

Zur Thermodynamik der raschen Erstarrung mehrkomponentiger Schmelzen

A. Ludwig, Gießerei-Institut der RWTH Aachen

Einleitung

Bei der Erstarrung von Legierungen kommt es im allgemeinen zu einer Entmischung an der fest/flüssig Phasengrenze. Ist die Erstarrungsgeschwindigkeit hinreichend hoch, so führt eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht zu einer Verringerung der Entmischungstendenz. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff "solute trapping" bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell vorgestellt, das auf einer Theorie für binäre Systeme [1] basiert und das "solute trapping" bei der Erstarrung von mehrkomponentigen Schmelzen beschreibt. Darüber hinaus wird eine Beziehung zwischen der Erstarrungsgeschwindigkeit und der treibenden Kraft abgeleitet, die zeigt, wie im Grenzfall verdünnter mehrkomponentiger Systeme der korrekte Ansatz für die sogenannte "kinetische Unterkühlung" lauten muß.

Ratentheorie für mehrkomponentige Systeme

I. Erste Response-Funktionen

Betrachtet sei eine feste Phase bestehend aus n -Komponenten (Atome oder Moleküle), die mit konstanter Geschwindigkeit V in eine Schmelze hineinwächst. Zur Vereinfachung der Ableitung wird angenommen, daß alle Komponenten sowohl im Festkörper als auch in der Schmelze das gleiche Atomvolumen Ω besitzen. Seien (C_S^1, \dots, C_S^n) und (C_L^1, \dots, C_L^n) die Molenbrüche der verschiedenen Komponenten im Festkörper (S) bzw. in der Schmelze (L) direkt an der Phasengrenze. Dann ergibt sich der sogenannte "diffusive" Fluß der i -ten Komponente J_D^i zu folgendem Ausdruck:

$$J_D^i := C_L^i \cdot V / \Omega - J^i = (C_L^i - C_S^i) \cdot V / \Omega. \quad (1)$$

Die kinetische Ratentheorie definiert den diffusiven Fluß der i -ten Komponente, der durch einen Platzwechselfvorgang mit der j -ten Komponente hervorgerufen wird, durch die Differenz von Hin- und Rückreaktion (Abb. 1):

$$J_D^{i,j} := J_{D+}^{i,j} - J_{D-}^{i,j} \quad (2)$$

mit

$$J_{D+}^{i,j} = \frac{fV\delta}{\Omega} C_L^i C_S^j \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad \text{und} \quad J_{D-}^{i,j} = \frac{fV\delta}{\Omega} C_S^i C_L^j \exp\left(-\frac{Q_D + (\Delta\tilde{\mu}^j - \Delta\tilde{\mu}^i)}{RT}\right) \quad (3)$$

sowie

$$\Delta\tilde{\mu}^i = \Delta\mu^i - RT \ln(C_S^i / C_L^i). \quad (4)$$

Der gesamte Fluß der i -ten Komponente J_D^i ergibt sich aus der Summe aller Platzwechselfvorgänge der i -ten Komponente mit den im System vorhandenen Komponenten $j = 1, \dots, n$,

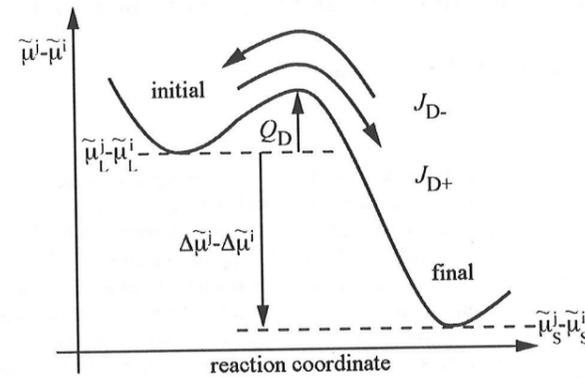


Abb. 1: Reaktionsdiagramm für den Platzwechsel i - j . Anfangszustand: i in der Schmelze und j im Festkörper; Endzustand: i im Festkörper und j in der Schmelze (nach [1]).

