



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7057

# **Phasengleichgewicht in nanoskaligen binären Legierungspartikeln**

**P. Bunzel**

**Institut für Nanotechnologie**

**September 2004**

Forschungszentrum Karlsruhe  
in der Helmholtz–Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 7057

Phasengleichgewicht in nanoskaligen  
binären Legierungspartikeln

Peter Bunzel

Institut für Nanotechnologie

von der Naturwissenschaftlich–Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2004

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

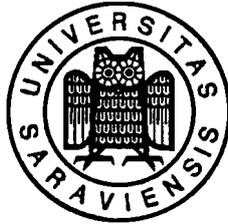
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

**urn:nbn:de:0005-070574**

# Phasengleichgewicht in nanoskaligen binären Legierungspartikeln



## Dissertation

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von

**Peter Bunzel**

Universität des Saarlandes  
und  
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie

2004

## Zusammenfassung / Abstract

### Phasengleichgewicht in nanoskaligen binären Legierungspartikeln

In makroskopischen Legierungssystemen kann der Beitrag der Kapillarenergie der Grenzflächen zwischen den verschiedenen Phasen zur freien Enthalpie der Legierung bei der Bestimmung von Phasengleichgewichten im allgemeinen vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu trägt die Kapillarenergie dieser Grenzflächen in einem genügend kleinen Legierungspartikel merklich zur freien Enthalpie des Systems bei. Unter Berücksichtigung dieses Energiebeitrags werden größenabhängige Funktionen der freien Enthalpie für ein idealisiertes Legierungspartikel aufgestellt, welches aus einer einfachen eutektischen binären Legierung besteht. Anhand dieser Funktionen werden Phasengleichgewichte bestimmt, um größenabhängige Legierungsphasendiagramme zu erstellen. Zusätzlich werden DSC-Messkurven für das System simuliert, um einen qualitativen Vergleich mit realen Messungen zu ermöglichen. Es wird gezeigt, dass es aufgrund der Kapillarenergie zu qualitativen Änderungen im Phasendiagramm kommt, wie z.B. dem Verlust der Invarianz der Solidustemperatur und eine Entartung des eutektischen Punktes zu einem Konzentrationsintervall, in welchem die Legierung diskontinuierlich schmilzt. Für einen qualitativen Vergleich des Modells mit einem realen System werden Bi-Cd-Legierungspartikel, welche in einer Al-Matrix eingebettet sind, als experimentelles Modellsystem synthetisiert. Eine Probenserie, deren Bi-Cd-Zusammensetzungen den gesamten Cd-Konzentrationsbereich abdeckt, wird mit Hilfe von TEM-Untersuchungen und DSC-Messungen erforscht. Hierbei wird gezeigt, dass bei kleinen Legierungspartikeln ein Verlust der Invarianz der Solidustemperatur auftritt.

### Phase Equilibrium in Nanoscale Binary Alloy Particles

In macroscopic alloy systems the contribution of the capillary energy of interfaces between different phases to the free energy of an alloy may generally be neglected in the determination of phase equilibria. By contrast, in a sufficiently small alloy particle the capillary energy of the internal interfaces contribute significantly to the free energy of the system. Regarding this energy contribution, size dependent free energy functions are modeled for an idealized alloy particle consisting of a simple eutectic binary alloy. With these functions, the phase equilibria are determined, to construct size dependent phase diagrams. Additionally, DSC measurements are simulated to allow a qualitative comparison with measurements on real systems. It is shown that the capillary energy leads to qualitative changes in the phase diagram like, for instance, a loss of the invariance of the solidus temperature and the degeneration of the eutectic point into an interval of composition where the alloy melts discontinuously. For a qualitative comparison of the theoretical model with a real system, Bi-Cd alloy particles embedded in an Al matrix are synthesized as an experimental model system. A sample series with Bi-Cd compositions covering the entire Cd concentration range is investigated with TEM examinations and DSC measurements. It is shown that for small alloy particle sizes there is a loss of the invariance of the solidus temperature of the Bi-Cd alloy.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Nanostrukturierte Materialien . . . . .	1
1.2 Schmelzvorgänge in kleinen Teilchen . . . . .	2
1.3 Nanoskalige Legierungssysteme . . . . .	4
1.4 Ziele und Gliederung dieser Arbeit . . . . .	6
<b>2 Theorie: Legierungsphasendiagramme endlicher Systeme</b>	<b>8</b>
2.1 Freie Enthalpie kleiner Legierungspartikel . . . . .	8
2.1.1 Einphasiges Partikel . . . . .	9
2.1.2 Phasenkoexistenz im Partikel . . . . .	10
2.2 Geometrien von Phasenordnungen . . . . .	13
2.3 Numerische Bestimmung des Phasengleichgewichts . . . . .	16
2.3.1 Idealisierter Partikel . . . . .	16
2.3.2 Geometrie der inneren Phasengrenzfläche . . . . .	17
2.3.3 Berechnung der freien Enthalpie . . . . .	19
2.3.4 Konstruktion größenabhängiger Phasendiagramme . . . . .	22
2.4 Simulation von DSC-Messungen . . . . .	22
2.4.1 Berechnung der Schmelzenthalpiekurve . . . . .	22
2.4.2 Modellierung der DSC-Kurve . . . . .	24
2.5 Diskontinuierliches Schmelzen . . . . .	24
2.6 Das Modell bei gelockerten Restriktionen . . . . .	28
<b>3 Ergebnisse der numerischen Modellierung</b>	<b>30</b>
<b>4 Experimente und Methoden</b>	<b>40</b>
4.1 Legierungssystem Bi-Cd . . . . .	40
4.2 Probenpräparation . . . . .	41
4.2.1 Kompositproben – Schmelzspinnen . . . . .	41
4.2.2 Referenzlegierung . . . . .	43
4.3 Chemische Elementanalyse . . . . .	44
4.4 Bestimmung desorbierender Gase . . . . .	44
4.5 TEM-Untersuchungen . . . . .	44
4.5.1 Präparation der TEM-Proben . . . . .	45

4.5.2	Partikelgrößen und Partikelmorphologie . . . . .	45
4.5.3	In situ Schmelzexperimente im TEM . . . . .	46
4.6	Kalorimetrie . . . . .	46
4.6.1	DSC-Messungen . . . . .	46
4.6.2	Datenreduktion . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Messergebnisse</b>	<b>51</b>
5.1	Probenzusammensetzung . . . . .	51
5.1.1	Chemische Elementanalyse . . . . .	51
5.1.2	Desorbierende Gase . . . . .	51
5.1.3	EDX-Analyse . . . . .	51
5.2	Größenverteilung der Partikel . . . . .	51
5.3	Phasenordnung im Partikel . . . . .	56
5.4	DSC-Messungen . . . . .	58
5.4.1	Messungen an Kompositproben . . . . .	58
5.4.2	Referenzmessungen an Bi-Cd-Legierungen . . . . .	63
5.5	In situ Schmelzexperimente im TEM . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>69</b>
6.1	Gefüge des Komposits . . . . .	69
6.1.1	Entstehung des Gefüges . . . . .	69
6.1.2	Auswirkungen der Partikelgrößenverteilung . . . . .	70
6.1.3	Stabilität der Mikrostruktur . . . . .	71
6.1.4	Partikelmorphologie – Phasenverteilung im Partikel . . . . .	72
6.2	DSC-Messungen . . . . .	72
6.2.1	Vergleich Kompositproben – Referenzlegierung . . . . .	73
6.2.2	Analyse der Soliduspeaks . . . . .	77
6.3	In situ Schmelzexperimente im TEM . . . . .	83
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>86</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>90</b>
A.1	Versagen der Doppeltangentenkonstruktion im endlichen System . . . . .	90
A.2	Modellierung der Phasendiagramme . . . . .	92
A.3	Modellierung der Schmelzenthalpiekurven . . . . .	95
A.4	Modellierung der DSC-Messkurven . . . . .	97
A.5	Probenübersicht . . . . .	100
A.6	Partikelgrößenverteilungen . . . . .	101
A.7	Ergänzende Abbildungen zu den DSC-Messungen . . . . .	106
A.7.1	Komposit . . . . .	106
A.7.2	Referenzlegierung . . . . .	109
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>111</b>

# Symbolverzeichnis

**Tabelle:** Verzeichnis der Symbole, Variablen und Konstanten.

Symbol	Bedeutung	Seite
$A, A_k$	Flächeninhalte	17
$a$	dimensionsloser Flächenparameter	18, 29
$c$	dimensionslose Konstante	20
$D$	Partikelgröße	18
$G$	freie Enthalpie	90
$G^\alpha, G^\beta$	freie Enthalpien der einphasigen Partikel	9, 10
$\tilde{G}^{\alpha\beta}$	freien Enthalpie bei Phasenkoexistenz und beliebigen $x^\alpha, x^\beta$	10
$G^L$	freie Enthalpie des flüssigen Partikels	27
$\tilde{G}^{S_1L}$	freien Enthalpie einer beliebigen Koexistenz fest–flüssig	26
$G^{S_1L}$	untere Einhüllende von $\tilde{G}^{S_1L}$ (Gleichgewichtsenthalpie)	28
$\Delta G_C$	Korrekturterm bei Phasenkoexistenz	11
$g$	molare freie Enthalpie	9
$g^L$	molare freie Enthalpie des Einphasenzustands flüssig	19, 20
$\tilde{g}^{SL}$	molare freie Enthalpien des Zweiphasenzustands fest–flüssig	20
$g^{SL}$	untere Einhüllende von $\tilde{g}^{SL}$	19
$g^{SS}$	molare freie Enthalpie des Zweiphasenzustands fest–fest	19
$g_1^S, g_2^S$	molare freie Enthalpie der Komponente 1 bzw. 2	19
$g^\alpha, g^\beta$	molare freie Enthalpie der $\alpha$ -Phase bzw. $\beta$ -Phase	90
$\Delta h$	aufgenommene Schmelzenthalpie in Einheiten von $\Delta h_f$	22
$\Delta h_f$	molare Schmelzenthalpie	19
$j$	Wärmefluss, DSC-Signal	47
$m$	Masse	59
$m^i$	Legierungspotential der Phase $i$	91
$N$	gesamte Stoffmenge	8
$N_A$	Avogadro Zahl	20
$N_1, N_2$	Stoffmenge der Komponente 1 bzw. 2	8
$N_1^\alpha, N_1^\beta, \dots$	Stoffmenge der Komponente 1 in der $\alpha$ -Phase, ...	90
$N^\alpha, N^\beta$	Stoffmenge der $\alpha$ -Phase bzw. $\beta$ -Phase	90
$P$	Leistung	47
$p$	Anteil einer Phase am Partikel	18, 20

$p^L$	Anteil der flüssigen Phase am Partikel	22
$p^\alpha, p^\beta$	Anteile der Phase $\alpha$ bzw. $\beta$ am Partikel	10
$R$	Gaskonstante	20
$R_w$	Wärmewiderstand	47
$r_1$	Partikelradius	18
$r_2$	Radiusvariable bei der Berechnung der Phasenvolumen	18
$\Delta s_f$	molare Schmelzentropie	20
$\Delta s_{\text{mix}}$	molare Mischungsentropie	20
$T$	Temperatur	9
$\Delta T$	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Thermometer	4
$T_e$	eutektische Temperatur	40
$T_f$	Schmelztemperatur	16
$T_P$	Temperatur an der Probe in der DSC	47
$T_T$	Temperatur am DSC-Thermometer	47
$t$	Zeit	24
$V$	Partikelvolumen	17
$V^\alpha, V^\beta$	Volumen der $\alpha$ - bzw. $\beta$ -Phase	17
$V_1, V_2, V_{ka1}, V_{kk1}$	Volumenvariablen bei der Berechnung der Phasenvolumen	18
$x$	Konzentration der Komponente 2 im Gesamtsystem	8
$x_e$	eutektische Zusammensetzung der ausgedehnten Legierung	28
$x_d$	Intervallgrenze des diskontinuierlichen Schmelzens	28
$x^L$	Konzentration der Komponente 2 in der flüssigen Phase	20
$x^\alpha, x^\beta$	Konzentration der Komponente 2 in der $\alpha$ - bzw. $\beta$ -Phase	10
$\alpha, \beta$	Bezeichner beliebiger Phasen	13
$\Gamma$	Geometriefaktor mit Einheit einer spez. Grenzflächenenergie	26
$\gamma$	spezifische Grenzflächenenergie	9, 20
$\gamma_k$	spezifische Grenzflächenenergie der Grenzfläche $k$	9, 14
$\theta$	Dihedralwinkel	15
$\theta_1, \theta_2$	Winkelvariablen bei der Berechnung der Phasenvolumen	18
$\nu$	partiell Molvolumen der Komponente $j$ in der Phase $\beta$	17
$\sigma$	molare Schmelzentropie in Einheiten von $R$	20
$\tau$	Temperatur in Einheiten der Schmelztemperatur $T_f$	20
$\Omega$	Atomvolumen	20

---

# 1 Einleitung

## 1.1 Nanostrukturierte Materialien

Mit zunehmender Miniaturisierung erreichen die Abmessungen von Bauteilen bzw. deren zugrundeliegende Strukturen in vielen Bereichen der Technik inzwischen Größen unterhalb von 100 nm. Als prominentestes Beispiel ist hier sicherlich die Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie zu nennen. Man stößt hierbei mit den verwendeten Materialien in Größenbereiche vor, in denen viele Annahmen, welche bei der Beschreibung der Eigenschaften eines makroskopischen Festkörpers gemacht werden, nicht mehr uneingeschränkt zutreffen. So kommt es in den sogenannten Quantenpunkten zu einer Veränderung der Bandstruktur des zugrundeliegenden Leitermaterials durch dessen laterale Begrenzung. Weiter dürfen die Grenzflächen eines nanostrukturierten Festkörpers nicht vernachlässigt werden. So sind im Falle eines kompakten Materials dessen Korngrenzen zu berücksichtigen, da mit abnehmender Kristallitgröße der zum Volumen relative Anteil der Atome an Korngrenzen im Festkörper drastisch zunimmt und die Eigenschaften der Korngrenzen zunehmend die Materialeigenschaften mitbestimmen. Diese veränderten Eigenschaften wurden bei dieser Klasse nanostrukturierter Materialien in den vergangenen Jahren mit großem Interesse untersucht [1, 2, 3, 4]. Zu den durch die hohe Korngrenzendichte beeinflussten Materialparametern zählen veränderte Diffusionseigenschaften [5, 6, 7], Wasserstofflöslichkeit [8, 9], elektrische Leitfähigkeit [10], elastische sowie plastische Eigenschaften [11, 12, 13, 14, 15] oder geänderte thermische Ausdehnungskoeffizienten [16].

Zu den nanostrukturierten Materialien gehören auch poröse Materialien, deren Porenstrukturen in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegen und somit über eine große äußere freie Oberfläche verfügen. Poröses nanostrukturiertes Gold oder Platin verfügen beispielsweise über sehr große Oberflächen, auf die sich über einen Elektrolyten eine bezogen auf das Materialvolumen sehr große Ladung aufbringen lässt. Die aufgebrachte Ladung beeinflusst die elektronische Zustandsdichte des Metalls, was die Möglichkeit der Realisierung von Materialien mit elektrisch durchstimmbaren Eigenschaften eröffnet [17, 18, 19]. An diesen Materialien kann eine von der aufgebrachten Ladung abhängige Dehnung beobachtet werden, die in ihrer Größenordnung mit der von Piezokristallen bekannten vergleichbar ist [20].

Wie die obigen Beispiele zeigen, spielt das große Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen eine entscheidende Rolle für das Auftreten vieler beobachteter Effekte. Man spricht bei Materialien, bei denen dies der Fall ist, auch von grenzflächenbestimmten Materialien. Um Voraussagen über das Verhalten zukünftiger neuer Materialien machen zu können, ist es notwendig, die bei diesen Materialien bisher beobachteten Effekte zu verstehen. Eine wichtige Aufgabe stellt in diesem Zusammenhang die Erforschung des Einflusses

## 1 Einleitung

der Grenzflächen auf das thermodynamische Gleichgewicht des Materials dar. Dieses Verständnis ist grundlegend, da es Aufschluss darüber gibt, ob ein Material unter den vorgesehenen Arbeitsbedingungen überhaupt in der gewünschten Phase stabil ist.

Bei der thermodynamischen Beschreibung eines grenzflächenbestimmten Materials dürfen die Energiebeiträge, welche von den inneren und äußeren Grenzflächen des Festkörpers zur freien Energie beigesteuert werden, nicht mehr unberücksichtigt bleiben. Um dies zu verdeutlichen, betrachtet man ein einzelnes Partikel. Dies kann ein freies, isoliertes Partikel oder auch ein Kristallit in einem beliebigen nanostrukturierten Festkörper sein. Wird nun die Größe des Partikels reduziert, so verringert sich die freie Exzessenergie (das Produkt der Oberfläche und der spezifischen freien Grenzflächenenergie) langsamer als die freie Energie der Volumenphase. Der hierbei wachsende Einfluss kapillarer Energien auf das thermodynamische Gleichgewicht ist seit über hundert Jahren Gegenstand der Forschung, wie die Gibbs-Thompson-Freundlich-Gleichung für das chemische Potential kleiner Teilchen oder Ostwalds Arbeiten zum Partikelwachstum belegen [21, 22].

## 1.2 Schmelzvorgänge in kleinen Teilchen

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Präparationsmethoden für nanostrukturierte Materialsysteme entwickelt, wodurch der experimentelle Zugang zu solch kleinen Systemen eröffnet wurde. Hierbei ist eine große Zahl von Studien über das größenabhängige Schmelzen einkomponentiger Nanopartikel entstanden [23, 24, 25, 26, 27], die sich als einfache Modellsysteme zur Untersuchung des Einflusses der Größe auf das Phasengleichgewicht anbieten. Ausführliche Übersichten dieses Gebietes geben die Artikel [28, 25, 29]. Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Methoden und Ergebnisse vorgestellt.

In den Studien werden zumeist Proben untersucht, in welchen jeweils eine große Anzahl von Partikeln verschiedener Größen vorliegen. Bei der Präparation kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Oft werden die Partikel durch Kondensation aus der Gasphase auf einem Substrat erzeugt. Hierbei entstehen Größenverteilungen kleiner Partikel auf der Substratoberfläche (außer im Fall einer vollständigen Benetzung der Materialien). Diese Partikel können freiliegend untersucht werden oder durch Aufdampfen eines geeigneten Materials in eine Matrix eingeschlossen werden. Komposite aus Partikeln, die in eine Matrix eingebettet sind, können auch durch Kugelmahlen erzeugt werden. Hierzu wird das Matrixmaterial zusammen mit dem Material, das die Partikel bilden soll, in einem mit Kugeln gefüllten Mahlbecher durch starkes Schütteln mechanisch legiert. Sind beide Materialien im Festen ineinander unlöslich, erhält man in der Matrix fein verteilte Partikel [30]. Mechanisches Legieren kann auch durch Walzen geschehen. Hierbei wird das Material nach jedem Walzendurchlauf gefaltet und erneut gewalzt, wobei die Materialien mehr und mehr vermischt werden. Als weitere Präparationsmethoden zur Erzeugung von Kompositproben sind die Ionenimplantation [26, 31] und das in dieser Arbeit angewendete Schmelzspinnen zu nennen. Neben der Möglichkeit, an mit einem Substrat oder einer Matrix verbundenen Partikeln zu experimentieren, können seit einigen Jahren auch an freien Partikeln Versuche durchgeführt werden [32, 33, 34]. Die

Partikel werden hierzu aus der Gasphase innerhalb einer Edelgasatmosphäre kondensiert.

Das vom ausgedehnten Material abweichende Schmelzverhalten kleiner Partikel konnte erstmals von Takagi [35] im Elektronenmikroskop beobachtet werden. Mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) kann das Schmelzen der Partikel je nach Betriebsmodus an verschiedenen strukturellen Veränderungen erkannt werden. Die Umwandlung des Kristallgitters in die flüssige Phase äußert sich durch eine Verbreiterung der Beugungsringe. Bei facettierten Partikeln tritt beim Schmelzen eine Abrundung der Oberfläche auf, welche beispielsweise im Hellfeldmodus zu beobachten ist. Beim Schmelzen treten ebenfalls Änderungen in der Reflektivität der Partikel auf, mit deren Hilfe die Umwandlungstemperaturen optisch bestimmt werden können [36]. Weiter besteht die Möglichkeit die Phasenübergänge kalorimetrisch zu bestimmen. Ist in einer Probe genügend Partikelmasse vorhanden, kann dies mit einer herkömmlichen DSC-Apparatur (dynamische Differenzkalorimetrie, engl.: Differential Scanning Calorimetry) geschehen. Mit Proben, die mittels Schmelzspinnens oder Kugelmahlens präpariert wurden, ist diese Voraussetzung leicht zu erfüllen. Bei auf Substraten kondensierten Partikeln ist es möglich, eine größere Anzahl der präparierten Substrate zu stapeln, um eine ausreichend große Partikelmasse zu erhalten. Mit sehr wenig Partikelmasse kommt die Nanokalorimetrie aus, bei welcher die Partikel direkt auf einem Dünnschichtkalorimeter abgeschieden werden [37, 38, 39]. Neben der Möglichkeit der Elektronenbeugung im TEM kann der Phasenübergang auch mittels Röntgenbeugung erkannt werden [40, 41, 42, 43]. Hierzu ist ebenso wie bei einer DSC-Messung eine ausreichende Partikelmasse notwendig.

