

Kristallisation

- die thermodynamische Grundbegriffe,
- die Erscheinung der heterogene und homogene Keimbildung und die Eigenschaften der Keimbildung,
- die Abkühlungskurve des einphasiges Systems,
- die Begriffe der polyedrische, dendritische und sphäroidische Kristallisation und
- den Vorgang der Einkristallherstellung Kennenlernen.

Kristallisation:

ist eine solche Phasenumwandlung, wo die flüssige Phase sich in feste Phase umwandelt.

Folie: 3

- **Thermodynamisches System:** ein Teil des Raumes für die Untersuchungen separiert.
- **Komponente:** Atom oder Molekülarten die das System bilden.
- **Phase:** ein solcher Teil des thermodynamischen Systems wo in allen Punkten die physikalische und chemische Eigenschaften gleich sind und ist von anderen Teilen des Systems mit Phasengrenze begrenzt. Das System was eine Phase beinhaltet ist homogen, was mehrere Phasen beinhaltet ist heterogen.
- **Zustandskenngroße:** solche Parameter die der Zustand des thermodynamischen Systems beschreiben.
Temperatur (**T**), Druck (**p**), Volumen (**V**), Konzentration (**C**) (im Fall von Mehrkomponentensystem).

Folie: 4

- **Freiheitsgrad:** Anzahl der Zustandsfaktoren, die wir frei ändern können ohne den thermodynamische Gleichgewicht zu verändern.

- **Gibb'sche Phasenregel:**

$$P+F=K+2$$

wenn wir Druck vernachlässigen: $P+F=K+1$

P – Anzahl der Phasen, F - Anzahl der Freiheitsgrade,
K - Anzahl der Komponenten

- **Thermodynamische Funktionen:**

Innere Energie (U): die Summe der kinetischen und potentiellen Energie der Komponente die das System bilden. Nach der I. Hauptsatz der Thermodynamik die Veränderung der innere Energie: $dU=dQ+dW$

dQ – Wärmemenge (Wärmezufuhr +)

dW – mechanische Arbeit (ins System eingebrachte Arbeit +)

Entropie (S): $dS=dQ/T$

Folie: 5

Freie Energie nach Helmholtz: $F=U-TS$

Gibbs'sche freie Energie o. freie Enthalpie:

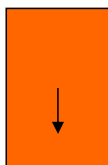
$$G=U-TS+pV=H-TS$$

$H=U+pV$ - Enthalpie o. auf konstanten Druck genommene Wärmeenergie

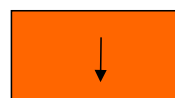
Thermodynamisches Gleichgewicht: Ein System ist im Gleichgewicht wenn seine freie Enthalpie unter der gegebenen Bedingungen minimal ist $dG=0$. Spontane Änderungen wenn

$$dG < 0$$

metastabiler
Zustand



Stabiler
Zustand



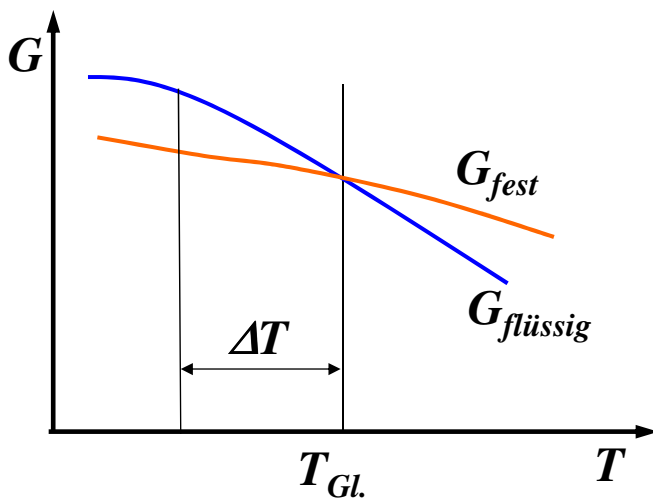
Freie Energie Änderung:

$$dG=dH-dTS-TdS=dH-TdS, \text{ wenn } T=\text{konst.}$$

$$dF=dU-dTS-TdS=dU-TdS, \quad dG=dF, \text{ wenn } pV=\text{konst.}$$

Folie: 6

Einkomponentenmaterial



$$K=1$$

wenn $T > T_{Gl.}$ ist die flüssige Phase stabil

wenn $T < T_{Gl.}$ ist die feste Phase stabil

$$P+F=K+2 \quad (K+1, \text{ wenn } p=\text{konst.})$$

$$P+F=1+1=2$$

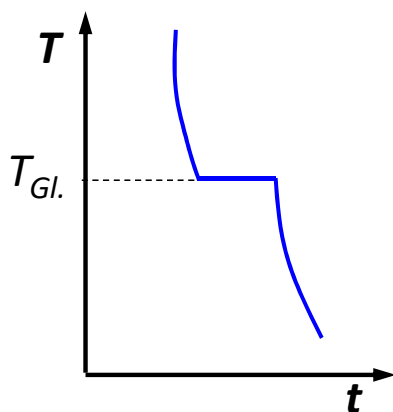
$$T=T_{Gl.} \quad G_{fest}=G_{flüssig}$$

$\Delta G = G_{fest} - G_{flüssig} < 0$, beim ΔT Unterkühlung beginnt die Kristallisation, dann $P=2$, $F=0$

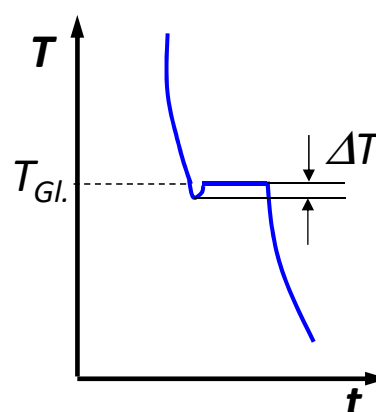
Folie: 7

Abkühlungskurven

Theoretische
Abkühlungskurve



Tatsächliche
Abkühlungskurve



Folie: 8

Flüssige Phase:

$$G_{\text{flüssig}} = H_{\text{flüssig}} - T S_{\text{flüssig}}$$

Feste Phase:

$$G_{\text{fest}} = H_{\text{fest}} - T S_{\text{fest}}$$

$$\Delta G = G_{\text{flüssig}} - G_{\text{fest}} = H_{\text{flüssig}} - T S_{\text{flüssig}} - H_{\text{fest}} - T S_{\text{fest}}$$

Wenn $T = T_{\text{Gleichgewicht}} \rightarrow \Delta G = 0$

$$\Delta G = (H_{\text{flüssig}} - H_{\text{fest}}) - T_{\text{Gleichgewicht}} (S_{\text{flüssig}} + S_{\text{fest}}) = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{Gleichgewicht}} \Delta S = 0 \quad \text{und } L \text{ die latente Wärme}$$

$$\Delta H = H_{\text{flüssig}} - H_{\text{fest}} = L$$

$$\Delta H = T_{\text{Gleichgewicht}} \Delta S$$

$$\Delta S = \Delta H / T_{\text{Gl.}} = L / T_{\text{Gleichgewicht}}$$

Bei kleinen Unterkühlung ist ΔH , ΔS unabhängig von der Temperatur.

$$\Delta G(T) = \Delta H - T \Delta S = L - \frac{L T}{T_{\text{Gl.}}} = \frac{L \Delta T}{T_{\text{Gl.}}}$$

Folie: 9

Theoretischer Vorgang der Kristallisation

Keimbildung: Solche Anordnung entsprechende Atome in einem kritisches Volumen was zur neue Phase charakteristisch ist (Struktur, Konzentration, Größe). Es kommt nach einer Übergangszustand wo die freie Energie größer ist als in der Ausgangs- oder neuen Zustand.

