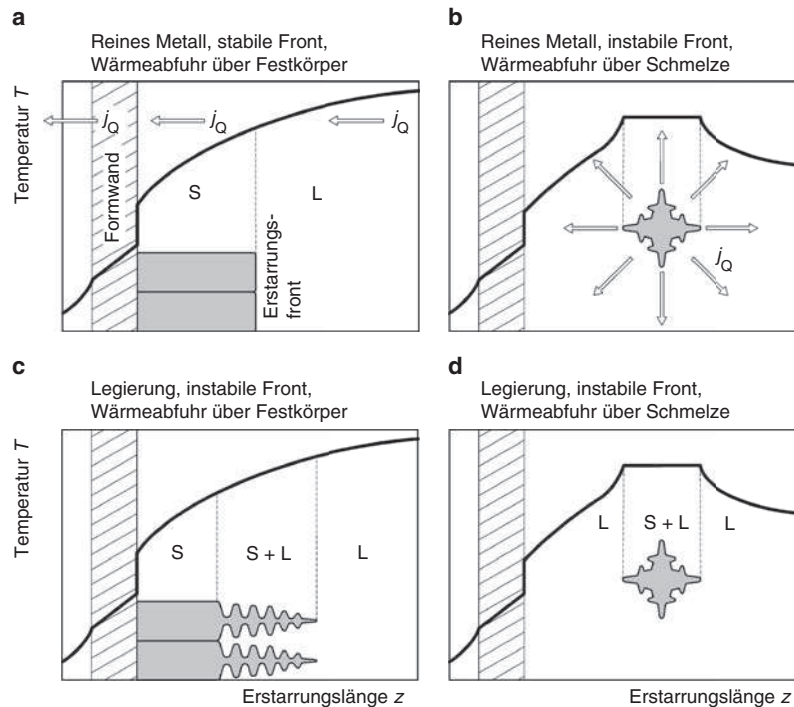


Abb. 7.5 Die Temperaturprofile bei der Erstarrung einer Schmelze können sich sehr unterschiedlich ausbilden, je nachdem ob die Wärmeabfuhr j_Q durch den Festkörper (*links*) oder die Schmelze (*rechts*) erfolgt. Außerdem muss zwischen reinen Metallen (*oben*) und Legierungen (*unten*) unterschieden werden. Nur bei reinen Metallen und Wärmeabfuhr über den Festkörper ist die Erstarrungsfrost grundsätzlich stabil, d. h. es bildet sich eine planare Wachstumsfront und es entstehen keine Dendriten. Um dies zu verstehen, muss man das Phänomen der konstitutionellen Unterkühlung mit berücksichtigen, Abschn. 7.4.2 und 7.4.3

7.4.2 Umverteilung von Legierungselementen. Seigerungen

Wir wollen jetzt den in Abb. 7.5c beschriebenen Fall der Erstarrung einer Legierung, Wärmetransport über den Festkörper etwas genauer betrachten, weil er von besonderer Bedeutung ist. Wir machen dazu folgende vereinfachende Annahmen:

- Der Stofftransport durch *Diffusion im Festkörper* ist vernachlässigbar; lediglich in der Schmelze findet ein nennenswerter Stoffaustausch durch Diffusion statt. Insbesondere die erste Annahme entspricht der Situation, wie sie in der Praxis in der Regel vorliegt; die zweite Annahme werden wir am Ende des Abschnitts eingehender diskutieren und einen wichtigen weiteren Fall kennenlernen.
- Die Solidus- und Liquiduslinien im Zustandsdiagramm können durch Geraden ersetzt werden.

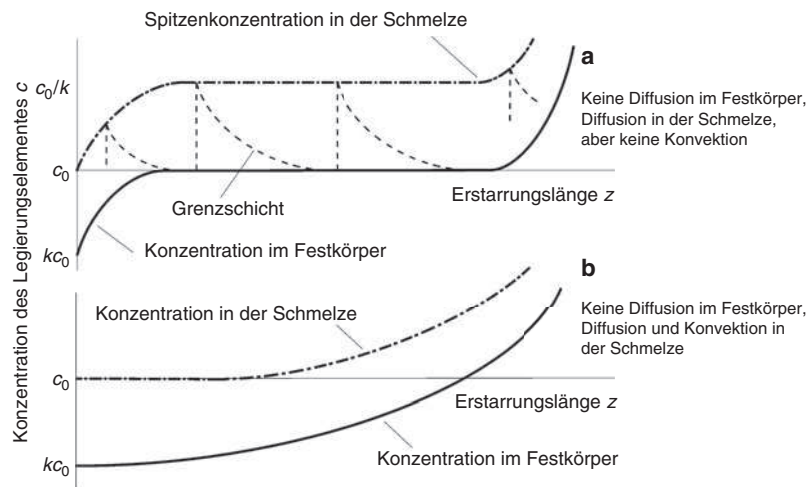


Abb. 7.6 Erstarrung einer Schmelze der Konzentration c_0 . Die Erstarrungsfront läuft von links nach rechts; Wärmeabfuhr geschieht über den Festkörper wie in Abb. 7.5c. Aufgetragen sind die maximale Anreicherung des Legierungselements in der Flüssigkeit vor der Erstarrungsfront und die Konzentration des Legierungselements im Festkörper als Funktion der erstarrten Länge. **a** Ohne Konvektion in der Schmelze erzeugen zurückgewiesene Legierungsatome eine immer stärker aufkonzentrierte Grenzschicht (gestrichelt gezeichnet), aus der sich ein Festkörper abscheidet, der entsprechend dem Zustandsdiagramm immer höhere Konzentrationen an Legierungsatomen aufweist. **b** In diesem Fall ist angenommen, dass starke Konvektion die Ausbildung der angereicherten Grenzschicht verhindert. Die analytische Behandlung führt zu (7.16)

Wir definieren einen Verteilungskoeffizienten k , der angibt, wie sich ein Legierungselement zwischen flüssiger und fester Phase verteilt:

$$k = \frac{c_S}{c_L}, \quad k \neq 1. \quad (7.12)$$

Den Faktor k darf man natürlich nicht mit der Boltzmann-Konstante k in kT verwechseln.