In den Studien zum Schmelzverhalten konnte in den meisten Fällen eine Schmelzpunkterniedrigung der Partikel festgestellt werden, welche in erster Näherung proportional zur inversen Partikelgröße ist. Für den thermodynamischen Größeneffekt wurde eine Reihe von Modellen vorgeschlagen [44, 45, 46, 28, 25], welche wie die klassische Keimbildungstheorie [47] die Energiebeiträge von Phasengrenzflächen für einfache sphärische Partikel modellieren und bei der Berechnung der freien Energie berücksichtigen.

In manchen Experimenten an eingebetteten Partikeln werden auch Schmelzpunkterhöhungen gemessen. So zeigen beispielsweise In-Partikel in einer Al-Matrix eine Schmelzpunkterhöhung, während sie auf einem amorphen Kohlenstoffsubstrat oder eingebettet in Fe einen erniedrigten Schmelzpunkt aufweisen [48]. Die Ursachen, die zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Schmelztemperatur führen, wurden ebenfalls an Pb-Partikel in einer Al-Matrix untersucht. Abhängig von der Präparationsmethode können an diesem System beide Effekte beobachtet werden [49, 42, 27]. Wurden die Proben mittels Kugelmahlens hergestellt, so zeigte sich bei den Partikeln eine Schmelzpunkterniedrigung; bei mittels Schmelzspinnens hergestellten Proben zeigten die Partikel dagegen eine Schmelzpunkterhöhung. TEM-Untersuchungen zeigten, dass die Partikel in den schmelzgesponnenen Proben – im Gegensatz zu den kugelmahlenden – facettiert sind und eine Orientierungsrelation zur Matrix aufweisen (Phasenkohärenz). An diesem Beispiel lässt sich gut der große Einfluss unterschiedlicher Beiträge von Oberflächenenergien auf das Phasengleichgewicht kleiner Teilchen erkennen.

Nach der ersten experimentellen Beobachtung des Oberflächenschmelzens am ausgedehnten Festkörper [50] wurde dieses Phänomen ebenfalls an Partikeln untersucht. Im Unterschied zum ausgedehnten Material, bei welchem der flüssige Oberflächenfilm sehr

## 1 Einleitung

dünn ist (bei Pb: 3 nm, 0.3 K unter dessen Schmelzpunkt [50]), kann er beim Schmelzen von etwa 100 nm großen Sn-Partikeln in SiO<sub>2</sub>-Matrix die Dicke des halben Radius der Partikel erreichen [51, 41]. Hierbei ist das Temperaturintervall, in welchem das Oberflächenschmelzen abläuft, breiter (mehrere Kelvin) als beim ausgedehnten Festkörper. In diesem Intervall ist das Schmelzen ohne Hysterese reversibel, solange das Partikel noch nicht vollständig aufgeschmolzen ist. Weiter kann eine von der Temperatur abhängige Rotation des festen Kerns in der Schmelze beobachtet werden [52].

Die Genauigkeit der Temperaturmessungen bei den oben genannten Versuchen ist sehr unterschiedlich. Die zuverlässigste Temperaturbestimmung ist bei DSC-Messungen möglich ( $\Delta T \approx 0.1$  K), wohingegen bei Untersuchungen im Elektronenmikroskop mit lokalen Erwärmungen der Probe durch den Elektronenstrahl gerechnet werden muss ( $\Delta T \approx 20\text{--}40$  K) [29]. Die Bestimmung der Temperatur von freien Partikeln ist ebenfalls mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet ( $\Delta T \approx 10\text{--}20$  K) [33]. Eine große Unsicherheit bei der Korrelation von Temperaturdaten und Partikelgrößen rührt auch von der Tatsache her, dass in den meisten Versuchen nicht an einzelnen Partikeln sondern an einer Verteilung derselben gemessen wird. Dies erschwert beispielsweise auch die Interpretation von Messdaten bei Versuchen zum Oberflächenschmelzen, da dieses über ein Temperaturintervall erfolgt.

Neben einer größenabhängigen Schmelztemperatur konnte mit Hilfe der Nanokalorimetrie auch eine Größenabhängigkeit der spezifischen Schmelzwärme an Zinnpartikeln festgestellt werden [38].

### 1.3 Nanoskalige Legierungssysteme

Verglichen mit dem Stand der Forschung bei einkomponentigen nanostrukturierten Materialien oder bei einkomponentigen Nanopartikeln ist die Erforschung von nanostrukturierten Legierungssystemen ein jüngerer Feld. Nanostrukturierte Metallhydride stellen beispielsweise ein interessantes interstitielles Legierungssystem dar, in welchem die Zusammensetzung der Legierung über ein Reservoir bei kontrolliertem chemischen Potential geändert werden kann. Hier interessieren vor allem die Grenzflächensegregation des Wasserstoffs an den Korngrenzen und die daraus resultierenden Änderungen am Gleichgewichtsphasendiagramm gegenüber makroskopischen Metallhydridsystemen. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auch auf Systeme mit fester Zusammensetzung anwenden, in denen die in Lösung befindliche Komponente zwischen Korngrenzen und Volumenphase ausgetauscht wird. Übersichten hierzu geben die Artikel [53, 54, 55].

Wie auch im Fall der nanostrukturierten einkomponentigen Systeme, bietet es sich auch bei den nanostrukturierten Legierungssystemen an, separierte Partikel als Modellsysteme für Untersuchungen zur Größenabhängigkeit des Phasengleichgewichts heranzuziehen. In den Untersuchungen, die sich bisher mit diesem Thema beschäftigten, wurden typischerweise aus niedrig schmelzenden binären eutektischen Legierungen bestehende Partikel betrachtet. Diese wurden – wie auch die einkomponentigen Partikel – freiliegend auf Substraten oder eingebettet in einer höher schmelzenden inerten Matrix untersucht. Die Untersuchungen zum Schmelzverhalten erfolgten bei den Substratproben im TEM,

bei den schmelzgesponnenen Proben sowohl im TEM als auch mittels DSC.

Bei aus der Gasphase auf einem Substrat kondensierten In-Sn-Partikeln [56] konnten in bestimmten Zusammensetzungsbereichen stabile amorphe Phasen nachgewiesen werden. Auf die gleiche Art präparierte Bi-Sn-Partikel (eine einfache eutektische Legierung) [56] zeigten für alle Zusammensetzungen im festen Zustand kristalline Strukturen. Das für diese freiliegenden Partikel (um 40 nm Größe) experimentell bestimmte Phasendiagramm weist erniedrigte Solidus- und Liquiduslinien sowie verengte Zweiphasenkoexistenzbereiche auf. Beim Schmelzen der Partikel bildet sich zunächst plötzlich eine flüssige Oberflächenschicht (Dicke  $\approx 25\%$  des Partikelradius), welche anschließend kontinuierlich anwächst, bis schließlich der verbliebene feste Kern diskontinuierlich aufschmilzt. Als problematisch bei diesen Untersuchungen erwies sich stets eine exakte Bestimmung der Partikelzusammensetzungen.

Bei mittels Schmelzspinnens hergestellten Kompositproben aus Cd-Pb-Partikeln [57] (Größe 5–100 nm, facettiert, einfache eutektische Legierung) in Al-Matrix bestehen die festen Partikel aus je zwei nebeneinander angeordneten Phasen Cd und Pb. Das Cd zu Pb Verhältnis in der untersuchten Kompositprobe entsprach der eutektischen Zusammensetzung der Cd-Pb-Legierung. Wie mit *in situ* TEM-Untersuchungen festgestellt wurde, beginnt das Schmelzen nicht wie im zuvor beschriebenen System auf der Partikeloberfläche, sondern dort, wo die Phasengrenzfläche Cd–Pb auf die Grenzfläche Partikeloberfläche–Matrix trifft. Die Temperatur, bei der diese eutektische Reaktion beginnt, ist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gleich der eutektischen Temperatur der Legierung Cd-Pb. Beim Erstarren treten Unterkühlungen von ca. 35 K auf.

Mittels DSC wurden Sn-Pb-Partikel in Al-Matrix untersucht [58], welche ebenfalls mittels Schmelzspinnens präpariert wurden. Untersucht wurden Proben mit drei Sn-Pb-Verhältnissen ( $\text{Sn}_{54}\text{Pb}_{46}$ ,  $\text{Sn}_{64}\text{Pb}_{36}$  und  $\text{Sn}_{82}\text{Pb}_{18}$ ; eutektische Zusammensetzung:  $\text{Sn}_{73.9}\text{Pb}_{26.1}$ ). Das eutektische Schmelzen begann bei allen Proben wie in der zuvor beschriebenen Studie in der Nähe der eutektischen Temperatur der Legierung, jedoch leicht zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die gemessenen Liquidustemperaturen der Proben  $\text{Sn}_{54}\text{Pb}_{46}$  und  $\text{Sn}_{64}\text{Pb}_{36}$  lagen deutlich unterhalb der Liquiduslinie des Phasendiagramms Sn-Pb. Diese Proben zeigen somit (ähnlich den oben besprochenen Bi-Sn-Partikeln) ein verengtes Temperaturintervall zwischen Solidus- und Liquiduslinie. Die bei der Probe  $\text{Sn}_{82}\text{Pb}_{18}$  gemessene Liquidustemperatur dagegen korrespondiert mit der Liquiduslinie des Phasendiagramms. Beim Erstarren der Partikel konnten Unterkühlungen bis zu 100 K festgestellt werden.

Wenige Studien sind zu finden, welche sich der Modellierung nanoskaliger Legierungssysteme widmen [59]. Der wesentliche Unterschied einer Phasenumwandlung in einem Nanolegierungspartikel zu der in einem einkomponentigen Nanopartikel ist, dass sich im Nanolegierungspartikel während einer kontinuierlichen Phasenumwandlung eine Legierungsschmelze mit einer festen Phase im Gleichgewicht befindet. Dieses Gleichgewicht wird durch die Exzessenergie der Grenzfläche beeinflusst, welche die Phasen trennt. Eine Arbeit, in welcher diese innere Phasengrenzfläche berücksichtigt wird, stammt von Jesser *et al.* [60]. Darin wurde numerisch ein Modell untersucht, das an freiliegende Bi-Sn-Nanopartikel angepasst wurde. In diesem zeigt sich bei abnehmender Partikelgröße eine zunehmende Einengung der Zweiphasengebiete fest–flüssig. Einhergehend mit die-

## 1 Einleitung

ser Einengung kommt es beim Überschreiten der Liquidustemperatur zu einem diskontinuierlichen Aufschmelzen der verbliebenen festen Phase. Dieses Verhalten decken sich mit den oben beschriebenen experimentellen Beobachtungen an Bi-Sn-Partikeln. Ebenso kommt es beim Überschreiten der Soliduslinie aus einem Einphasengebiet der festen Lösungen in ein Zweiphasengebiet fest-flüssig zu einem diskontinuierlichen Ausbilden des flüssigen Phasenanteils. Weiter ist auf der Sn-reichen Seite des Phasendiagramms ein Bereich zu erkennen, in welchem Solidus- und Liquiduslinie zusammenfallen. Hier schmilzt das Partikel vollständig diskontinuierlich.

### 1.4 Ziele und Gliederung dieser Arbeit

Ein Ziel dieser Arbeit war, erstmals ein vollständiges Phasendiagramm für ein System nanoskaliger Legierungspartikel zu erstellen. Hierzu wurden Composite bestehend aus Bi-Cd-Partikeln in einer Al-Matrix untersucht. Die Komponenten der Bi-Cd-Legierung sind im Festen nicht ineinander löslich. Eine solche Legierung bietet sich speziell für die Untersuchung des Einflusses der Exzessenergie der inneren Phasengrenzfläche an, da Änderungen in der freien Energie durch sich verändernde Löslichkeiten der festen Phasen nicht auftreten, was die Interpretierbarkeit der Messergebnisse verbessert. An einer Probenserie, welche den gesamten Bereich möglicher Zusammensetzungen der Bi-Cd-Legierung abdeckt, wurden DSC-Messungen zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichtes durchgeführt. Ergänzend wurden das Schmelzverhalten der Partikel mit *in situ* TEM untersucht.

Ein weiteres Ziel war, ein Modell zu entwickeln, welches erstmals die Auswirkungen der inneren Phasengrenzflächen in nanoskaligen Legierungspartikeln in einer allgemeinen, nicht an ein bestimmtes reales System gebundenen Art untersucht. Das Modell beschreibt qualitativ die Veränderungen im Phasendiagramm eines Legierungssystems endlicher Größe. Es geht der Frage nach: Wie beeinflussen die inneren Phasengrenzflächen, welche während der Phasenumwandlungen auf- und abgebaut werden (wozu Energie benötigt bzw. frei wird) das Phasengleichgewicht in einem Legierungspartikel?

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im theoretischen Teil wird in Kapitel 2 zunächst ein binäres Legierungspartikel modelliert, welches eine exemplarische Untersuchung des Einflusses der Kapillarenergien erlaubt und gleichzeitig mathematisch einfach zu handhaben ist. Für dieses Partikel werden die Gibbsschen freien Energien der im Legierungspartikel möglichen Phasenzustände – unter Berücksichtigung der Kapillarenergien – in Abhängigkeit von der Partikelgröße berechnet. Diese dienen als Grundlage für die Berechnung von größenabhängigen Phasendiagrammen. Das Modell liefert ebenfalls die in den Phasenumwandlungen umgesetzten Umwandlungsenthalpien. Mit deren Hilfe können DSC-Messungen für das Partikel simuliert werden, um der Frage nachzugehen, wie sich die thermodynamischen Besonderheiten eines Systems endlicher Größe in einer realen Messung bemerkbar machen. In Kapitel 3 werden die numerisch berechneten Phasendiagramme des Partikels für eine Auswahl von Partikelgrößen vorgestellt. Ebenfalls präsentiert werden die zugehörigen Enthalpiekurven für verschiedene Partikelzusammensetzungen sowie die daraus abgeleiteten DSC-Messkurven.

Im experimentellen Teil wird in Kapitel 4 zunächst das für die experimentellen Untersuchungen ausgewählte Bi-Cd-Partikelsystem detailliert beschrieben. Die anschließenden Abschnitte widmen sich der Probenpräparation und den in der Arbeit angewandten Messmethoden. Im darauf folgenden Kapitel 5 werden die Messergebnisse vorgestellt. Diese umfassen die Ergebnisse der Probencharakterisierung, welche sich mit der Zusammensetzung der Proben, der Größenverteilung der Partikel und der Phasenordnung in den Partikeln befasst. Es folgen die Ergebnisse der DSC-Messungen und der *in situ* Schmelzexperimente im TEM. In Kapitel 6 folgt die Auswertung und eine Diskussion der Messergebnisse und in Kapitel 7 eine abschließende Zusammenfassung. Der Anhang enthält ergänzende Details zu den numerischen Berechnungen und zu den Experimenten.

## 2 Theorie: Legierungsphasendiagramme endlicher Systeme

In diesem Teil der Arbeit werden die Auswirkungen der reduzierten Systemgröße auf die thermodynamischen Eigenschaften eines nanoskaligen binären Legierungspartikels modelliert. Dazu wird im folgenden Abschnitt 2.1 in einer allgemeinen Betrachtung der Einfluss der Exzessenergie der Grenzflächen auf das Phasengleichgewicht im endlichen Partikel diskutiert. Daran schließt sich im Abschnitt 2.2 eine Übersicht der möglichen Anordnungen zweier Phasen in einem Partikel an. Im darauf folgenden Abschnitt 2.3 wird für den Fall eines in einer Matrix eingebetteten Partikels ein idealisiertes Partikel entworfen, welches die Grundlage der numerischen Berechnung von teilchengrößenabhängigen Legierungsphasendiagrammen bildet. Weiter wird in Abschnitt 2.5 das Phänomen des diskontinuierlichen Schmelzens näher untersucht. In Abschnitt 2.6 werden die Folgen einer Lockerung der in Abschnitt 2.3 eingeführten Restriktionen diskutiert. In Abschnitt 2.4 werden die Berechnungen von Enthalpiekurven sowie die Simulation von DSC-Messkurven für das Modell erläutert.

### 2.1 Freie Enthalpie kleiner Legierungspartikel

Die in dieser Arbeit betrachteten binären Legierungspartikel stellen ein abgeschlossenes System bezüglich Stoffaustausch dar. Die Partikel bestehen jeweils aus zwei festen Stoffmengen  $N_1$  und  $N_2$  der Komponenten 1 und 2. Im Experiment wird die Abgeschlossenheit typischerweise dadurch erreicht, dass viele identische Partikel in einer festen oder flüssigen Matrix eingebettet werden, welche einen Stoffaustausch zwischen den Partikeln unterdrückt. Auf diese Weise werden Veränderungen der Partikelgrößen (durch Wachstum einzelner Partikel auf Kosten anderer) verhindert; ebenso bleibt die Zusammensetzung  $x = N_2/N$  mit  $N = N_1 + N_2$  der Partikel konstant. Daher genügt es für das weitere Vorgehen, lediglich ein einzelnes Partikel zu betrachten. Durchläuft ein Partikel mit den oben beschriebenen Eigenschaften einen Temperaturzyklus, so können in ihm reversible Phasenumwandlungen stattfinden.

Die Abgeschlossenheit des Systems unterscheidet die hier behandelte Situation von jener, welche in der klassischen Keimbildungstheorie [47] beschrieben wird. Auch in dieser werden Phasen mit kleinen Volumina behandelt und die Exzessenergien der Grenzflächen der Phasen sind von Relevanz. Jedoch ist die Phase in der Keimbildungstheorie in eine zweite Phase eingebettet, welche als Stoffreservoir dient. Diese Keime sind immer instabil. Es interessiert, ob ein durch thermische Fluktuationen entstandener Keim eines bestimmten Radius wachstumsfähig ist, oder ob er sich in der Phase des Reservoirs auflöst. Im Gegensatz dazu befinden sich die in dieser Arbeit behandelten abgeschlossenen Systeme

me bei jeder Temperatur  $T$  und beliebigen Werten  $N_1$  und  $N_2$  stets in einem definierten Gleichgewichtszustand. Für Übergänge zwischen diesen Zuständen mag eine Aktivierungsenergie nötig sein; das Ziel dieser Arbeit ist jedoch nicht, Keimbildungsprozesse in Partikeln zu untersuchen, sondern die letztendlich stabilen Gleichgewichtszustände zu bestimmen.

Bei gegebener Temperatur  $T$  und gegebener Zusammensetzung  $x$  befindet sich das System immer genau dann im Gleichgewicht, wenn die gesamte freie Enthalpie  $G(T, N, x)$  bei konstantem Druck minimal ist. Zur Bestimmung des Phasengleichgewichts ist es daher notwendig, die freien Enthalpien der im Partikel möglichen Zustände (einphasige Zustände sowie auch Phasenkoexistenzen) zu ermitteln. Derjenige Zustand, welcher bei gegebenen  $T$  und  $x$  die niedrigste freie Enthalpie besitzt, ist der stabile Phasenzustand des Partikels.

### 2.1.1 Einphasiges Partikel

Im Folgenden wird zunächst die freie Enthalpie  $G^\alpha(T, N, x)$  eines einphasigen Partikels, bestehend aus einer Phase  $\alpha$  und fester Stoffmenge  $N$ , betrachtet. Im Grenzfall eines sehr großen (makroskopischen) Partikels können Beiträge der Exzessenergie der Partikeloberfläche vernachlässigt werden, und die gesamte freie Enthalpie ist eine lineare Funktion der Gesamtstoffmenge  $N$ :

$$G(T, N, x) = N g(T, x). \quad (2.1)$$

Hierin bezeichnet  $g(T, x)$  die molare freie Enthalpie. Im Fall endlicher Größe muss der Beitrag der Exzessenergie der Partikeloberfläche an der freien Enthalpie des Partikels berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall eines isotropen sphärischen Partikels – wie beispielsweise eines flüssigen Partikels in einer flüssigen Matrix – ist diese Exzessenergie durch das Produkt  $\gamma A$  der spezifischen Grenzflächenenergie  $\gamma$  und dem Flächeninhalt  $A$  der Partikeloberfläche gegeben. Im Fall eines kristallinen Festkörpers ist die spezifische Grenzflächenenergie richtungsabhängig relativ zum Kristallgitter. Mit Hilfe der  $\gamma_k$  der einzelnen Oberflächen  $k$  des Partikels erhält man für dessen gesamte freie Enthalpie:

$$G(T, N, x) = N g(T, x) + \sum_k \gamma_k(T) A_k(T, N, x). \quad (2.2)$$

Befindet sich das Partikel im Gleichgewicht, sind die Flächen  $A_k$  keine unabhängigen Variablen, sondern interne Parameter. Die Oberfläche muss im Gleichgewicht so gestaltet sein, dass ihr Energiebeitrag minimal ist. Die resultierende Partikelform ist mit Hilfe der Wulff-Konstruktion eindeutig bestimmt (Gibbs-Wulff Theorem [61, 62, 22]). Die freie Enthalpie lässt sich daher tatsächlich als Funktion der drei Variablen  $T, N, x$  schreiben  $G = G(T, N, x)$  und nicht als  $G = G(T, N, x, A_k)$ . Die Partikelform, d.h. die Orientierungen der Flächen  $k$ , welche die Partikeloberfläche bilden, ist bei festem  $T$  und  $x$  unabhängig von der Stoffmenge<sup>1</sup>  $N$ ; ebenso verhält es sich mit den Verhältnissen der

<sup>1</sup> Bei allen Betrachtungen wird immer vorausgesetzt, dass genügend Atome für eine sinnvolle Beschreibung der jeweiligen Situation im Partikel vorhanden sind. So ist beispielsweise die Anzahl der möglichen energetisch unterscheidbaren Oberflächen abhängig von der Anzahl der Atome im Kristall.