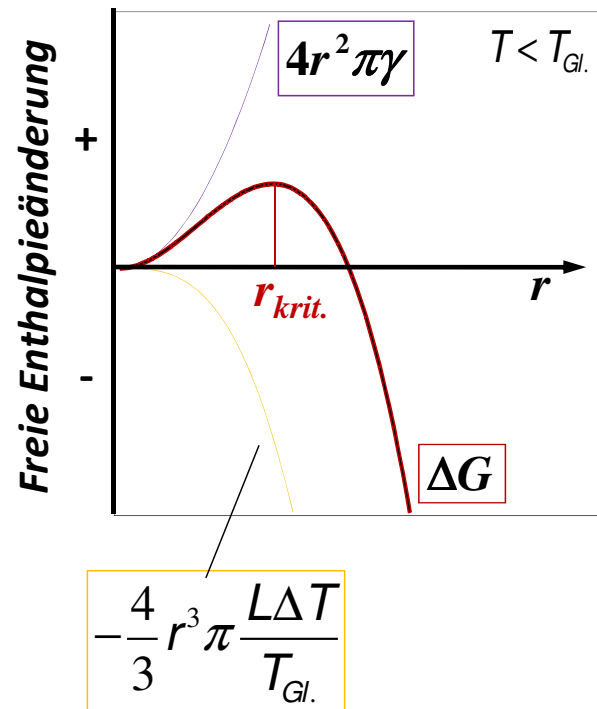
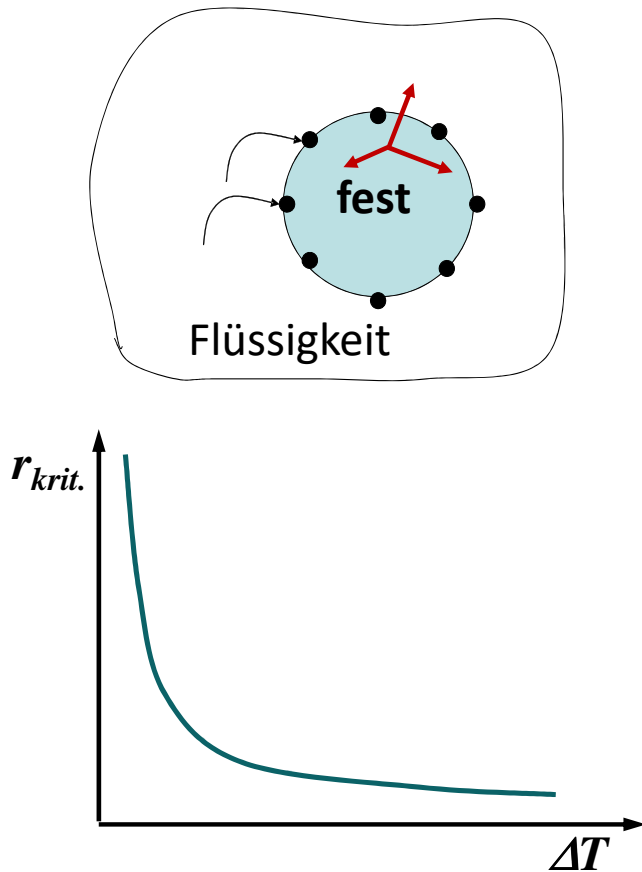
Homogene Keimbildung: wenn die neue Phase in allen Punkten der System mit der gleichen Wahrscheinlichkeit sich bilden kann.

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \quad \gamma - \text{Oberflächenenergie}$$

$$\frac{d}{dr}(\Delta G) = 8 \pi r \gamma - 4 \pi r^2 \Delta G_V = 0 \rightarrow r_{\text{krit}} = \frac{2 \gamma}{\Delta G_V} = \frac{2 \gamma T_{\text{Gl.}}}{L \Delta T}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{aus } n \text{ Atom bestehendes Keim} \\ r \text{ Radius} \end{array} \right\} + 1 \text{ Atom} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{aus } n+1 \text{ Atom bestehendes Keim} \\ r + \Delta r \text{ Radius} \end{array} \right\}$$

Folie: 10



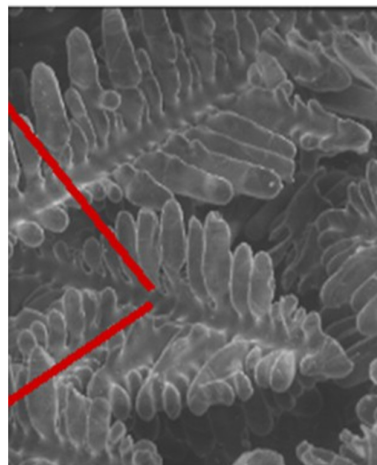
Folie: 11

HRTEM



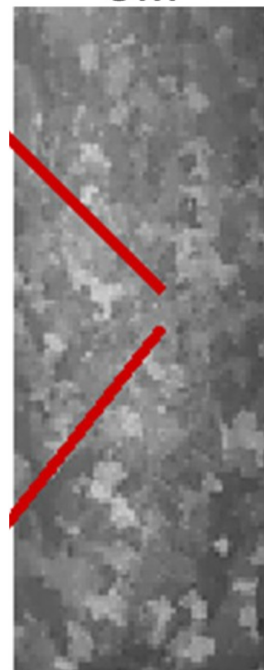
Atomstruktur
(nm)

SEM

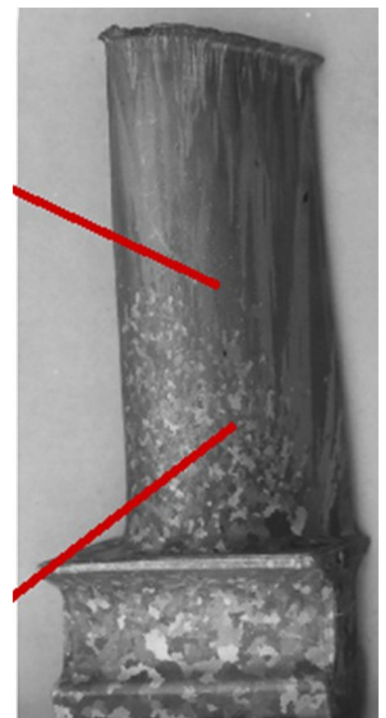


Dendrit
(μm)