In Abb. 7.6 ist dargestellt, wie sich die Fremdatomkonzentration im Laufe der Zeit, bzw. mit zunehmender Erstarrungslänge entwickelt. Unsere oben gemachten Annahmen entsprechen der oberen Abb. 7.6a. Es wird deutlich, dass es bei der Erstarrung zu einer kräftigen Umverteilung von Legierungselementen kommt. Während in der Schmelze vor der Erstarrung die Ausgangskonzentration c_0 überall gleichmäßig vorlag, variiert die Zusammensetzung nach Erstarrung in Abhängigkeit von der erstarrten Distanz in komplizierter Art und Weise. Bei dem Bild ist angenommen, dass $k < 1$ gilt¹ und dass am Ende der erstarrten Länge keine Restschmelze mehr vorliegt. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. So kann der Rand des Schmelztiiegels erreicht sein oder es können Erstarrungsfronten zusammenstoßen, die sich von verschiedenen Seiten nähern.

¹ Bei $k > 1$ sind die Kurven um die Abszisse gespiegelt, das heißt die Anreicherung im Festkörper geschieht am Beginn der Erstarrung, die Verarmung am Ende.

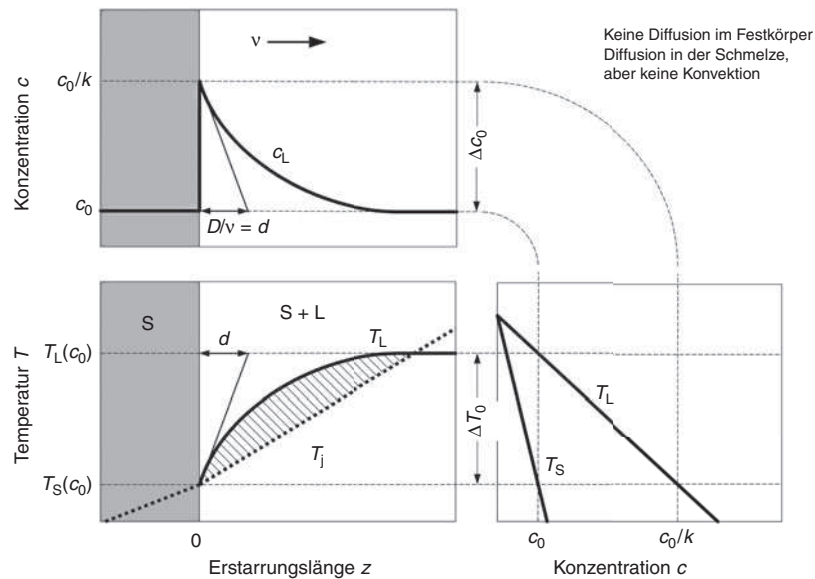


Abb. 7.7 Einzelbetrachtung der Situation aus Abb. 7.6a für den stationären Zustand: Angereicherte Grenzschicht vor der Erstarrungsfreite, zugehöriges Zustandsdiagramm sowie Verlauf der Liquidustemperatur T_L und der tatsächlichen Temperatur T_j . Im gezeigten Fall entsteht ein Bereich der konstitutionellen Unterkühlung (schraffiert), der in Abschn. 7.4.3 diskutiert wird

Nach einem kurzen Einlaufbereich, in dem die Konzentrationen in der flüssigen und der festen Phase ansteigen, wird ein stationärer Zustand erreicht, der dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Schmelze der Konzentration c_0/k einen Festkörper der Konzentration c_0 ausscheidet. Die Situation in diesem Moment ist in Abb. 7.7 noch einmal detaillierter dargestellt.

Der Grund für die Umverteilung von Legierungselementen ist die *Abnahme der Löslichkeit* beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand. Die vom Festkörper zurückgewiesenen Legierungsatome erhöhen die Konzentration in einer dünnen Grenzschicht vor der Erstarrungsfreite. Die Erstarrungsfreite schiebt diese Schicht von angereicherter Schmelze vor sich her. Die Höhe der Aufkonzentration in der Schicht steigt allmählich von c_0 ausgehend an, bis ein stationärer Wert bei c_0/k erreicht ist. Der erstarrte Mischkristall verschiebt sich entsprechend in seiner Konzentration von $k \cdot c_0$ nach c_0 , wie vom Zustandsdiagramm vorgegeben. Eine weitere Aufkonzentration ist nicht möglich, da im stationären Zustand die erstarrte Schmelze in ihrer Zusammensetzung genau der Ausgangsschmelze entspricht. Anders ausgedrückt: Würden wir ein Referenzsystem betrachten, bei dem ein Rahmen mit einer bestimmten Erstarrungslänge mit der Erstarrung mitläuft, würde der Konzentrationsverlauf im stationären Bereich unverändert bleiben. Was pro Zeiteinheit auf der einen Seite an Legierungsatomen neu dazukommt, wird auf der anderen Seite entfernt. Die Situation ändert sich erst wieder, wenn das Ende der Erstarrung erreicht wird und die vor der Erstarrungsfreite aufkonzentrierte Schicht selbst erstarrt.