Flächeninhalte  $A_k$  zueinander. Die einzelnen Flächeninhalte  $A_k$  sind jedoch im Allgemeinen nichtlineare Funktionen der Stoffmenge  $N$ , welche bei festem  $T$  und  $x$  proportional zum Partikelvolumen  $V$  ist. Für einen Würfel erhält man so zum Beispiel den Zusammenhang  $A_k(N) \propto N^{2/3}$ . Diese Nichtlinearität führt zu der Größenabhängigkeit des chemischen Potentials von einphasigen Partikeln, wie sie mit der Gibbs-Thompson-Freundlich-Gleichung beschrieben wird (siehe beispielsweise [22]).

### 2.1.2 Phasenkoexistenz im Partikel

In diesem Abschnitt wird eine zweite Phase  $\beta$  eingeführt, welche mit der Phase  $\alpha$  im Partikel koexistiert. Im makroskopischen Fall ist die gesamte freie Enthalpie des Partikels eine lineare Funktion der Phasenanteile  $p^\alpha$  und  $p^\beta$ , welche das Verhältnis der Stoffmengen  $N^i$  der Phasen  $i = \alpha, \beta$  zur Gesamtstoffmenge  $N$  angeben. Hieraus folgt unmittelbar  $p^\alpha = 1 - p^\beta$ . Mit der als Hebelgesetz [63] bekannten Beziehung

$$(x - x^\alpha)p^\alpha = (x^\beta - x)p^\beta \quad (2.3)$$

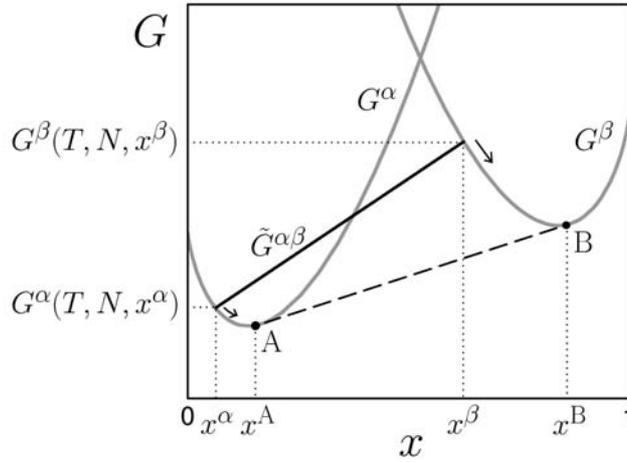
folgt für den Phasenanteil der  $\beta$ -Phase:

$$p^\beta(x, x^\alpha, x^\beta) = \frac{x^\alpha - x}{x^\alpha - x^\beta}. \quad (2.4)$$

$x^\alpha$  und  $x^\beta$  bezeichnen jeweils den Anteil der Komponente 2 an der  $\alpha$ - bzw. der  $\beta$ -Phase. Im Folgenden bezeichnet  $\tilde{G}^{\alpha\beta}$  die freie Enthalpie einer Phasenkoexistenz, deren Phasen in beliebiger Zusammensetzung vorliegen und welche daher im Allgemeinen nicht der niedrigsten freien Enthalpie – dem Gleichgewichtszustand – entspricht. Für ein makroskopischen System folgt für die freie Enthalpie:

$$\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta) = (1 - p^\beta) G^\alpha(T, N, x^\alpha) + p^\beta G^\beta(T, N, x^\beta). \quad (2.5)$$

Diese Gleichung beschreibt eine Verbindungsgerade zwischen zwei beliebigen Punkten  $G^\alpha(T, N, x^\alpha)$  und  $G^\beta(T, N, x^\beta)$  im Energiediagramm des Systems (siehe Abbildung 2.1). Sucht man die niedrigste Verbindungsgerade zwischen  $G^\alpha$  und  $G^\beta$  auf, so erhält man die bekannte Doppeltangente [63]. Diese Doppeltangente beschreibt zwischen  $x = x^A$  und  $x = x^B$  die freie Enthalpie  $G(T, N, x)$  des Partikels im Gleichgewicht; hierbei legen die Berührungspunkte A und B der Tangente die Zusammensetzungen der Phasen bei Koexistenz im Gleichgewicht fest:  $x^\alpha = x^A$  und  $x^\beta = x^B$ . Dies drückt die bekannte Tatsache aus, dass in einer ausgedehnten Legierung im Gleichgewicht die Zusammensetzungen  $x^\alpha$  und  $x^\beta$  bei Phasenkoexistenz unabhängig von der Gesamtzusammensetzung  $x$  sind. Ferner legt beispielsweise der Punkt  $(T, x^\alpha)$  in diesem Fall einen Punkt auf der Linie fest, welche im Phasendiagramm der Legierung das Einphasengebiet der  $\alpha$ -Phase vom Koexistenzgebiet der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  trennt. Da gemäß Gleichung 2.1 die freien Enthalpien linear mit der Stoffmenge  $N$  skalieren, sind die für verschiedene Temperaturen  $T$  gefundenen Punkte  $(T, x^i)$  – und somit das aus diesen Punkten bestehende Phasendiagramm – im makroskopischen Fall unabhängig von  $N$ .

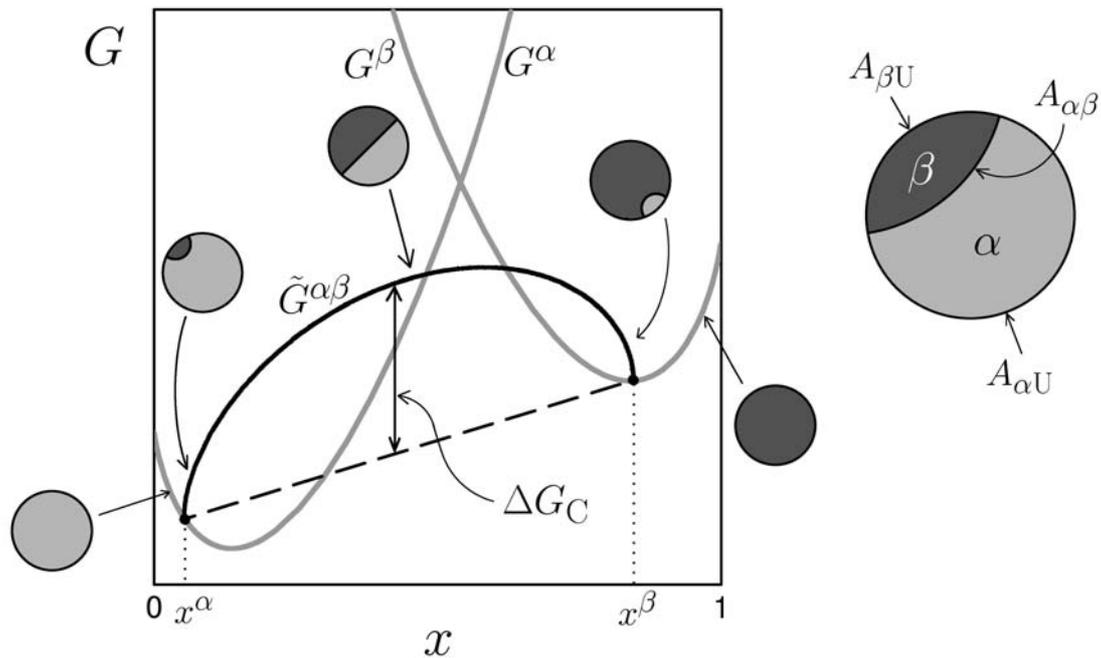


**Abbildung 2.1:** Konstruktion der freien Enthalpie als Funktion der Zusammensetzung  $x$  bei Phasenkoexistenz im makroskopischen Fall; graue Linien: die freien Enthalpien  $G^\alpha$  und  $G^\beta$  der einphasigen Zustände; schwarze Linie: freie Enthalpie  $\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta)$  des Systems bei Phasenkoexistenz mit beliebigen Zusammensetzungen  $x^\alpha$  und  $x^\beta$  der Phasen (im Allgemeinen keine Gleichgewichtszustände); Strichlinie: Doppeltangente an  $G^\alpha$  und  $G^\beta$  mit den Berührungspunkten A und B (repräsentiert bei Phasenkoexistenz die freie Enthalpie des Systems im Gleichgewicht).

Im Fall eines kleinen Legierungspartikels können Oberflächenterme, wie sie in Gleichung 2.2 eingeführt wurden, nicht vernachlässigt werden. Betrachtet wird zunächst ein einphasiges Partikel, in welchem sich gerade eine neue Phase bildet. Die Bildung dieser neuen Phase und deren Wachstum führt im Allgemeinen zu Änderungen der Flächeninhalte der vorhandenen Grenzflächen und in jedem Fall zur Bildung neuer Grenzfläche(n) zwischen der neuen Phase und der Mutterphase und/oder zwischen der neuen Phase und der Matrix. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich die Kristallographie und somit die Gleichgewichtsform des Partikels ändert, was ebenfalls Änderungen der Grenzflächeninhalte mit sich bringt. Im Allgemeinen wird die freie Enthalpie  $\tilde{G}$  im Gegensatz zur Gleichung 2.5 keine lineare Funktion der Phasenanteile sein. Die Abweichung von der Linearität kann man durch einen Korrekturterm  $\Delta G_C$  ausdrücken, welcher so definiert ist, dass

$$\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta) = (1 - p^\beta) \tilde{G}^\alpha(T, N, x^\alpha) + p^\beta \tilde{G}^\beta(T, N, x^\beta) + \Delta G_C. \quad (2.6)$$

Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Verlauf der freien Enthalpie eines Partikels bei fester Temperatur  $T$  und fester Gesamtstoffmenge  $N$  als Funktion der Zusammensetzung  $x$ . Es sei betont, dass die abgebildete Situation im Allgemeinen keinen Gleichgewichtszustand darstellt. Die gekrümmte schwarze Linie stellt die freie Enthalpie  $\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta)$  des Partikels bei Phasenkoexistenz mit beliebigen Zusammensetzungen  $x^\alpha, x^\beta$  der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  dar; die gerade Strichlinie zwischen den Punkten



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der freien Enthalpie eines binären Legierungspartikels bei fester Temperatur  $T$  und fester Gesamtstoffmenge  $N$  als Funktion der Zusammensetzung  $x$ ; graue Linien: freie Enthalpien  $G^\alpha(T, N, x)$  und  $G^\beta(T, N, x)$  der einphasigen Partikel; schwarze Linie: freie Enthalpie  $\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta)$  bei Koexistenz der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  mit beliebigen Zusammensetzungen  $x^\alpha, x^\beta$  (im Allgemeinen kein Gleichgewichtszustand). Die Querschnittsskizzen zeigen als Beispiel ein sphärisches Partikel zur Veranschaulichung der geometrischen Anordnung der Phasen und der Grenzflächen  $A_k$ ,  $k = \alpha\beta, \alpha U, \beta U$  zwischen den Phasen bzw. zwischen einer Phase und der Partikelumgebung  $U$  bei verschiedenen Zusammensetzungen  $x$ .

$G^\alpha(T, N, x^\alpha)$  und  $G^\alpha(T, N, x^\beta)$  auf den Kurven der freien Enthalpien der einphasigen Zustände repräsentiert den zugehörigen linearen Anteil der freien Enthalpie (Gleichung 2.6). Der Korrekturterm  $\Delta G_C$  – die Abweichung von  $\tilde{G}^{\alpha\beta}$  vom linearen Anteil (Strichlinie) – verschwindet gemäß seiner Definition im Grenzfall des Übergangs von der Phasenkoexistenz zum einphasigen Zustand in den Punkten  $G^\alpha(T, N, x^\alpha)$  und  $G^\alpha(T, N, x^\beta)$ . Zwischen diesen Punkten muss sich immer eine gekrümmte Kurve  $\tilde{G}^{\alpha\beta}$  ergeben, sobald  $\Delta G_C$  nichtverschwindende Werte annimmt.

Für verschiedene Zusammensetzungen sind in der Abbildung 2.2 Querschnittsskizzen eingefügt, welche als illustrierendes Beispiel eine mögliche Anordnung der Phasen und der resultierenden Grenzflächen zeigen. Die Skizzen stellen eine Situation dar, in welcher das Legierungspartikel durch eine Matrix in eine sphärische Gestalt gezwungen ist und der Dihedralwinkel zwischen innerer Phasengrenzfläche und Partikeloberfläche  $90^\circ$  beträgt. Der Graph der freien Enthalpie im Koexistenzbereich ist konvex, da die innere Grenzfläche und somit deren Energiebeitrag an der freien Enthalpie ein Maximum

durchläuft, wenn beide Phasen gleiche Volumina aufweisen<sup>2</sup>. Andere Geometrien sind möglich und hängen von den relativen Werten der spezifischen Grenzflächenenergien  $\gamma_k$  zueinander ab (siehe Abschnitt 2.2). Verschiedene Geometrien von Phasenordnungen führen zu verschiedenen funktionalen Verläufen des Korrekturterms  $\Delta G_C$ , ändern aber im Allgemeinen nichts am nichtlinearen Zusammenhang zwischen  $\Delta G_C$  und den Phasenanteilen. Diese Nichtlinearität wird in Abschnitt 2.5 am Beispiel des Grenzfall kleiner Phasenanteile diskutiert.

Eine wichtige Folge des Verlusts der Linearität ist, dass die Doppeltangentenkonstruktion zur Ermittlung der freien Enthalpie nicht mehr anwendbar ist (siehe Beispiel im Anhang A.1). Stattdessen wird die freie Enthalpie  $G^{\alpha\beta}(T, N, x)$  bei Phasenkoexistenz im Gleichgewicht von der unteren Einhüllenden der Funktionen  $\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta)$  beschrieben. Neben der freien Enthalpie liefert die Doppeltangentenkonstruktion im makroskopischen Fall ebenfalls die Zusammensetzungen der Phasen  $x^\alpha$  und  $x^\beta$ , welche dort unabhängig von der Zusammensetzung  $x$  sind. Weiter folgt aus der Doppeltangentenkonstruktion, dass die Zusammensetzung der Majoritätsphase sich kontinuierlich beim Übergang zwischen einem Einphasengebiet und einem Zweiphasengebiet ändert.

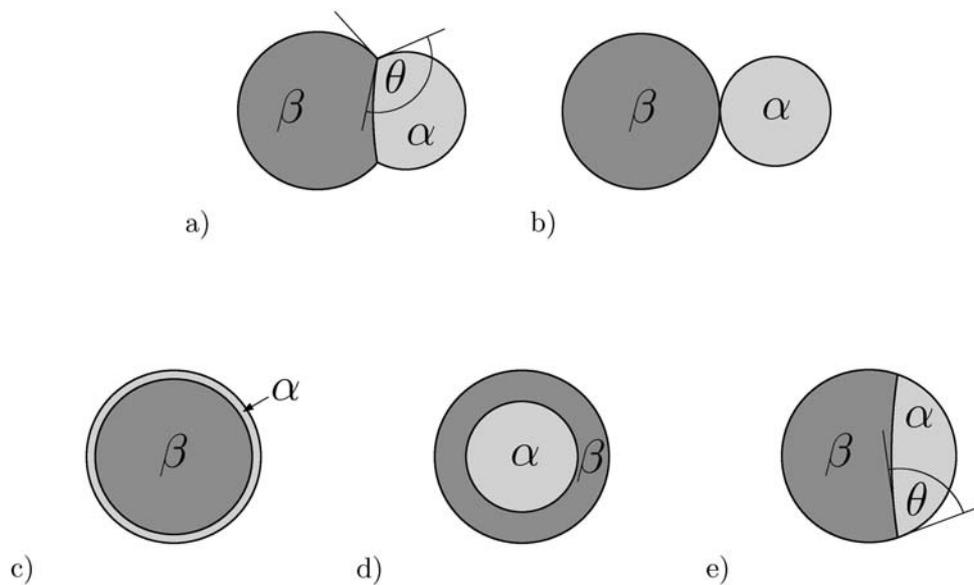
Da die Doppeltangentenkonstruktion versagt, muss ein anderer Lösungsweg zur Ermittlung der freien Enthalpie eines Legierungspartikels besprochen werden. In dieser Arbeit wurde das Minimum numerisch bestimmt, d.h. es werden zu gegebenen  $x$  auf numerischen Weg die Phasenzusammensetzungen  $x^\alpha$  und  $x^\beta$  gesucht, die  $\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta)$  minimieren. Diese Minimumsuche muss für jedes  $x$  durchgeführt, da die  $x^\alpha$  und  $x^\beta$  nunmehr abhängig von  $x$  sind; man erhält so die untere Einhüllende  $G^{\alpha\beta}(T, N, x)$  der Kurvenschar der Funktionen  $\tilde{G}^{\alpha\beta}$ . Dies wird im Abschnitt 2.3.1 anhand eines einfachen Modells veranschaulicht.  $G^{\alpha\beta}$  stellt die freie Energie des Partikels im thermodynamischen Gleichgewicht bei Phasenkoexistenz dar, und die Endpunkte dieser Einhüllenden an den freien Energien der einphasigen Partikel  $G^\alpha$  und  $G^\beta$  schließen den Zusammensetzungsbereich stabiler Phasenkoexistenz ein. Die Zusammensetzungen, bei welchen diese Endpunkte liegen, sind im Allgemeinen nicht identisch mit den Zusammensetzungen  $x^\alpha$  und  $x^\beta$  derjenigen  $\tilde{G}^{\alpha\beta}(T, N, x, x^\alpha, x^\beta)$  der Kurvenschar, auf welchen diese Endpunkte liegen. Als Konsequenz kommt es an diesen Schnittpunkten – also beim Übergang zwischen einem Ein- und einem Zweiphasengebiet im Phasendiagramm – zu einem Sprung in der Phasenzusammensetzung.

## 2.2 Geometrien von Phasenordnungen

In diesem Abschnitt werden die möglichen Anordnungen zweier Phasen und die damit verknüpfte Gestalt der Phasengrenzflächen untersucht. Um die Diskussion zu vereinfachen, werden die Phasen als isotrop angenommen. Betrachtet werden zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  endlicher Ausdehnung in einer unendlich ausgedehnten Umgebung  $U$ . Hiermit ergeben

---

<sup>2</sup>Die Situation zeigt formal Ähnlichkeiten zu manchen Herangehensweisen bei der Untersuchung des Gleichgewichts kohärenter Phasen. Die Exzessenergie wird in diesem Fall aus der Dehnung der Gitter an den Phasengrenzflächen hergeleitet. Auch dieser Energiebeitrag kann durch eine konvexe Funktion beschrieben werden [64, 65, 66] und führt zu verschobenen Tangenten [67] ähnlich denen in Abbildung A.1 (siehe Anhang Seite 91).