$$J_D^j = \sum_{i=1}^n J_D^{i,j} = \sum_{i=1}^n (J_{D+}^{i,j} - J_{D-}^{i,j}) \quad (5)$$

$$= \frac{V_D}{\Omega} \cdot \sum_{i=1}^n (C_L^i C_S^j - \kappa^{i,j} C_S^i C_L^j),$$

mit

$$\kappa^{i,j} := \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{\mu}^j - \Delta\tilde{\mu}^i}{RT}\right) \quad \text{und} \quad V_D := f v \delta \exp(-Q_D / RT). \quad (6)$$

woraus sich die *ersten Response-Funktionen* für das n -komponentige System ergeben:

$$(C_L^j - C_S^j) \frac{V}{V_D} = \sum_{i=1}^n (C_L^i C_S^j - \kappa^{i,j} C_S^i C_L^j) \quad \text{mit } j = 1, \dots, n. \quad (7)$$

Unter Verwendung von $C_L^1 + \dots + C_L^n = 1$ und bei entsprechender Umformung, ergibt sich für den geschwindigkeitsabhängigen Verteilungskoeffizienten der j -ten Komponente:

$$k_V^j = \frac{v/V_0 + \sum_{i=1}^n \kappa^{i,j} C_S^i}{v/V_0 + 1}. \quad (8)$$

II. Zweite Response-Funktion

Mit [1] wird angenommen, daß sich die Erstarrungsgeschwindigkeit analog der Ratentheorie für einkomponentige Systeme durch die Differenz zwischen Hin- und Rücksprungraten ergibt zu (Abb. 2):

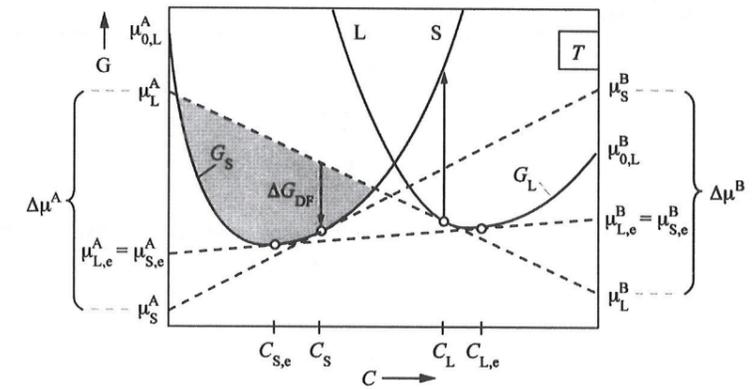


Abb. 2: Die Schmelze der Konzentration $C_{L,e}$ sei mit dem Festkörper der Konzentration $C_{S,e}$ im Gleichgewicht. Dann gilt die Doppeltangentenregel. Für eine Schmelze mit der Konzentration C_L und einen Festkörper der Konzentration C_S , die nicht im Gleichgewicht sind, ergibt sich eine Differenz in der freien Enthalpie ΔG_{DF} des Systems (nach [2]).

$$V = V_0(T) \cdot [1 - \exp(\Delta G / RT)] \quad \text{mit} \quad \Delta G = \Delta G_{DF} = \sum_{i=1}^n C_S^i \cdot \Delta\mu^i. \quad (9)$$

Dies ist die *zweite Response-Funktion* des n -komponentigen Systems.

Für die Temperatur der Grenzfläche gilt:

$$T = T_f^i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n m^j C_{L,e}^j. \quad (10)$$

Für verdünnte Systeme auf Basis der i -ten Komponente ergibt sich in linearer Näherung die *zweite Response-Funktion* zu:

$$V / V_0 \approx \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{(1 - k^j)}{m^j} (m^j C_{L,e}^j - m_V^j C_L^j) \quad \text{mit} \quad m_V^j := m^j \cdot \frac{1 - k_V^j + k_V^j \ln(k_V^j / k^j)}{(1 - k^j)}. \quad (11)$$

Nur für binäre Systeme läßt sich T als Funktion von V ausdrücken:

$$T = T_f + m_V C_L + \frac{m}{1 - k} \frac{V}{V_0} \quad (12)$$

(Gleichung hergeleitet in [3]).

