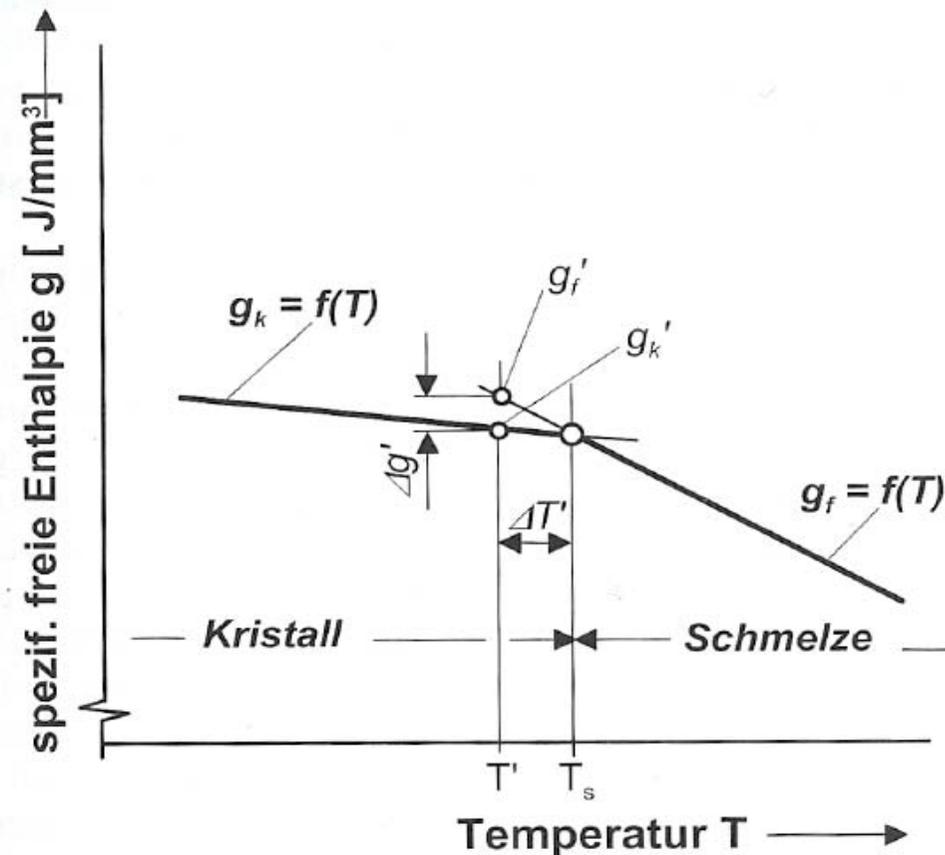


Erstarrung

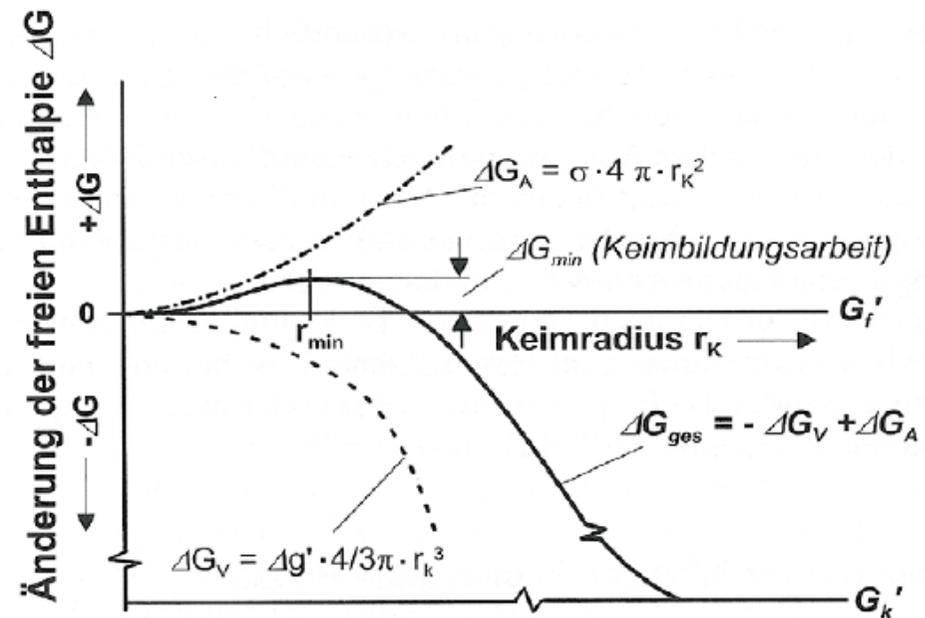
➤ 1. Keimbildung → 2. Keimwachstum

- Phasenübergang flüssig → fest
- Flüssige Phase hat höhere Entropie, aber geringere Bindungsenergie
- Entropie und Bindungsenergie sind temperaturabhängig
- Unterkühlung einer Schmelze um ΔT , so dass Enthalpie des flüssigen Systems höher als Enthalpie des festen Systems
- Enthalpiedifferenz liefert Keimbildungsarbeit



Keimbildung bei Erstarrung

- Enthalpiebilanz bei Keimbildung
 - Enthalpie wird frei durch freiwerdende Bindungsenergie
 - Bei größerem Keim wird mehr Bindungsenergie frei
 - Enthalpie wird benötigt wegen Abnahme der Entropie
 - Bei größerem Keim wird mehr Entropie benötigt
- Maximum der Enthalpie bei r_{min}
 - kleinere Keime lösen sich auf
 - größere Keime wachsen weiter
- Erleichterung der Kristallisation durch Keimbildner



Homogene Keimbildung

- Es sind noch keine, insbesondere auch keine artfremden Keime bei Erreichen der Umwandlungstemperatur vorhanden

- $\Delta G = \Delta G$ des Systemvolumens + G der Grenzfläche + G der Verformung

$$\Delta G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V \quad + \quad 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad + \quad \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \varepsilon$$

- Bei Erstarrung einer Schmelze kann die Verformungsenergie vernachlässigt werden, d.h.:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma$$

- In guter Näherung kann man die Enthalpie- und die Entropieänderung mit den Werten am Schmelzpunkt gleich setzen, für die Änderung der freien Volumenenthalpie ΔG_V bei der Erstarrung gilt demnach:

$$\Delta G_V(T = T_m) = 0 = \Delta H_m - T_m \Delta S_m \quad \rightarrow \quad \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

$$\Delta G_V(T) = \Delta H - T \Delta S \approx \Delta H_m - T \Delta S_m = \Delta H_m - T \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

$$\Delta G_V(T) \approx \Delta H_m \cdot \frac{\Delta T}{T_m}$$

Heterogene Keimbildung

➤ Herleitung entsprechend homogener Keimbildung

- $\Delta G_{\text{het}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r^3 - R^3) \cdot \Delta G_V + 4 \cdot \pi \cdot (r^2 \cdot \sigma + R^2 \cdot \sigma_{\text{Ad}})$

- r Außenradius des heterogenen Keims

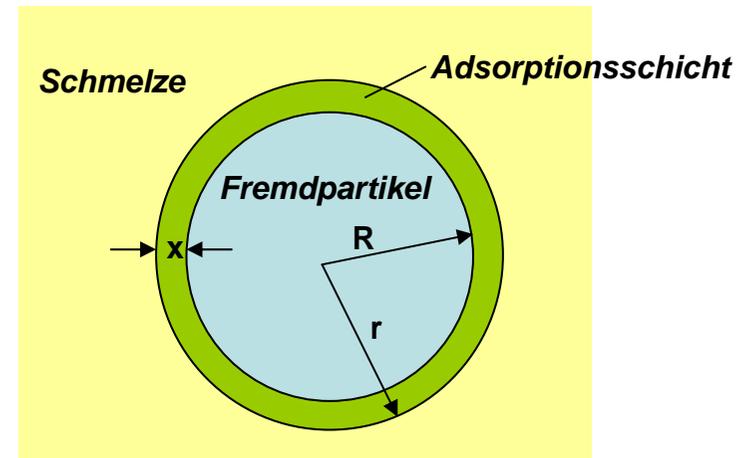
- Typisch: • R ≈ 100 nm • x ≤ 1 nm

- Typische Unterkühlung ≈ 0,0025 · T_m :

$$\Delta T_{\text{het}} = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot T_m}{\Delta H \cdot r}$$

➤ Impfen, um heterogene Keimbildung herbeizuführen

- Kornfeinung



Vergleich Homogene / Heterogene Keimbildung

➤ Kritischer Keimradius:

- Ist gleich bei homogener und heterogener Keimbildung an Kokillenwand

$$\bullet r_{\text{het}}^* = r_{\text{hom}}^* = -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta G_V}$$

➤ Aktivierungsenthalpie:

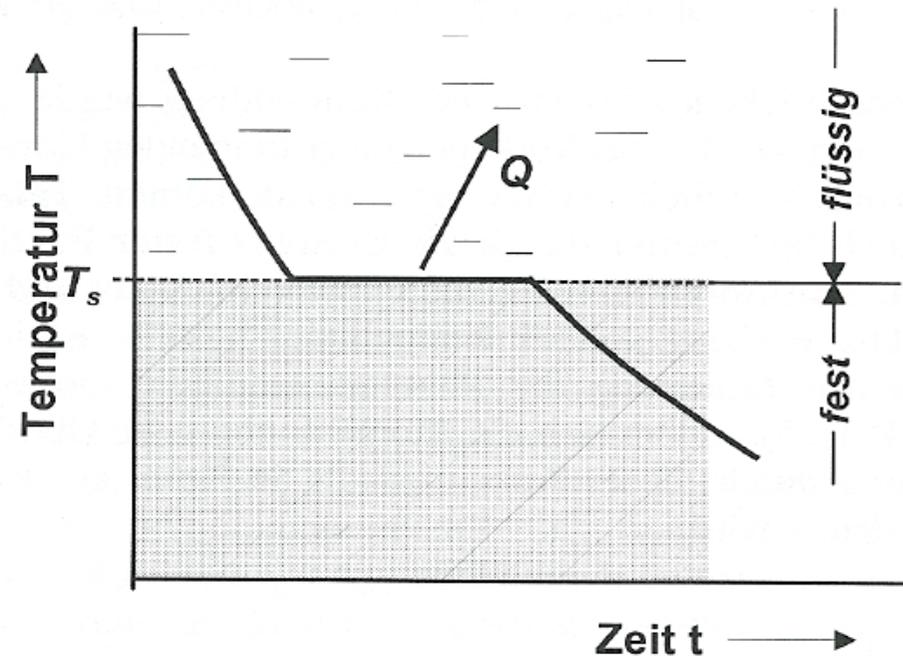
- Durch heterogene Keimbildung wesentlich kleiner

$$\bullet \Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* \cdot f(\Theta)$$