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung (rotationssymmetrische Schnitte) möglicher Anordnungen zweier isotroper Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ ; a)  $\alpha$  und  $\beta$  sind nebeneinander angeordnet; b) beide Phasen sind voneinander getrennt; c) vollständige Bedeckung von  $\beta$  durch  $\alpha$ ; d) vollständige Bedeckung von  $\alpha$  durch  $\beta$ ; e) beide Phasen sind nebeneinander angeordnet unter der Zwangsbedingung einer sphärischen Form für das Gesamtvolumen beider Phasen; in a) und e) bezeichnet  $\theta$  den Dihedralwinkel zwischen Phasengrenzfläche  $\alpha$ - $\beta$  und der Grenzfläche zur Umgebung.

sich drei mögliche Grenzflächen mit den spezifischen Grenzflächenenergien  $\gamma_{\alpha U}$ ,  $\gamma_{\beta U}$  und  $\gamma_{\alpha\beta}$ . Behandelt wird der Fall stabiler Phasengrenzflächen,  $\gamma_k > 0$  ( $k = \alpha\beta, \alpha U, \beta U$ ), d.h. es kommt bei Berührung zweier Phasen nicht zu deren Durchmischung. Die Umgebung  $U$  kann ein Vakuum, ein Gasraum, eine Flüssigkeit oder eine Matrix sein. Der Aggregatzustand der Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  kann sowohl fest als auch flüssig sein; ein gasförmiger Zustand ist ebenfalls sinnvoll beschreibbar, solange nur eine der Phasen diesen Zustand einnimmt und die Umgebung nicht ebenfalls gasförmig oder ein Vakuum ist. In den vier ersten Fällen bestimmen lediglich die Oberflächenenergien die Gestalt der Phasen; im letzten Fall gibt eine Matrix die Form vor. Die Abbildung 2.3 zeigt die möglichen Anordnungen der Phasen. Die Teilbilder a) bis d) zeigen die möglichen Konstellationen freier Partikel. Um ihren Flächeninhalt zu minimieren, bilden sich aufgrund der Isotropie im Gleichgewicht alle Grenzflächen als sphärische Flächen bzw. Teilflächen aus. Die Teilbilder c) bis e) treffen auf Fälle zu, in denen durch eine Matrix eine sphärische Form vorgegeben ist. Im Folgenden werden die einzelnen in der Abbildung 2.3 dargestellten Fälle kurz erläutert.

- a) Dieser Fall tritt ein, wenn jede der drei spezifischen Grenzflächenenergien kleiner ist als die Summe der beiden anderen:

$$\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\alpha U} + \gamma_{\beta U} \quad \wedge \quad \gamma_{\alpha U} < \gamma_{\beta U} + \gamma_{\alpha\beta} \quad \wedge \quad \gamma_{\beta U} < \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha U}.$$

## 2.2 Geometrien von Phasenarrangements

Die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  ordnen sich nebeneinander an und haben eine gemeinsame Grenzfläche. Die Radien der Grenzflächen sind abhängig vom Volumen der Phasen und den Dihedralwinkeln zwischen den Grenzflächen. Der Dihedralwinkel  $\theta$ , welcher von Grenzfläche zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase und der Grenzfläche zwischen  $\alpha$ -Phase und der Umgebung eingeschlossen wird, berechnet sich mit Hilfe des Kosinussatzes durch:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\beta U}^2 - \gamma_{\alpha U}^2 - \gamma_{\alpha\beta}^2}{2 \gamma_{\alpha U} \gamma_{\alpha\beta}}.$$

Die übrigen Dihedralwinkel erhält man analog.

b) Im Fall

$$\gamma_{\alpha\beta} > \gamma_{\alpha U} + \gamma_{\beta U}$$

ist es für die Phasen energetisch am günstigsten, über keine gemeinsame Grenzfläche zu verfügen und separate Partikel zu bilden. Anschaulich ist dies leicht einzusehen: Es ist für das System günstig, eine Fläche  $dA$  der gemeinsame Grenzfläche von  $\alpha$  und  $\beta$  durch zwei neue Grenzflächen  $dA$  zwischen der Umgebung und der  $\alpha$ - bzw. der  $\beta$ -Phase zu ersetzen und somit die Energie des Systems um den Betrag von  $dA \gamma_{\alpha U} + dA \gamma_{\beta U} - dA \gamma_{\alpha\beta}$  zu verringern, bis die gemeinsame Grenzfläche vollständig abgebaut ist.

c) Der in Teilbild c) dargestellte Fall tritt ein, wenn

$$\gamma_{\beta U} > \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\alpha U}.$$

Hier ist es für das System energetisch am günstigsten, dass die  $\beta$ -Phase vollständig von der  $\alpha$ -Phase bedeckt wird und so das Auftreten einer Grenzfläche  $\beta$ -U vermieden wird. Wäre eine Grenzfläche zwischen  $\beta$  und der Umgebung vorhanden, so verringerte sich die Energie des Systems um den Betrag  $dA \gamma_{\alpha\beta} + dA \gamma_{\alpha U} - dA \gamma_{\beta U}$  mit jeder Fläche  $dA$ , um die die Grenzfläche  $\beta$ -U abgebaut wird.

d) Dieses Teilbild zeigt den bezüglich der Anordnung c) umgekehrten Fall, welcher auftritt, wenn

$$\gamma_{\alpha U} > \gamma_{\beta U} + \gamma_{\alpha\beta}.$$

Hier wird die  $\alpha$ -Phase vollständig von der  $\beta$ -Phase bedeckt.

e) Die Zwangsbedingung, dass sich die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  in einem sphärischen Volumen anordnen müssen, führt unter der Bedingung

$$\gamma_{\alpha\beta} > |\gamma_{\alpha U} - \gamma_{\beta U}| \quad (2.7)$$

zu einer Anordnung wie in Teilbild e) dargestellt. Die Bedingung ist unmittelbar durch die Voraussetzungen für die Fälle a) oder b) erfüllt. Der Dihedralwinkel  $\theta$  in Teilbild e) berechnet sich mit

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha U} - \gamma_{\beta U}}{\gamma_{\alpha\beta}}. \quad (2.8)$$

## 2 Theorie: Legierungsphasendiagramme endlicher Systeme

Die Voraussetzungen für die Fälle c) und d) erfüllen die Bedingung 2.7 nicht. In diesen Fällen führt die Zwangsbedingung eines sphärischen Gesamtvolumens nicht zu einer veränderten Phasenanordnung, d.h. die Anordnungen c) und d) bleiben unverändert.

Die gezeigten Anordnungen sind auch möglich, wenn eine oder alle beteiligten Phasen anisotroper (kristalliner) Natur sind. In solchen Fällen müssen bei den kristallinen Phasen je nach Orientierung der Grenzflächen mehrere spezifische Grenzflächenenergien berücksichtigt werden.

### 2.3 Numerische Bestimmung des Phasengleichgewichts

Motiviert durch die Tatsache, dass im experimentellen Teil der Arbeit Legierungspartikel untersucht werden, welche in eine Matrix eingebettet sind, wird für die folgende Modellierung ein System zugrundegelegt, welches der Zwangsbedingung eines sphärischen Partikelvolumens unterliegt. Aufgrund experimenteller Beobachtungen in dieser Arbeit wird im Folgenden die in der Abbildung 2.3 e) gezeigte Anordnung zweier nebeneinander liegender Phasen betrachtet.

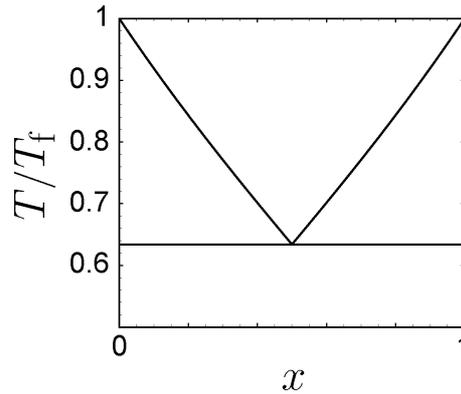
#### 2.3.1 Idealisiertes Partikel

Ziel der numerischen Behandlung ist, die Auswirkungen der Exzessenergie der inneren Phasengrenzflächen anhand eines einfachen idealisierten Modells qualitativ zu veranschaulichen. Es ist nicht beabsichtigt, das Phasengleichgewicht einer speziellen Legierung zu berechnen. Für die Modellierung ist es von Vorteil, die Zahl der Materialparameter in den Gleichungen auf ein sinnvolles Minimum zu reduzieren.

Der Einfachheit halber wird ein einfaches eutektisches System ohne gegenseitige Löslichkeit der Komponenten 1 und 2 im Festen betrachtet. Dies hat den Vorteil, dass in der Beschreibung der festen Zustände keine Parameter, welche diese Löslichkeiten beschreiben, eingeführt werden müssen. Weiter sei vereinfachend angenommen, dass beide reinen Komponenten die gleiche Schmelztemperatur  $T_f$  besitzen. Die einphasige Legierungsschmelze sei eine ideale Lösung aus beiden Komponenten. Das Phasendiagramm ist für den Fall einer ausgedehnten Legierung (Vernachlässigbarkeit der Exzessenergie) in Abbildung 2.4) dargestellt. Es ist um  $x = 1/2$  symmetrisch.

Untersucht wird der Phasenübergang fest-flüssig. Hierbei treten innerhalb des Partikels sowie zwischen Partikel und Matrix lediglich Grenzflächen zwischen zwei festen Phasen oder einer festen und einer flüssigen Phase auf. Alle Phasen seien isotrop. Die spezifischen Grenzflächenenergien zwischen diesen Phasen sind erfahrungsgemäß von gleicher Größenordnung. Daher wird im Folgenden mit einem identischen und konstanten Wert  $\gamma \equiv \gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha U} = \gamma_{\beta U}$  für alle auftretenden Grenzflächen gerechnet. Diese Annahme erfüllt unmittelbar die Ungleichung  $\gamma_{\alpha\beta} > |\gamma_{\alpha U} - \gamma_{\beta U}|$ , welche Voraussetzung für die in der Abbildung 2.3 e) gezeigte Phasenanordnung in einem sphärischen Partikel ist. Ebenfalls von vergleichbarer Größenordnung sind im Allgemeinen die Molvolumina der Komponenten der festen und der flüssigen Phasen einer (substitutionellen) Legierung.

### 2.3 Numerische Bestimmung des Phasengleichgewichts



**Abbildung 2.4:** Phasendiagramm des idealisierten Legierungspartikels ohne Berücksichtigung der Exzessenergie; die Temperatur ist in Einheiten der Schmelztemperatur  $T_f$  aufgetragen.

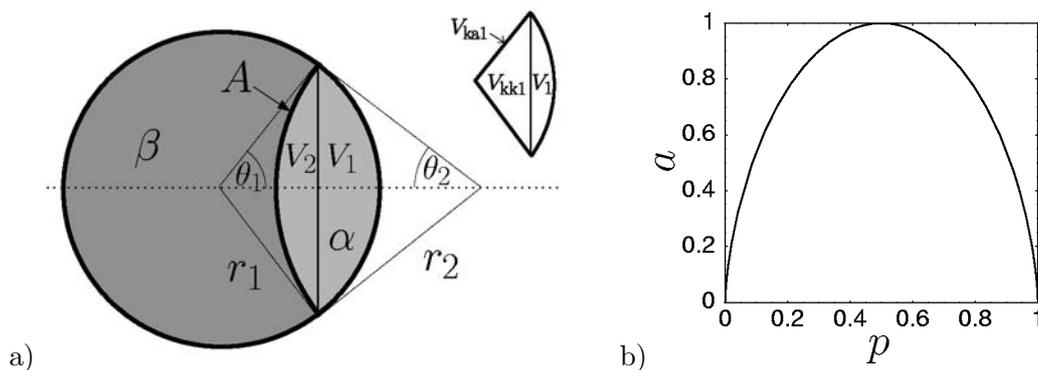
Daher wird auch für die Molvolumina angenommen, dass beide Komponenten in allen Phasen das gleiche konstante Molvolumen  $\nu$  besitzen.

Der Exzessenergiebeitrag  $\gamma A_{\alpha U} + \gamma A_{\beta U}$  der äußeren Partikelgrenzfläche zur Matrix ist durch die Annahme eines einheitlichen und konstanten Betrages für  $\gamma$  für alle Phasen und Phasenpartitionierungen identisch. Da das Phasengleichgewicht von Unterschieden der freien Enthalpien der möglichen Phasenzustände bestimmt wird, kann die Exzessenergie der äußeren Grenzflächen in der folgenden Diskussion außer acht gelassen werden. Für die Bestimmung des Phasengleichgewichts ist somit lediglich die Größe des Flächeninhaltes  $A_{\alpha\beta}$  der inneren Grenzfläche relevant, welche im Folgenden der Einfachheit halber mit  $A$  bezeichnet wird.

#### 2.3.2 Geometrie der inneren Phasengrenzfläche

Zur Berechnung der freien Enthalpie des Systems ist es notwendig, den Flächeninhalt  $A$  der inneren Phasengrenzfläche mit den Volumina der entsprechenden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  bzw. deren Stoffmengen in Beziehung zu setzen. Aus der Annahme identischer spezifischer Grenzflächenenergien  $\gamma$  folgt mit Gleichung 2.8 für den in Abbildung 2.3 e) dargestellten Dihedralwinkel  $\theta$  zwischen innerer Phasengrenzfläche und Partikeloberfläche unmittelbar  $\theta = \pi/2$ . Aus dem für alle Komponenten in allen Phasen als identisch angenommenen Molvolumen  $\nu$  folgt unmittelbar die Gleichheit des Verhältnisses der Stoffmenge  $N^i$  einer Phase zur Gesamtstoffmenge  $N$  mit dem Verhältnis des Volumens  $V^i$  einer Phase zum Gesamtvolumen  $V$  des Partikels,  $N^i/N = V^i/V$ ,  $i = \alpha, \beta$ . Dies ermöglicht es, die Phasengrenzfläche  $A$  mit Hilfe einfacher geometrischer Betrachtungen (siehe Abbildung 2.5 a)) mit dem Phasenanteil  $p = N^\alpha/N = V^\alpha/V$  einer der Phasen in Beziehung zu setzen.

Die Phase, welche weniger als die Hälfte des Partikelvolumens einnimmt (im Folgenden sei dies ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Phase  $\alpha$ ), wird aus zwei Kugelkappen mit gemeinsamer Basisfläche gebildet ( $V^\alpha = V_1 + V_2$ ). Die Kugelkappe mit dem Volumen



**Abbildung 2.5:** a) Konstruktionsskizze zur Herleitung der Beziehung  $a(p)$ ; graue Schattierungen: die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ ,  $A$ : Phasengrenzfläche, kleine Skizze: Konstruktion der Kugelkappe  $V_1$ , übrige Details siehe Text; b) Graph von  $a(p)$ .

$V_1$  wird weiter durch die Partikeloberfläche begrenzt, diejenige mit dem Volumen  $V_2$  durch die Phasengrenzfläche. Das Volumen der Kugelkappe  $V_1$  berechnet sich aus der Differenz des Volumens des Kugelausschnitts  $V_{ka1}$  und des Volumens des sich in diesem befindlichen Kreiskegels  $V_{kk1}$  jeweils als Funktion des Winkels  $\theta_1$ :

$$V_1 = V_{ka1} - V_{kk1} = \frac{2\pi r_1^3 \cos \theta_1}{3} - \frac{\pi r_1^3 \cos \theta_1 \sin^2 \theta_1}{3}.$$

Die Volumenberechnung bleibt aus Symmetriegründen auch für  $\theta_1 > \pi/2$  anwendbar. Die Berechnung von  $V_2$  erfolgt analog zur Berechnung von  $V_1$ , wobei folgende Beziehungen zwischen  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $r_1$  und  $r_2$  gelten:

$$\theta_2 = \frac{\pi}{2} - \theta_1, \quad r_2 = \frac{r_1 \sin \theta_1}{\sin \theta_2},$$

mit deren Hilfe sich für  $V_2$  ergibt:

$$V_2 = V_{ka2} - V_{kk2} = \frac{2\pi r_1^3 (1 - \sin \theta_1) \tan^3 \theta_1}{3} - \frac{\pi r_1^3 \sin^3 \theta_1 \tan \theta_1}{3}.$$

Für den Phasenanteil  $p = (V_1 + V_2)/\frac{4}{3}\pi r_1^3$  als Funktion von  $\theta_1$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$p = \frac{(5 + 3 \cos \theta_1 + 3 \sin \theta_1) \sin^3 \frac{\theta_1}{2}}{2(\cos \frac{\theta_1}{2} + \sin \frac{\theta_1}{2})^3}. \quad (2.9)$$

Im nächsten Schritt wird der Flächeninhalt  $A$  der Grenzfläche berechnet. Für diesen ergibt sich als Funktion der Partikelgröße  $D = 2r_1$  und  $\theta_1$ :

$$A = \frac{\pi D^2}{2} (1 - \sin \theta_1) \tan^2 \theta_1.$$

Es ist für das weitere Vorgehen sinnvoll,  $A$  durch den dimensionslosen Parameter  $a = 4A/(\pi D^2)$  zu ersetzen,

$$a = 2(1 - \sin \theta_1) \tan^2 \theta_1. \quad (2.10)$$

## 2.3 Numerische Bestimmung des Phasengleichgewichts

Aus den Gleichungen 2.9 und 2.10 ließ sich keine geschlossene Form für  $a(p)$  herleiten, daher wurde auf eine numerische Auswertung zurückgegriffen. Deren Ergebnis ist in Abbildung 2.5 b) zu sehen. Für die beiden Fälle, dass das Partikel nur aus einer Phase besteht, d.h.  $p = 0$  bzw.  $p = 1$ , ergibt sich  $a = 0$  (es ist keine Phasengrenzfläche vorhanden). Für den Fall, dass beide Phasen gleiche Volumina einnehmen, d.h.  $p = 1/2$ , wird  $a = 1$  und erreicht sein Maximum.  $a$  lässt sich alternativ auch mit der empirischen Funktion  $a = 2^{1/3}q^{2/3} + (1 - 2^{1/3})q$ , mit  $q = 4p(1 - p)$ , annähern und somit Rechenzeit sparen. Die Genauigkeit dieser Näherung ist besser als  $\Delta a/a = 7 \times 10^{-3}$  für alle  $p$ .

### 2.3.3 Berechnung der freien Enthalpie

Zur Bestimmung des Phasengleichgewichts müssen zunächst die freien Enthalpien der folgenden Phasen bzw. Phasenkoexistenzen berechnet werden.

- Koexistenz zweier fester Phasen (solidus–solidus, SS) mit der molaren freien Enthalpie  $g^{\text{SS}}(T, x)$ , bestehend aus den reinen Komponenten 1 und 2 der Legierung;
- eine flüssige Phase (liquidus, L) mit der molaren freien Enthalpie  $g^{\text{L}}(T, x)$ , bestehend aus einer idealen Lösung beider Komponenten;
- Koexistenz der flüssigen mit einer festen Phase (solidus–liquidus, SL) mit der molaren freien Enthalpie  $g^{\text{SL}}(T, x)$ .

Der letzte Punkt beinhaltet zwei Situationen, da die flüssige Phase mit der festen Phase der Komponente 1 bzw. 2 kombiniert werden kann. In unserem einfachen Modell sind beide Fälle jedoch äquivalent. Es wird daher nur der Fall einer Koexistenz der flüssigen Phase mit der festen Phase der Komponente 1 betrachtet.

Eine Koexistenz dreier Phasen wird nicht explizit betrachtet. Aufgrund der Gibbschen Phasenregel  $F = K + 2 - P$  bleibt einem System mit zwei Komponenten ( $K = 2$ ) lediglich ein möglicher Freiheitsgrad  $F$ , wenn drei Phasen ( $P = 3$ ) koexistieren. Dieser Freiheitsgrad ist in isobarer Darstellung bereits vom Druck belegt. Im Phasendiagramm können Koexistenzen dreier Phasen daher lediglich in diskreten Punkten  $(T, x)$  Gleichgewichtszustände darstellen. Hieraus lässt sich schließen, dass die im Folgenden ermittelten Phasendiagramme die ausgedehnten Ein- und Zweiphasengebiete richtig darstellen. Sollten Punkte mit Koexistenzen dreier Phasen existieren, so extrapolieren die (korrekt berechneten) Linien des Phasendiagramms zu diesen Punkten. Im Fall von ausgedehnten eutektischen Legierungen sind diese diskreten Punkte eutektische Punkte.

Im Folgenden werden die molaren freien Enthalpien für die drei Fälle SS, L und SL berechnet. Hierbei werden die molaren freien Enthalpien in Einheiten der molaren Schmelzenthalpie  $\Delta h_f$  ausgedrückt.