Zum Verständnis sollte man noch beachten, dass zu jeder geänderten Schmelzekonzentration c_L entsprechend dem Zustandsdiagramm eine geänderte Liquidustemperatur T_L gehört. So gilt bei der allmählichen Anreicherung der Grenzschicht vor der Erstarrungsfront, dass sich die Erstarrungsfront entlang des Gradienten räumlich verschiebt, bis ein Arbeitspunkt mit entsprechend niedrigerer Temperatur gefunden ist. Die Erstarrungstemperatur in Abb. 7.6 ist nicht konstant. Eine andere Folge ist die Entstehung eines Bereiches der *konstitutionellen Unterkühlung* vor der Erstarrungsfront, wie in Abschn. 7.4.3 besprochen wird.

Den Ausgangspunkt unserer Betrachtung stellte die Bedingung dar, dass zwar in der flüssigen Phase ein gewisser Konzentrationsausgleich möglich ist, dass dieser aber durch die begrenzte Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse nicht vollständig erfolgt. Was passiert, wenn wir den Konzentrationsausgleich stark beschleunigen, zum Beispiel durch Konvektion? Abb. 7.6b zeigt das Ergebnis. Es entsteht keine angereicherte Schicht, weil sie „weggerührt“ wurde. Die zurückgewiesenen Legierungselemente verteilen sich gleichmäßig in der gesamten Schmelze. Die Konzentration der Schmelze steigt nur ganz langsam von c_0 aus an und entsprechend langsam steigt die Konzentration im Festkörper.

Der Anstieg der Konzentration in der Schmelze als Funktion des erstarrten Phasenteils f_S kann berechnet werden. Man setzt dazu die zurückgewiesene Menge an Legierungsbestandteil gleich dem Konzentrationsanstieg in der Schmelze:

$$(c_L - c_S)df_S = (1 - f_S)dc_L. \quad (7.13)$$

Mit $c_S = k \cdot c_0$ und „Trennung der Variablen“:

$$\int_0^{f_S} \frac{1}{(1 - f_S)} df_S = \frac{1}{(1 - k)} \int_{c_0}^{c_L} \frac{1}{c_L} dc_L, \quad (7.14)$$

$$\ln(1 - f_S) = \frac{1}{(1 - k)} \ln \frac{c_L}{c_0}, \quad (7.15)$$

$$c_L = c_0(1 - f_S)^{k-1}. \quad (7.16)$$

Gl. (7.16) wird als *Scheil-Gleichung* bezeichnet und spielt eine wichtige Rolle, wenn versucht wird, mit analytischen oder numerischen Methoden Erstarrungsgefüge zu berechnen. Die c_L -Werte steigen nach (7.16) am Ende der Erstarrung steil an, gehen sogar ins Unendliche, denn über das Gesamtvolumen betrachtet muss der Mittelwert c_0 herauskommen, d. h. die Flächen oberhalb und unterhalb der Abszisse müssen gleich sein. In den realen Systemen wird der Anstieg dadurch beendet, dass ein Eutektikum erreicht wird.

Auf Grund der oben beschriebenen Vorgänge sind Legierungselemente im Korn nicht gleichmäßig verteilt; man spricht von *Mikroseigerung* oder *Kornseigerung*. Durch die inhomogene Verteilung können die Eigenschaften von Werkstoffen verschlechtert werden,

denn die Konzentration der Legierungselemente ist ja nicht willkürlich gewählt, sondern im Zuge der Werkstoffentwicklung sorgfältig optimiert. Anhäufungen von Legierungselementen führen in einigen Systemen zur Ausscheidung unerwünschter Sprödphasen, wie der bei Stählen und Superlegierungen gefürchteten σ -Phase. Es wird deshalb in der Praxis viel Mühe darauf verwendet, Mikroseigerungen durch Wärmebehandlung aufzuheben (s. Abschn. 15.6, Nickel und Nickellegierungen).

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob man besser schnell oder langsam erstarren soll, um Mikroseigerung zu minimieren. Bei langsamer Erstarrung und längerer Zeit bei hoher Temperatur könnte man hoffen, dass die dann wirksameren Diffusionsvorgänge zu einer gleichmäßigeren Verteilung führen. Andererseits hat die rasche Erstarrung den Vorteil, dass feinere Körner gebildet werden, weil die Keimbildung erleichtert ist (s. die Argumentation oben in Abschn. 7.2). Das ändert zwar nichts am Konzentrationsprofil entsprechend (7.16). Wenn die Mikroseigerung aber auf einer kleineren Längenskala entsteht, werden anschließende Homogenisierungen durch Diffusionsprozesse bei Glühung erleichtert, weil Gradienten steiler und Diffusionswege kürzer sind. In der Praxis hat sich die schnelle Abkühlung eindeutig als der erfolgreiche Weg durchgesetzt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es nicht zweckmäßig, die Taktzeit in Gießanlagen deutlich zu verlängern, welche zwangsläufig als komplexe Anlagen hohe Maschinen-Stundensätze aufweisen.