OM



Körner
(mm)



Bauteil
(m)

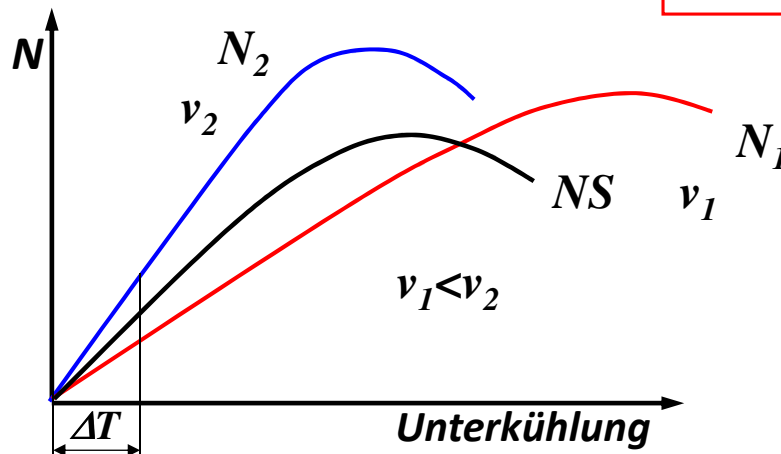
Folie: 12

Häufigkeit der Keimbildung (Kristallisationsfähigkeit):

$$N = \frac{\text{Anzahl der gebildeten Keime}}{\text{Volumen} \times \text{Zeit}} \quad (\text{mm}^{-3} \text{s}^{-1})$$

Geschwindigkeit der Keimwachstum:

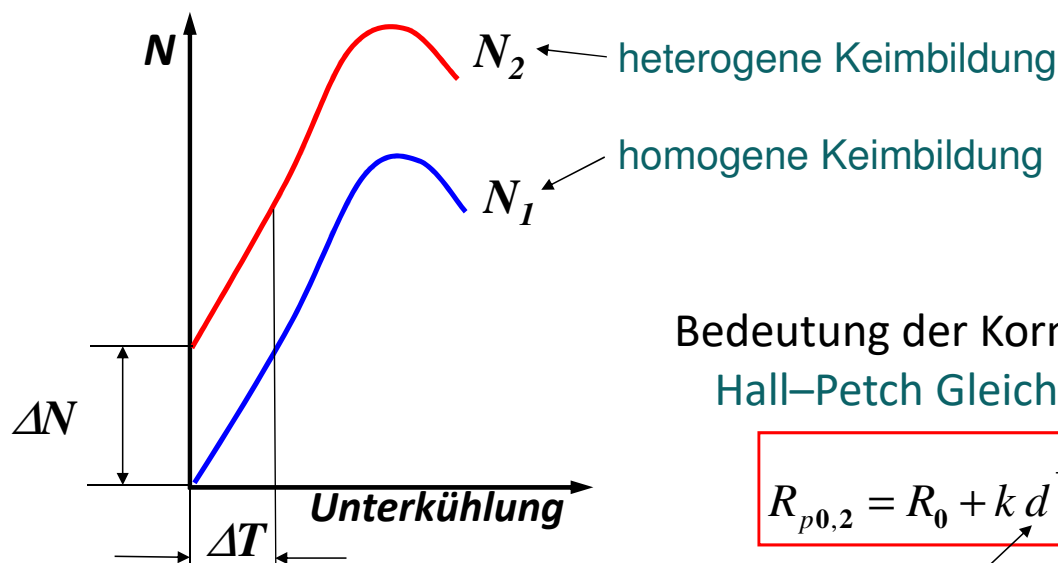
$$NS = \frac{\Delta D}{\Delta t} \quad (\text{mm s}^{-1})$$



Folie: 13

Heterogene Keimbildung

Als Kristallkeime dienen Fremdatome. Diese beschleunigen die Kristallisationsvorgang.

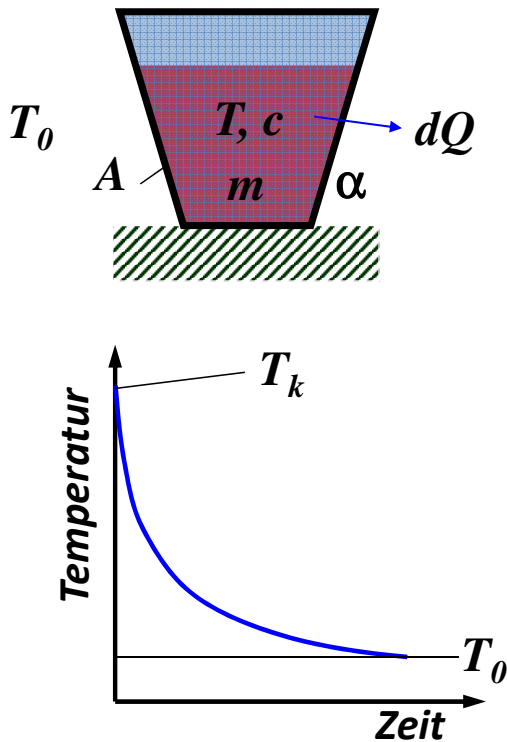


Bedeutung der Korngröße
Hall-Petch Gleichung:

$$R_{p0,2} = R_0 + k d^{-\frac{1}{2}}$$

Korndurchmesser

Folie: 14



Newton-sche Differentialgleichung:

$$dQ = mcdT = -\alpha A(T - T_0)dt$$

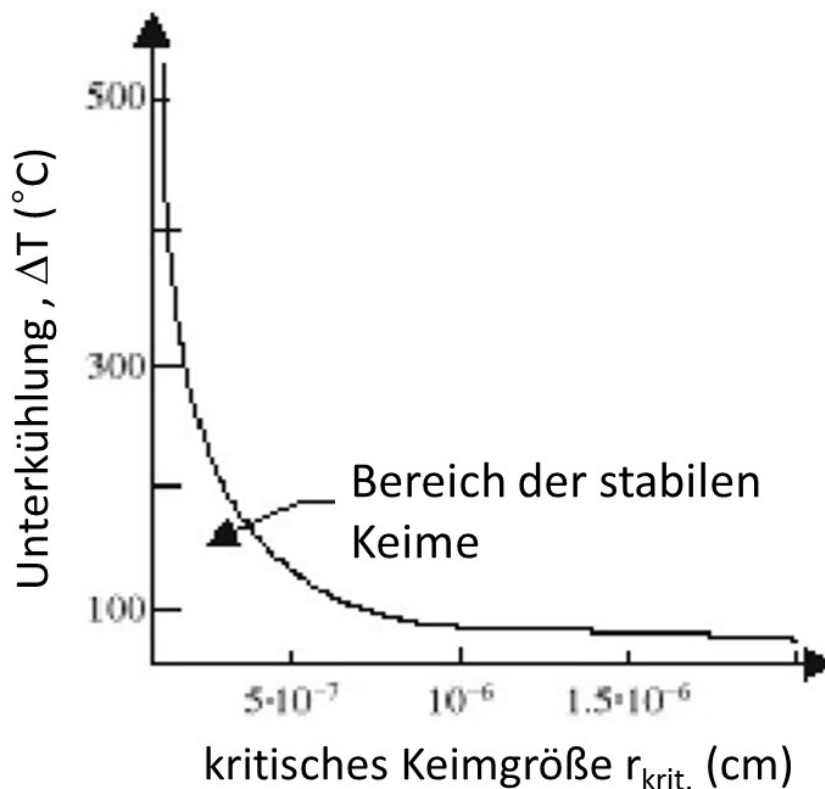
$t = 0, T = T_k$ Ausgangsbedingung

$$T = T_0 + (T_k - T_0) \exp\left(-\frac{\alpha A}{mc}t\right)$$

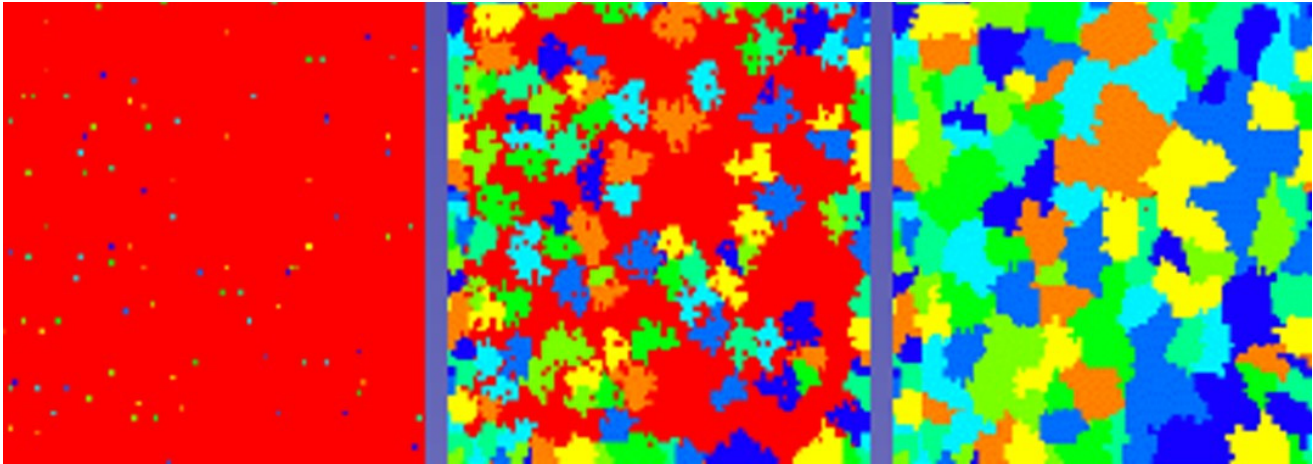
m – Masse, c – spezifische Wärme

α – Wärmeleitungskoeffizient

Folie: 15



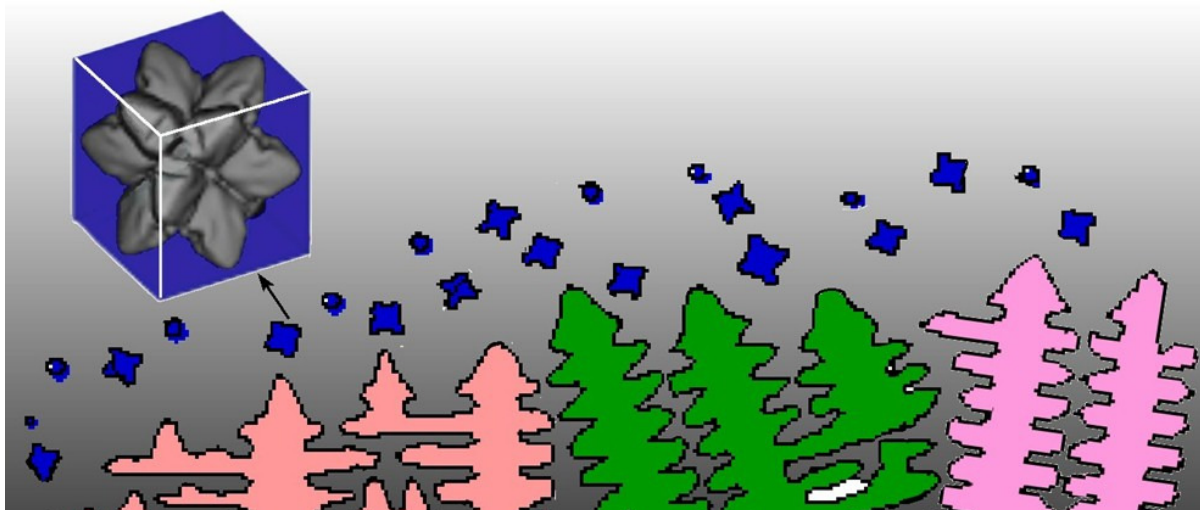
Folie: 16



→ **Zeit**

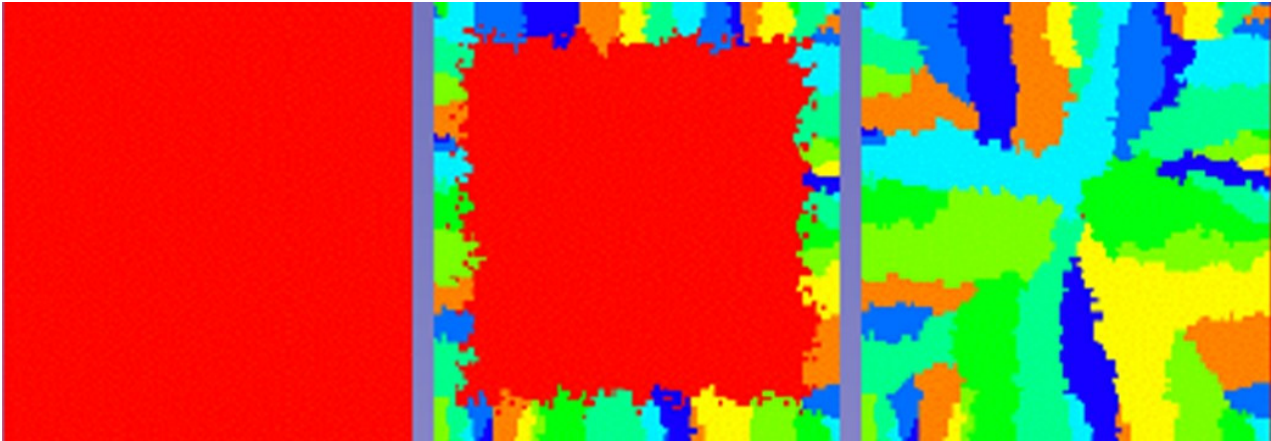
Während der Kristallisation werden in verschiedenen Stellen der Schmelze Kristallisationsmittelpunkte mit verschiedenen Orientierung gebildet. Einen Teil der Kristallkeime (über die kritische Keimgröße, $r_{\text{krit.}}$) wird wachsen der andere Teil wird sich auflösen.

