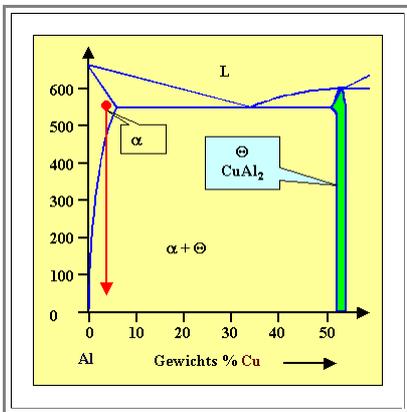


### 8.3.3 Eine Fallstudie

Der Einfluß von **Cu** in **Al** gibt ein sehr schönes und verhältnismäßig einfaches Beispiel für den Einfluß von atomar gelösten Fremdatomen und Ausscheidungen wechselnder Art und Größe auf **R<sub>p</sub>**.

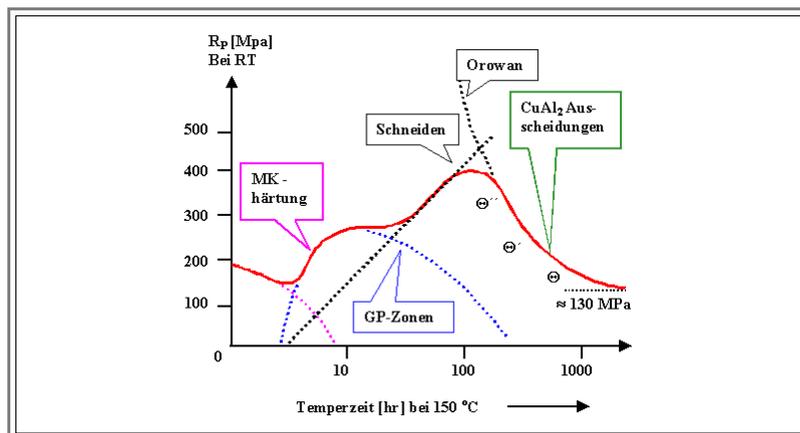
Dies ist eine Kurzfassung der entsprechenden Fallstudie aus dem [Buch von Ashby und Jones](#), eines der besten Lehrbücher zur mehr mechanisch orientierten Materialwissenschaft.

Wir nehmen **Al** mit **4 % Cu** (Gewichtsprozent). Um das **Cu** komplett atomar zu verteilen, halten wir die Legierung einige Zeit bei **T > 550 °C**.



- Das Phasendiagramm zeigt eindeutig, daß dann die **Löslichkeit** höher liegt als **4 %**.
- Anschließend wird **abgeschreckt**, (engl. "to quench"), d.h. so schnell als möglich abgekühlt - z.B indem man die Proben in kaltes Wasser oder Öl fallen läßt.
- Danach bringen wir die Proben auf z.B. **150 °C** (sie werden **getempert**) und messen jetzt in regelmäßigen Zeitabständen (bei Raumtemperatur) **R<sub>p</sub>** an einer Probe, die wir zu diesem Zweck entnehmen (und anschließend entsorgen). Tage und Wochen lang, eine Probe nach der anderen, bis wir keine mehr haben.
- Ein aufwendiges und langwieriges Experiment, insbesondere falls wir das ganze dann noch für andere Tempertemperaturen und **Cu** Konzentrationen wiederholen.

Was wir erhalten, sieht so aus:



**R<sub>p</sub>** sinkt erst deutlich, steigt dann in zwei "Wellen" an, um dann langsam wieder zu sinken (man beachte die logarithmische Zeitskala). **Was geschieht?**

Das Phasendiagramm sagt uns, daß im thermodynamischen Gleichgewicht bei **150 °C** die Phase α (= **Al + ca. 0,1 % Cu**) und θ (= **CuAl<sub>2</sub>**) nebeneinander vorliegen. Da wir sehr viel mehr **Al** als **Cu** haben, erwarten wir **CuAl<sub>2</sub>**-Ausscheidungen in einer (**Al + 0,1 % Cu**) Matrix.