Als Mikroseigerung bezeichnet man die nach der Erstarrung vorliegende ungleichmäßige Verteilung der Legierungselemente, die den Erstarrungsweg nachzeichnet. Ursache ist die unterschiedliche Löslichkeit der Legierungselemente in der festen und flüssigen Phase. Vom Festkörper zurückgewiesene Atome reichern sich in einer Grenzschicht vor der Erstarrungsfront an.

Während Seigerungen in der Regel unerwünscht sind, kann man sich den Umverteilungseffekt auch zu nutze machen, wie das beim *Zonenreinigen* geschieht. Dieser Prozess bildet die Grundlage der Herstellung von sehr reinem Silicium als Ausgangsprodukt für die Mikroelektronik. Durch eine geeignete Heizvorrichtung wird eine schmale Schmelzzone durch einen Stab aus dem zu reinigenden Material gezogen. Die geringe Ausdehnung der Schmelzzone unterdrückt Konvektion und erlaubt den Verzicht auf einen Tiegel, weil die Schmelze von der Oberflächenspannung gehalten wird. Nach dem ersten Durchgang erhält man ein Konzentrationsprofil wie in Abb. 7.6a gezeigt. Mit jedem weiteren Durchgang verlängert sich der Anfangsbereich mit der abgesenkten Konzentration an Verunreinigungen $k \cdot c_0$. Wiederholt man den Prozess sehr oft (50-mal und mehr), so erhält man einen Stab, der über den Großteil der Länge gereinigt ist und bei dem die Verunreinigungen in einem kurzen Bereich am Ende abgelegt wurden. Zonenreinigen wirkt als „thermodynamischer Besen“. Um den Prozess zu beschleunigen, lässt man zweckmäßig viele Zonen in einem „Vielfachheizeraufbau“ gleichzeitig durch den Stab marschieren.

7.4.3 Instabilität der Wachstumsfront, Dendriten

Betrachtet man Gussgefüge von technischen Werkstoffen, so fällt insbesondere ihre *dendritische*² Struktur auf. Abb. 7.8 illustriert diesen Sachverhalt. Links ist das dendritische Wachstum schematisch dargestellt. Die Erstarrungsfront ist nicht etwa eben, sondern in bizarre, verzweigte Strukturen aufgefächert. Die Dendriten wachsen parallel mit gleicher Gitterorientierung. Mit zunehmender Abkühlung und zunehmendem erstarrten Gefügeanteil verdicken sich die Äste der Dendriten bis schließlich durch das Zusammenwachsen paralleler Dendriten ein geschlossener Kristall entsteht.

Rechts in Abb. 7.8 ist eine lichtmikroskopische Gefügeaufnahme gezeigt. Die Betrachtungsebene stellt einen Schnitt senkrecht zur Wachstumsrichtung der Dendriten dar. Die Dendriten werden hier sichtbar, weil durch das dendritische Wachstum die räumliche Bewegung der Erstarrungsfront vorgegeben ist und weil diese Bewegung eine charakteristische Umverteilung der Legierungselemente nach sich zieht, vergleiche die Diskussion im vorausgehenden Abschnitt, insbesondere zu (7.16). Jeder wachsende dendritische Arm hinterlässt ein Konzentrationsprofil ähnlich Abb. 7.6. Die ungleichmäßige Verteilung der Legierungselemente kann durch Ätzen sichtbar gemacht werden.

Wie kommt es nun zu dieser überraschenden Ausformung der Wachstumsfront? Man führt die Entstehung der Dendriten auf ein *Instabilitätsphänomen* der Grenzfläche zurück.

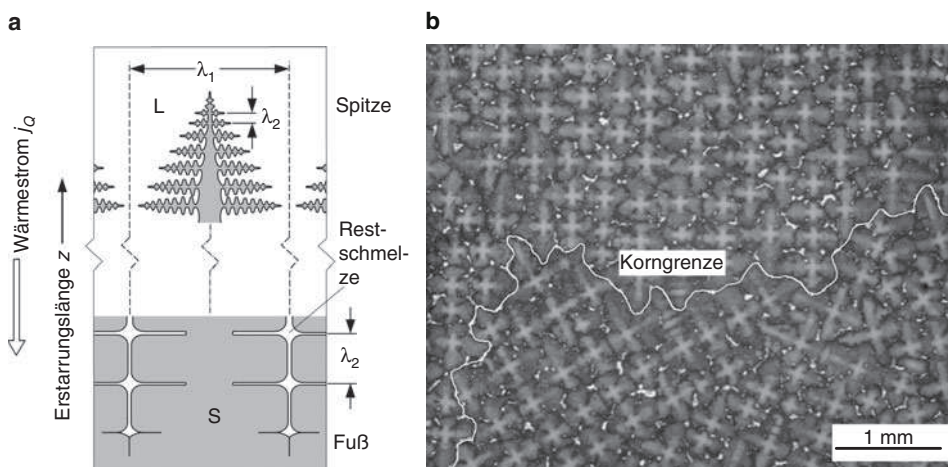


Abb. 7.8 Dendritische Struktur im Gussgefüge. **a** Schematische Darstellung, Längsschnitt parallel zur Erstarrungsrichtung. Der Wärmestrom, der die Bewegung der Erstarrungsfront auslöst, ist dem Wachstum entgegengerichtet. **b** Schliffbild, Nickelbasis-Gusslegierung, Betrachtungsfläche senkrecht zur Erstarrungsrichtung. Im Schnitt sehen die Dendriten wie vierblättrige Kleeblätter aus. Durch unterschiedliche Orientierungen der Dendriten lassen sich Korngrenzen erkennen; eine Korngrenze ist im Bild als helle Linie markiert

² aus dem Griechischen: dendros = Baum.

