

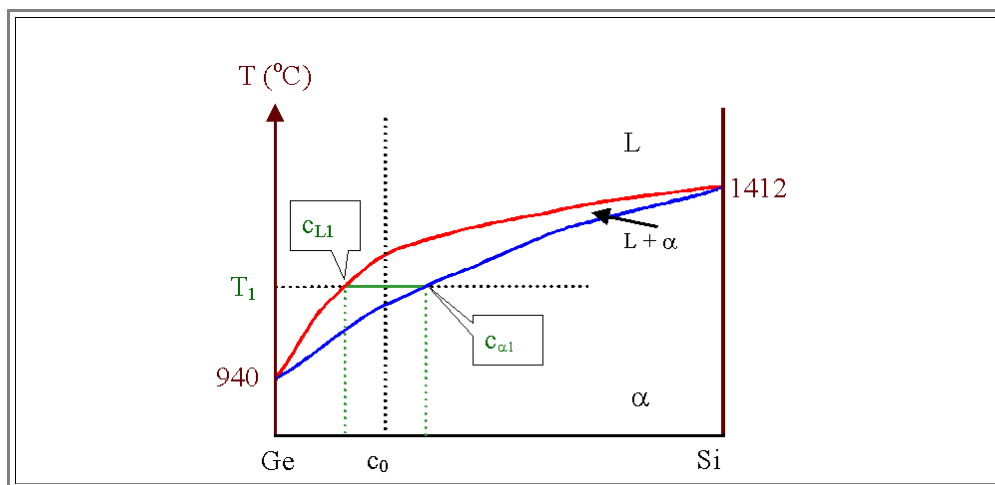
5.4.2 Vorgänge beim Erstarren

Erstarren im Gleichgewicht

- Es ist ziemlich *schwierig* und zeitraubend eine Landkarte zusammenzustellen, aber es ist recht einfach, sie zu *benutzen* - nachdem man einige Regeln und Konventionen gelernt hat.
- Bei Phasendiagrammen ist es sehr ähnlich. Es ist sehr schwer, Phasendiagramme zu berechnen, und sehr aufwendig und zeitraubend, sie zu messen.
- Aber wenn man sie erst mal hat, können Phasendiagramme wie Landkarten benutzt werden. Aber auch dazu muß man einige Regeln und Konventionen beachten bzw. beherrschen.

Wir werden hier aber nur die rudimentärsten Dinge behandeln!
Denn: In Phasendiagrammen steckt sehr viel stark aggregierte Information. Um sie vollständig auswerten zu können, müßte man viele Wochen Zeit und Arbeit investieren. Etwas weiterführende Information findet sich im [Rückgrat 2](#)

- Schauen wir uns an, was geschieht, wenn man in einem vollständig mischbarem System, wie z.B. dem **Ni - Cu** System, eine *gegebene* Zusammensetzung von **A** und **B** aufschmilzt, und dann erstarren läßt.
- In anderen Worten: Wir **gießen** eine **Legierung** in eine Gußform. Jedesmal, wenn ein Motorblock, eine Turbinenschaufel oder eine Zahnplombe gegossen wird, laufen solche Erstarrungsvorgänge ab. Allerdings ist nicht gesagt, daß wir zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht sind. Um mit Sicherheit immer Gleichgewicht zu erreichen, müßten wir nämlich extrem langsam abkühlen.
- Oder wir ziehen einen Kristall aus der Schmelze, z.B. einen **Si - Ge** Kristall.
- In einem Tiegel, der die flüssige Phase in der Zusammensetzung c_0 (z.B. x % **Ge** und $(100 - x)$ % **Si**) enthält, wird ein kleiner "Impfkristall" getaucht und dann vorsichtig abgekühlt; gleichzeitig wird der Impfkristall langsam herausgezogen. Wenn man alles richtig macht, kristallisiert **Si -Ge** am Impfkristall und man erhält einen langsam wachsenden Kristall. Das ist das [Czochralski Kristallziehverfahren](#); es wurde durch einen Zufall "entdeckt".
- Werfen wir zum Verständnis der Vorgänge beim **l a n g s a m e n** Abkühlen einen Blick auf das (halbwegs realistisch gezeichnete) **Si - Ge** - Phasendiagramm