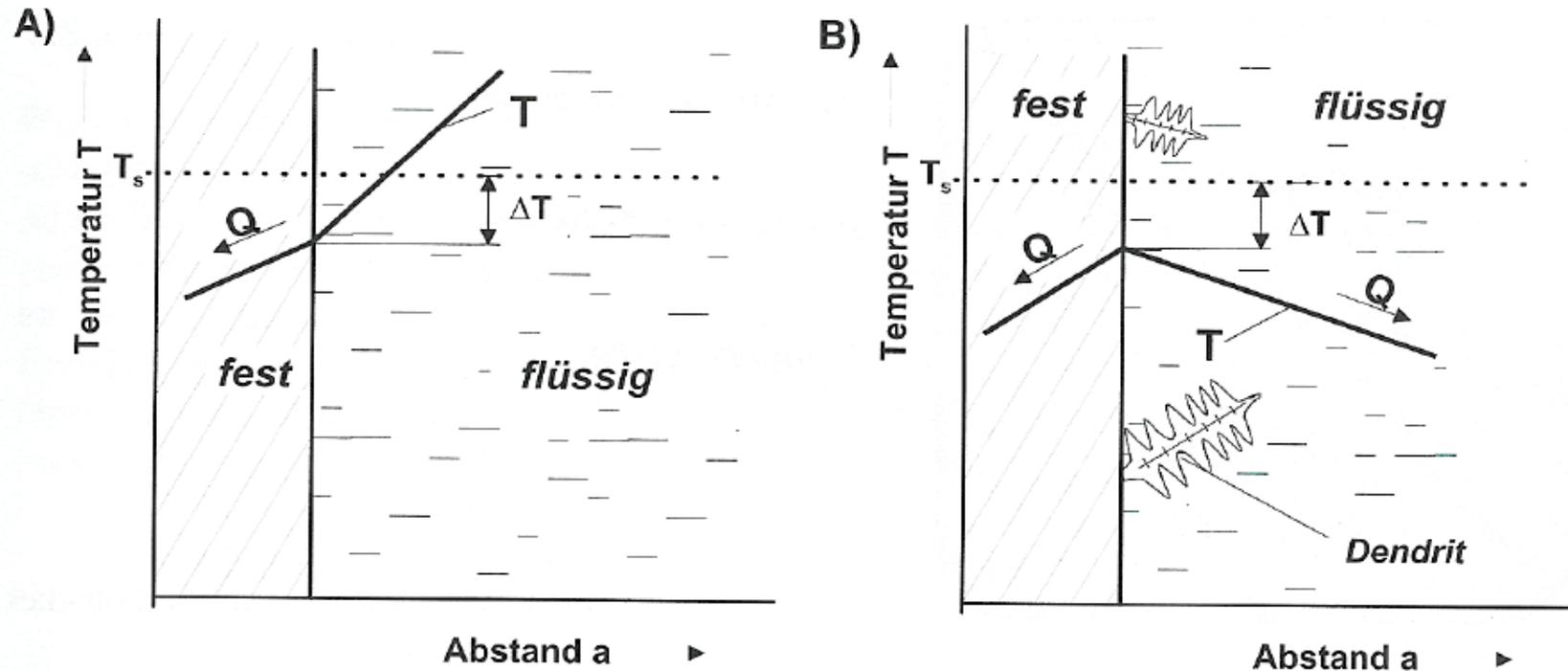
Wärmeabfuhr bei Erstarrung (1)

➤ 1. spezifische Wärme↑ bis T_E → 2. latente Wärme↑ : fest→fl.

- Bei Kristallisation wird Bindungsenergie frei
- Wärme muss abgeführt werden, da sonst Erwärmung der Schmelze und Stopp der Erstarrung
- Große Volumina haben keine konstanten Abkühlbedingungen und damit Bereiche mit unterschiedlichen Gefügen



Wärmeabfuhr bei Erstarrung (2)

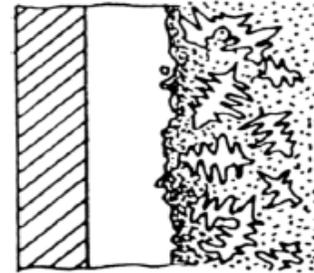


- Nicht monotoner Temperaturverlauf führt zu ungleichmäßiger Kristallisation
- Keim in Schmelze wächst in unterkühlten Bereich
- Bildung von unregelmäßigen Kristallen: Dendriten

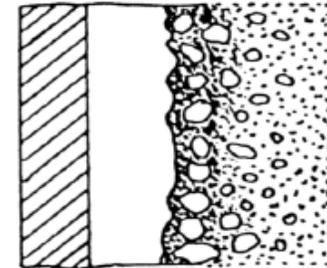
Erstarrungsarten bzw. -morphologien

- Erstarrungsarten binärer Legierungen:
 - Ungerichtet globulitisch dendritisch
 - Flacher Temperaturgradient
 - Einige Keime, Badbewegung
 - Ungerichtet globulitisch nicht dendritisch
 - Flacher Temperaturgradient
 - Viele Keime, starke Badbewegung
 - Stängelig dendritisch
 - Steiler Temperaturgradient + Rasche Erstarrung
 - Geringe Konvektion, geringe Badbewegung
 - Zellular
 - Steiler Temperaturgradient + Langsame Erstarrung
 - Geringe Konvektion, geringe Badbewegung
 - Einphasig planar
 - Sehr steiler Temperaturgradient + Langsame Erstarrung
 - Keine Badbewegung, keine Keime
 - Zweiphasig planar
 - Sehr steiler Temperaturgradient + Langsame Erstarrung
 - Keine Badbewegung, keine Keime

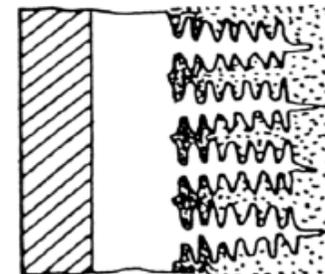
ungerichtet dendritisch



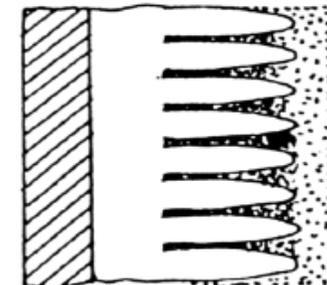
ungerichtet nicht-dendritisch



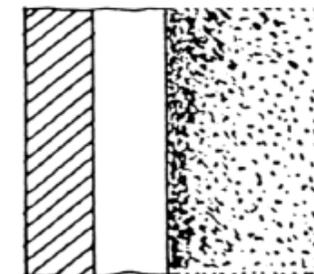
stängelig dendritisch



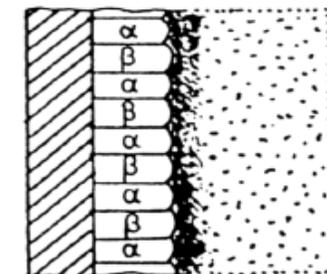
zellular



einphasig planar



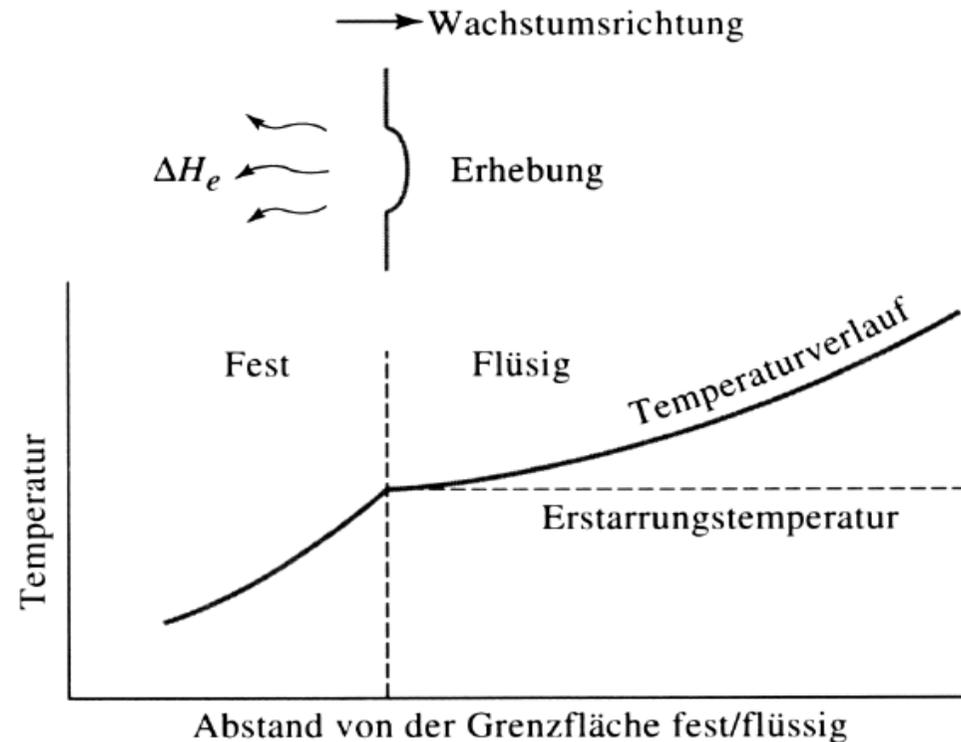
zweiphasig planar



R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

Planare Erstarrung

- Schmelze stets wärmer als Festkörper
- Erstarrungswärme wird durch Festkörper abgeführt
- Erhebung werden eingeebnet da:
 - Von wärmerer Schmelze umgeben
 - Wachstum der Erhebung ist verlangsamt

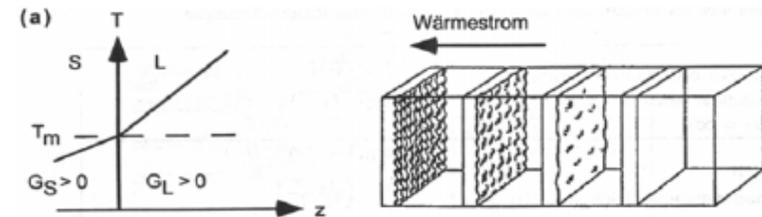


Stabilität der Erstarrungsfront

➤ Die Stabilität der Erstarrungsfront wird durch die Richtung der Wärmeabfuhr bestimmt

a) Planare Erstarrung:

- Wärmeabfuhr in Richtung Festkörper



b) Dendritische Erstarrung:

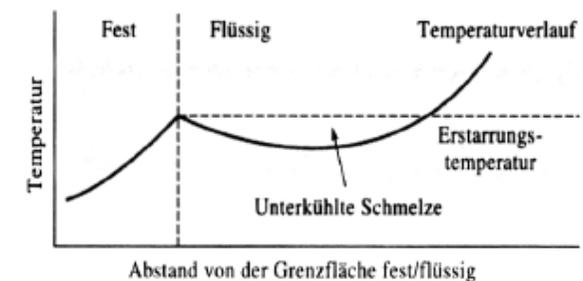
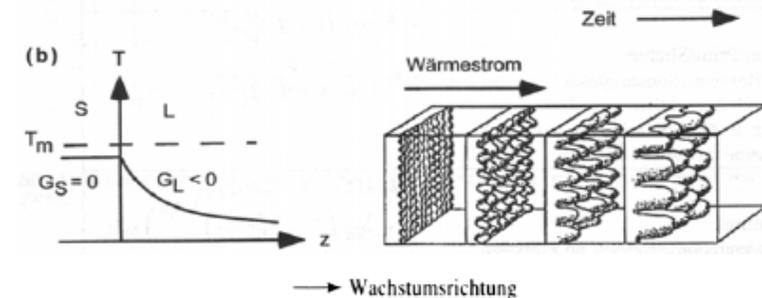
- Unterkühlte Schmelze
- Wärmeabfuhr in Richtung der Schmelze
- Erhebungen werden verstärkt, da von kühlerer Schmelze umgeben
- Erstarrungswärme wird in Schmelze abgeführt