#### Koexistenz zweier fester Phasen (SS)

Das Addieren einer Konstanten zum chemischen Potential der Komponenten in allen Phasen ändert nichts an den Gleichgewichtszuständen. Man kann auf diese Art bei jeder betrachteten Temperatur  $T$  die molare freie Enthalpie so wählen, dass  $g_1^{\text{S}}(T) = g_2^{\text{S}}(T) \equiv 0$

## 2 Theorie: Legierungsphasendiagramme endlicher Systeme

gilt ( $g_1^S$  und  $g_2^S$  bezeichnen die molaren Enthalpien der festen Phasen der Komponente 1 bzw. 2). Die molare freie Enthalpie des Systems im Zweiphasengebiet SS wird dann nur durch die Exzessenergie der Phasengrenzfläche  $A$  bestimmt,  $g^{SS} = \gamma A/N$ . Mit der im Abschnitt 2.3.2 eingeführten Funktion  $a(p)$  und dem Partikeldurchmesser  $D$  ergibt sich in Einheiten der Schmelzenthalpie:

$$g^{SS} = \frac{1}{\Delta h_f} \frac{\gamma \pi D^2}{4N} a(p), \quad (2.11)$$

worin  $p = 1 - x$  den Anteil der festen Phase der Komponente 1 bezeichnet ( $x$  ist der Anteil der Komponente 2 am Partikel). Aufgrund der gegenseitigen Unlöslichkeit der beiden Komponenten im Festen entfällt in diesem Fall die Suche nach den Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Phasen (in Abschnitt 2.1.2 mit  $x^\alpha$  und  $x^\beta$  bezeichnet), da diese in dem Fall mit 0 und 1 fest vorgegeben sind. Für die Stoffmenge  $N$  lässt sich mit Hilfe des Atomvolumens  $\Omega$  (nach Voraussetzung für beide Komponenten gleich)  $N = \pi D^3/(6\Omega N_A)$  schreiben;  $N_A$  bezeichnet die Avogadro Zahl.  $\gamma$  kann mit Hilfe der molaren Schmelzenthalpie  $\Delta h_f$  geschrieben werden als  $\gamma = c \Delta h_f/(\Omega^{2/3} N_A)$  mit der dimensionslosen Konstanten  $c$  [47]. Gleichung 2.11 vereinfacht sich so zu:

$$g^{SS}(x) = \frac{3c\Omega^{1/3}}{2D} a(p). \quad (2.12)$$

### Legierungsschmelze (L)

Für den Einphasenzustand L wird die molare freie Enthalpie einer idealen Lösung berechnet. Diese lautet in Einheiten der Schmelzenthalpie:

$$g^L = \frac{1}{\Delta h_f} (\Delta h_f - T(\Delta s_f + \Delta s_{\text{mix}})). \quad (2.13)$$

Hierin bezeichnet  $\Delta s_{\text{mix}} = -R((1-x)\ln(1-x) + x\ln x)$  die molare Mischungsentropie einer statistischen Lösung ( $R$  bezeichnet die Gaskonstante) und  $\Delta s_f$  die molare Schmelzentropie. Unter Berücksichtigung von  $\Delta h_f = \Delta s_f T_f$  und mit Hilfe der dimensionslosen Parameter  $\tau = T/T_f$  und  $\sigma = \Delta s_f/R$  ergibt sich:

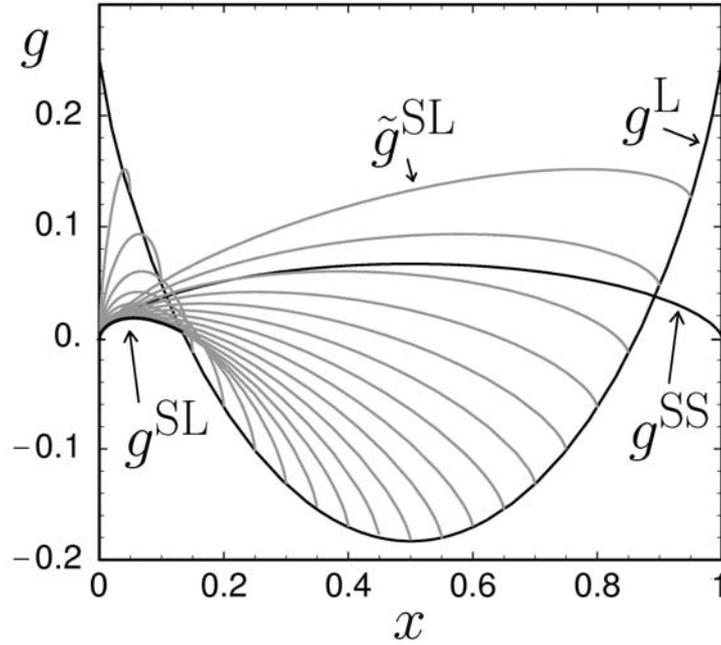
$$g^L(x, \tau) = 1 + \tau \left( -1 + \frac{1}{\sigma} ((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) \right). \quad (2.14)$$

### Koexistenz von fester und flüssiger Phase (SL)

Die molare freie Enthalpie des Zweiphasenzustands SL setzt sich zusammen aus dem Enthalpiebeitrag der flüssigen Phase und der Exzessenergie der Phasengrenzfläche zwischen flüssig und fest, welche sich analog zur Grenzfläche im Fall SS (siehe Gleichung 2.12) herleitet:

$$\tilde{g}^{SL}(x, x^L, \tau) = (1-p) g^L(x^L, \tau) + \frac{3c\Omega^{1/3}}{2D} a(p). \quad (2.15)$$

$p = 1 - x/x^L$  bezeichnet den Anteil der festen Phase (Komponente 1) und  $x^L$  ist die Konzentration der Komponente 2 in der flüssigen Phase (diese entspricht beispielsweise der



**Abbildung 2.6:** Molare freie Enthalpien (für  $\tau = 0.75$  und  $D = 5$  nm) als Funktion der Zusammensetzung  $x$  für den Zweiphasenzustand SS und das Einphasengebiet L. Eine diskrete Auswahl möglicher Enthalpiekurven  $\tilde{g}^{SL}$  für den Zweiphasenzustand SL ist für verschiedene  $x^L$  eingezeichnet (graue Linien).  $g^{SL}$  stellt die untere Einhüllende der Kurvenschar  $\tilde{g}^{SL}$  in dem Bereich dar, in dem der Zweiphasenzustand SL der Zustand der niedrigsten Enthalpie ist.

Konzentration  $x^\beta$  im allgemeinen Fall in Abschnitt 2.1.2, während für die festen Phase die Zusammensetzung  $x^\alpha = 0$  gilt).  $x$  und  $x^L$  sind im Koexistenzgebiet im Allgemeinen voneinander unabhängig. Bei der Suche nach der minimalen freien Enthalpie wird für gegebenes  $x$  und  $\tau$  das  $x^L$  bestimmt, für welches  $\tilde{g}^{SL}$  minimal ist.

In der numerischen Anwendung der Gleichungen werden für die eingeführten Parameter Werte von für reale Systeme realistischer Größe verwendet. Für  $\sigma$  findet man bei Metallen einen typischen Wert von  $\sigma = 1.2$  [68]. Weiter wird  $\Omega = 0.015$  nm<sup>3</sup> verwendet. Für  $c$  findet man für fest-flüssig Grenzflächen bei Metallen empirische Werte von  $c \approx 0.5$  bei  $T_f$  [47]. Für die fest-fest Grenzfläche wird ein empirischer Wert für Korngrenzen von  $c \approx 1.3$  [69] verwendet. Da  $\gamma$  als konstant angenommen wurde, wird hier ein mittlerer Wert von  $c = 0.9$  verwendet. Mit den Gleichungen 2.12, 2.14 und 2.15 werden die molaren freien Enthalpien der verschiedenen Phasenzustände berechnet. Dazu wird numerisch für jedes  $x$  eine Minimumsuche an  $\tilde{g}^{SL}$  in Abhängigkeit von  $x^L$  durchgeführt. Die Abbildung 2.6 zeigt die Kurven  $g^{SS}$  und  $g^L$ , welche für  $\tau = 0,75$  und die Partikelgröße  $D = 5$  nm mit den oben eingeführten Parametern berechnet wurden.

Desweiteren wird eine Auswahl aus der Kurvenschar  $\tilde{g}^{SL}$  zu diskreten Werten von  $x^L$  gezeigt. Diese  $x^L$  entsprechen den Werten von  $x$  beim Auftreffen der Kurven  $\tilde{g}^{SL}$

auf  $g^L$ . Desweiteren ist die untere Einhüllende  $g^{SL}$  der Kurvenschar eingezeichnet. Das dargestellte Enthalpiediagramm ist für Werte der Gesamtzusammensetzung von  $x \geq 1/2$  auf Grund der Symmetrie des Modellsystems um  $1/2$  zu spiegeln.

### 2.3.4 Konstruktion größenabhängiger Phasendiagramme

Zur Konstruktion eines Phasendiagramms des Modellsystems bei vorgegebener Partikelgröße  $D$  muss für alle  $\tau \in [0, 1]$  und alle  $x \in [0, 1]$  der Phasenzustand der niedrigsten molaren freien Enthalpie bestimmt und die Punkte, in denen das System von einem Phasenzustand in einen anderen wechselt (die Schnittpunkte der ermittelten Enthalpiekurven), in das Phasendiagramm eingetragen werden. Das prinzipielle Vorgehen wird in Abbildung 2.7 anhand einiger Enthalpiediagramme für ausgewählte Temperaturen  $\tau$  veranschaulicht.

Die ermittelten Konzentrationen  $x^L$ , welche für gegebenes  $x$  und  $T$  die Funktion  $\tilde{g}^{SL}$  minimieren, können zur Darstellung von Äquikonzentrationen im Phasendiagramm verwendet werden. Beispiele für solche Linien gleicher Konzentration  $x^L$  werden in Kapitel 3 gezeigt.

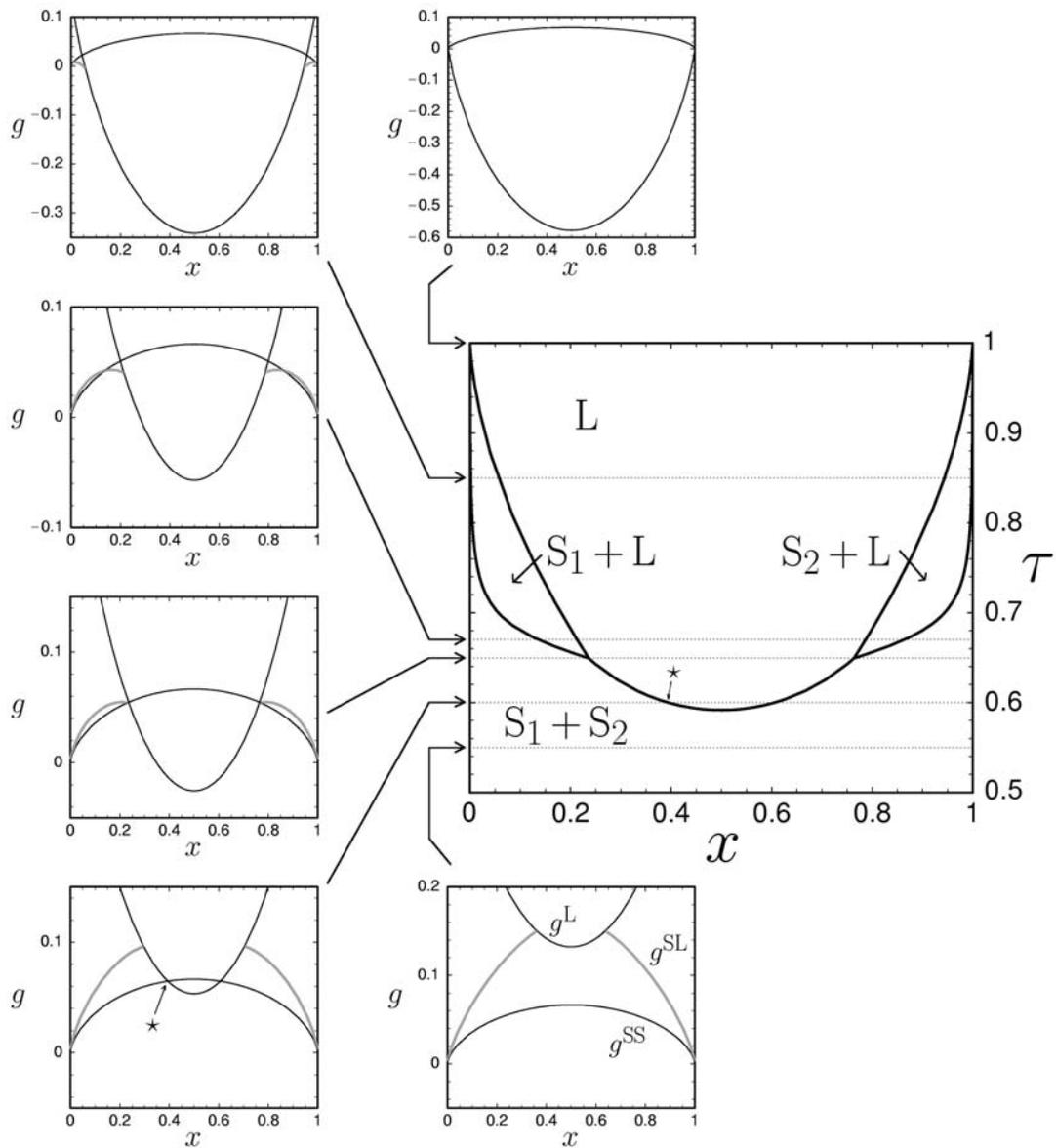
## 2.4 Simulation von DSC-Messungen

In diesem Abschnitt werden mit Hilfe der für das Modell hergeleiteten Funktionen der freien Enthalpie numerisch DSC-Messungen simuliert. Die so erhaltenen DSC-Messkurven dienen dem qualitativen Vergleich mit den im experimentellen Teil der Arbeit durchgeführten Messungen an in einer Al-Matrix eingebetteten Bi-Cd-Nanopartikeln.

### 2.4.1 Berechnung der Schmelzenthalpiekurve

In einer DSC-Messung wird die Leistungsaufnahme einer Probe mit der Zeit gemessen, während die Probe gleichzeitig bei konstanter Heiz- bzw. Kühlrate erwärmt bzw. abgekühlt wird. Man erhält so die aufgenommene Leistung als Funktion der Temperatur bei vorgegebener Heizrate. Unter idealen Messbedingungen (d.h. Probe und Referenz haben gleiche Wärmekapazitäten) kann die aufgenommene Wärme ausschließlich Phasenumwandlungen zugeordnet werden (siehe Abschnitt 4.6.1). Im hier interessierenden Fall ist dies ein Schmelzvorgang in den Nanopartikeln, d.h. gemessen wird die aufgenommene Schmelzenthalpie  $\Delta h$ . In unserem Modell entspricht die aufgenommene Schmelzenthalpie – aufgrund der verwendeten reduzierten Einheiten – direkt dem Phasenanteil  $p^L$  der flüssigen Phase. Im vollständig festen Partikel (SS) gilt  $p^L = 0$  und somit  $\Delta h = 0$ . Im Fall des vollständig geschmolzenen Partikels (L) gilt  $p^L = 1$ , woraus  $\Delta h = 1$  folgt. Beim Übergang von SS nach L müssen zwei Fälle unterschieden werden: der Übergang von SS über SL nach L sowie der direkte Übergang von SS nach L.

Im ersten Fall ist zunächst die Temperatur  $\tau_0$  zu bestimmen, ab der das Zweiphasengemisch SL aus flüssiger und fester Phase energetisch günstiger ist als das der beiden festen Phasen SS (die Temperatur  $\tau_0$ , bei der  $g^{SS}(\tau_0, x) = g^{SL}(\tau_0, x, x^L)$  gilt). Ist dieser Punkt erreicht, besteht das System aus einer festen Phase und einem durch  $x^L$  über



**Abbildung 2.7:** Kleine Bilder: numerisch berechnete Enthalpiekurven für die Phasenzustände L, SS und SL als Funktion der Gesamtzusammensetzung  $x$  bei verschiedenen Temperaturen  $\tau$ , sowie einer Teilchengröße von  $D = 5$  nm (übrige Systemparameter siehe Text); großes Bild: das sich für das System ergebende Phasendiagramm; die Punktlinien markieren die Temperaturen der entsprechenden Enthalpiediagramme;  $\star$  dient als Beispiel für einen beliebigen Phasenübergangspunkt.

$p^L = x/x^L$  bestimmten Anteil der flüssigen Phase. Dieser Anteil entspricht der beim Erreichen von  $\tau_0$  vom Partikel augenblicklich aufgenommenen Schmelzenthalpie. Dieses Verhalten äußert sich durch einen senkrechten Anstieg der Schmelzenthalpiekurve (siehe Abbildung 2.8 a) rechts). Bei weiterer Erhöhung von  $\tau$  wird für jeden Punkt  $(\tau, x)$  jenes  $x^L$  bestimmt, für welches der Wert von  $\tilde{g}^{SL}(\tau, x, x^L)$  minimal wird, wodurch man  $p^L(\tau)$  und somit  $\Delta h(\tau)$  erhält. Sobald schließlich bei weiterer Erhöhung von  $\tau$  der flüssige Zustand L den vor allen anderen Zuständen energetisch günstigsten darstellt, nimmt das Partikel augenblicklich die gesamte zum Schmelzen der restlichen festen Phase benötigte Wärme auf; ab diesem Punkt ist  $\Delta h = 1$ .

Im zweiten Fall, dem direkten Übergang vom festen Zustand SS in den flüssigen Zustand L (hier gilt  $g^{SS}(\tau_0, x) = g^L(\tau_0, x)$ ), schmilzt das Partikel diskontinuierlich und nimmt so augenblicklich die zum Schmelzen des gesamten Partikels benötigte Wärme auf.

### 2.4.2 Modellierung der DSC-Kurve

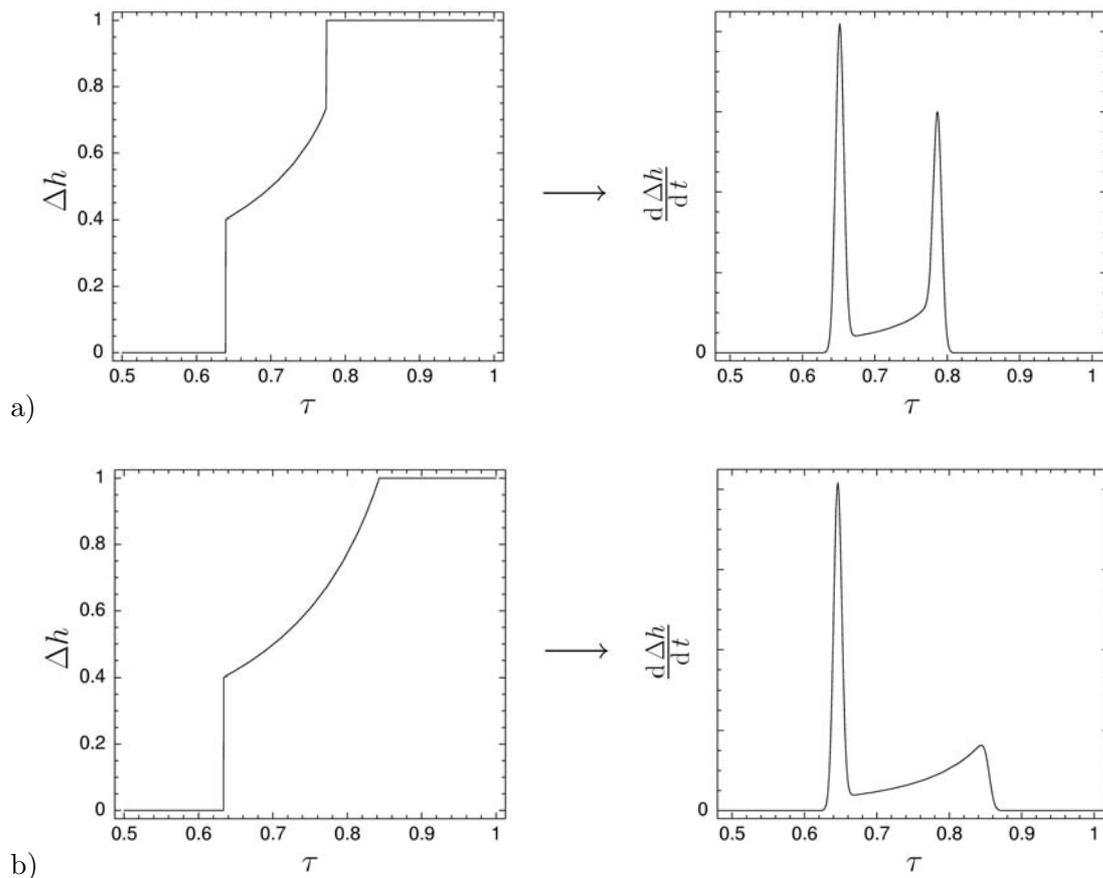
Ein augenblickliches Schmelzen des gesamten Partikels oder eines Teils davon ergäbe in einem idealen DSC-Messgerät einen scharfen ( $\delta$ -) Peak. Wärmewiderstände und Wärmekapazitäten im Messaufbau führen zu einer Verzögerung, was eine von der Versuchsanordnung abhängige Gerätefunktion zur Folge hat. Diese Gerätefunktion ist das Messsignal einer Probe mit einem idealen diskontinuierlichen Phasenübergang erster Ordnung (zu weiteren Einzelheiten siehe Abschnitt 4.6.1). Um aus der im letzten Abschnitt ermittelten Schmelzenthalpie  $\Delta h(\tau)$  die Kurve einer DSC-Messung zu modellieren, muss  $\Delta h(\tau)$  zunächst mit der Gerätefunktion gefaltet werden und anschließend nach der Temperatur abgeleitet werden. Da eine DSC-Messung mit einer konstanten Heizrate  $d\tau/dt$  durchgeführt wird, erhält man mit

$$\frac{d\Delta h}{dt} = \frac{d\Delta h}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} \quad (2.16)$$

die von der Probe aufgenommene Leistung als Funktion der Temperatur – das DSC-Messsignal. Da diese Berechnungen im vorliegenden Modell numerisch durchgeführt werden müssen, wurde auf eine exakte mathematische Nachbildung einer Gerätefunktion verzichtet und stattdessen eine einfache Gaußfunktion als Näherung verwendet. Dies ermöglicht einen hinreichend guten qualitativen Vergleich der berechneten DSC-Kurven mit realen Messungen. Die Abbildung 2.8 zeigt das Ergebnis einer Faltung der Schmelzenthalpiekurve mit der vereinfachten Instrumentenfunktion sowie anschließender Ableitung nach der Temperatur am Beispiel eines Legierungspartikels sowie einer ausgedehnten Legierung.