Wir stellen uns vor, dass sich beim Vorrücken der Wachstumsfront eine zufällige Ausstülpung bildet. Eigentlich würde man erwarten, dass die Grenzflächenenergie eine so entstandene Nase „ausbügelt“. Außerdem stößt eine derartige Störung in heißere Schmelze vor und sollte deshalb abschmelzen. Oberflächenenergien sind aber klein. Betrachtet man außerdem Abb. 7.5 in diesem Zusammenhang etwas genauer, so stellt man fest, dass das Argument des Abschmelzens nur bei Teilbild a wirklich greift (reines Metall, Wärmeabfuhr über Festkörper). In den drei anderen gezeigten Fällen stößt die Ausstülpung in ein Gebiet vor, in dem die Unterkühlung größer wird und das Wachstum sich deshalb beschleunigt, d. h. die Grenzfläche wird tatsächlich instabil. Das dendritische Wachstum ist in Abb. 7.5 in den Teilbildern b, c, und d entsprechend als Aufbrechen der planaren Front schematisch angedeutet.

Seine genaue verzweigte Gestalt und vierzählige Symmetrie verdankt der Dendrit der Tatsache, dass in kubischen Systemen die Anlagerung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung leichter möglich ist als in anderen Richtungen. Entsprechend weisen Primär-, Sekundär und Tertiärarme des Dendriten in $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

In dem für die Praxis besonders wichtigen Fall von Abb. 7.5c (Legierung, Wärmeabfuhr über Festkörper) ist das dendritische Wachstum an das Auftreten der *konstitutionellen Unterkühlung* gebunden. Die mit Fremdatomen angereicherte Grenzschicht vor der Erstarrungsfront führt zu der in Abb. 7.7 gezeigten Ortsabhängigkeit der Erstarrungstemperatur $T_L(z)$. Je nach Temperaturanstieg vor der Erstarrungsfront $T_j(z)$ entsteht ein Bereich, in dem die Schmelze unterkühlt ist, d. h. in dem gilt $T_j < T_L$ (schraffierter Bereich in Abb. 7.7). Damit konstitutionelle Unterkühlung auftritt, muss der Anstieg der tatsächlichen Temperatur vor der Erstarrungsfront in der Schmelze $T_j(z)$ kleiner sein als der Anstieg der Liquidustemperatur $T_L(z)$.

Um diesen Sachverhalt mathematisch formulieren zu können, führen wir in Abb. 7.7 die Tangente an die $T_L(z)$ -Kurve und den Achsenabschnitt d ein. Da es sich bei der Ausbreitung der angereicherten Legierungsatome in die Schmelze um einen diffusionskontrollierten Vorgang handelt, setzen wir an (vgl. Abschn. 6.1.3)

$$d = \sqrt{Dt}. \quad (7.17)$$

Mit $d = v \cdot t$ können wir (7.17) umschreiben

$$d = D/v. \quad (7.18)$$

Damit konstitutionelle Unterkühlung auftreten kann, muss für den Temperaturgradienten in der Flüssigkeit G_j gelten:

$$G_j \leq \frac{T_L - T_S}{d}, \quad G_j \leq \frac{\Delta T_0}{d}, \quad (7.19)$$