Wir starten aber mit **atomar** verteiltem **Cu**. Was wir an der **R<sub>p</sub>(t)** Kurve ablesen können, ist der **Weg ins Gleichgewicht**, die **Kinetik** der **CuAl<sub>2</sub>**-Ausscheidungsbildung und die Wirkung des sich ändernden Gefüges auf **R<sub>p</sub>**.

Wie sich die Ausscheidungen bilden, können wir nicht ohne weiteres wissen. Hier kommt sie **Analytik** ins Spiel; insbesondere die Durchstrahlungselektronenmikroskopie (**TEM**) und diverse Röntgenmethoden.

Nach dem **R<sub>p</sub>** Test untersuchen wir die Probe auf ihre exakte Mikrostruktur. Das Experiment ist jetzt eine Doktorarbeit - falls wir in der Lage sind, die gesamte Theorie noch anzuhängen, und damit die experimentellen Befunde zu erklären.

Was ist nun geschehen? Das ist - im großen ganzen - gar nicht schwer zu verstehen:

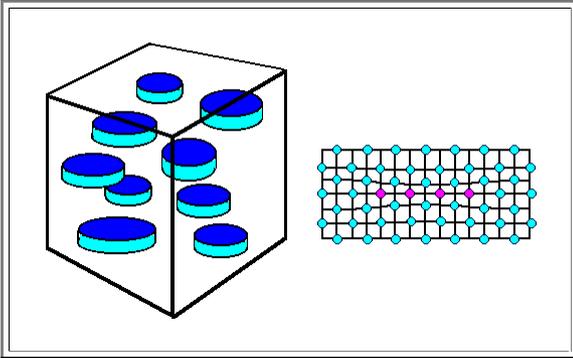
- Wir starten mit atomar gelösten Fremdatomen in relativ hoher Konzentration - wir erwarten damit ausgeprägte Mischkristallhärtung (engl. "Solution hardening") und damit ein erhebliches größeres **R<sub>p</sub>** als in reinem **Al** zu Beginn der Messung.
- Ausscheidungsbildung heißt unumstößlich, daß **Cu** Atome durch das **Al** Gitter **diffundieren** müssen, so daß sie sich gegenseitig finden können. Jede einzelne Ausscheidung beginnt als "Zweier-Cluster" von **2 Cu** Atomen, wird zum Dreierpack - usw.

- Diese Kleinstagglomerate werden beim Versetzungsspinnung kaum wirkungsvoller sein können als einzelne Atome - aber ihre Konzentration ist nur die Hälfte bzw. **1/3** der atomaren **Cu** Konzentration. **R<sub>p</sub>** wird dadurch zunächst *nur kleiner werden können*.

▶ Mit langsam größer werdenden Ausscheidungen kommt eine Trendwende.

- Die Ausscheidungen haben eine Größe erreicht, mit der sie Versetzungen immer massiver behindern können, irgendwann sind sie trotz geringerer Dichte effektiver als die atomar gelösten **Cu** Atome - **R<sub>p</sub>** steigt wieder an.
- Warten wir zu lange, werden große Ausscheidungen auf Kosten der kleineren wachsen (man nennt das "**Ostwald Reifung**"). Dadurch verringert sich die Dichte, **R<sub>p</sub>** nimmt wieder ab und erreicht, falls wir lange genug warten, den intrinsischen Wert - das **Cu** ist jetzt völlig wirkungslos.

▶ Das ist alles richtig, erklärt aber nicht die "Wellen" und die genaue Gestalt der Kurve. Um das zu verstehen müssen wir die *Details* der Ausscheidungsbildung studieren.



- Die erste Agglomeratsform, die sich bildet, ist etwas spezielles: Sogenannte **Gunnier-Preston Zonen** (immer abgekürzt als "**GP-zones**").
- Das sind, wie links gezeigt, winzige (Durchmesser im **10 nm** Bereich) **Cu**-Scheibchen in der **Al** Matrix, die das Gitter kräftig verspannen und Versetzungen ganz effektiv festhalten können.
- Sie sind verantwortlich für den Wiederanstieg von **R<sub>p</sub>** und für die erste "Welle" in der Kurve.