## 2.5 Diskontinuierliches Schmelzen

Im Phasendiagramm in der Abbildung 2.7 ist ein Bereich von Zusammensetzungen  $x$  zu erkennen, in welchen die Legierung diskontinuierlich schmilzt. Man erkennt in den ersten drei Enthalpiediagrammen (von niedrigen Temperaturen aus gezählt), dass die untere



**Abbildung 2.8:** Modellierung von DSC-Messkurven durch Faltung und Ableitung der Schmelzenthalpiekurve  $\Delta h(\tau)$  mit einer Gerätefunktion bei einer Zusammensetzung von  $x = 0.2$ ; a) Legierungspartikel der Größe  $D = 20$  nm, b) ausgedehnte Legierung.

Einhüllende  $g^{\text{SL}}$  – die freie Enthalpie der Phasenkoexistenz SL – stets über der Kurve der freien Enthalpie  $g^{\text{SS}}$  an der Kurve  $g^{\text{L}}$  anschließt.

Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, betrachtet man den Fall eines großen (aber endlichen) Legierungspartikels, dessen Zusammensetzung  $x$  sehr nahe der eutektischen Zusammensetzung  $x_e$  der ausgedehnten Legierung ist. Für diese Zusammensetzung kann der Anteil der festen Phase bei einer Phasenkoexistenz fest–flüssig nur klein sein. Dies erlaubt eine Näherung in geschlossener Form für den Exzessenergiebeitrag der Oberfläche der festen Phase, welche zu kleineren Partikelgrößen hin extrapoliert werden kann. Der feste Phasenanteil kann als kleine Ausscheidung im Partikel betrachtet werden, welcher in jedem Fall viel kleiner als das Partikel selbst ist. Für die Lage der Ausscheidung relativ zum Partikel sind prinzipiell sämtliche in Abbildung 2.3 gezeigten Anordnungen denkbar. Wenn die Ausscheidung die  $\alpha$ -Phase ist, so kann man aber den in Teilbild c) gezeigten Fall – die Benetzung des Partikels mit der festen Phase – außer acht lassen; Metalle zeigen im Allgemeinen kein Überhitzen bei Schmelzen, was auf das Fehlen einer

Nukleationsbarriere schließen läßt und mit einem Schmelzen von der Oberfläche her erklärt werden kann [29] – dies entspricht der in Teilbild d) gezeigten Situation einer Benetzung der festen durch die flüssige Phase und somit dem umgekehrten Fall von Teilbild c).

Im Fall isotroper spezifischer Grenzflächenenergien sind die Phasengrenzflächen gekrümmt. Im Grenzfall eines sehr kleinen festen Phasenanteils ist der Radius der Krümmung der Oberfläche der Ausscheidung<sup>3</sup> viel kleiner als der Radius der Partikeloberfläche (diese ist im Grenzfall äquivalent mit der Grenzfläche Schmelze–Umgebung). Wird eine kleine Stoffmenge an der Oberfläche der Ausscheidung hinzugefügt oder entfernt, dann ist die Änderung des Flächeninhalts der Oberfläche  $dA$  mit der Änderung des Volumens der Ausscheidung  $dV$  über  $dA = 2dV/r$  verknüpft [70]. Dies hat zur Folge, dass bei einem Stoffaustausch zwischen den Phasen die Änderung des Flächeninhalts der Partikeloberfläche vernachlässigbar gegenüber der Änderung des Inhalts der Oberfläche der Ausscheidung ist. Dies gilt immer, wenn die Ausscheidung eine Oberfläche (oder einen Oberflächenteil) mit einem sehr kleinen Krümmungsradius besitzt. Die Aussage hat auch Bestand, wenn sich während der Phasenumwandlung Molvolumina ändern. Sie gilt auch im Fall anisotroper spezifischer Grenzflächenenergien, da die Flächeninhalte der Oberflächen facettierter Partikel (bzw. Ausscheidungen) vergleichbar sind mit den Inhalten der Oberflächen von sphärischen Partikeln identischen Volumens. Wenn eine Ausscheidung wächst, wird ihre Gleichgewichtsform von den spezifischen Grenzflächenenergien bestimmt (Gibbs-Wulff Theorem [61, 62, 22]), welche unabhängig von der Größe sind. Daher verläuft das Wachstum affin, und der Exzessenergiebeitrag durch die Oberfläche der Ausscheidung, welcher für die kleine Ausscheidung näherungsweise dem in Abschnitt 2.1.2 eingeführten Korrekturterm  $\Delta G_C$  entspricht, ist proportional zur Potenz  $2/3$  des Volumens  $V^S$  der Ausscheidung;

$$\Delta G_C = \Gamma (V^S)^{2/3}. \quad (2.17)$$

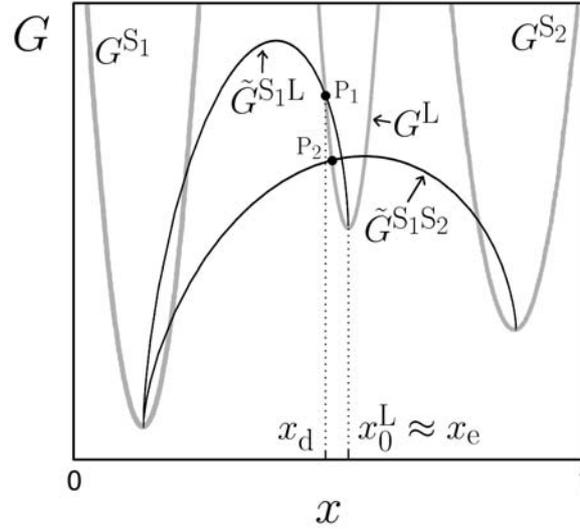
Hierin ist  $\Gamma$  eine Konstante, die von der Geometrie der Ausscheidung, sowie den spezifischen Grenzflächenenergien der vorkommenden Grenzflächen abhängt. Für  $\Gamma$  ergeben sich im Fall einer isotropen spezifischen Grenzflächenenergie  $\gamma^{SL}$  zwischen Schmelze und Ausscheidung beispielsweise folgende Werte:

- $(36)^{1/3}\gamma^{SL} \approx 4.8\gamma^{SL}$ , für eine sphärische Ausscheidung innerhalb der Schmelze,
- $6\gamma^{SL}$ , für eine kubische Ausscheidung innerhalb der Schmelze,
- $(18\pi)^{1/3}\gamma^{SL} \approx 3.8\gamma^{SL}$ , für eine Ausscheidung in Form einer kleinen Hemisphäre im Fall einer Anordnung entsprechend Abbildung 2.3 e).

Eine weitreichende Konsequenz der Gleichung 2.17 wird im Folgenden anhand der Kurve der freien Enthalpie  $\tilde{G}^{S_1L}$  einer Koexistenz fest–flüssig erläutert, welche an der Kurve der

---

<sup>3</sup>Im Fall der Anordnung in Abbildung 2.3 a) bezieht sich die Aussage auf beide Oberflächenanteile, den zur Schmelze und den zur Umgebung hin. Für den in Teilbild e) gezeigten Fall gilt die Aussage nur für die Grenzfläche zur Schmelze; die Krümmung der Grenzfläche zur Umgebung (Matrix) ist vorgegeben und identisch mit der Krümmung der Partikeloberfläche.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der freien Enthalpie eines binären Legierungspartikels wenig oberhalb einer Temperatur, bei welcher ein erstes Schmelzen um die eutektische Zusammensetzung  $x_e$  der Legierung auftritt; graue Linien: freie Enthalpien der Einphasenzustände  $S_1$  und  $S_2$  sowie die der Schmelze  $L$ ; schwarze Linien: freie Enthalpien der Phasenkoexistenzen  $S_1S_2$  und  $S_1L$  (die freie Enthalpie zu  $S_2L$  ist der besseren Übersicht wegen nicht eingezeichnet); übrige Symbole siehe Text.

freien Enthalpie der Schmelze  $G^L$  bei  $x = x_0^L$  ansetzt. Diese Situation ist schematisch in der Abbildung 2.9 für ein binäres Legierungspartikel wenig oberhalb einer Temperatur dargestellt, bei welcher ein erstes Schmelzen um die eutektische Zusammensetzung  $x_e$  der Legierung auftritt. Für die freie Enthalpie  $\tilde{G}^{S_1L}$  gilt gemäß Gleichung 2.6:

$$\tilde{G}^{S_1L} = p^{S_1} G^{S_1}(x_0^{S_1}) + (1 - p^{S_1}) G^L(x_0^L) + \Delta G_C. \quad (2.18)$$

Hierin ist  $p^{S_1} = (x_0^L - x)/(x_0^L - x_0^{S_1})$  der Phasenanteil der festen Ausscheidung  $S_1$ . Mit  $V^{S_1} = p^{S_1} N \nu^{S_1}$  folgt somit für die Steigung, mit welcher  $\tilde{G}^{S_1L}$  bei  $x = x_0^L$  auf  $G^L$  trifft:

$$\lim_{x \rightarrow x_0^L} \frac{d\tilde{G}^{S_1L}}{dx} = \lim_{x \rightarrow x_0^L} \left( \frac{G^L(x_0^L) - G^{S_1}(x_0^{S_1})}{x_0^L - x_0^{S_1}} - \frac{2 \Gamma N \nu^{S_1}}{3 (x_0^L - x_0^{S_1}) \left( \frac{N \nu^{S_1} (x_0^L - x)}{x_0^L - x_0^{S_1}} \right)^{1/3}} \right) = -\infty. \quad (2.19)$$

Der Betrag der Steigung der Kurve  $\tilde{G}^{S_1L}$  ist somit im Ansatzpunkt der Kurve immer größer als der Betrag der endlichen Steigung der Kurve  $G^L$ . Daher existiert immer ein Intervall von Zusammensetzungen  $x$ , in welchen  $\tilde{G}^{S_1L} > G^L$  gilt.

Eine Konsequenz dieses Intervalls wird im Folgenden an einem anschaulichen Beispiel erläutert. Betrachtet wird weiterhin ein großes Partikel. In diesem Fall spielen Beiträge

der Grenzflächenenergien eine geringe Rolle und folglich ist der Korrekturterm  $\Delta G_C$  relativ klein. Dies hat zur Folge, dass die Kurven der freien Enthalpie der Koexistenzzustände  $S_1L$  und  $S_1S_2$  sehr flach über der die Ansatzpunkte verbindenden (nicht eingezeichneten) Geraden verlaufen. Man kann durch entsprechendes Spreizen der Enthalpieachse  $G$  erreichen, dass die Details um die Ansatzpunkte der Koexistenzkurven besser zu erkennen sind. Durch diese Spreizung werden die „Parabeln“ der Einphasenzustände im Graph schlanker (wie in Abbildung 2.9 dargestellt). Stelle nun in der weiteren Diskussion die Kurve  $\tilde{G}^{S_1L}$  jene Kurve dar, welche den niedrigsten Schnittpunkt ( $P_1$  bei  $x_d$ ) mit der Kurve  $G^L$  besitzt; dieser Schnittpunkt ist der Punkt, an welchem die untere Einhüllende  $G^{S_1L}$  an  $G^L$  ansetzt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, muss die Zusammensetzung  $x_0^L$  des Ansatzpunktes von  $\tilde{G}^{S_1L}$  an  $G^L$  sehr nahe am eutektischen Punkt  $x_e$  der Legierung (im makroskopischen Fall das Minimum von  $G^L$ ) liegen. Man macht daher nur einen kleinen Fehler, wenn man  $x_0^L = x_e$  setzt. Das Zusammensetzungsintervall, in welchem  $\tilde{G}^{S_1L} > G^L$  gilt, kann also in Näherung mit  $x_d < x < x_e$  angegeben werden.

Startet man ein Gedankenexperiment bei einer Temperatur, bei welcher die Enthalpiekurve  $\tilde{G}^{S_1S_2}$  gerade die Enthalpiekurve  $G^L$  berührt und erhöht die Temperatur, so wird sich aufgrund der höheren Entropie der flüssigen Phase deren freie Enthalpiekurve  $G^L$  schneller zu niedrigeren Werten hin verschieben als die Enthalpiekurve der Koexistenz der festen Phasen  $\tilde{G}^{S_1S_2}$ . Hiermit einher geht eine Vergrößerung jener Konzentrationsintervalle, die von  $x_e$  und den Schnittpunkten von  $\tilde{G}^{S_1S_2}$  mit  $G^L$  gebildet werden. Betrachtet man den Schnittpunkt  $P_2$  zwischen  $x_d$  und  $x_e$ , so treffen ab einer bestimmten Temperatur der Punkt  $P_2$  und der Ansatzpunkt der unteren Einhüllenden  $P_1$  bei  $x_d$  zusammen. Erst oberhalb dieser Temperatur ist eine stabile Koexistenz von fester und flüssiger Phase möglich. Das heißt, in dem Intervall  $x_d < x < x_e$  findet eine Phasenumwandlung zwischen dem Zweiphasenzustand  $S_1S_2$  nach  $L$  statt, ohne dass eine Zweiphasenkoexistenz  $S_1L$  involviert ist, in welcher die Legierung kontinuierlich schmelzen würde; das Legierungspartikel schmilzt diskontinuierlich.

Eine analoge Betrachtung lässt sich für Zusammensetzungen oberhalb von  $x_e$  mit der Koexistenz  $S_2L$  anstellen, bei welcher man ebenfalls ein Intervall diskontinuierlichen Schmelzens erhält. Beide Teilintervalle gemeinsam bilden ein Intervall, in welchem das Partikel diskontinuierlich schmilzt. Das diskontinuierliche Schmelzintervall ist eine unmittelbare Folge der divergierenden Steigungen an den Enden der Kurven  $\tilde{G}^{S_1L}$  und  $\tilde{G}^{S_2L}$ ; es tritt daher immer auf, sobald Phasengrenzflächenenergien in mehrkomponentigen endlichen Systemen nicht mehr vernachlässigbar sind.

## 2.6 Das Modell bei gelockerten Restriktionen

In Abschnitt 2.3.1 wurden zur Vereinfachung der numerischen Modellierung verschiedene Restriktionen für die zur Berechnung notwendigen Materialparameter eingeführt. Es soll hier kurz diskutiert werden, wie sich eine Lockerung dieser Restriktionen auf das modellierte Phasendiagramm auswirken würde. Eine Aufhebung der Beschränkung auf identische Schmelztemperaturen beider fester Phasen würde zu einer Asymmetrie im modellierten Phasendiagramm führen. Änderungen der Molvolumina der Komponenten

während der Phasenumwandlungen schlagen sich in zusätzlichen Volumenänderungen der Phasen nieder und bewirken so Änderungen der Grenzflächeninhalte. Dies wirkt sich wiederum auf die Grenzflächenenergien aus, wodurch es zu einer Verschiebung der freien Enthalpien der einzelnen Phasen gegeneinander kommt. Aus den Änderungen der Molvolumina resultieren somit Verschiebungen der Umwandlungstemperaturen im Phasendiagramm. Ähnliche Überlegungen lassen sich für die Einführung unterschiedlicher spezifischer Grenzflächenenergien anstellen. Auch hier sind Verschiebungen von Umwandlungstemperaturen zu erwarten. Es sei erwähnt, dass die Funktion  $a(p)$  relativ unempfindlich auf Abweichungen des Dihedralwinkels von  $\theta = \pi/2$  reagiert, welche aus unterschiedlichen spezifischen Grenzflächenenergien  $\gamma_k$  resultieren. Selbst im Fall stark unterschiedlicher  $\gamma_k$  (solange  $\gamma_{\alpha\beta} > |\gamma_{\alpha U} - \gamma_{\beta U}|$ ) behält  $a(p)$  seine konvexe Form; es kommt jedoch zu einer Verschiebung des Maximums. Eine weitere Konsequenz der Einführung unterschiedlicher spezifischer Grenzflächenenergien betrifft die Energiebeiträge der Partikeloberfläche. Da eine Phase beim Wachstum ihren Anteil an der Partikeloberfläche auf Kosten der anderen Phase vergrößert, kommt es bei unterschiedlichen spezifischen Grenzflächenenergien der Phasen zur Matrix nunmehr zu Änderungen der Exzessenergie der Partikeloberfläche, welche bei der Modellierung zu berücksichtigen sind.

Die Einführung einer gegenseitigen Löslichkeit der festen Phasen in das Modell führt zu Enthalpiekurven ähnlich jenen, welche in der Abbildung 2.9 skizziert sind. Die unteren Einhüllenden der Enthalpiekurven der Phasenkoexistenzen liegen zwischen den Enthalpiekurven der einphasigen Partikel. Sie decken somit kleinere Konzentrationsbereiche ab als die Doppeltangenten im makroskopischen Fall. Daher kann mit einer Einengung von Zweiphasengebieten in den Phasendiagrammen der endlichen Systeme gerechnet werden, wie sie auch schon im idealisierten Modell auftritt. In einem System mit Randlöslichkeiten der festen Phasen ginge mit der Einengung der Zweiphasengebiete beispielsweise die Vergrößerung des Stabilitätsbereiches der einphasigen festen Lösungen einher.

Wie die Diskussion im Abschnitt 2.5 gezeigt hat, ist im Allgemeinen mit einer Divergenz der Steigungen der Enthalpiekurven  $\tilde{G}^{\alpha\beta}$  an beiden Kurvenenden (auch im Fall anisotroper Phasen) zu rechnen. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der numerischen Modellierung und deren Einschränkungen, d.h. das Auftreten eines Intervalls, in welchem das Legierungspartikel diskontinuierlich schmilzt, ist in einer numerischen Modellierung auch bei gelockerten Restriktionen zu erwarten.

### 3 Ergebnisse der numerischen Modellierung

Mit dem im letzten Kapitel vorgestellten Modell wurden für verschiedene Partikelgrößen größenabhängige Phasendiagramme modelliert. Ebenfalls wurden für die jeweiligen Partikelgrößen für verschiedene Zusammensetzungen  $x$  die Schmelzenthalpien  $\Delta h$  als Funktion der Temperatur  $\tau$ , sowie die daraus resultierenden DSC-Messkurven berechnet. Sämtliche Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms *Mathematica*<sup>®</sup> durchgeführt. Die hierzu verwendeten Algorithmen sind im Anhang abgedruckt.

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen zunächst die Ergebnisse für den Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Legierungspartikels, welcher äquivalent mit dem Fall einer ausgedehnten Legierung ist. In diesem Fall ist der Beitrag der Grenzflächenenergien vernachlässigbar, wodurch auch eine analytische Lösung möglich wird. Setzt man in der numerischen Lösung eine Partikelgröße von  $10\ \mu\text{m}$  an, so sind in den resultierenden Abbildungen keine Abweichungen von der analytischen Lösung des Grenzfalls mehr zu erkennen. Die Abbildung 3.1 a) zeigt das Phasendiagramm des Modells, bestehend aus dem Einphasengebiet der flüssigen Phase L, den Zweiphasengebieten fest-flüssig  $S_1 + L$  und  $S_2 + L$  (im betrachteten symmetrischen Modell äquivalent) und dem Zweiphasengebiet fest-fest  $S_1 + S_2$ . Die Phasengebiete werden durch schwarze Linien begrenzt. Die Punkt-, Strich- und Strichpunktlinie sind drei beliebig ausgewählte Linien konstanter Konzentration der flüssigen Phase im Einphasengebiet flüssig, sowie im Zweiphasengebiet fest-flüssig. Das Teilbild b) zeigt die für verschiedene Zusammensetzungen  $x \in [0, 0.5]$  berechneten Schmelzenthalpien  $\Delta h$  als Funktion der Temperatur  $\tau$ . Im Fall der eutektischen Zusammensetzung  $x = 0.5$  schmilzt die Legierung augenblicklich und vollständig beim Erreichen der eutektischen Temperatur auf, was sich durch einen senkrechten Anstieg der Schmelzenthalpiekurve bis  $\Delta h = 1$  äußert. Ebenso verhält es sich im Fall der reinen Komponente ( $x = 0$ ) beim Erreichen von deren Schmelztemperatur  $\tau = 1$ ; auch hier ergibt sich ein senkrechter Anstieg von  $\Delta h = 0$  nach  $\Delta h = 1$ . Bei Zusammensetzungen zwischen  $x = 0$  und  $x = 0.5$  beginnt das Schmelzen immer mit einer eutektischen Reaktion bei konstanter eutektischer Temperatur. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur schließt sich ein Bereich kontinuierlichen Schmelzens an, bis die Legierung beim Erreichen der Liquidustemperatur vollständig aufgeschmolzen ist. Aufgrund der reduzierten Einheiten kann in allen Schmelzenthalpiekurven direkt der aufgeschmolzene Anteil der Legierung abgelesen werden. Beispielsweise schmilzt bei der eutektischen Temperatur bei  $x = 0.25$  die Hälfte der Legierung, abzulesen an  $\Delta h = 0.5$ . Die Abbildung 3.2 zeigt für den Fall der ausgedehnten Legierung die aus den Schmelzenthalpiekurven abgeleiteten DSC-Messkurven für verschiedene Legierungszusammensetzungen  $x \in [0, 0.5]$ . Die Werte  $x \in [0.5, 1]$  ergeben symmetriebedingt ein gespiegeltes Bild, auf dessen Abbildung verzichtet wird. Die Kurven beginnen bei geringem  $\tau$  (außer bei  $x = 0$ ) mit einem Peak, welcher durch die eutektische Reaktion verursacht wird.