oder

$$\frac{v}{G_j} \geq \frac{D}{\Delta T_0}, \quad (7.20)$$

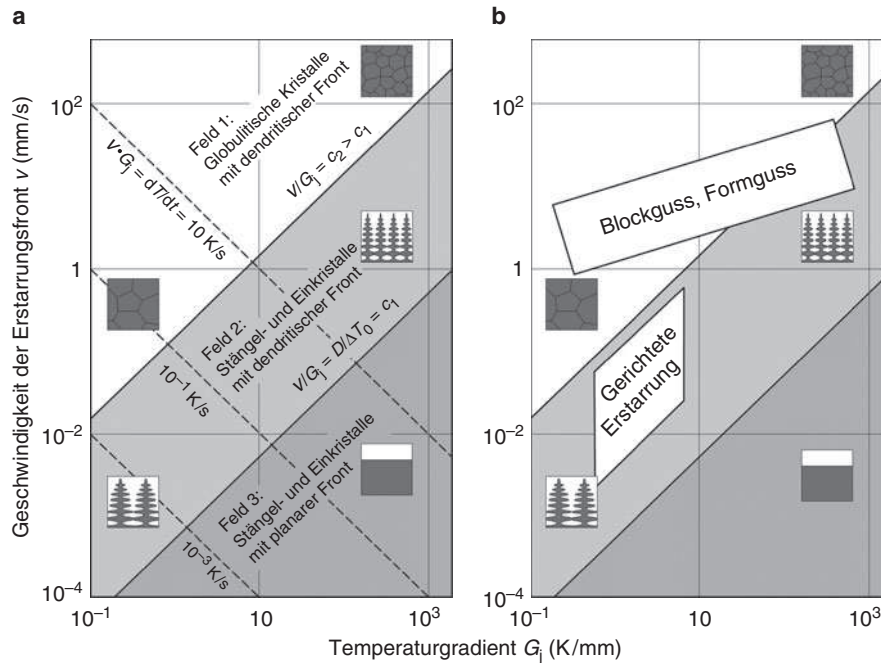


Abb. 7.9 Vorgänge bei der Erstarrung einer Legierungsschmelze mit Wärmeableitung über den Festkörper (s. Abb. 7.5c). Je nach Kombination von v und G_j findet man unterschiedliche Erstarrungsmorphologien. Die einzelnen Felder sind durch Linien mit konstantem v/G_j -Wert getrennt. Mit höherem v/G_j -Wert steigt die konstitutionelle Unterkühlung und die Erstarrung ändert sich von planarer zu dendritischer Front. Bei sehr hohen v/G_j -Werten bricht die gerichtete Erstarrung zusammen und es bilden sich gleichachsige Kornstrukturen aus der unterkühlten Schmelze. Bei konstantem Verhältnis v/G_j , aber größer werdendem Produkt $v \cdot G_j$ (was der Abkühlgeschwindigkeit entspricht) wird die Mikrostruktur feiner. **a** Gefüge; **b** Typische Gießbedingungen

wobei D für den Diffusionskoeffizienten steht und ΔT_0 für das Schmelzintervall der jeweiligen Legierung.

Gl. (7.20) zeigt, dass die konstitutionelle Unterkühlung je stärker ausgeprägt ist, desto größere Werte der Quotient v/G_j annimmt. Dies hat zu den bekannten v - G_j -Diagrammen geführt, um die Vorgänge bei der Erstarrung einer Schmelze zusammenzufassen, vergleiche Abb. 7.9.

In Abb. 7.9 sind Hilfslinien eingezeichnet, entlang derer v/G_j einen konstanten Wert einnimmt. Dadurch wird das Diagramm in drei Felder eingeteilt, die durch unterschiedlich starke konstitutionelle Unterkühlung gekennzeichnet sind. Je nach Wahl der Gießbedingungen, v und G_j , sagt das Diagramm unterschiedliche Erstarrungsmorphologien voraus. Es wird verständlich, dass bei steigendem v und sinkendem G_j die Strukturen von planarer zu dendritischer Erstarrung übergehen. (Die zelluläre Erstarrung, bei der keine Sekundärarme der Dendriten auftreten, behandeln wir hier nicht.) Bei sehr hohem v und sehr

niedrigem G_j bricht die gerichtete Erstarrung zusammen und es entstehen Kristalle aus der unterkühlten Schmelze. Dies wird im folgenden Abschnitt behandelt.

Dendriten entstehen durch Instabilität der Wachstumsfront bei der Erstarrung. Zufällig gebildete „Nasen“ stoßen in Schmelzebereiche vor, in denen die Unterkühlung zunimmt. Die genaue Form spiegelt Richtungen erhöhter Anlagerungsgeschwindigkeit wieder.

7.4.4 Ausbildung der Kornstruktur. Einkristalle, Stängelkristalle, Polykristalle

Gussstücke, ganz gleich ob Halbzeuge oder Formteile, sind durch eine *Vielfalt von Kornstrukturen* gekennzeichnet, häufig in ein- und demselben Teil. Dies lässt sich grundsätzlich mit Argumenten über die Art des Wärmestroms und die Stärke der Unterkühlung erklären, die oben bereits eingeführt worden sind.

Sehr häufig werden drei unterschiedliche Zonen im Korngefüge beobachtet, wie in Abb. 7.10 zu sehen. Diese Zonen entstehen zeitlich nacheinander im Zuge des Erstarrungsprozesses, der von der Formschale ins Innere des Gussstücks fortschreitet. Im unmittelbaren Kontakt mit der kalten Formwand bildet sich gleich nach der Formfüllung eine dünne unterkühlte Schmelzeschicht aus, Zone 1. Sie erstarrt *gleichachsiger*, weil der Wärmestrom in die Schmelze hinein erfolgt. Zone 1 ist sehr feinkörnig, weil die Keimbil-

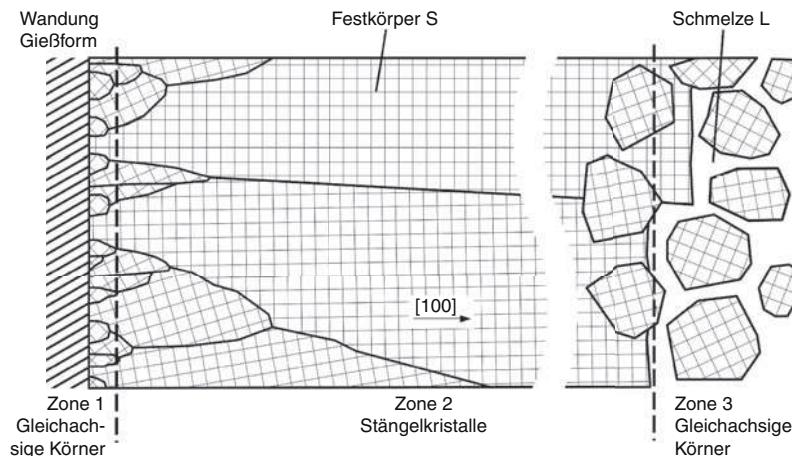


Abb. 7.10 Kornstruktur in einem Werkstück, das von der Wandung der Gießform ausgehend erstarrt. Die dendritische Feinstruktur der Erstarrungsfront ist hier vernachlässigt. Ein Realbeispiel für Stängelkristalle zeigt Abb. 3.9