⇒ Unterkühlung nimmt ab

- Dendritisches Wachstum bis Schmelze

Erstarrungstemperatur hat, dann planares

Wachstum



R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

Erscheinungsformen einphasiger Erstarrungen

➤ Mit zunehmender konstitutioneller Unterkühlung

a) Globulitische Randerstarrung

b) Säulen- Stängelstruktur

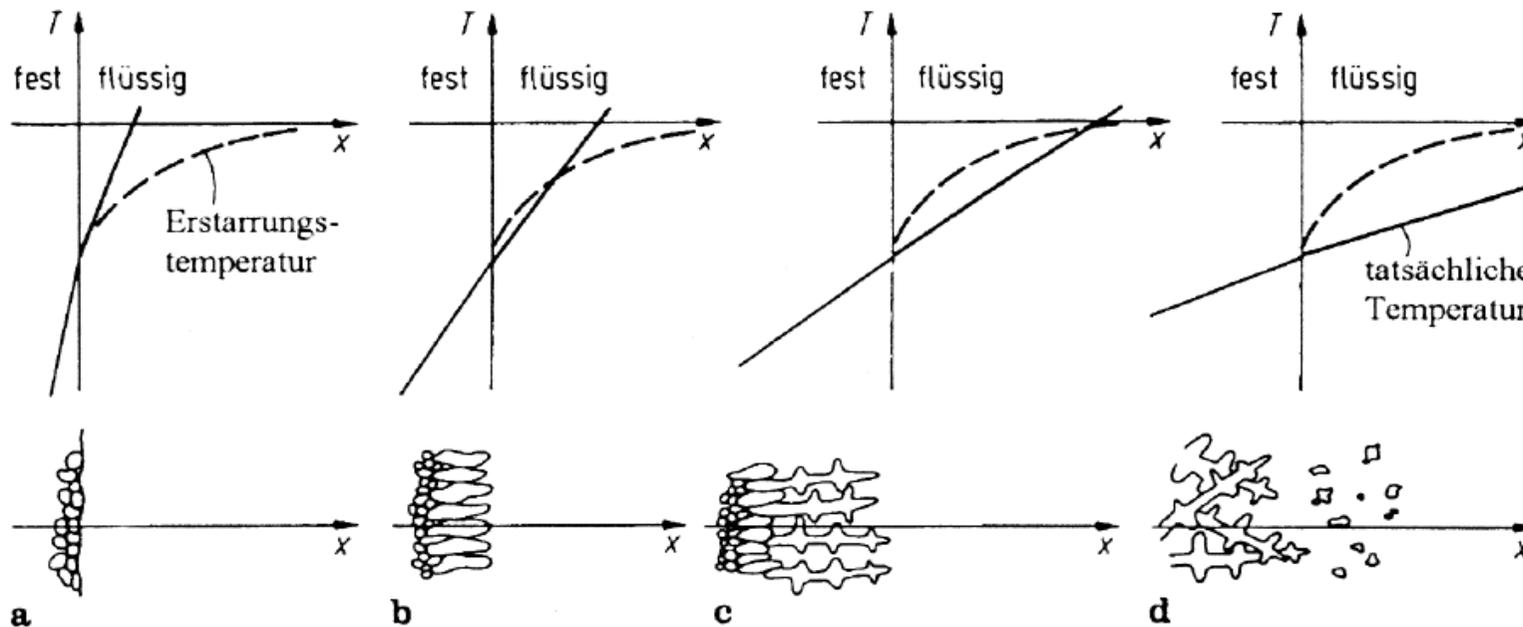
c) Instabile dendritische Erstarrung

d) Spontane globulitische Erstarrung

➤ Einflussfaktoren

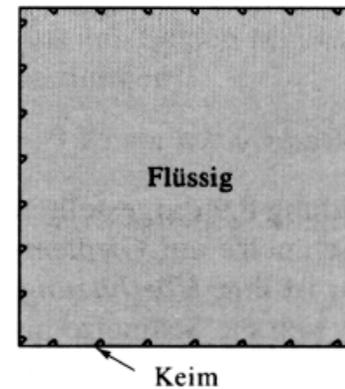
a) Erstarrungsgeschwindigkeit v_{Er}

b) Temperaturgradient $\text{grad}(T)$ an Erstarrungsfront



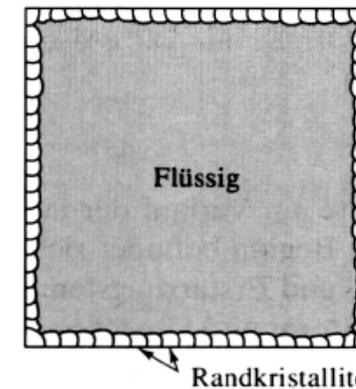
Gussstrukturen

- Gießen von Metallschmelzen in Gussformen, den Kokillen
 - Formguss \Rightarrow nahe Endform
 - Halbzeugguss \Rightarrow Rohblock
- Makrostruktur Rohgussblock
 - Abschreckzone, feinkristalline Randzone:
Heterogene Keimbildung, planares Wachstum
 - Säulenzone, Transkristallisationszone:
 - Globularzone, Grobkristallzone:
Fremdstoffe \Rightarrow heterogene Keimbildung



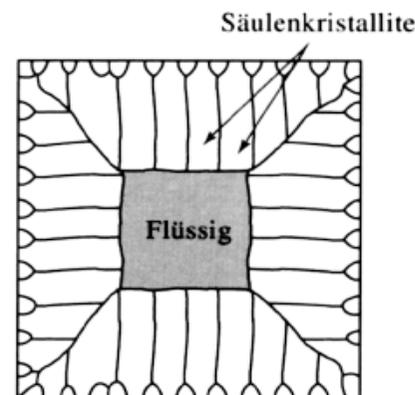
Keim

(a)

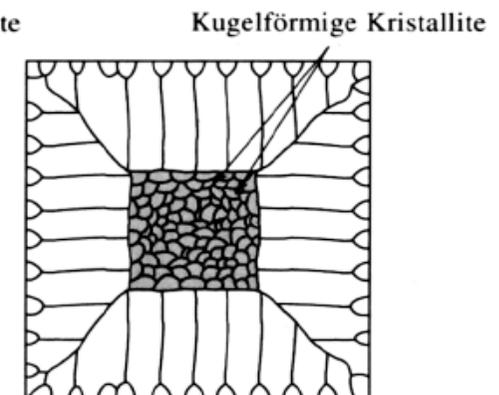


Randkristallite

(b)



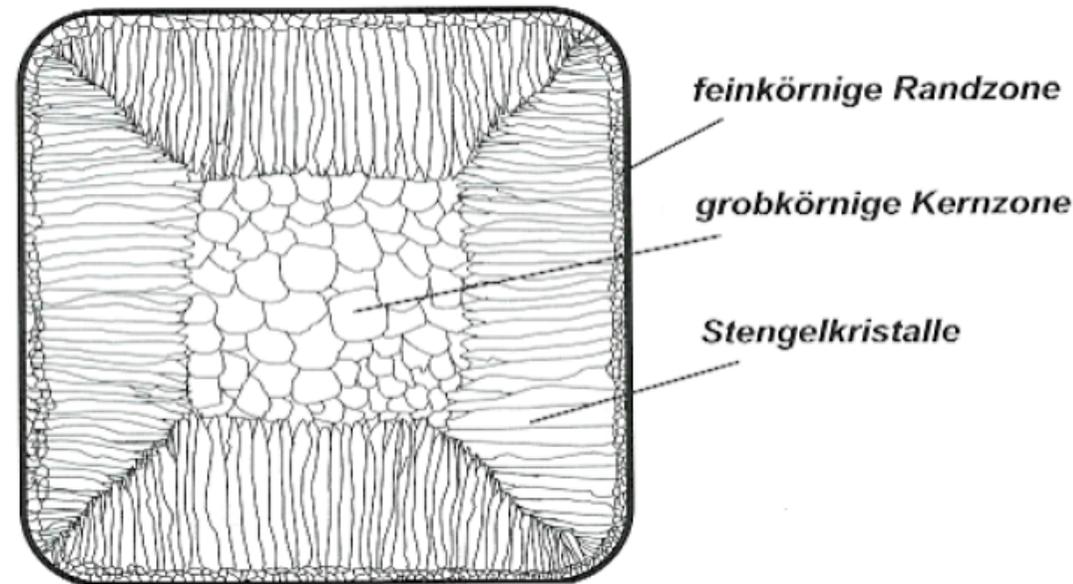
(c)



(d)

Wärmeabfuhr bei Erstarrung

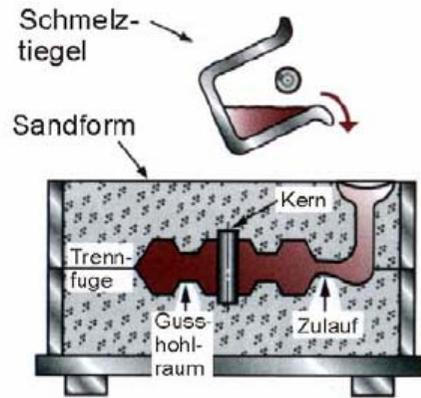
Gefüge eines
Gussblocks



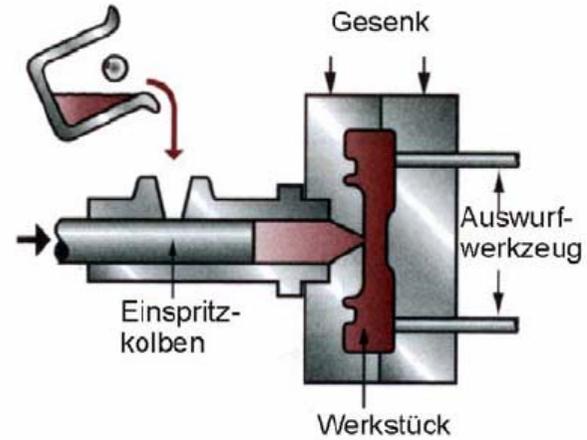
- Gute Wärmeabfuhr am Rand führt auf feinkörniges Gefüge
- Keime am Rand wachsen ins Innere, im Inneren keine weitere Kristallbildung wegen schlechterer Wärmeabfuhr
- Am Ende des Erstarrungsprozesses Wachstum ausgehend von wenigen Keimen im Zentrum
- Homogener feinkristalliner Werkstoff bei starker Unterkühlung und vielen gleichmäßig verteilten Kristallisationskeimen

Gussarten:

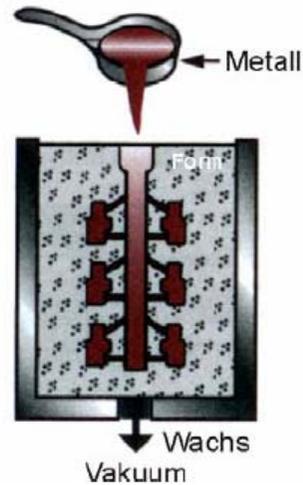
Kokillenguss



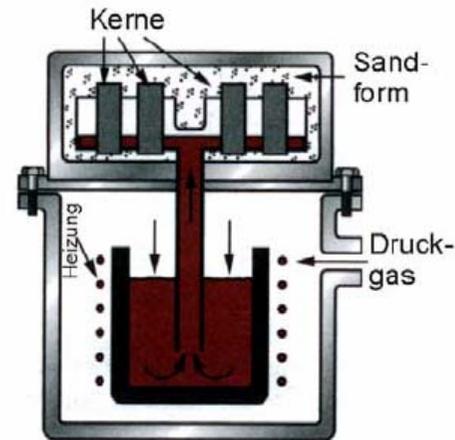
Spritzguss



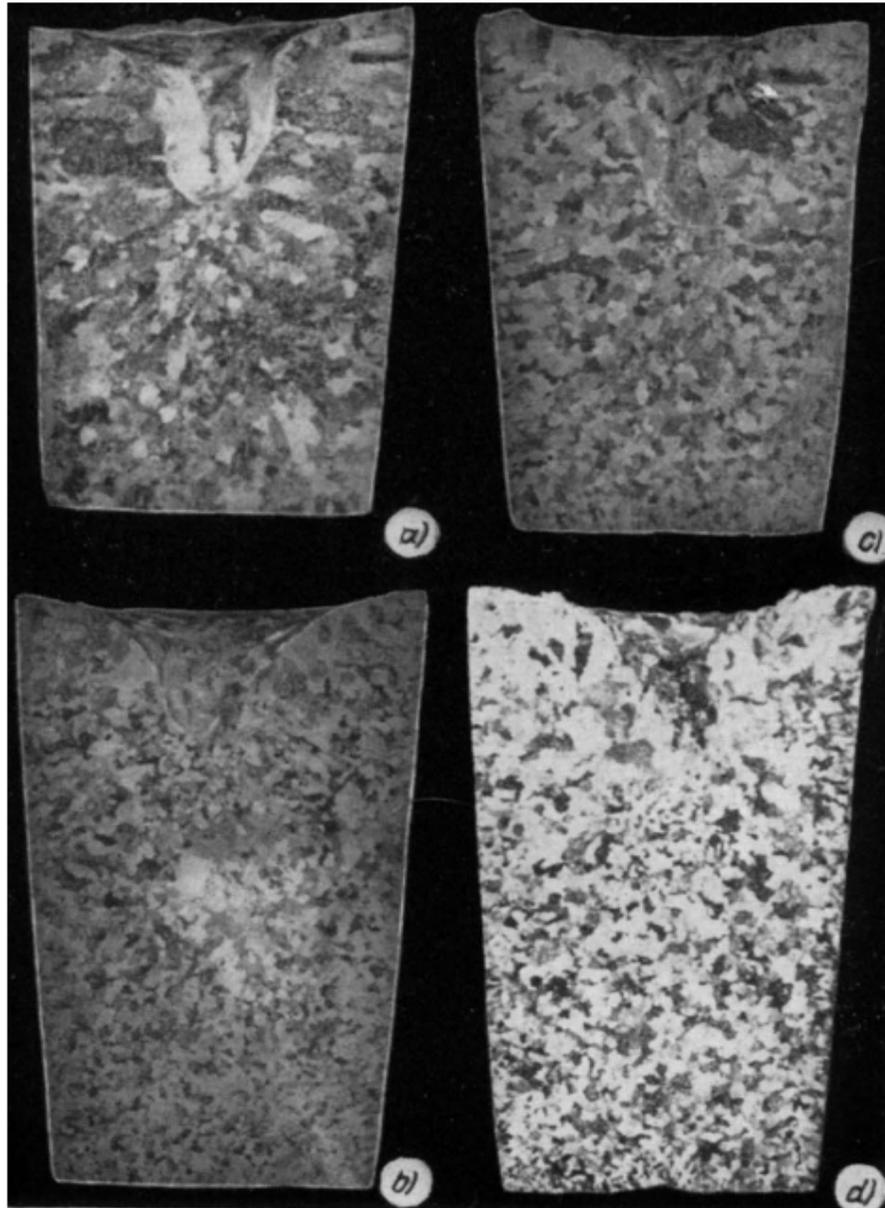
Wachsaus-schmelzguss



Niederdruckguss



Kornfeinung von Al-Guss mit Ti



**Makrostruktur
im Längsschnitt von
Blöcken aus Aluminium
A7* mit verschiedenen
Ti-Gehalten**

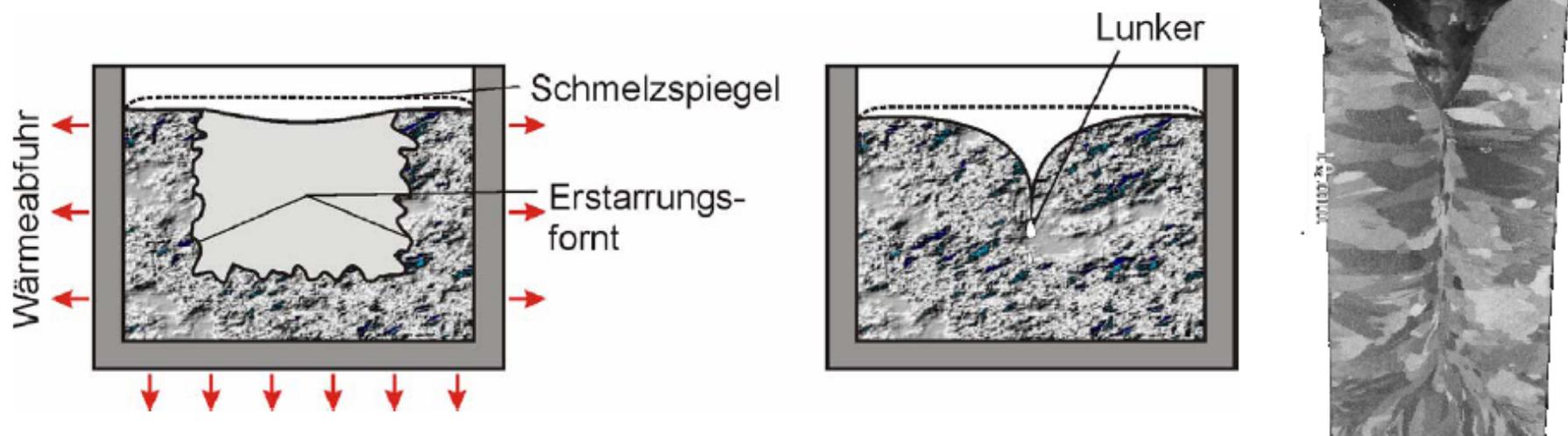
**a) 0,005% Ti, b) 0,01% Ti,
c) 0,02% Ti, d) 0,04% Ti**

Lunkerbildung

Lunker = Hohlräume im Inneren des Werkstoffs oder Einbeulungen an der Oberfläche (z.B. durch Wärmeschrumpfung)

Da das Gefüge von außen nach innen erstarrt kann der innere Teil kein Material mehr von außen nachziehen → Kristallstruktur reißt → Mikrolunker

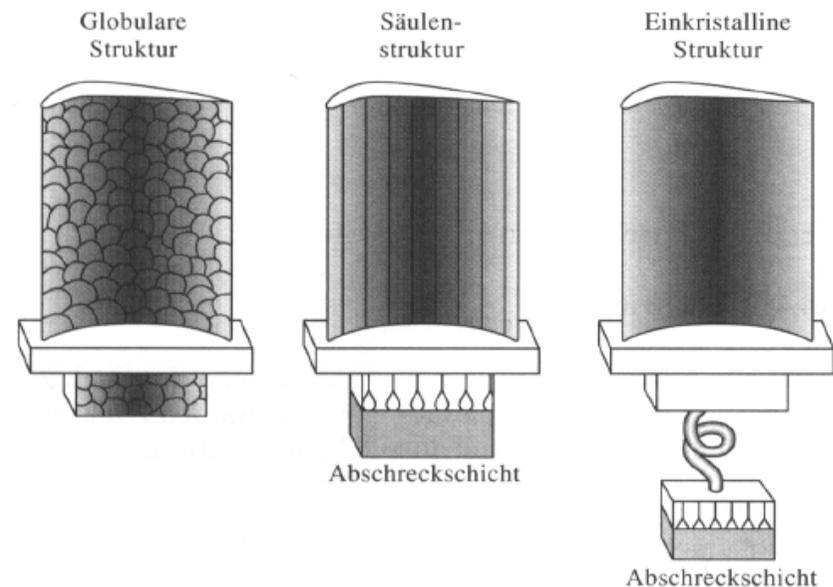
erstarrendes Material verdrängt Gas und Fremdstoffe bei der Kristallbildung nach innen → Seigerungszone, die Schlacke, Fremdstoffe und Gas enthält → Lunkerbildung



© www.ifb.ethz.de

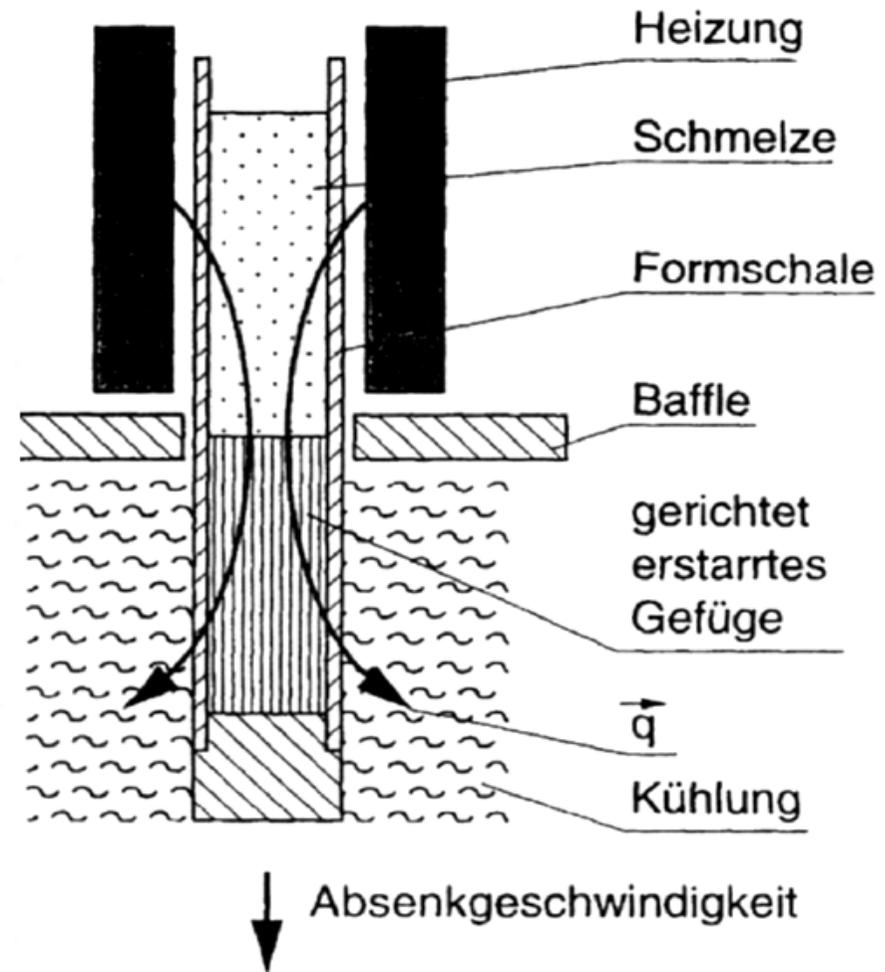
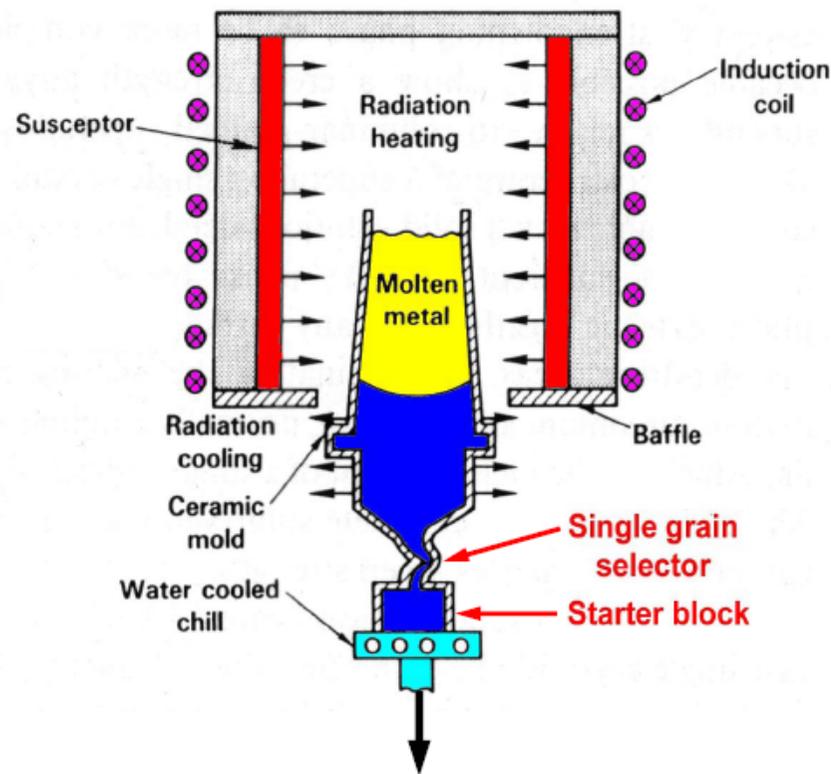
Gerichtete Erstarrung

- Globularzonen sind insbesondere bei geforderter Hochtemperaturfestigkeit unerwünscht
- Gefügeausrichtung durch gezielte Einstellung des Temperaturgradienten
- Gussform an einer Seite erhitzen auf anderer Seite kühlen
 - Gerichtete eutektische Erstarrung
 - Gerichtete Kornerstarrung
 - Gerichtete einkristalline Erstarrung



Experimentelle Möglichkeiten v_{Er} und G [grad(T)] einzustellen

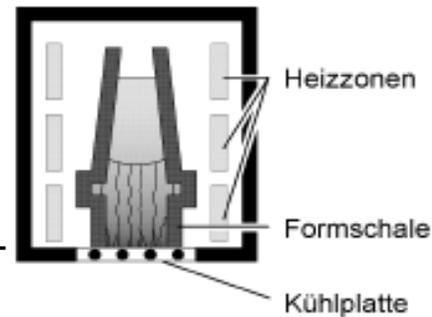
- Bridgeman-Prozess für die gerichtete Erstarrung



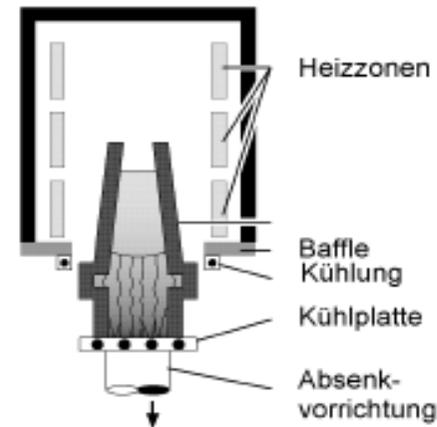
Prozesse zur gerichteten Erstarrung

- Form auf $T > T_L$
- fl. Legierung einfüllen
- Legierung erstarrt auf Kühlplatte
- Verringerung der Heizleistung

a) Power-Down-Methode (PD)