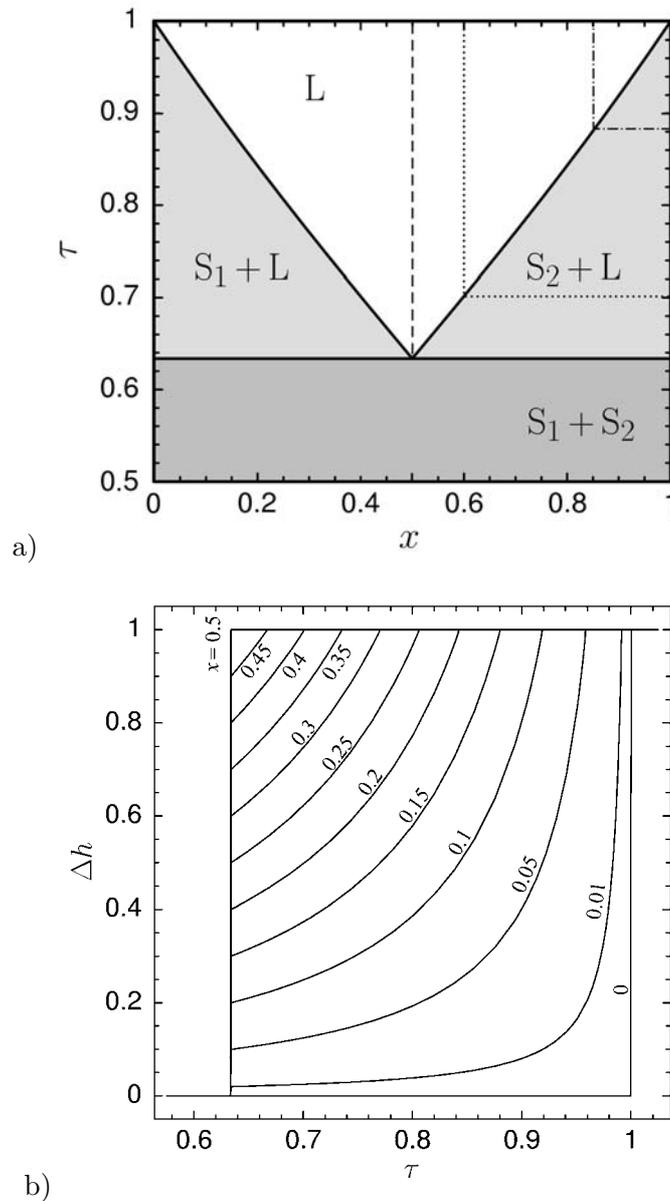
Hier liegt die Soliduslinie des Phasendiagramms. Daran schließt sich (außer bei  $x = 0$ ) ein Zweiphasengebiet fest–flüssig an, in dem mit zunehmender Temperatur der restliche feste Phasenanteil kontinuierlich aufschmilzt, bis die Liquiduslinie erreicht ist.

Die Abbildung 3.3 a) zeigt das Phasendiagramm für ein Partikel von  $D = 50$  nm Größe. Zum besseren Vergleich mit dem Phasendiagramm der ausgedehnten Legierung sind dessen Phasengebiete als graue Schattierungen hinterlegt. Im Phasendiagramm erkennt man ein verengtes Zweiphasengebiet fest–flüssig (gegenüber dem Fall ausgedehnter Legierung), sowie eine Abhängigkeit der Soliduslinie von der Zusammensetzung  $x$  der Legierung. Im Bereich um die eutektische Zusammensetzung  $x = 0.5$  des Systems entartet der eutektische Punkt zu einem Zusammensetzungsintervall, in welchem das Partikel diskontinuierlich aufschmilzt. Weiter erkennt man die in Abschnitt 2.3.4 erläuterten Unstetigkeiten der Äquikonzentrationslinien der flüssigen Phase an der Liquiduslinie. Teilbild b) zeigt die Schmelzenthalpien des Partikels für verschiedene  $x$ . Anders als im Fall der ausgedehnten Legierung erkennt man eine zusammensetzungsabhängige, bei verschiedenen Temperaturen auftretende augenblickliche Schmelzreaktion, welche sich durch einen Sprung der Schmelzenthalpie äußert. Für Zusammensetzungen, bei welchen das Partikel diskontinuierlich schmilzt (siehe Teilbild a)) führt dieser Sprung direkt zu  $\Delta h = 1$  (hier für  $x = 0.45$  und  $x = 0.5$ ). Zwischen dem Zusammensetzungsbereich dieses diskontinuierlichen Schmelzens und dem Grenzfall des einkomponentigen Partikels führt der Sprung nicht direkt zu  $\Delta h = 1$ , sondern es schließt sich ein Temperaturbereich an, in welchem das Partikel kontinuierlich schmilzt. Diesem Bereich kontinuierlichen Schmelzens folgt ein zweiter Sprung (bis  $\Delta h = 1$ ), der durch eine zweite augenblickliche Enthalpieaufnahme zum Schmelzen des restlichen festen Phasenanteils des Partikels führt. Hiermit einher geht auch der Sprung in der Zusammensetzung  $x^L$  der flüssigen Phase an der Liquiduslinie (siehe Teilbild a)). Die Abbildung 3.4 zeigt die aus den Schmelzenthalpiekurven aus Abbildung 3.3 b) abgeleiteten DSC-Kurven. Neben den verschobenen Soliduspeaks erkennt man ein (gegenüber den DSC-Kurven der ausgedehnten Legierung) neues Merkmal, einen ausgeprägten Peak am Ende des Schmelzbereiches des kontinuierlichen Schmelzens, welcher den oben beschriebenen zweiten Sprung in der Schmelzenthalpiekurve widerspiegelt.

In den Abbildungen 3.5 und 3.6 ist zu sehen, wie sich die beschriebenen Effekte bei einer Partikelgröße von  $D = 5$  nm verstärken. Man erkennt ein vergrößertes Intervall diskontinuierlichen Schmelzens, eine weitere Einengung des Zweiphasengebiets fest–flüssig, verbunden mit einer Vergrößerung des Stabilitätsbereichs der flüssigen Phase.

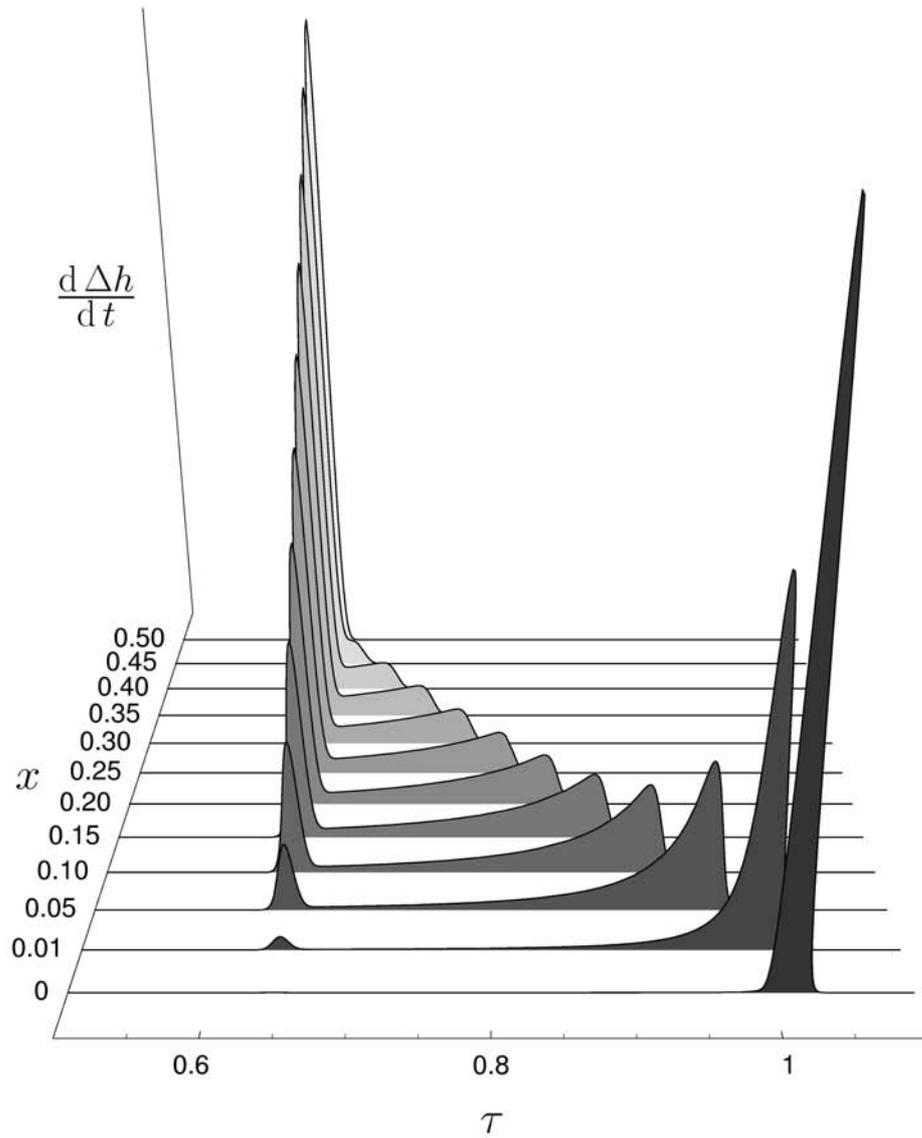
Die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen die Ergebnisse für ein Partikel von  $D = 1$  nm Größe. Aufgrund des sehr hohen Grenzflächen–Volumenverhältnisses ist es in diesem Fall für das Partikel bei jeder Zusammensetzung  $x$  günstiger, diskontinuierlich zu schmelzen. Gut zu erkennen ist auch eine weitere Zunahme des Stabilitätsbereichs der flüssigen Phase bis weit in den Stabilitätsbereich fest–fest der ausgedehnten Legierung. Der Bereich des kontinuierlichen Schmelzens ist aus den Schmelzenthalpiekurven sowie aus den DSC-Kurven verschwunden. Man erkennt für alle  $x$  einen Sprung der Schmelzenthalpie von  $\Delta h = 0$  direkt auf  $\Delta h = 1$ , was sich in den DSC-Kurven durch einen einzelnen scharfen Peak äußert, dessen Lage stark von der Gesamtzusammensetzung abhängt.

$$D = \infty$$



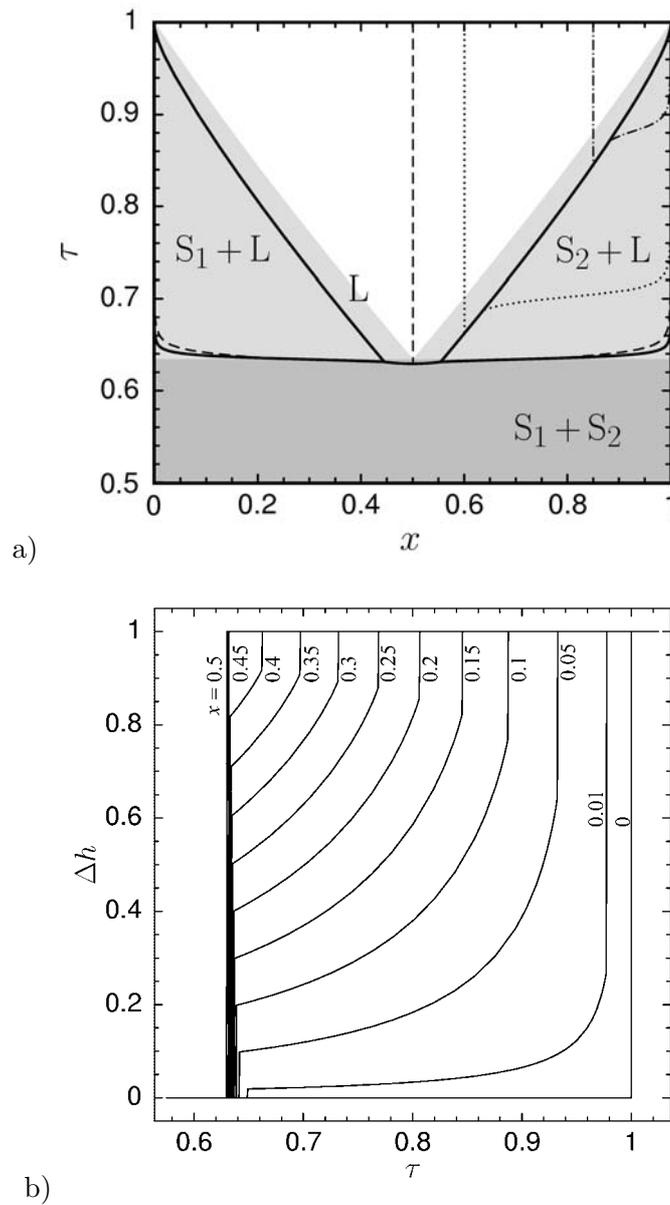
**Abbildung 3.1:** a) Phasendiagramm des Modells im Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Partikels; durchgezogene Linien: Phasebereichsgrenzen, L: Einphasengebiet flüssig,  $S_1 + L$  und  $S_2 + L$ : Zweiphasengebiete fest–flüssig,  $S_1 + S_2$ : Zweiphasengebiet fest–fest, Strichpunktlinien: Äquikonzentrationslinien der flüssigen Phase (siehe Text);  $\tau = T/T_f$  bezeichnet Temperatur,  $x$  die Legierungszusammensetzung; b) Modellierte Schmelzenthalpien  $\Delta h$  für verschiedene  $x$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 rechte Teilbilder).

$$D = \infty$$



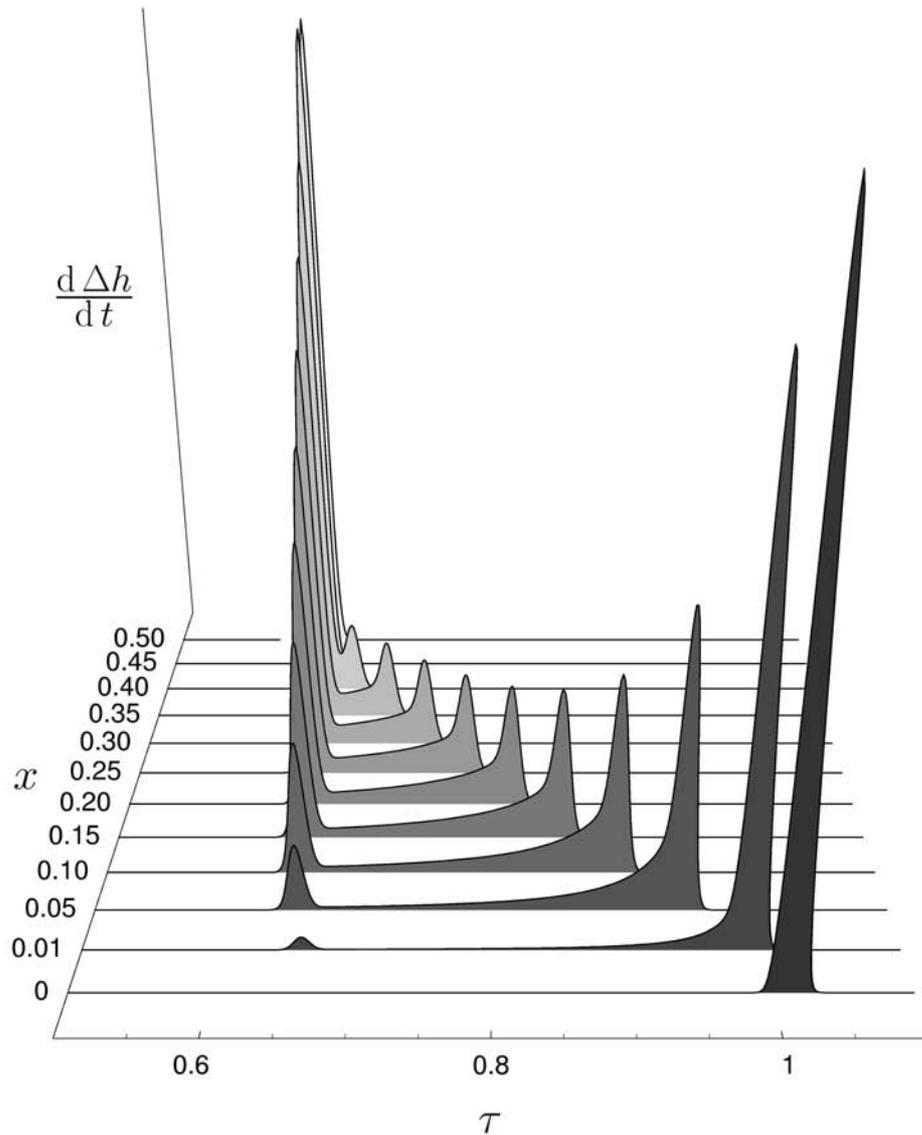
**Abbildung 3.2:** Modellierte DSC-Kurven für den in Abbildung 3.1 gezeigten Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Partikels. Aufgetragen ist für verschiedene  $x$  die vom Partikel aufgenommene Leistung  $d\Delta h/dt$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 linke Teilbilder).

$$D = 50 \text{ nm}$$



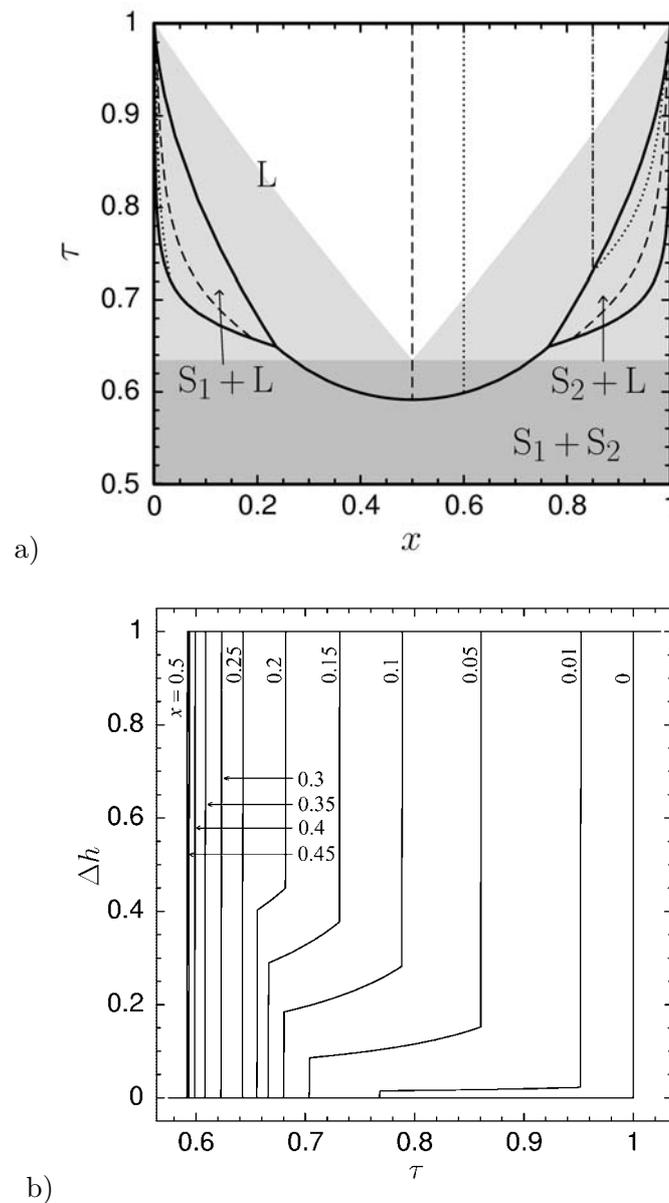
**Abbildung 3.3:** a) Phasendiagramm des Modells bei einer Partikelgröße von  $D = 50 \text{ nm}$ ; durchgezogene Linien: Phasenbereichsgrenzen, L: Einphasengebiet flüssig,  $S_1 + L$  und  $S_2 + L$ : Zweiphasengebiete fest–flüssig,  $S_1 + S_2$ : Zweiphasengebiet fest–fest, Strichpunktlinien: Äquikonzentrationslinien der flüssigen Phase (siehe Text);  $\tau = T/T_f$  bezeichnet Temperatur,  $x$  die Legierungszusammensetzung, im Phasendiagramm grau hinterlegt: Phasengebiete des unendlich ausgedehnten Partikels (siehe Abbildung 3.1); b) Modellierte Schmelzenthalpien  $\Delta h$  für verschiedene  $x$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 rechte Teilbilder).