- Betrachten wir die Zusammensetzung c_0 und beginnen von einer (hohen) Temperatur T ausgehend, die Mischung abzukühlen.
- Solange $T \geq T_L(c_0)$ ist, d.h. größer als die Liquidustemperatur bei der Zusammensetzung c_0 , wird die Mischung komplett flüssig sein.
- Betrachten wir nun die eingezeichnete Temperatur T_1 . Das Phasendiagramm weist aus, daß bei T_1 eine Mischung aus einer flüssigen Phase mit der Zusammensetzung c_{L1} und einer festen Phase mit der Zusammensetzung $c_{\alpha 1}$ vorliegt.
- Die feste Phase (α - Phase) ist dabei **Si** - reicher als die Ausgangszusammensetzung c_0 , die flüssige Phase ist **Ge** - reicher. Es ist aber nur ein Teil des Systems kristallisiert. Wenn wir komplette Kristallisation haben wollen, müssen wir die Temperatur weiter erniedrigen.
- Tun wir das, können wir zunächst erwarten, daß der Anteil der festen Phase größer wird, der Anteil der flüssigen Phase kleiner. Gleichzeitig wird die feste und die flüssige Phase jetzt **Ge** - reicher.
- Dies bedeutet, daß bei einer Temperaturerniedrigung relativ zu T_1 jetzt zwar etwas mehr Legierung erstarrt, aber sich die *Zusammensetzung des schon vorhandenen kristallisierten Teils ändern muß*: Die **Ge** Konzentration muß steigen. In einem Festkörper wird das nicht so einfach sein; wir brauchen dazu die [Diffusion](#) von **Ge** Atomen und zwangsläufig viel Zeit.

- Dieser Prozeß dauert an, bis bei $T \leq T_{\text{Sol}}(c_0)$ die Mischung komplett erstarrt ist mit der *globalen* Zusammensetzung c_0 .
- Es ist aber klar, daß im realen Experiment unmöglich immer Gleichgewicht vorliegen kann. Kurz bevor wir $T_{\text{Sol}}(c_0)$ erreichen, ist das bißchen noch vorhandene Schmelze noch stark mit **Ge** angereichert; beim Erstarren müßte sich das überschüssige **Ge** im ganzen, bereits erstarrten Kristall gleichmäßig verteilen.
- Wir müssen uns also klar machen, was passiert wenn wir nicht ∞ langsam abkühlen, sondern in endlichen Zeiträumen.
- Bevor wir das aber tun, wollen wir kurz eine *einfache Formel* ableiten, die uns erlaubt den jeweiligen Anteil der festen und flüssigen Phase zu berechnen.

Das Hebelgesetz

Wie groß sind bei einer gegebenen Temperatur die jeweiligen Anteile der festen und flüssigen Phase? Auch diese Zahlen erhält man aus dem Phasendiagramm

- Kennen wir für eine gegebene Temperatur die Gleichgewichtskonzentrationen der flüssigen und festen Phase, können wir ihre relativen Anteile f_L und f_α leicht bestimmen
- Da die Gesamtkonzentration der festen und flüssigen Phase immer c_0 sein muß, gilt

$$c_0 = f_L \cdot c_L + f_\alpha \cdot c_\alpha$$

- Da das gesamte Material in einer der beiden Anteile enthalten sein muß, gilt weiterhin .

$$f_L + f_\alpha = 1$$

Damit erhalten wir da sogenannte "**Hebelgesetz**"