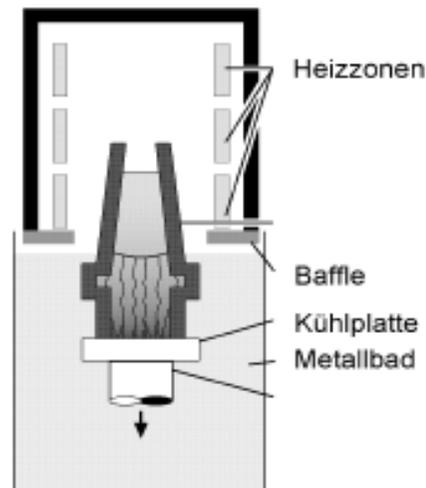


b) Bridgman-Technik (HRS)

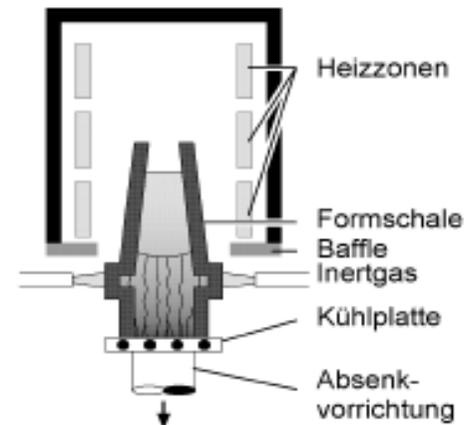


- Form auf $T > T_L$
- fl. Legierung einfüllen
- Legierung erstarrt auf Kühlplatte (Cu)
- Form aus Heizer gezogen
- Kühlen durch Wärmestrahlung

c) Flüssigmetallkühlung (LMC)



d) Gaskühlung (GCC)



[001] Textur in einem Kornselektor zur Einkristallzucht

- EBSD-Messungen an einkristalliner Ni-Basis-Superlegierung CMSX-4



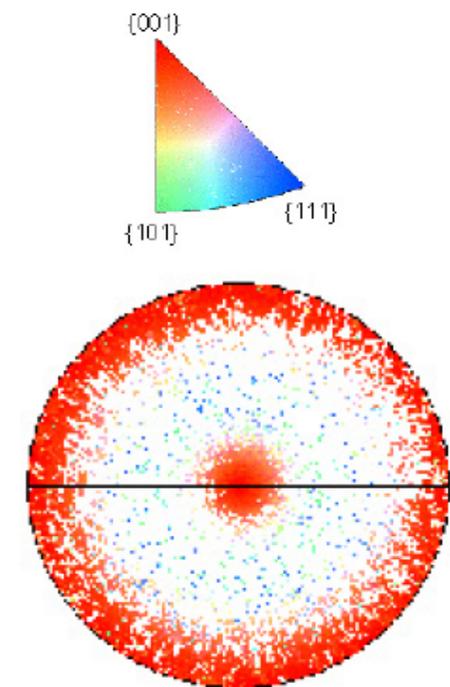
Starter



axial

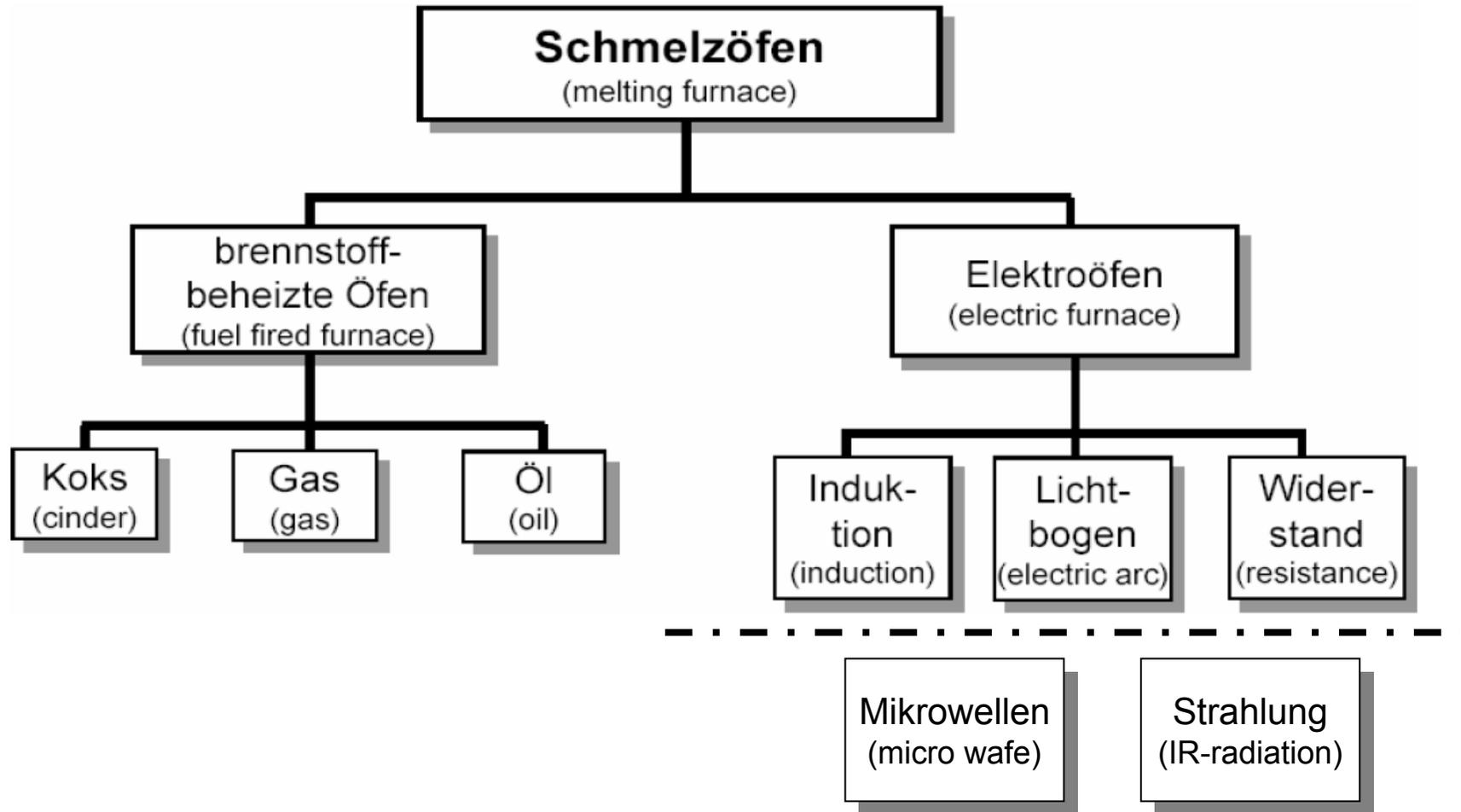


transvers



{001} Polfigur

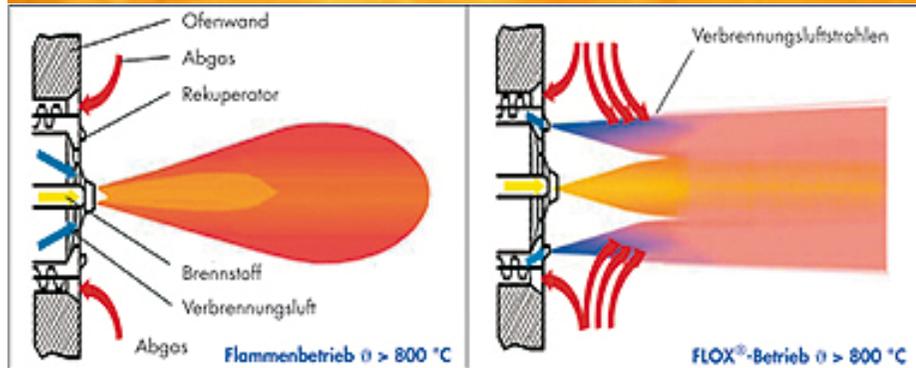
Schmelzvorrichtungen



© R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

Brennstoffbeheizte Öfen

Glasschmelzwanne:



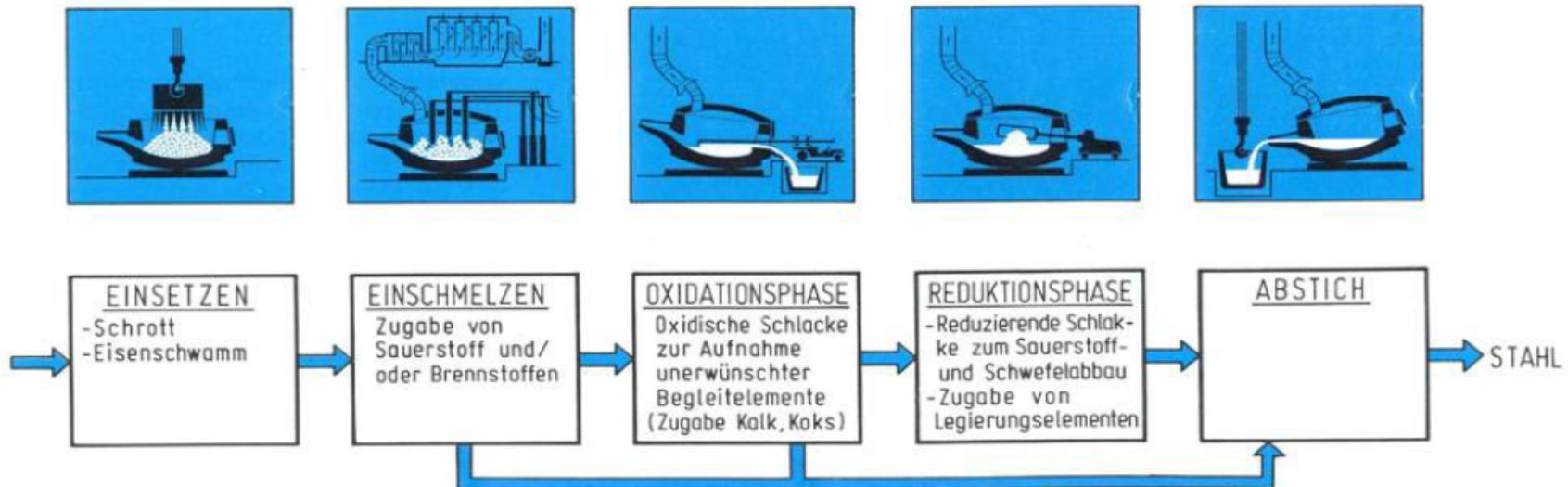
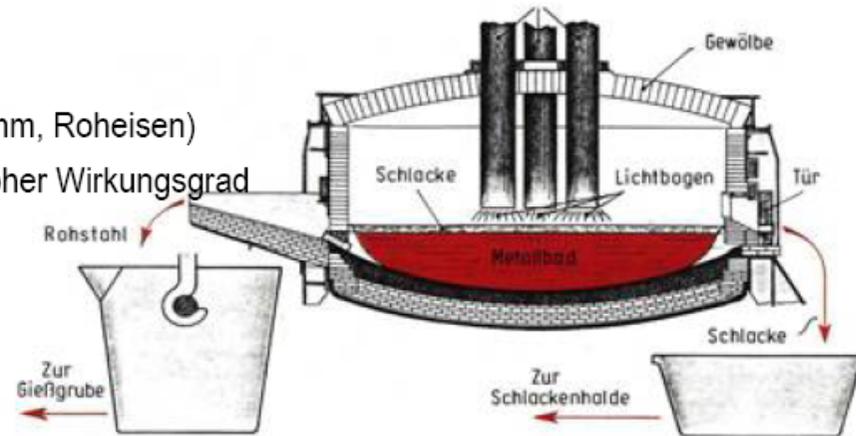
Tunnelofen/Herdwagenofen/Rollenofen (Keramik):



- Drehrohröfen
- Hochofen
- ...