Folie: 17



Die Kristallisationsmittelpunkte bilden sich ungeordnet an verschiedenen Teilen der Schmelze. Wegen der vektoriellen Charakter die Kristallkeime wachsen nadelartig in eine Kristallrichtung. Wegen das Freiwerden der latente Wärme beginnt die Kristallisation auch senkrecht zur primären Richtungen. Nach einiger Zeit werden neue Seitenäste gebildet, und es wird einer Tannenastartige Struktur gebildet (*dendron* Griechisch *Baum*).

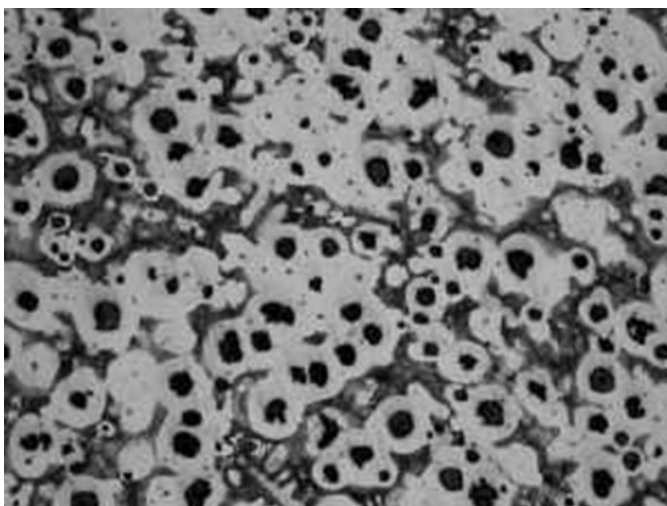
Folie: 18



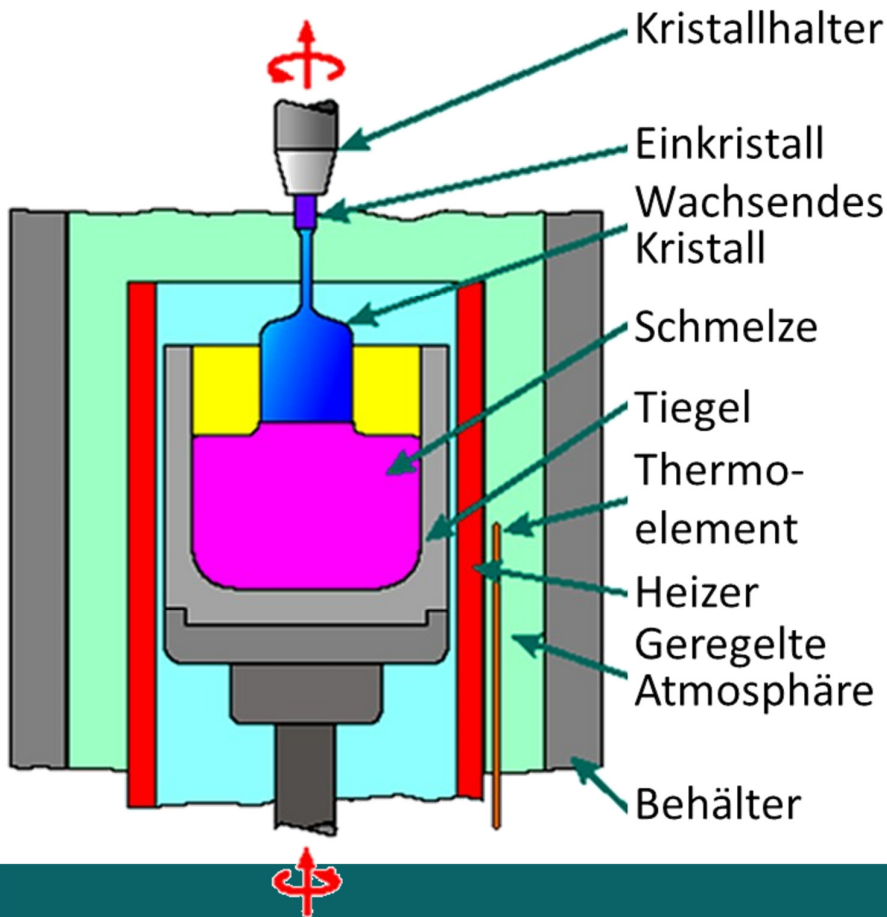
Wegen der intensiven Wärmeabfuhr in der Nähe der Metallkokillenwand feinkörnige Struktur wird gebildet, und von diesen Körner werden die wachsen die in günstige Lage sind wegen der Wärmeabfuhr.

Folie: 19

Kugel (sphero), Stein (lithos) – Bei kristallinen Steinen hat man solche Kristallisationsart beobachtet, aber für Gußeisen ist diese Struktur auch typisch bei Gußeisen mit Kugelgraphit.



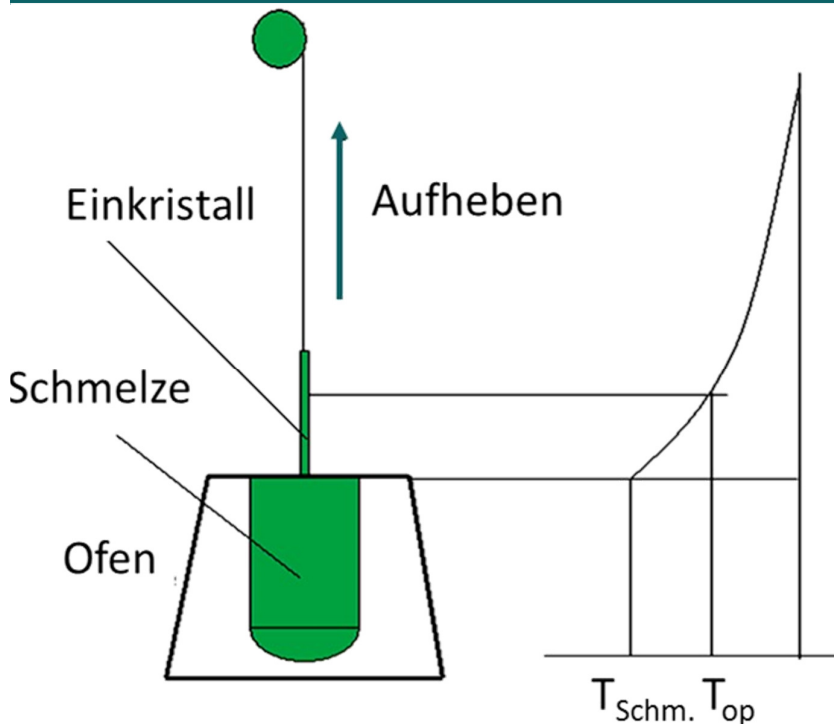
Folie: 20



Czochralski Einkristallherstellung

Auf die Oberfläche der Schmelze wird entweder ein Kristall mit höheren Schmelzpunkt oder mit derselben Material angebracht und mit konstanten Geschwindigkeit wird es kontinuierlich gezogen. („Einkristallziehen“).