III. Gekrümmte fest/flüssig Phasengrenzen

Nach [4] und [5] ergibt sich der Unterschied des chemischen Potentials der i -ten Komponente bei Vorhandensein zweier Hauptkrümmungen K_1 und K_2 zu:

$$\Delta\mu^i|_{K \neq 0} = \Delta\mu^i|_{K=0} + v_{\text{mol}}^i \left[\left(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \right) K_1 + \left(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \phi^2} \right) K_2 \right]. \quad (13)$$

Hieraus ergibt sich für die Differenz der freien Energie zwischen Schmelze und gekrümmtem Festkörper:

$$\Delta G_{\text{DF}}|_{K \neq 0} = \Delta G_{\text{DF}}|_{K=0} + \Delta G_K, \quad (14)$$

woraus sich die folgende zweite Response-Funktion ergibt:

$$V = V_0 \cdot [1 - \exp(\Delta G_{\text{DF}}|_{K=0} + \Delta G_K) / RT]. \quad (15)$$

Wieder läßt sich T als Funktion von V nur für binäre Systeme ausdrücken:

$$T = T_f + m_V C_L - V / \mu - \Gamma_{\theta, \phi} K. \quad (16)$$

Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe des kommerziellen Thermodynamikprogramms ChemAppTM, das thermodynamische Größen wie $\mu_S^i(T, C_S^1, \dots, C_S^n)$ und $\mu_L^i(T, C_L^1, \dots, C_L^n)$ als Unterprogramm-Library (in Fortran) zur Verfügung stellt, wurde für das ternäre Legierungssystem AlSiCu das nicht-lineare Gleichungssystem, bestehend aus den ersten und der zweiten Response-Funktion, numerisch gelöst. Dabei wurden die folgenden drei Fälle betrachtet: i) Wachstum mit einer planaren Front; (ii) dendritisches Wachstum; (iii) Gleichgewicht eines sphärischen Kristalliten ($V=0$) mit der Schmelze. Es wurden jeweils die Erstarrungsgeschwindigkeit und die Liquiduskonzentrationen (hier: $C_L^{\text{Si}} = 8 \text{ mol\%}$ und $C_L^{\text{Cu}} = 7 \text{ mol\%}$) vorgegeben und dann die Grenzflächentemperatur sowie die Soliduskonzentrationen bestimmt. Abbildung 3 zeigt das Auftreten von "solute trapping" bei zunehmendem V in diesem ternären System. Die Temperatur der Phasengrenze T nimmt in dem Maße ab, wie die Konzentrationen zunehmen. Bemerkenswerterweise sind die Soliduskonzentrationen für planares und dendritisches Wachstum identisch, wogegen sich die T - V Relationen unterscheiden. In Abbildung 4 ist die Änderung der Soliduskonzentrationen und der Grenzflächentemperatur mit dem Krümmungsradius für einen sphärischen Kristalliten, der weder wächst noch schrumpft ($V=0$), wiedergegeben. Dabei zeigt der Verlauf der T - R Relation eine gegenüber der klassischen Gibbs-Thomson Formulierung (die nur für verdünnte binäre Systeme gilt!) deutlich erhöhte Grenzflächentemperatur. Ursache hierfür ist, daß die krümmungsbedingte Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht nicht nur durch eine Reduzierung der Temperatur, sondern auch durch eine Verringerung der Soliduskonzentrationen entsprechend Abbildung 4 (a) realisiert wird.