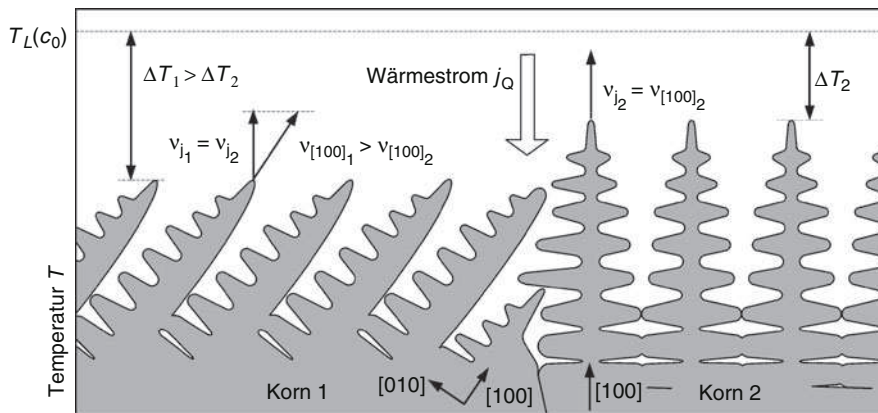


Abb. 7.11 Korn- und Orientierungsauslese bei der Erstarrung. Dargestellt ist der stationäre Zustand mit gleicher Wachstumsgeschwindigkeit der beiden Körner, der sich nach längerem Wachstum einstellt. Korn 1 war ungünstig orientiert und ist zurückgefallen, bis durch die kleiner werdende Schmelztemperatur mehr Triebkraft zur Verfügung gestellt wird und gleiches v_j realisiert werden kann. Wegen des räumlichen Versatzes der Kornfronten kann Korn 2 Korn 1 überwachsen

dung durch hohe Unterkühlung begünstigt wird. Außerdem kann die Formwand, falls sie benetzt wird, Fremdkeimplätze zur Verfügung stellen.

Ausgehend von Zone 1 schiebt sich eine Erstarrungsfront in die Schmelze hinein, die dem Wärmestrom entgegengerichtet ist. Das Temperaturprofil entspricht in dieser Zone 2 der Abb. 7.5c. Die Körner verlängern sich stängelförmig, weil vor der Erstarrungsfront nur selten neue Körner gebildet werden können, da die Unterkühlung fehlt oder bestenfalls nur in einer sehr schmalen Grenzschicht vorhanden ist und da Keimbildung grundsätzlich mit Aufwand verbunden ist (s. Diskussion am Anfang des Kapitels). Stattdessen wachsen die in der Front bereits vorhandenen Körner im Temperaturgradienten weiter und längen sich aus. Mit der Stängelkristallbildung in Zone 2 ist gleichzeitig eine Orientierungsauslese verbunden. Einige wenige, ideal in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientierte Körner überwachsen die anderen ungünstiger orientierten. Den Grund verdeutlicht Abb. 7.11. Die Dendriten zeigen in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, weil dies die Richtung der schnellen Anlagerung darstellt. Bei gleicher Unterkühlung und damit gleicher Anlagerungsgeschwindigkeit in $\langle 100 \rangle$, resultiert für das ungünstig ausgerichtete Korn 1 in Abb. 7.11 eine kleinere Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung des Wärmestroms j_Q . Das Korn wird deshalb zurückfallen bis zu einer Position, wo durch die entsprechende stärkere Unterkühlung $v_{(100)}$ soweit ansteigt, dass v_j für Korn 1 und 2 gleich groß wird. Jetzt ist ein stationärer Zustand erreicht, aber die Fronten von Korn 1 und 2 befinden sich nicht mehr auf gleicher Höhe. Wenn Korn 1 in dieser Weise „hinterhinkt“, eröffnet sich für die Dendritensekundärarme von Korn 2 die Möglichkeit, wachsenden Dendritenstämmen von Korn 1 den Weg abzusperren, d. h. Korn 2 überwächst Korn 1.

Mit zunehmender Dauer der Erstarrung kühlt sich die Schmelze immer weiter ab und der Temperaturgradient wird immer flacher. Die konstitutionelle Unterkühlung wird entsprechend immer stärker. Schließlich sind große Schmelzevolumina vor der Front unterkühlt, in denen sich Keime bilden, die gleichachsig in alle Raumrichtungen wachsen. Dieser Bereich ist als Zone 3 in Abb. 7.10 gekennzeichnet. Den Temperaturverlauf beschreibt Abb. 7.5d.

In Gusstücken und Schweißnähten findet man die unterschiedlichsten Kornformen. Das v - G_j -Diagramm kann benutzt werden, um die unterschiedlichen Strukturen zu erklären.

Ähnliche Verhältnisse und Übergänge zwischen unterschiedlichen Bedingungen und Strukturen findet man beim *Blockguss*, beim *Strangguss*, beim *Formguss* oder beim *Schweißen*, wenn auch nicht in jedem Fall alle drei Zonen ausgebildet sein müssen (vgl. Abschn. 13.2.2, 13.2.3 und 13.3.1). Beim Schweißen etwa fehlt die Zone 1, weil die Nahtflanken auf Schmelzetemperatur erhitzt werden oder beim Druckguss fehlt die Zone 2, weil die Abkühlung zu schnell erfolgt. Letztlich hängt die Gefügeeinstellung davon ab, welche Erstarrungsgeschwindigkeiten und welche Temperaturgradienten im einzelnen vorliegen. Die allmähliche Veränderung der Erstarrungsbedingungen und das Überschreiten der Grenze stängelkristallin/gleichachsige Erstarrung kann deshalb auch im v - G_j -Diagramm nachvollzogen werden, siehe Abb. 7.9b, wobei man sich beim Blockguss in der Tendenz zeit- und wegabhängig von großen Gradienten am Anfang des Prozesses zu geringen Gradienten am Schluss bewegt.