Folie: 21

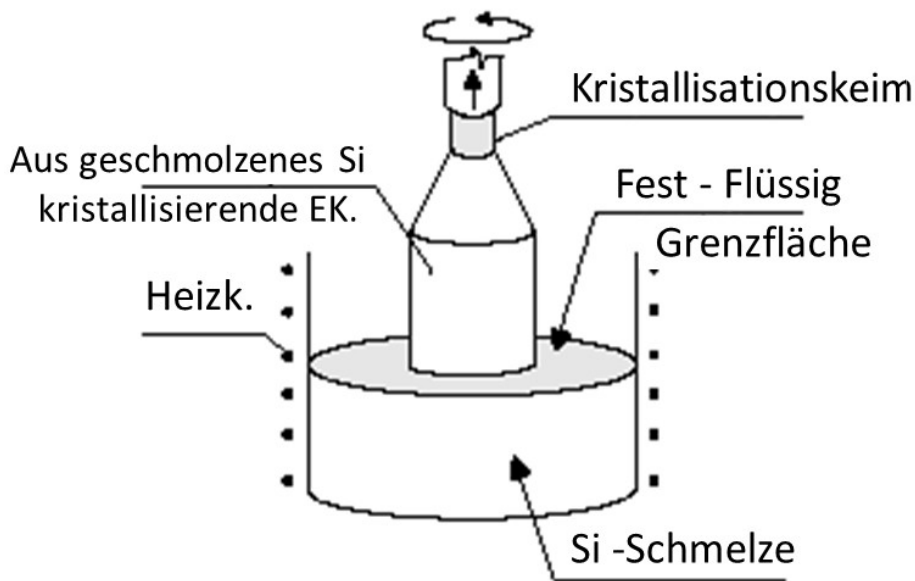


Bei zu sehr langsamen Ziehgeschwindigkeit auf der fest-flüssigen Phasengrenze wird neues Keim gebildet und das Material wird polikristallin. Bei zu sehr schnellen Ziehgeschwindigkeit kann die Schmelze sich vom Kristall abtrennen. Wichtig ist über die Schmelze lokal ändernde aber im Zeit konstante Temperaturfeld genau einzustellen.

Wenn die Temperatur über die Schmelze wächst, dann entfernt sich die Grenze der zwei Phasen der Flüssigkeitsniveau voneinander und die Flüssigkeitssäule trennt sich ab.

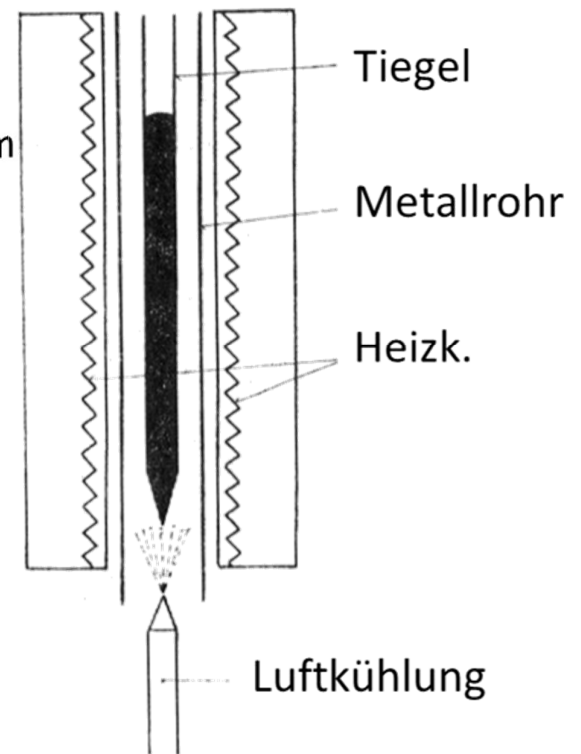
Folie: 22

Czochralski (Masseherstellung)



Sinken der Versetzungsdichte

Bridgman (Versuchszwecke)



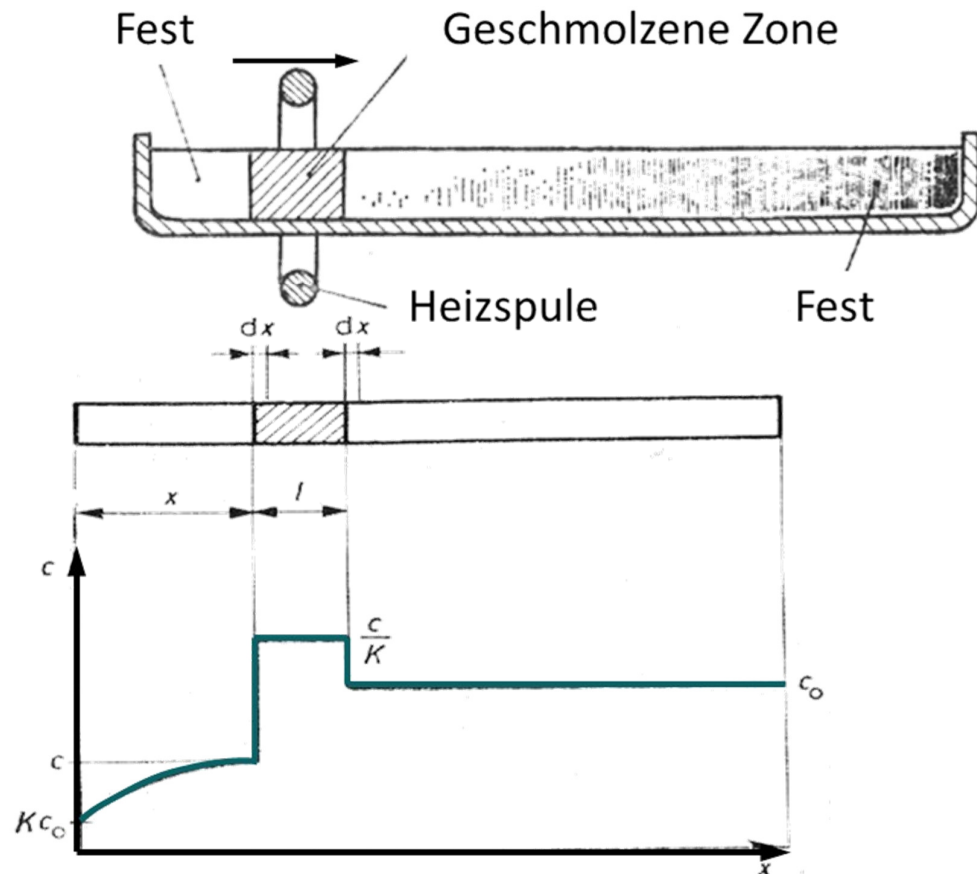
<https://www.youtube.com/watch/BORCdc> Folie: 23