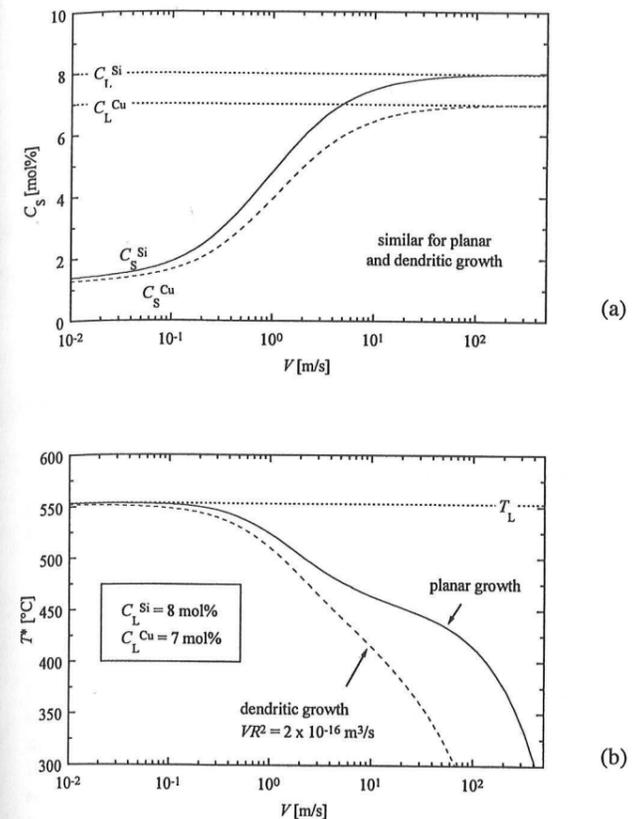
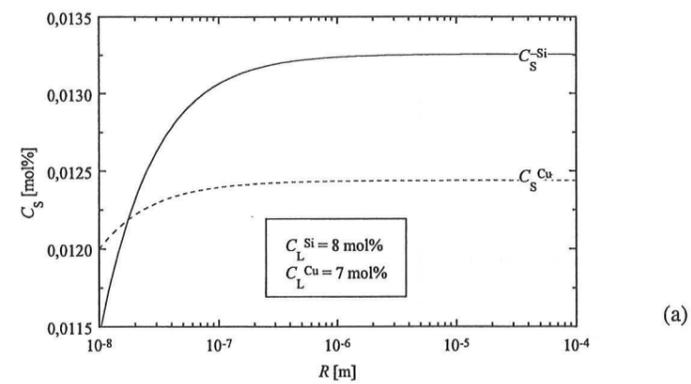
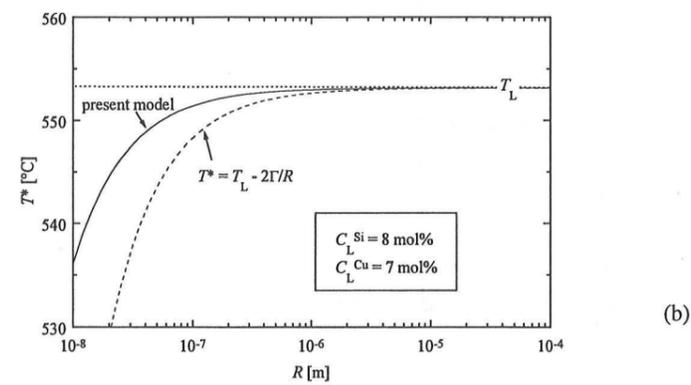


Abb. 3: (a) Festkörperkonzentrationen an der Phasengrenze als Funktion der Erstarrungsgeschwindigkeit für das ternäre System AlSiCu. Der Verlauf der Kurven ist vergleichbar für eine planare Front und eine Dendritenspitze. (b) Phasengrenzflächentemperatur als Funktion der Erstarrungsgeschwindigkeit für eine planare Front (durchgezogene Linie) und eine Dendritenspitze (gestrichelte Linie).



(a)



(b)

Abb. 4: (a) Festkörperkonzentrationen an der Phasengrenze als Funktion des Radius eines sphärischen Kristalliten bei $V = 0$ ("Gleichgewicht") für das ternäre System AlSiCu. (b) Phasengrenzflächentemperatur als Funktion des Radius eines sphärischen Kristalliten bei $V = 0$. Die Näherungslösung für verdünnte (binäre) Systeme ist gestrichelt eingezeichnet.

Literatur

- [1] M.J. Aziz, T. Kaplan, *Acta Metall.* 36 (1988) S. 2335 ff.
- [2] J.C. Baker, J.W. Cahn, in *Solidification*, ASM, Metals Park, Ohio (1971) S. 23 ff.
- [3] W.J. Boettinger, S.R. Coriell, in *Science and Technology of Undercooled Melt*, (Hrsg.: P.R. Sahm, H. Jones, C.M. Adams) Martinus Nijhoff Publications, Dordrecht (1986) S. 81 ff.
- [4] W.W. Mullins, in *Metal Surfaces: Structure, Energetics and Kinetics*, ASM, Metals Park, OH (1963)
- [5] R. Trivedi, in *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, (Hrsg.: H.I. Aaronson) Trans. Metall. Soc. of AIME, New York (1975) S. 51 ff.