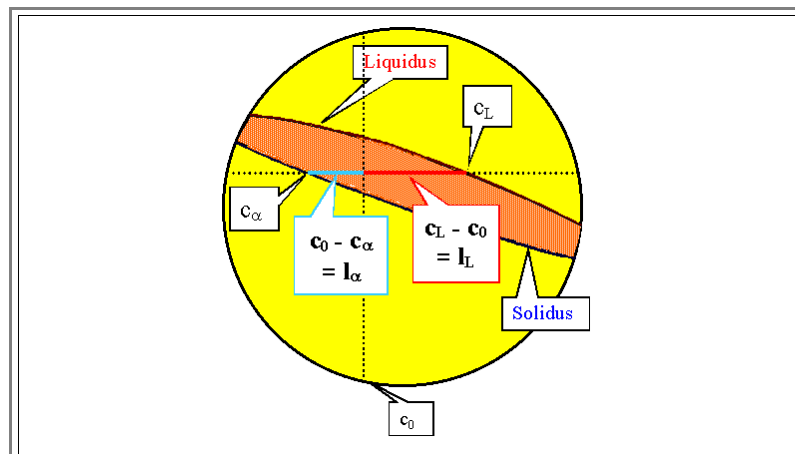
$$f_\alpha = \frac{c_0 - c_L}{c_\alpha - c_L} \quad f_L = \frac{c_\alpha - c_0}{c_\alpha - c_L}$$

Warum die Bezeichnung "*Hebelgesetz*"? Weil obige Formeln eine einfache graphische Repräsentation in Phasendiagramm haben, die an das Hebelgesetz der einfachen Mechanik erinnert.

- Um das zu sehen bilden wir den Quotienten f_α/f_L , d.h. das direkte Verhältnis der beiden Konzentrationen:

$$\frac{f_\alpha}{f_L} = \frac{c_0 - c_L}{c_\alpha - c_0} = \frac{c_L - c_0}{c_0 - c_\alpha}$$

- $c_0 - c_L$ (oder $c_L - c_0$, je nach "Neigung" der "Linse") ist aber genau die Strecke entlang der Isotherme von c_0 bis c_L , und $c_\alpha - c_0$ (oder $c_0 - c_\alpha$) ist die entsprechende Strecke bis c_α - siehe folgende Graphik - wir können diese Strecken als "Hebel" einer Länge l interpretieren.



Damit gilt

- Das "Gewicht" der flüssigen Phase mal dem "Hebelarm" der flüssigen Phase muß gleich Gewicht mal Hebelarm der festen Phase sein.

$$f_{\alpha} \cdot l_{\alpha} = f_L \cdot l_L$$

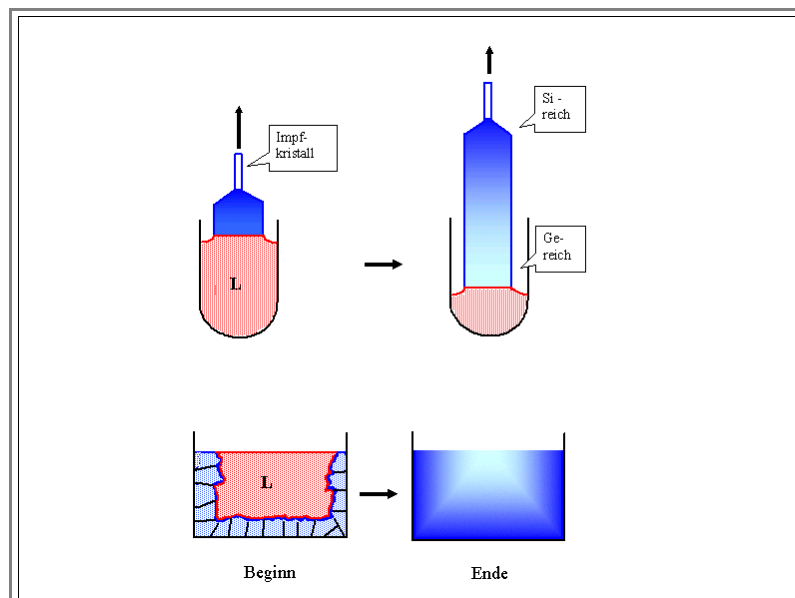
Dazu müssen wir einige Übungen machen!