Problem: allotrope Umwandlung

Czochralski: Konzentrationsänderung
(Nachtanken der Schmelze)

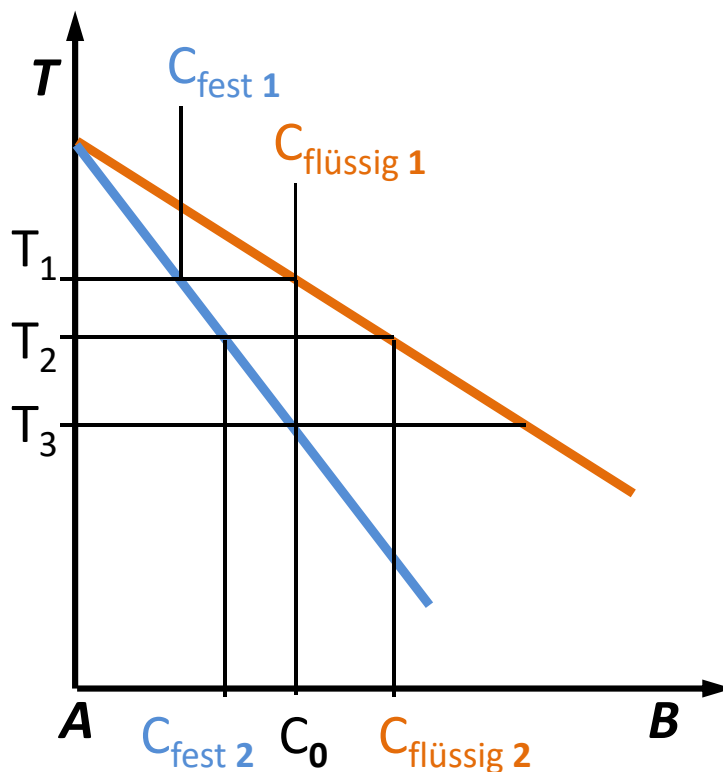
Bridgman: Konzentrationsänderung (Längsrichtung)
Temperaturgradient
kleiner Durchmesser

Rekristallisation nach plastischer Verformung über ϵ_{Kr}
und über die Temperatur T_{Rk})



Konzentrationsverteilung während Zonenschmelzen

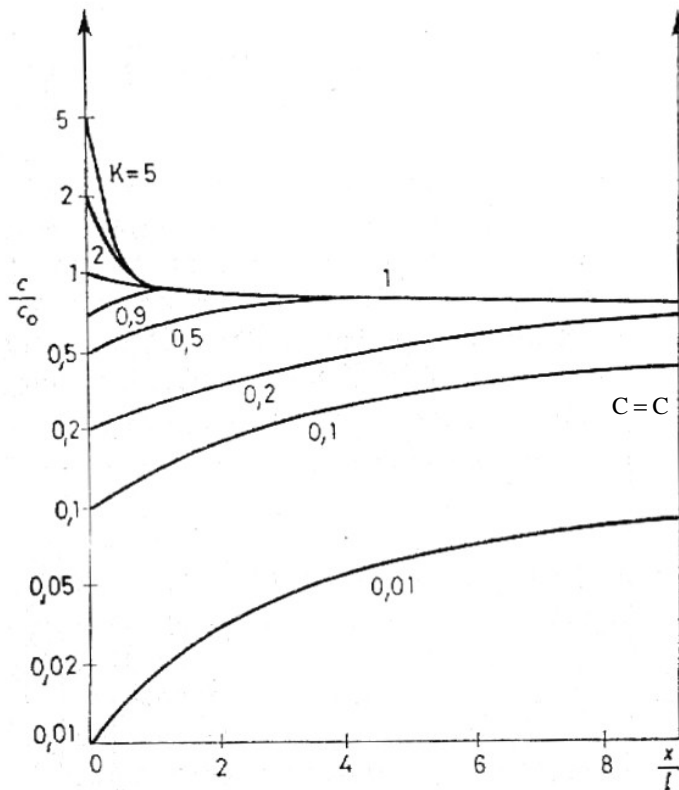
Folie: 25



Verteilungsfaktor

$$K = \frac{C_{\text{fest}}}{C_{\text{flüssig}}}$$

Folie: 26



Konzentrationsverteilung in der Zone entlang der geschmolzene Stab für verschiedene K Werten

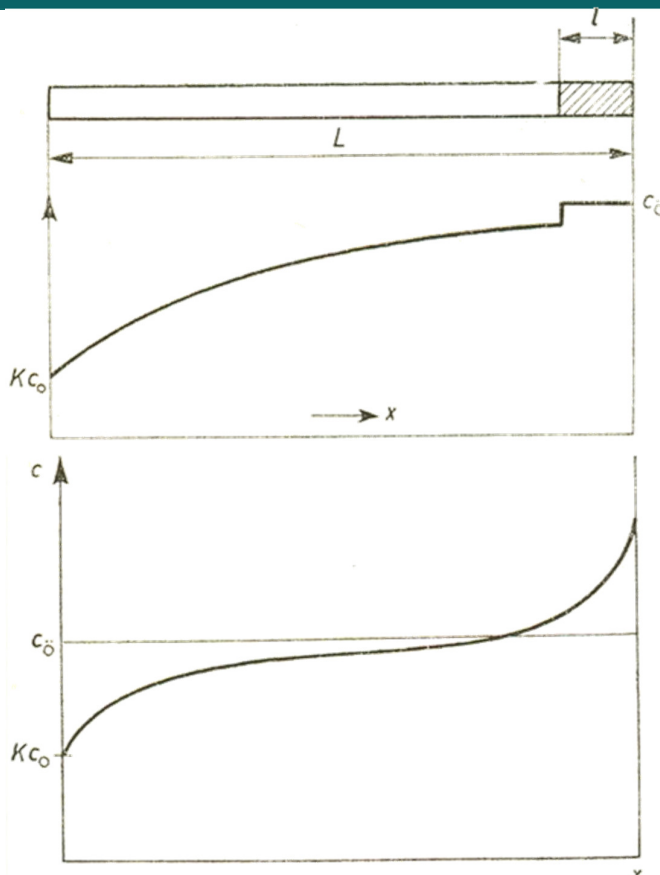
Reinigung ist wenn:

$$K < 1$$

Mehrmalige
Zonenschmelzen

$$C = C_0 \left[1 - (1 - K) \cdot e^{-K \frac{x}{l}} \right]$$

Folie: 27



Konzentrationsseigerung

Konzentrations-
verteilung (Bridgman)