Dreiphasenelektrolichtbogenofen

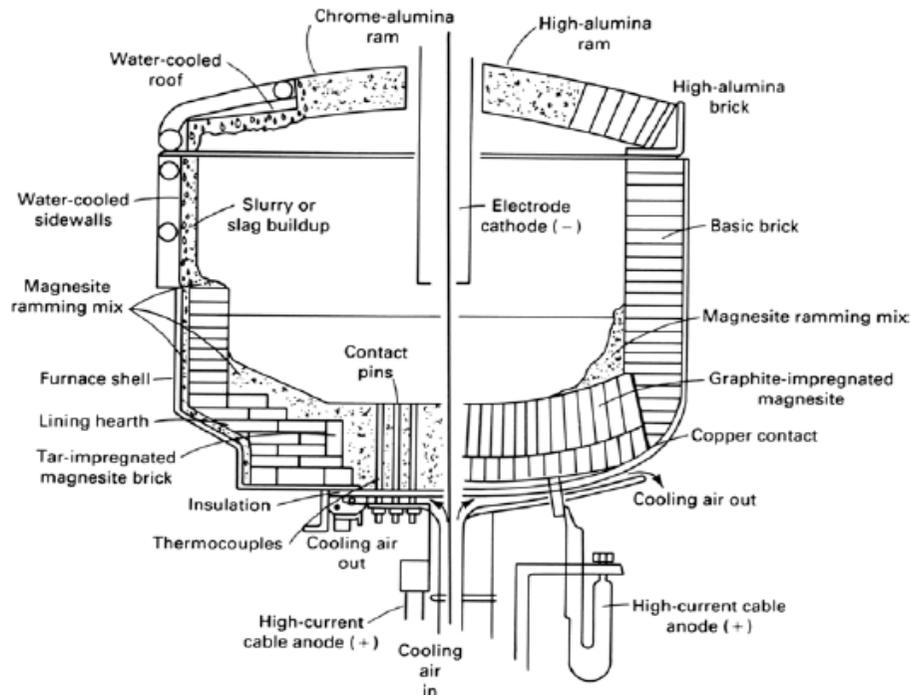
- Drei Kohle- oder Grafitelektroden mit Lichtbogen zwischen den Elektroden
- Vorteile bei der Stahlerzeugung:
 - Schmelzen jeder möglichen Stahlsorte
 - Unabhängigkeit vom Einsatz (Schrott, Eisenschwamm, Roheisen)
 - Niedriger Investitionsbedarf, Automatisierbarkeit, hoher Wirkungsgrad
- Nachteile
 - Keine Einsatz von Eisenerz möglich
 - Hoher Elektrodenverschleiß



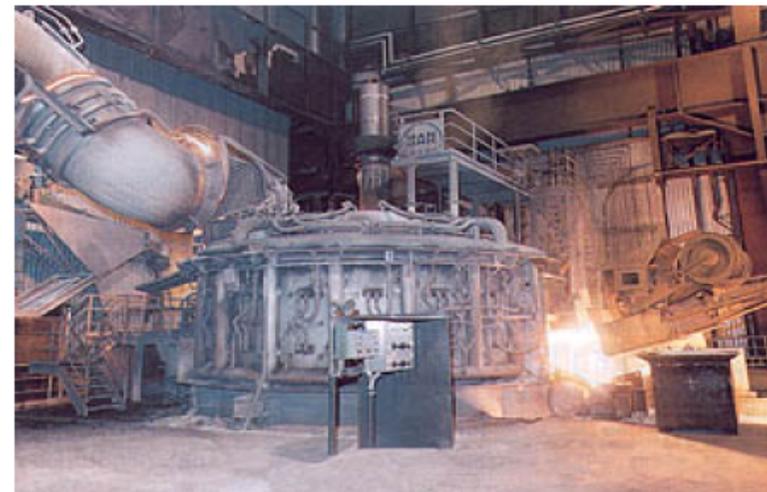
© R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

Gleichstromlichtbogenofen

- Befüllung von oben
- Aufschmelzen im Lichtbogen mit einer einzigen Kohle- oder Grafitelektrode
- Elektrodennachstellung entsprechend dem Abbrand (Anstücklung durch Nippeln)
- Vorteile gegenüber Dreiphasenofen:
 - Geringerer Elektrodenverbrauch
 - Geringere Betriebskosten
- Nachteile
 - Komplizierter Aufbau



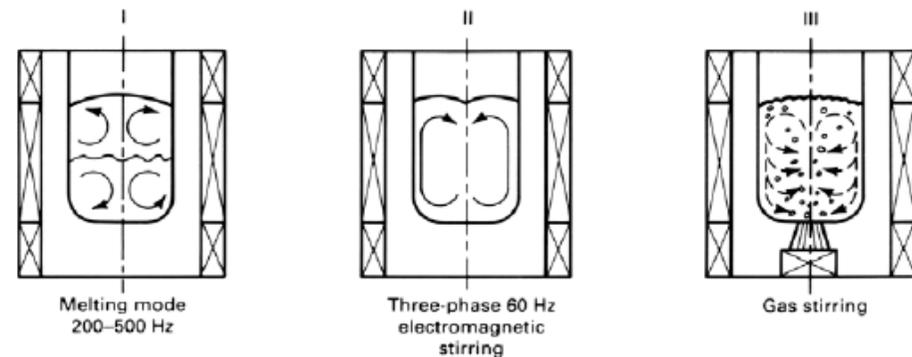
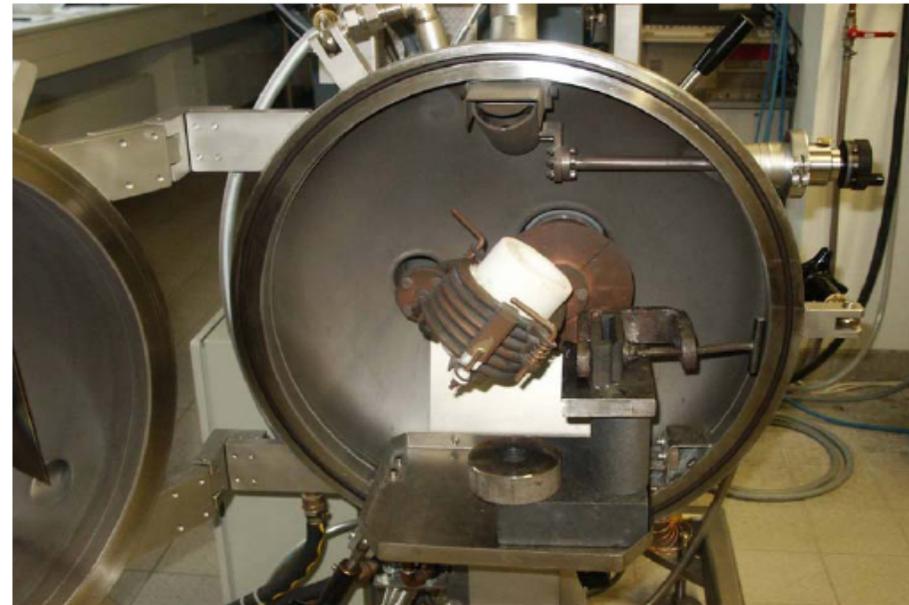
R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen



(Quelle: MAN Gutehoffnungshütte AG)

Vakuuminduktionsschmelzen – Vacuum Induction Melting

- Wassergekühlte Cu-Spule umschließt Keramiktiegel
- Wechselfeld (50Hz – 1000kHz) durch Spule induziert Wirbelströme im leitfähigen Schmelzgut
- Keramiktiegel wird nicht direkt erwärmt
- Wirbelströme heizen und rühren gleichzeitig das Schmelzgut
 - Je höher Frequenz,
 - umso größer ist die erreichbare Energiedicht \Rightarrow schnelleres Schmelzen
 - umso kleiner kann Schmelzgut sein
 - umso intensiver ist Badbewegung



© R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

Eigenschaften von VIM

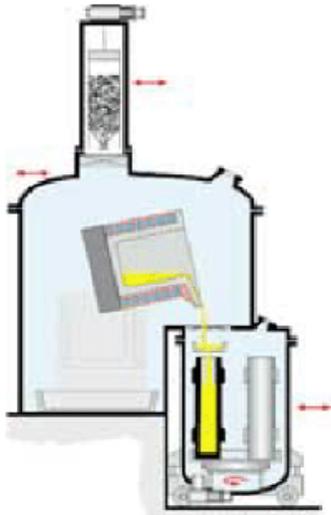
- Sehr verbreitet in der Sekundärmetallurgie
- Öfen mit 100 g bis 30 t Einsatzgut
- Sehr verbreitet in der Sekundärmetallurgie
- Nachteile
 - Aufgrund spezifischer Badbewegung Schlackebildung nur an Tiegelwänden ⇒ metallurgisches Beseitigen von S und P sind schwierig
 - Verlust von leicht flüchtigen Legierungselementen
 - Reaktionen mit keramischen Tiegelmaterial möglich, insbesondere können reaktive Legierungselemente die Keramik reduzieren

Lining material	Carbon monoxide partial pressure	
	kPa	torr
CaO.....	0.04	0.3
ZrO ₂	0.13	1.0
MgO.....	0.53	4.0
Al ₂ O ₃	0.53	4.0
SiO ₂	81.1	610.0

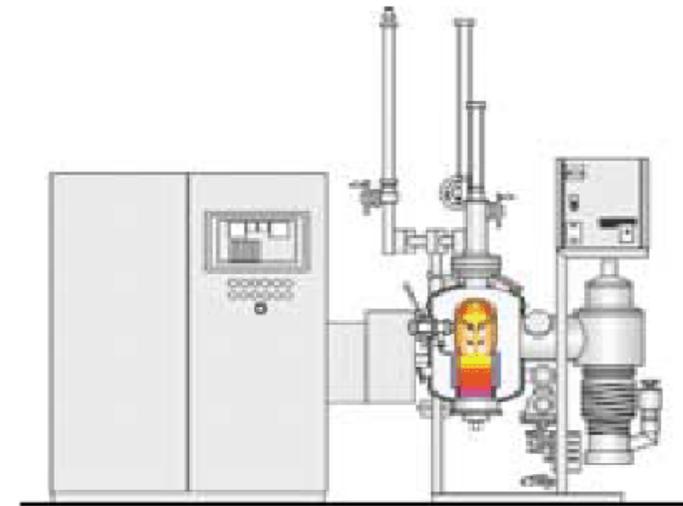
Source: Ref 1

- Vorteile:
 - Hohes Vakuum 10⁻¹-10⁻⁴ mbar:
 - Effektives Entgasen durch hohes Vakuum
 - Effektive Beseitigung von Verunreinigungen mit hohen Dampfdrücken wie Sb, Te, Se, Bi etc.
 - Sehr gute Baddurchmischung durch elektromagnetisches Rühren ⇒ homogene Legierungen
 - Geringe Verluste von Legierungszusätzen durch Oxidation
 - Genaue Temperaturkontrolle
 - Gut geeignet zum Legieren, sehr genaues Einstellen der Zusammensetzung möglich
 - Sehr flexibel einsetzbar
 - Wirtschaftlich, da Wärme direkt im Schmelzgut erzeugt wird

VIM Anlagentechnik

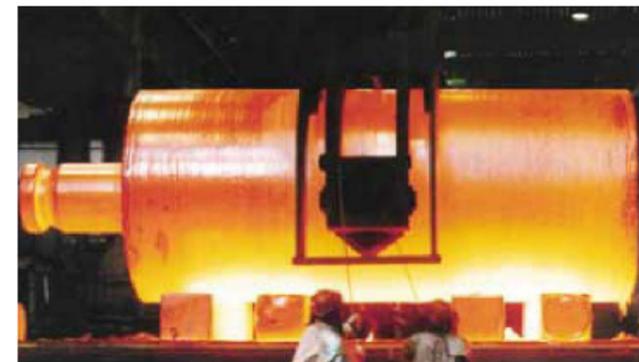
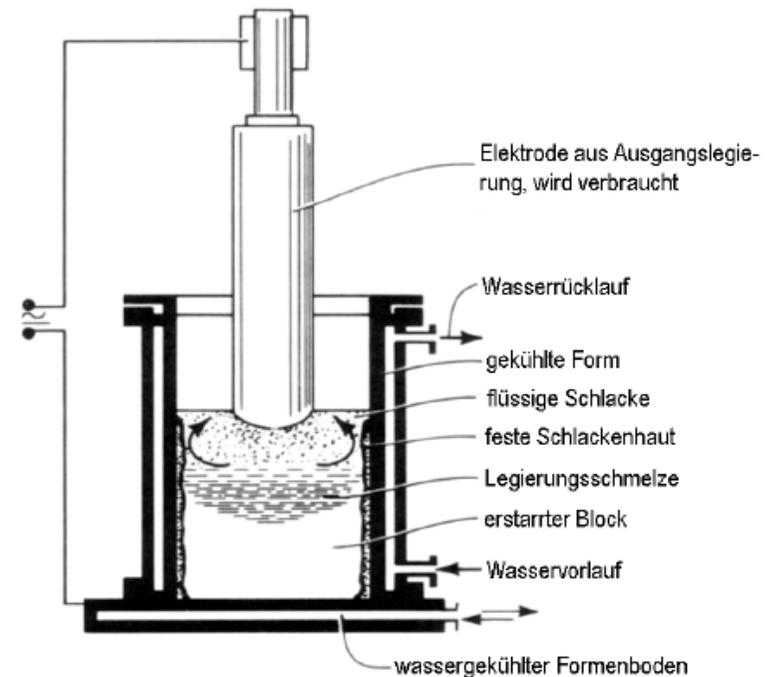