Einen speziellen Fall stellt das Gießen von *einkristallinen Turbinenschaufeln* im Feinguss dar (vgl. Abschn. 13.2.3 und Abb. 3.9). Hierzu wird die Superlegierungs-Schmelze (Abschn. 15.6) im Vakuum in eine keramische Form gefüllt, die auf Schmelzetemperatur vorgeheizt ist. Die gefüllte keramische Form wird dann aus dem Formenheizer langsam abgesenkt. Außerhalb des Formenheizers ist es kalt, weswegen sich in der Form ein vertikaler Temperaturgradient ausbildet, der eine *gerichtete Erstarrung* treibt. Die zunächst stängelkristalline Erstarrung wird in eine einkristalline Erstarrung überführt, indem man die Erstarrungsfront durch eine geometrische Verengung führt, die nur ein Korn passieren kann („Schweineschwänzchen“). Durch ständige Weiterentwicklung der Kühlmöglichkeiten in den Anlagen treibt man den vertikalen Temperaturgradienten so hoch wie möglich. Den Arbeitspunkt des Prozesses findet man im v - G_j -Diagramm. Da aus wirtschaftlichen Gründen die Erstarrungsgeschwindigkeit so hoch wie möglich sein soll, wählt man bei gegebenem Gradienten den Arbeitspunkt so dicht wie möglich an der Grenzlinie, bei der mit dem Zusammenbruch der gerichteten Erstarrung gerechnet werden muss, siehe Abb. 7.9b.

7.4.5 Eutektische Erstarrung

Eine eutektische Schmelze zerfällt bei einer Temperatur T_E in zwei feste Phasen α und β (s. Abschn. 4.6.2, insbesondere (4.33)). Es gibt wie bei reinen Stoffen kein Fest–Flüssig-Intervall, keine dendritischen Instabilitätsphänomene der Wachstumsfront bei Erstarrung im Temperaturgradienten. Zusammen mit dem tiefen Schmelzpunkt stellt dies die Grundlage der guten Gießbarkeit eutektischer Zusammensetzungen dar, siehe Abschn. 13.2.3. Beispiele für Legierungen mit ganz oder nahezu eutektischer Zusammensetzung sind Gusseisen, AlSi-Gusslegierungen und die verschiedensten Lotsysteme in der Elektronik.

Eutektische Systeme können auf vielfältige Art und Weise erstarren. Da aus der Schmelze heraus zwei Phasen gleichzeitig gebildet werden müssen, beobachtet man häufig, dass die neuen Phasen als Lamellenpaket nebeneinander in die Schmelze hineinwachsen, siehe Abb. 7.12. Der Lamellenabstand λ wird je feiner, desto größer Unterkühlung und Wachstumsgeschwindigkeit der Front ausgebildet sind. Das System sucht hier einen Kompromiss zwischen Aufwand an Grenzflächenenergie und Länge der Diffusionswege. Wenn sich beispielsweise die Phase α bildet, reichert sich die Schmelze an B-Atomen vor der Schicht an. Das gleiche geschieht vor der β -Phase in Bezug auf die A-Atome. Wachstum des Eutektikums setzt voraus, dass die Anreicherung durch Diffusion abgebaut wird. Die einsetzenden Ströme von B-Atomen sind durch die Pfeile in Abb. 7.12 angedeutet. Die Diffusion der A-Atome erfolgt in umgekehrter Richtung. Wenn der Lamellenabstand sinkt, werden die Diffusionswege kürzer. Andererseits steigt der Aufwand an α - β -Grenzfläche.

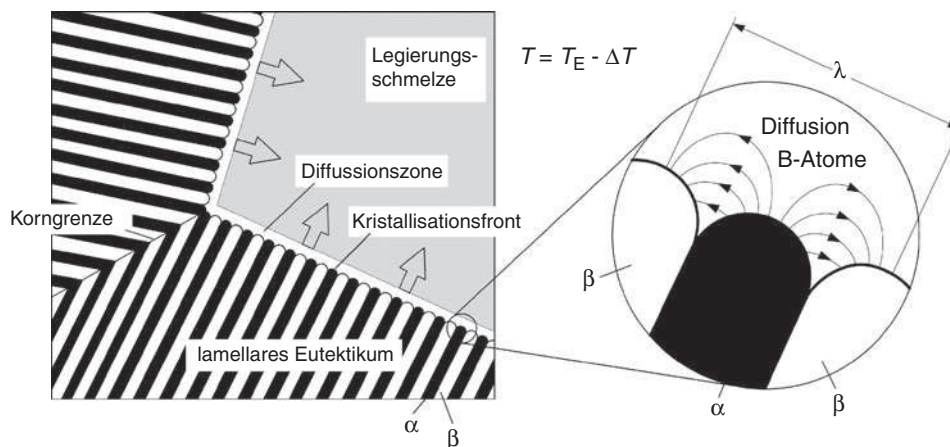


Abb. 7.12 Lamellare Erstarrung einer eutektischen Schmelze. Am Beispiel der B-Atome sind die Diffusionswege vor der Erstarrungsfront angedeutet. Ein Realbeispiel für ein Eutektikum zeigt Abb. 3.14