$$C = K \cdot C_0 \left(L - \frac{\xi}{L} \right)^{K-1}$$

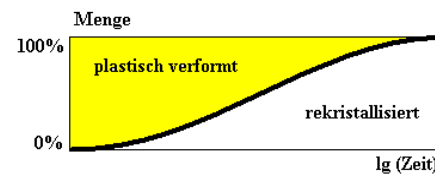
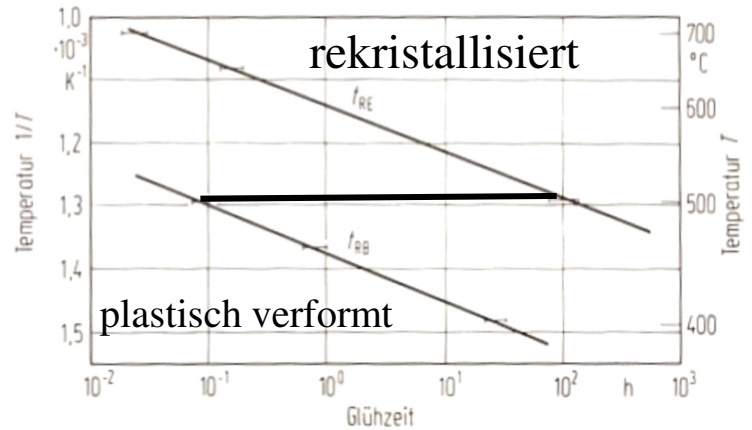
Folie: 28

Plastische Verformung +
Glühen (über $T_H = T_S/2$ [K])

- Erholung - Ausheilen von Defekten (Polygonisation)
- Rekristallisation
- Keimvergrößerung (sekundäre Rekristallisation)

Keimbildung, Keimwachstum, Diffusion

Thermisch aktiviert



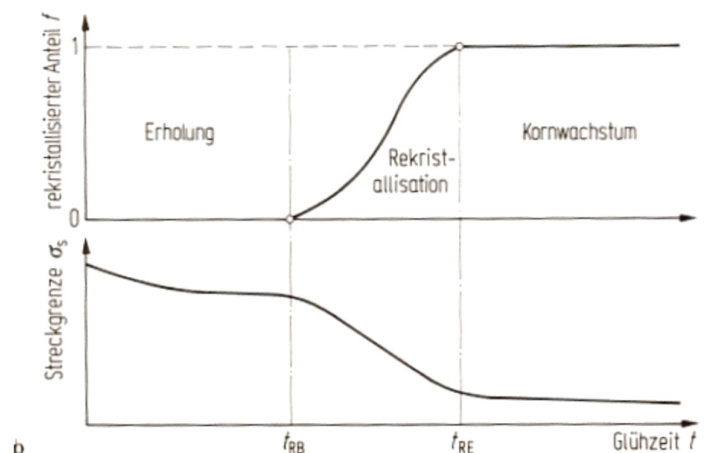
$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$$T_{\text{rekr}} = T_{\text{Schm.}} \cdot 0,4 \dots 0,6 \text{ (K)}$$

Folie: 29

Aktivierungsenergie
stammt von der Energie
der Leerstellen und
Versetzungen.

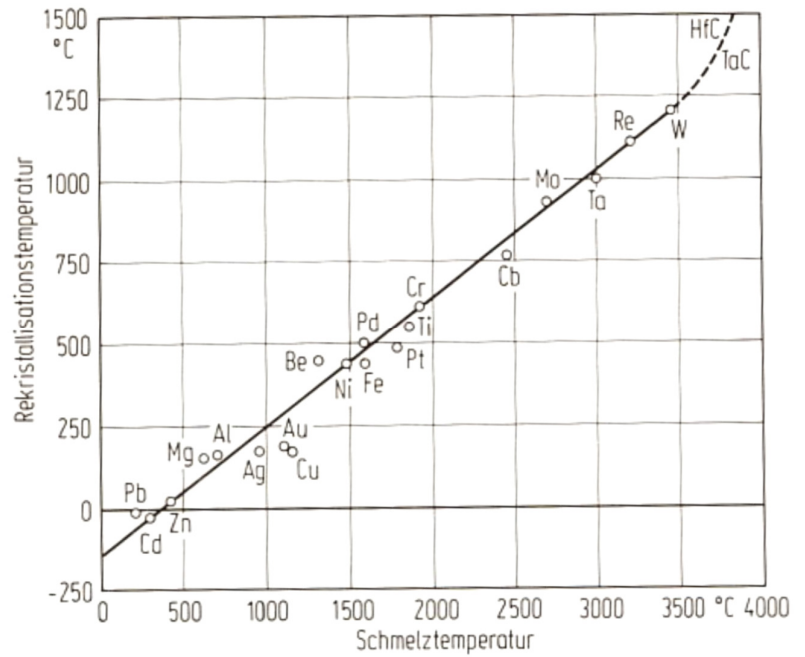
Glühdigramm



Folie: 30

Legierungselementen
bremsen (Cottrell)

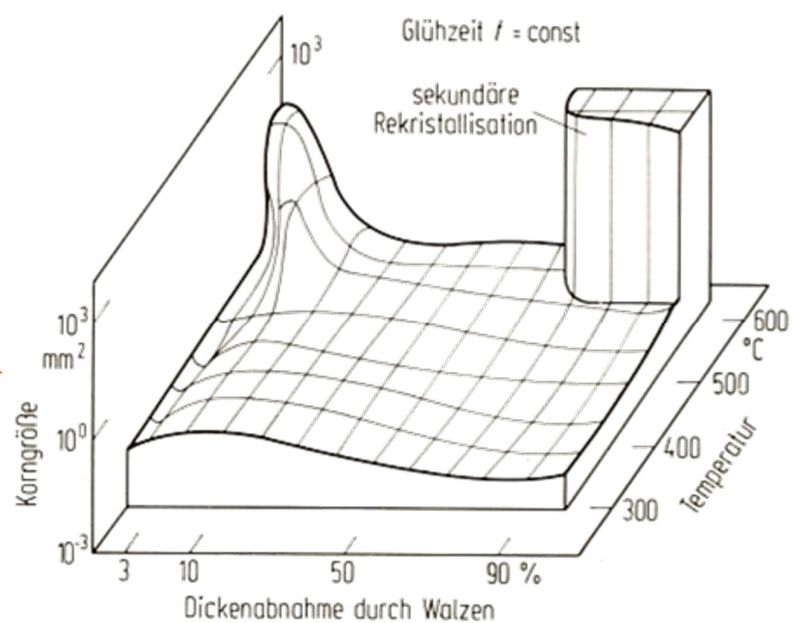
$$T_H = T_S/2$$



Folie: 31

Versetungen
beschleunigen

Rekristallisationsschaubild



Folie: 32

Danke für die Aufmerksamkeit!

Video: <https://www.youtube.com/watch?v=7xPfW2hYt8w>

Bridgeman: <https://www.youtube.com/watch?v=RomGgBORCdc>

Czochralski: <https://www.youtube.com/watch?v=skRmyhSOu28>

Zonenschmelzen: <https://www.youtube.com/watch?v=pgX4Xlw0NbM>