R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen



Elektroschlackeumschmelzen – ElectroSlag Remelting

- Sich verbrauchende Elektrode aus Ausgangslegierung taucht in ein überhitztes Schlackebad
- Wärmeentwicklung durch Widerstandsheizung im Wechselstrom
- Schmelzgut tropft von Elektrode ab, sinkt durch das Schlackebad (CaF_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2) und erstarrt in wassergekühlten Kokille
- Vorteile
 - Reinigung primär chemisch / metallurgisch durch Schlackebildung \Rightarrow verschiedenste Atmosphären wie Luft, Schutzgas oder Vakuum möglich
 - Intensive Schlackereaktionen durch große Kontaktflächen zwischen Schmelztropfen und Schlacke \Rightarrow hohe Reinheit
 - Gerichtet Erstarrung \Rightarrow
 - Keine Seigerung, d.h. sehr gute Homogenität
 - Keine Lunker, d.h. extrem hohe Dichte

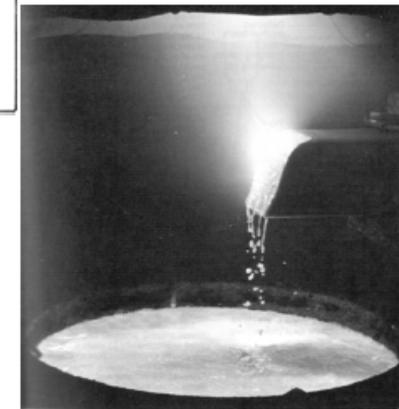
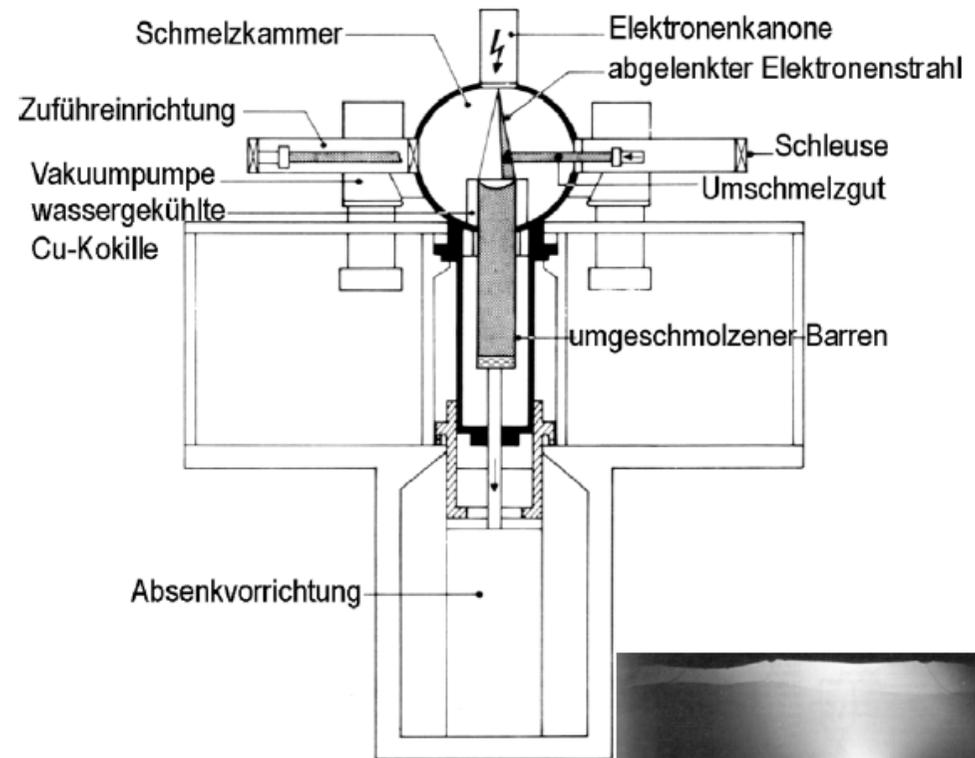


136t schwerer ESR Rohling eines Generatorläufers

© R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

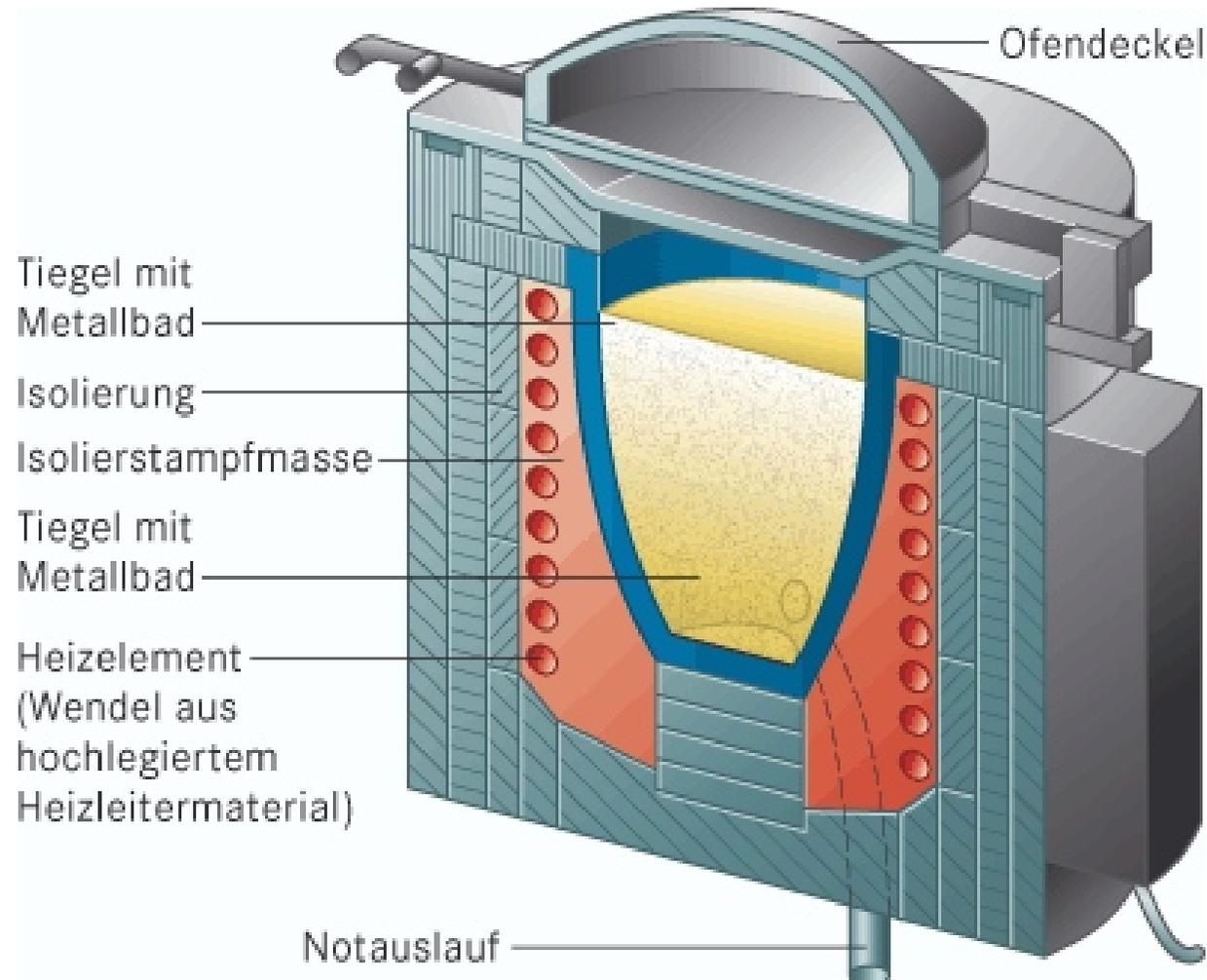
Elektronenstrahlschmelzen – Electron Beam Melting

- Hochbeschleunigte Elektronen werden im Hochvakuum (10^{-2} - 10^{-5} mbar) auf Umschmelzgut gelenkt
- Einsatzgut schmilzt und tropft in wassergekühlte Kokille
- Vorteile
 - Intensives Entgasen durch sehr hohes Vakuum
 - Beseitigen von Verunreinigungen mit hohem Dampfdruck
 - Hohe Flexibilität, sehr gute Kontrolle über Temperatur und Schmelzgeschwindigkeit
 - Keine Kontamination durch Elektroden- oder Tiegelwerkstoff
- Für hochschmelzende und/oder reaktive Metalle wie Ta, Nb, Mo, W, V, Hf, Zr, Ti, Ir



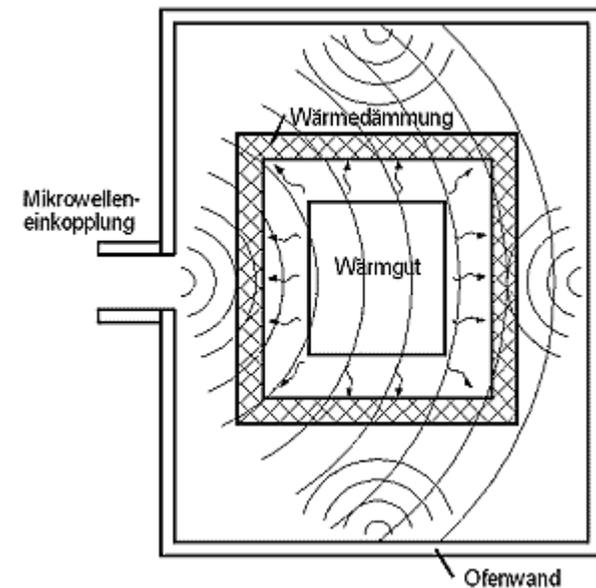
© R. Völkl: Schmelze Erstarrung Grenzflächen