▶ Mit den **GP-Zonen** haben wir aber noch kein Gleichgewichts **CuAl<sub>2</sub>**. Die Bildung dieser (großen) Ausscheidungen läuft, etwas überraschend, in *drei* Stufen:

- Zunächst bilden sich aus einigen **GP-zones** erste **CuAl<sub>2</sub>** Ausscheidungen mit einer spezifischen Gitterstruktur, die zwar relativ gut ins **Al** Gitter paßt - aber nicht die Gleichgewichtstruktur von **CuAl<sub>2</sub>** ist. Diese  $\Theta''$  genannte Phase wächst auf Kosten der **GP-zones**, die sich auflösen und das benötigte **Cu** freisetzen.
- Gleichzeitig beginnt an Versetzungen und Korngrenzen die Nukleation des "richtigen" **CuAl<sub>2</sub>**, allerdings ist der wachsende Kristall noch ganz spezifisch in das **Al** Gitter eingebaut und stark verspannt. Diese  $\Theta'$  Phase wächst langsam auf Kosten der  $\Theta''$  Phase, die schließlich komplett verschwindet.
- Und das ganze noch einmal! **CuAl<sub>2</sub>**, aber jetzt mit beliebiger Orientierung zum Wirtsgitter, beginnt an Korngrenzen und an den Ecken der  $\Theta'$  Phase zu wachsen - jetzt relativ kugelförmig, da ohne Beziehung zum **Al** Gitter. Das ist die eigentliche  $\Theta$  Phase. Die  $\Theta'$  Phase verschwindet wieder.

▶ Warum geht die **CuAl<sub>2</sub>** Ausscheidungskinetik einen derart komplizierten Weg? Weil die Oberflächenenergie der Phasengrenze **CuAl<sub>2</sub> - Al** bei kleinen Ausscheidungen minimiert werden muß! Sonst ist keine Keimbildung möglich.

▶ Die diversen  $\Theta$  Phasen unterscheiden sich nicht sehr in ihrem "Festhaltevermögen" für Versetzungen. Da ihre Größe kontinuierlich zunimmt, wird der mittlere Abstand größer, und **R<sub>p</sub>** sinkt kontinuierlich.

- Das **R<sub>p</sub>(t)** Diagramm zeigt diese Stufen der Ausscheidungsbildung schematisch. Ebenfalls eingezeichnet sind die äußeren Spannungen, die man bräuchte um die jeweils vorliegenden Ausscheidungen zu schneiden, bzw. mit dem Orowan Prozeß zu umgehen.
- Es gibt ein deutliches Maximum bei einer Spannung, die etwa *dreimal* höher liegt als die ca. **130 MPa** intrinsische Festigkeit des Materials. Das ist ein beachtlicher Faktor!

▶ Was würde passieren, wenn wir die Temperung bei ca. **40 °C** durchführen oder unser auf maximale Festigkeit optimiertes Produkt in den Tropen längere Zeit verwenden wollen? Vermutlich genau dasselbe - nur wird es entsprechend länger dauern. Wieviel länger, können wir versuchen abzuschätzen:

- Der zeitbestimmende Prozeß ist wahrscheinlich die Diffusion von **Cu** in **Al**. Wir können in etwa davon ausgehen, daß dieselben Zustände erreicht sind, falls die **Cu** Atome dieselben mittleren Distanzen zurückgelegt haben, d.h. dieselben Diffusionslängen **L** aufweisen.

▶ Die Diffusionlänge war

$$L = (D \cdot t)^{1/2}$$

- Wir haben also für gleiche **Alterung**

$$\frac{L(T_1)}{L(T_2)} = 1 = \frac{D(T_1) \cdot t_1}{D(T_2) \cdot t_2} = \frac{t_1 \cdot \exp(-H_M/kT_1)}{t_2 \cdot \exp(-H_M/kT_2)} = \frac{t_1}{t_2} \cdot \exp\left(\frac{H_M}{k} (1/T_2 - 1/T_1)\right)$$

Der entscheidende Parameter ist also die [Wanderungsenergie](#) des **Cu** Atoms in der **AI** Matrix. Hier wird hoffentlich deutlich, warum Bildungs- und Wanderungsenergien so fundamental wichtige Größen sind.