Übung 5-4

Hebelgesetz

Erstarren im Nichtgleichgewicht

- Was für eine Zusammensetzung hat unser Gußstück oder unser Kristall, wenn wir nicht ∞ langsam abkühlen bzw. den Kristall aus der Schmelze ziehen?
 - Nachdem die flüssige Phase restlos verfestigt ist, ist die Zusammensetzung natürlich (im Mittel oder *global*) dieselbe wie in der flüssigen Phase. Aber ist das Gußstück oder der Kristall *homogen*? Ist die Zusammensetzung überall dieselbe?
- Wenn wir nicht genügend Zeit geben, um den zuerst erstarrten Bereichen zu erlauben, ihre Zusammensetzung *durch Diffusion* in den neuen Gleichgewichtszustand zu bringen, werden wir einen Kristall (oder einen Gußkörper) bekommen, bei dem die zuerst erstarrten Teile (der obere Teil des Kristalls oder die Außenseite des Gußkörpers) **Si-reich** sind, der untere Teil des Kristalls oder das Innere des Gußkörpers) sind dafür **Ge-reich**. Fast nirgends hat der Festkörper die Zusammensetzung c_0 .
 - Denn jedesmal wenn wir jetzt die Temperatur etwas erniedrigen, starten wir mit einer anderen Zusammensetzung der Schmelze, als es dem Gleichgewichtsfall entspräche; wir bleiben nicht auf einer **Isoplethe** im Phasendiagramm.
- Das bedeutet, daß wir gar nicht mehr die Zusammensetzung c_0 in der flüssigen Phase haben.
 - Im nächsten Schritt müssen wir also untersuchen was passiert, wenn bei einer weiteren kleinen Temperaturenniedrigung von T_1 nach T_2 jetzt eine Schmelze zur Zusammensetzung c_{L1} kristallisiert.
 - Das Ergebnis ist klar: Beide Konzentrationen verschieben sich in Richtung **Ge-reich**. Unser Endprodukt sieht schematisch so aus wie in der folgenden Graphik gezeigt.



- Die Konsequenzen dieses Verhaltens beim Erstarren sind weitreichend:
- Auf der *negativen* Seite vermerken wir, daß es offensichtlich schwierig sein kann, eine homogene Legierung mit einer festen und überall konstanten Zusammensetzung zu gießen oder einen homogenen Kristall zu ziehen. Die **Gußtechnik**, nach wie vor das Arbeitspferd der gesamten Metallindustrie, ist nicht so simpel wie man glauben könnte!
 - Auf der *positiven* Seite ist zu konstatieren, daß man durch diesen Effekt Materialien auch *reinigen* kann. Gerade bei **Si** und **Ge** wird eine leicht verunreinigte Schmelze oft so erstarren, daß zunächst nur eine **Si**- bzw. **Ge** - reiche α - Phase entsteht, d.h. ein saubereres Material. Die Verunreinigungsatome bleiben zunächst in der Schmelze.
 - Diese Technik ist unter dem Namen "**Zonenreinigen**" oder "**Zonenschmelzen**" bekannt und hat in den frühen Jahren der Halbleiterindustrie eine wichtige Rolle gespielt.
- Damit ist aber nur *eine* Komplikation zum Thema "Gießen" angesprochen. Ein weiteres Beispiel dazu, wie kompliziert das simple "Gießen" sein kann findet sich in [diesem \(relativen\) Link](#) (mit Dank an Bob Rapp und "Materials Today" für die Genehmigung der Verwendung an dieser Stelle; hier der [absolute Link zum Original](#)).
- Als nächstes wollen wir nun im folgenden Unterkapitel ein etwas komplizierteres Phasendiagramm betrachten.