Widerstandsbeheizte Öfen

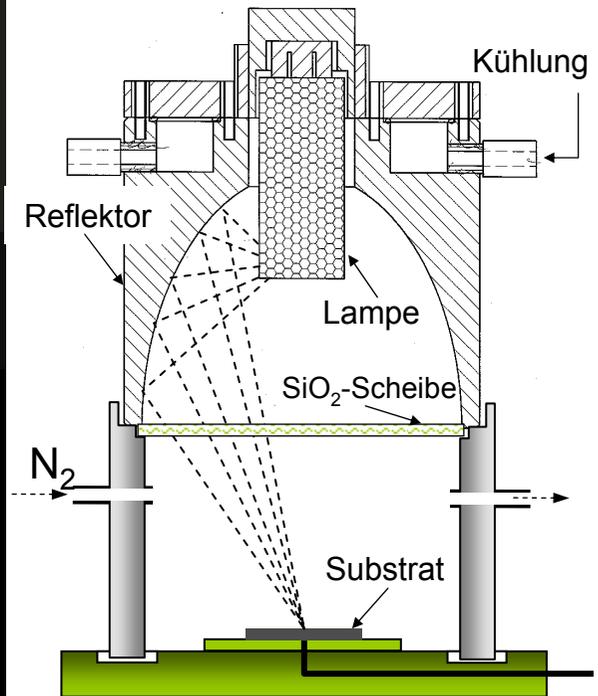
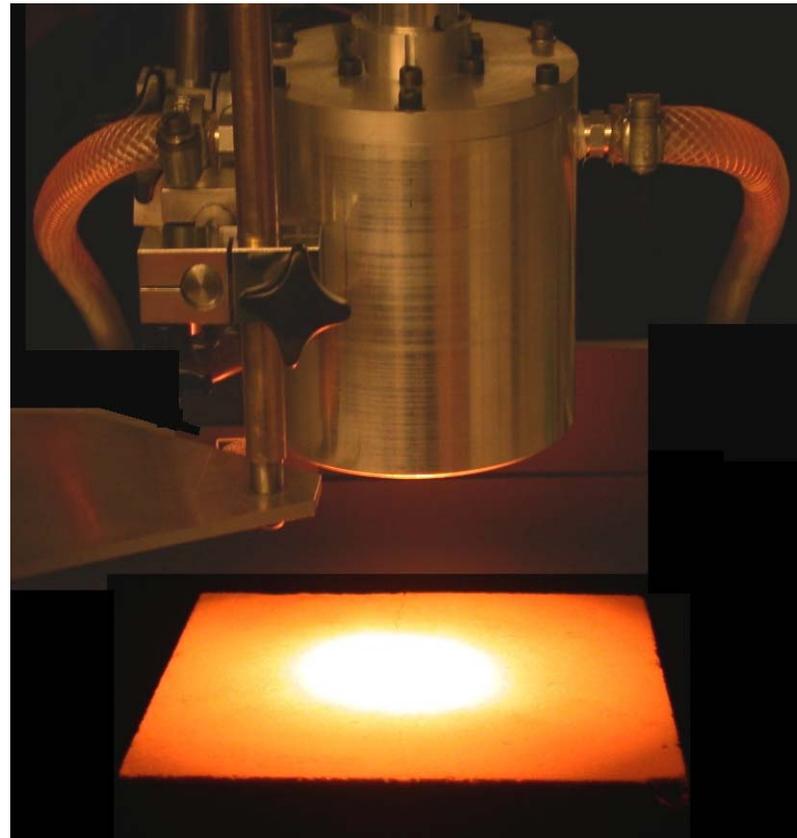
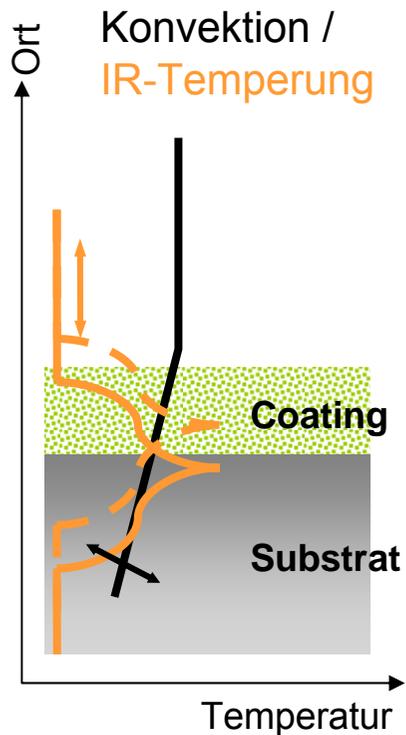


Mikrowellenöfen

- Beim Mikrowellensintern wird die für das Sintern benötigte Wärme im Inneren des Werkstücks erzeugt, deshalb können wesentlich kürzere Prozesszeiten erzielt werden.
- → das Kornwachstum kann verringert werden (z.B. bei der Herstellung von Siliziumnitridkeramiken)
- Temperaturwerte in einem Messbereich von 150 °C bis 1900 °C.
- Vorrangig für Glas und Keramiken
- Die Erwärmung durch das von Mikrowellen verursachte elektromagnetische Wechselfeld beruht auf Anregung der Rotationsschwingungen dipolarer Moleküle bzw. Elektronenanregung.



Ellipsoidspiegelofen

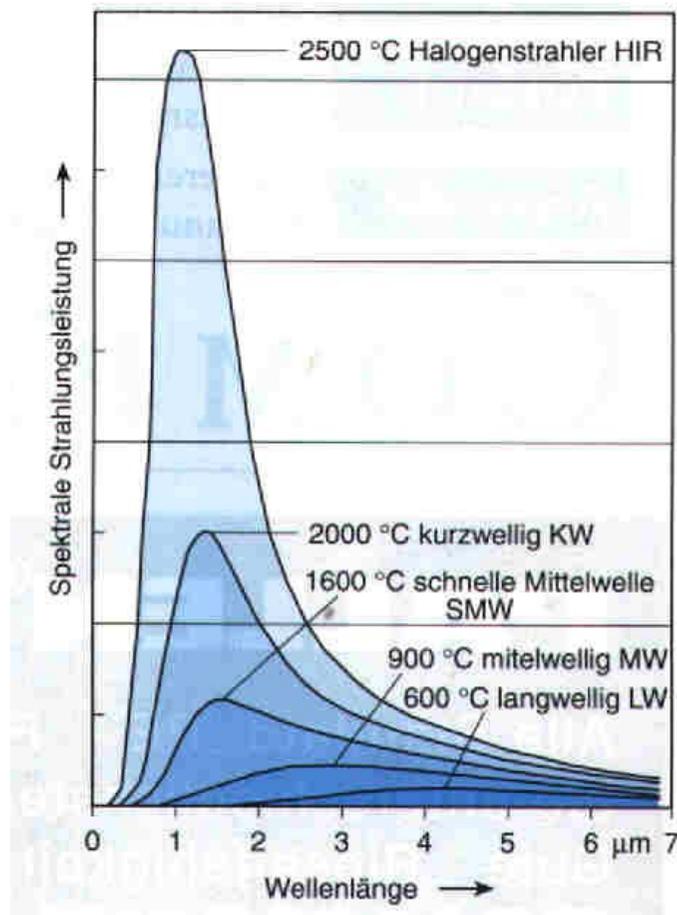


- hohe Aufheizraten
- hohe Temperaturen (>1200°C)
- abgeschlossener Probenraum
- flexible Partialdrücke einstellbar
- **einseitiger Energieeintrag**



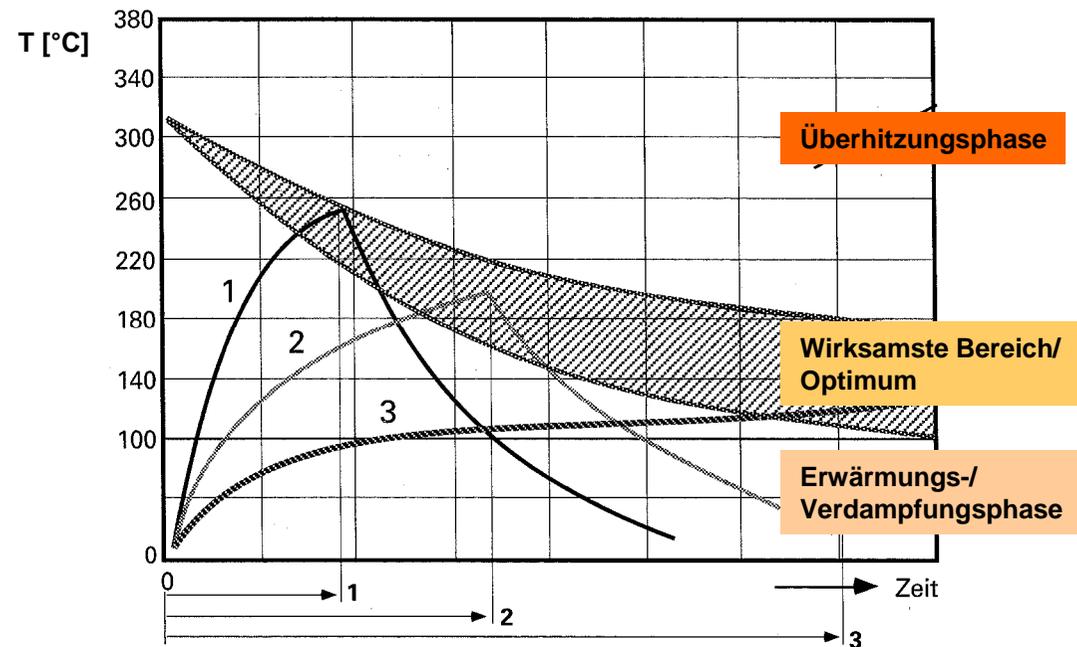
Erweiterung des Substrat-Spektrums
In-situ-Erwärmung an Bauteiloberflächen

Strahlungsöfen



Gesamt-Bestrahlungsstärke:

$$E_{\text{ges}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\alpha_{\lambda} \cdot E_{\lambda}) \cdot d\lambda$$



Strahlungsleistung:

$$\Phi = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T^4$$

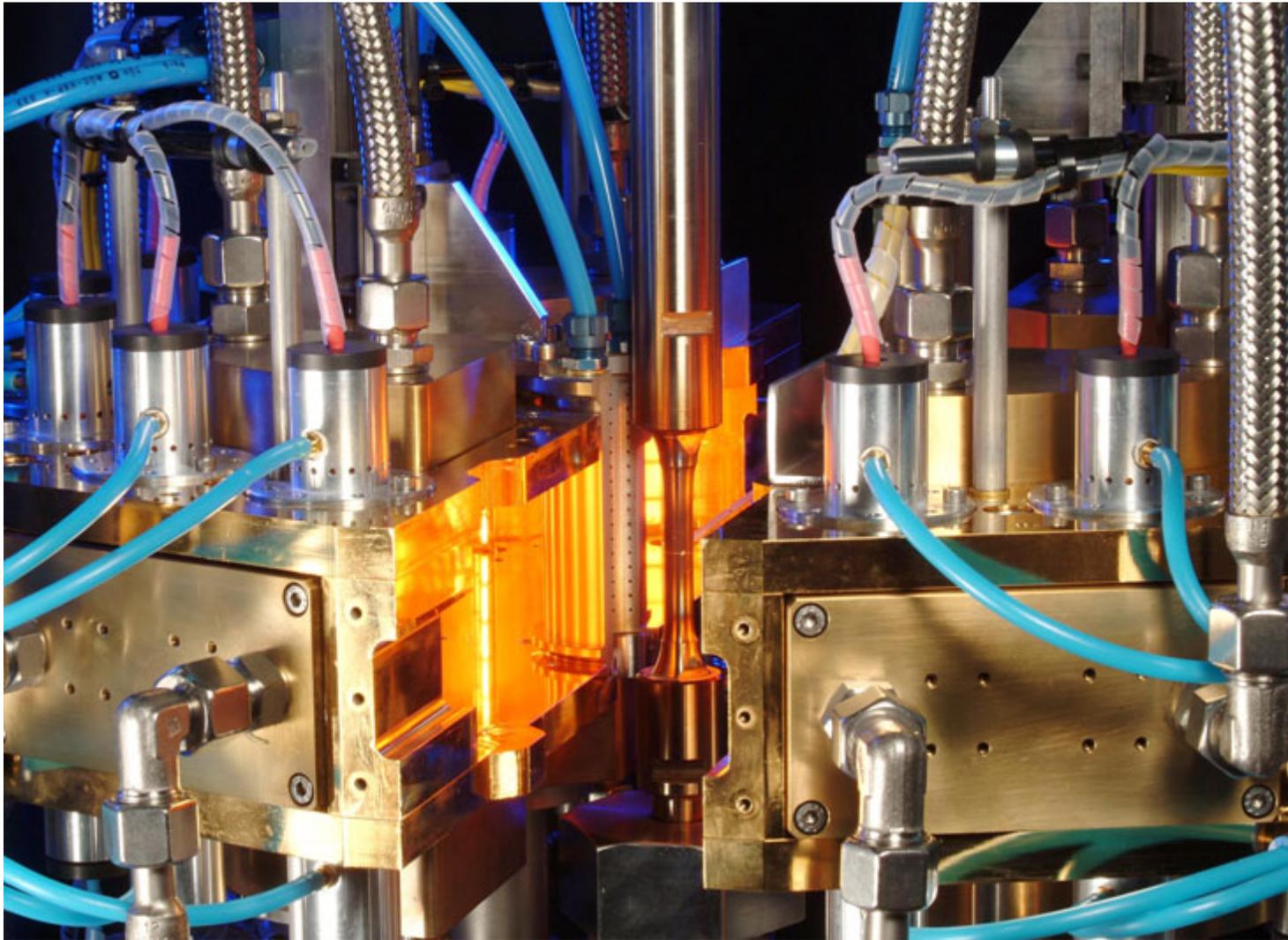
σ (Stefan-Boltzmann-Konst.) = $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$

ε (Wolfram) = 0,32 (bei 2400 K)

T = Wendeltemperatur

A = strahlende Oberfläche

Strahlungssofen



© www.dlr.de