$$D = 50 \text{ nm}$$



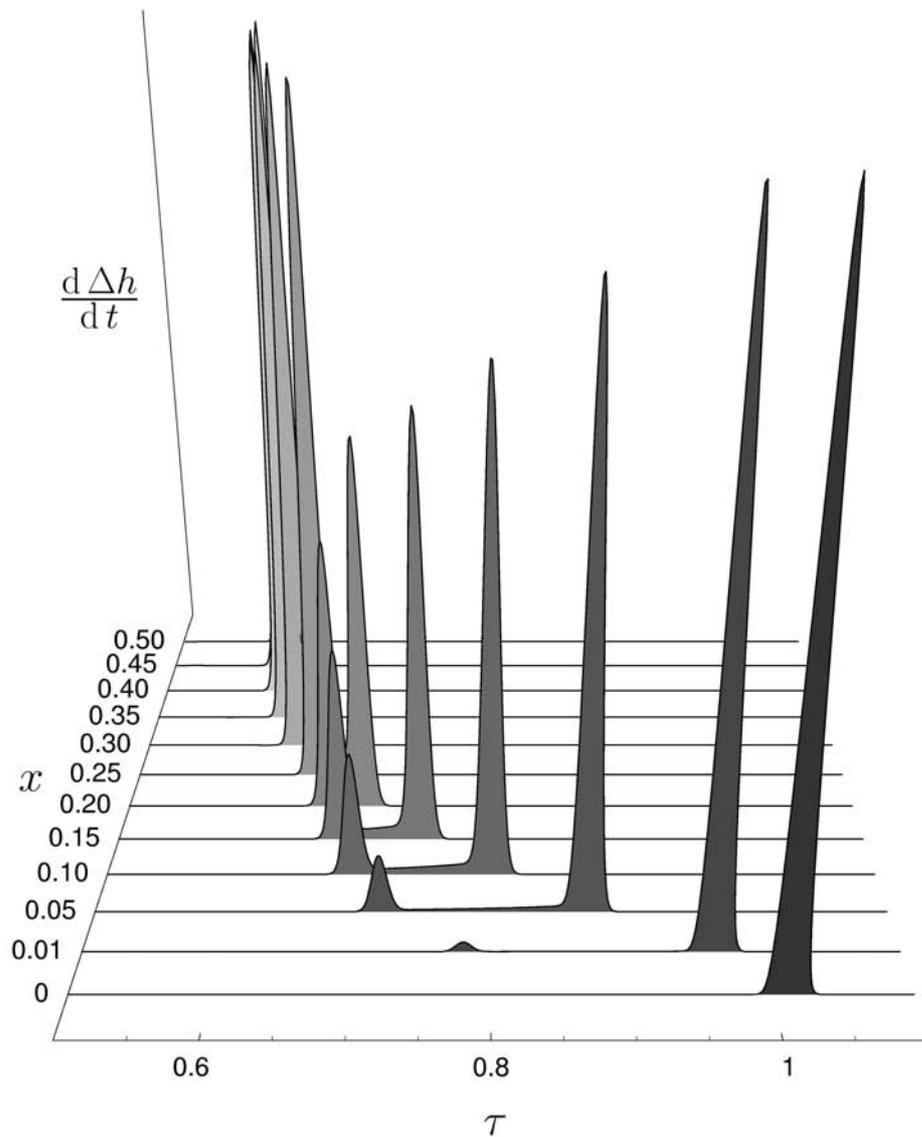
**Abbildung 3.4:** Modellierte DSC-Kurven für den in Abbildung 3.3 gezeigten Fall eines Partikels der Größe  $D = 50 \text{ nm}$ . Aufgetragen ist für verschiedene  $x$  die vom Partikel aufgenommene Leistung  $d\Delta h/dt$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 linke Teilbilder).

$$D = 5 \text{ nm}$$



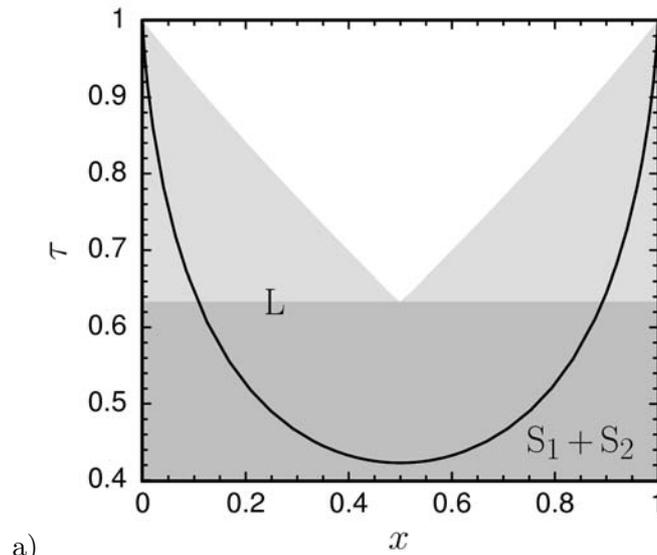
**Abbildung 3.5:** a) Phasendiagramm des Modells bei einer Partikelgröße von  $D = 5 \text{ nm}$ ; durchgezogene Linien: Phasenbereichsgrenzen, L: Einphasengebiet flüssig,  $S_1 + L$  und  $S_2 + L$ : Zweiphasengebiete fest–flüssig,  $S_1 + S_2$ : Zweiphasengebiet fest–fest, Strichpunktlinien: Äquikonzentrationslinien der flüssigen Phase (siehe Text);  $\tau = T/T_f$  bezeichnet Temperatur,  $x$  die Legierungszusammensetzung, im Phasendiagramm grau hinterlegt: Phasengebiete des unendlich ausgedehnten Partikels (siehe Abbildung 3.1); b) Modellierte Schmelzenthalpien  $\Delta h$  für verschiedene  $x$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 rechte Teilbilder).

$$D = 5 \text{ nm}$$

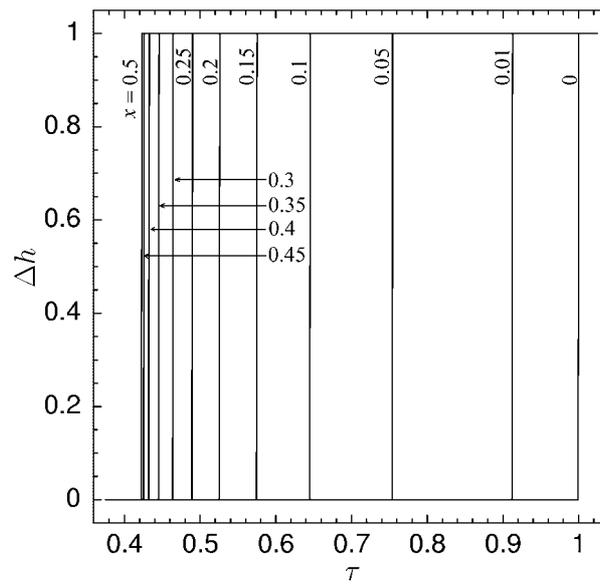


**Abbildung 3.6:** Modellierte DSC-Kurven für den in Abbildung 3.5 gezeigten Fall eines Partikels der Größe  $D = 5 \text{ nm}$ . Aufgetragen ist für verschiedene  $x$  die vom Partikel aufgenommene Leistung  $d\Delta h/dt$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 linke Teilbilder).

$$D = 1 \text{ nm}$$



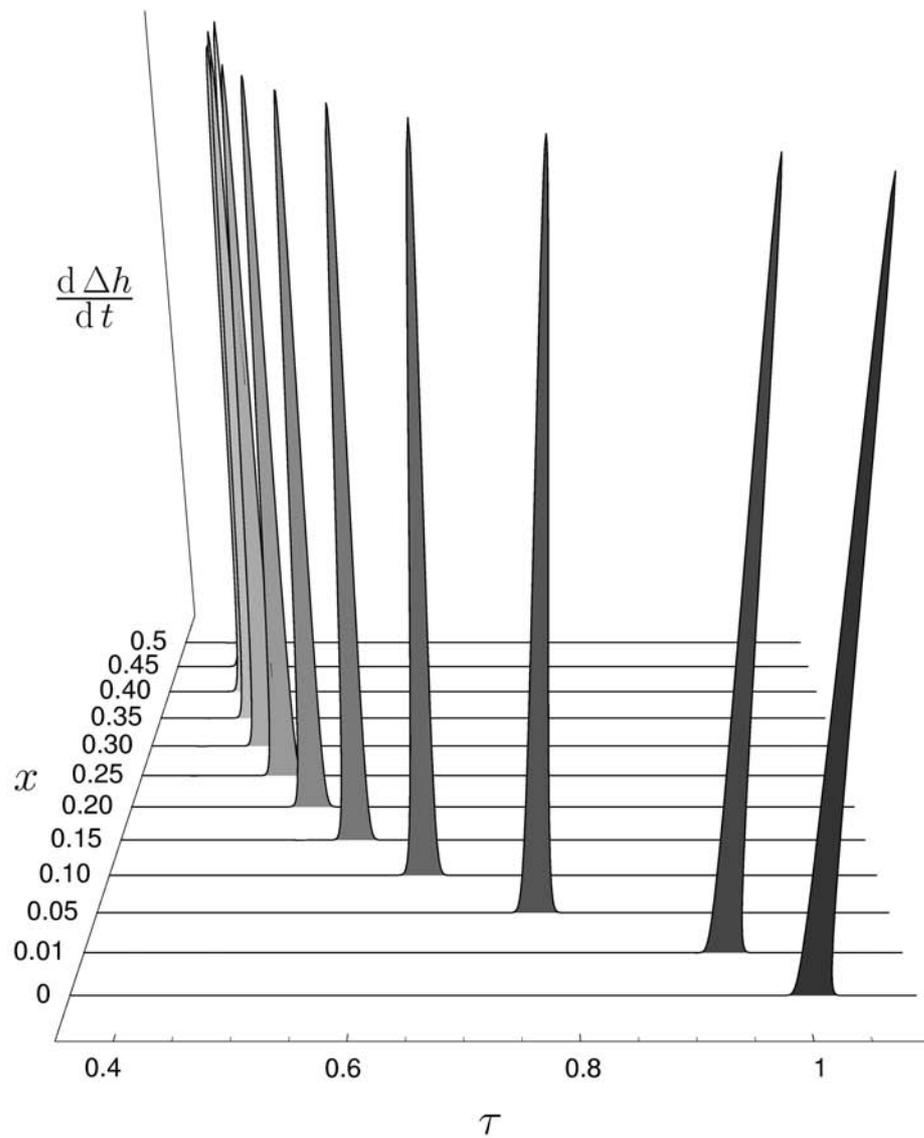
a)



b)

**Abbildung 3.7:** a) Phasendiagramm des Modells bei einer Partikelgröße von  $D = 1 \text{ nm}$ ; durchgezogene Linie: Phasenbereichsgrenze, L: Einphasengebiet flüssig,  $S_1 + S_2$ : Zweiphasengebiet fest–fest;  $\tau = T/T_f$  bezeichnet Temperatur,  $x$  die Legierungszusammensetzung, im Phasendiagramm grau hinterlegt: Phasengebiete des unendlich ausgedehnten Partikels (siehe Abbildung 3.1); b) Modellierter Schmelzenthalpien  $\Delta h$  für verschiedene  $x$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 rechte Teilbilder).

$$D = 1 \text{ nm}$$



**Abbildung 3.8:** Modellierte DSC-Kurven für den in Abbildung 3.7 gezeigten Fall eines Partikels der Größe  $D = 1 \text{ nm}$ . Aufgetragen ist für verschiedene  $x$  die vom Partikel aufgenommene Leistung  $d\Delta h/dt$  als Funktion der Temperatur  $\tau$  (zur Orientierung siehe Abbildung 2.8 linke Teilbilder).

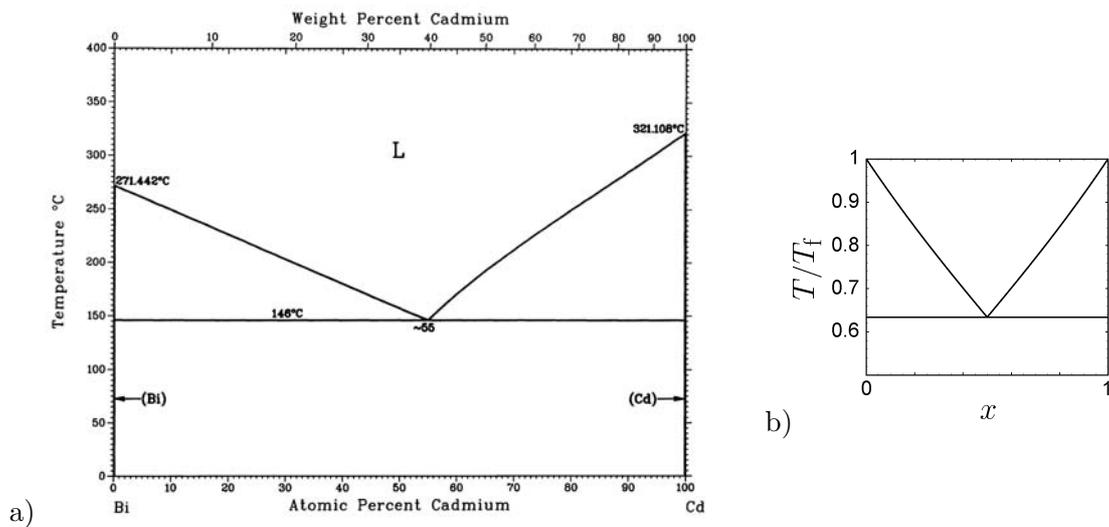
# 4 Experimente und Methoden

## 4.1 Legierungssystem Bi-Cd

Ziel des experimentellen Teils dieser Arbeit ist die Untersuchung der Auswirkung der Grenzflächenenergien der inneren Phasengrenzflächen in Legierungspartikeln auf das Phasengleichgewicht. Hierzu ist es von Vorteil, ein möglichst einfaches Legierungssystem mit einer geringen Anzahl möglicher Phasen zu wählen. Dies vereinfacht die Auswertung der Messergebnisse sowie die Modellierung des Systems.

Eine ideale Probe wäre sicherlich ein einzelner Legierungspartikel definierter Größe, Form und Zusammensetzung. Dieses könnte eventuell durch Ausscheiden aus der Gasphase auf einem geeigneten Substrat erzeugt werden. Jedoch wären an einem Einzelpartikel aufgrund dessen geringer Masse mit den vorhandenen technischen Möglichkeiten keine DSC-Messungen möglich. Dem Problem der geringen Masse lässt sich begegnen, indem an einer genügend großen Anzahl identischer Partikel simultan Messungen vorgenommen werden. Für aussagekräftige DSC-Messungen werden Massen ab etwa 1 mg benötigt. Für die Untersuchung reversibler Phasenumwandlungen an den Partikeln wurde daher geplant, diese in eine Matrix einzubetten, wodurch sich weitere Auswahlkriterien ergeben. Die Schmelztemperatur der Legierung muss für alle Zusammensetzungen unter der der Matrix liegen. Das Matrixmaterial muss sich zur Legierung möglichst inert verhalten, d.h. eine vernachlässigbare Löslichkeit im Festen und geschmolzenen Partikel aufweisen. Ferner wurde vorgesehen, das Komposit aus Partikeln und Matrix mittels Schmelzspinnens herzustellen, was nach einer vollständigen Löslichkeit der Legierung in der flüssigen Matrix verlangt. Diese Randbedingungen grenzen die Auswahl der in Frage kommenden Metallkombinationen eng ein. Für die Partikel wurde das Legierungssystem Bi-Cd gewählt, ein einfaches eutektisches System, dessen Komponenten im festen nicht ineinander löslich sind. Die Abbildung 4.1 a) zeigt das Phasendiagramm Bi-Cd. Das Teilbild b) zeigt das in Kapitel 2 entwickelte Modell, welches das thermodynamische Gleichgewicht einer qualitativ vergleichbaren einfachen eutektischen Legierung in den wichtigsten Zügen beschreibt. Die eutektische Temperatur des Legierungssystems Bi-Cd beträgt  $T_e = 146^\circ\text{C}$  und die eutektische Zusammensetzung 55 at% Cd [71]. Bei Bi und Cd handelt es sich um Metalle mit niedrigen Schmelztemperaturen;  $T_{f,\text{Bi}} = 271.442^\circ\text{C}$  und  $T_{f,\text{Cd}} = 321.108^\circ\text{C}$  [71].

Beim Matrixmaterial fiel die Wahl auf Al. Wie die binären Phasendiagramme in Abbildung 4.2 erkennen lassen, ist die Löslichkeit von Al in flüssigem und festem Bi bzw. Cd im interessierenden Temperaturbereich bis  $350^\circ\text{C}$  vernachlässigbar klein. Beim Schmelzen eines Bi-Partikels in der Al-Matrix ist durch eine eutektische Reaktion, bei welcher etwas Al im Partikel in Lösung geht, mit einer Schmelzpunktniedrigung (gegenüber dem Schmelzpunkt des reinen Bi) von etwa 1.4 K zu rechnen. Im Falle des Cd liegt die



**Abbildung 4.1:** a) Phasendiagramms Bi-Cd [71]; b) zum qualitativen Vergleich das Phasendiagramm des in Kapitel 2 entwickelten Modells im Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Partikels.

entsprechende Schmelzpunkterniedrigung bei 0.7 K. Es ist plausibel, eine Schmelzpunkterniedrigung in gleicher Größenordnung auch im ternären Fall eines Bi-Cd-Partikels in einer Al-Matrix zu erwarten. Weiter kann den Phasendiagrammen entnommen werden, dass die für die Präparationsmethode des Schmelzspinnens wichtige Voraussetzung der vollständigen Löslichkeit des Bi und Cd im flüssigen Al bei mit der Schmelzspinnanlage kompatiblen Temperaturen (bei Verwendung eines Quarztiegels) ebenfalls gut erfüllt ist.

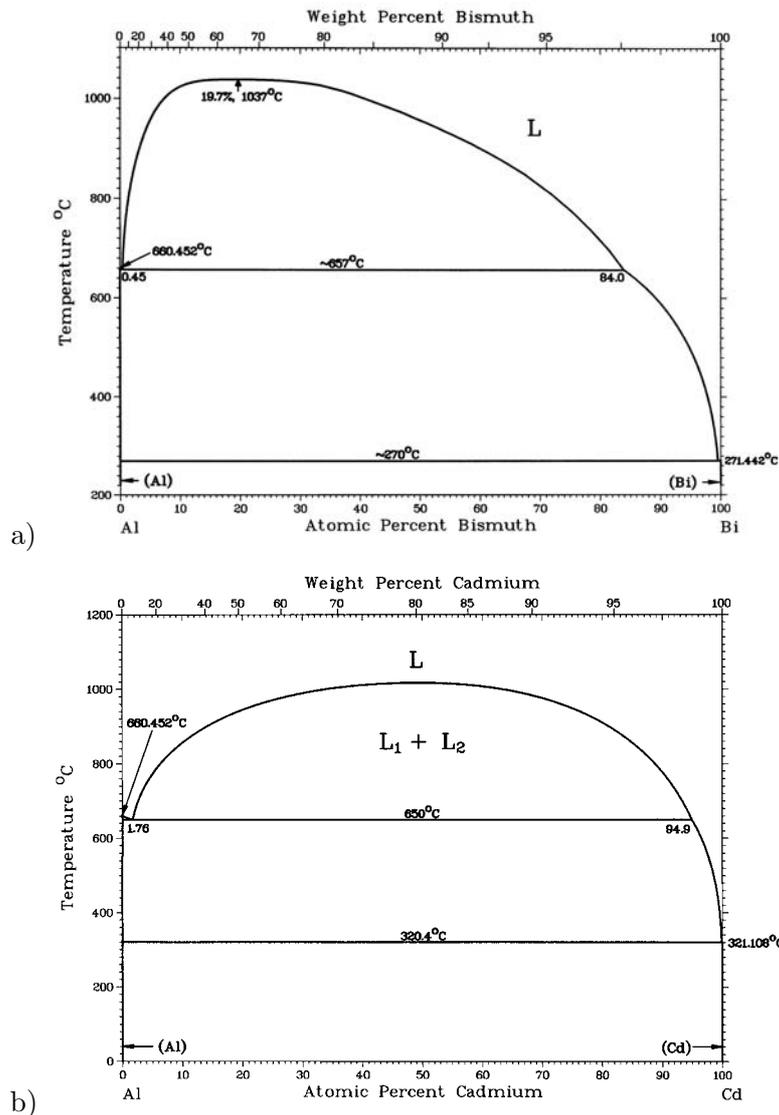
## 4.2 Probenpräparation

### 4.2.1 Kompositproben – Schmelzspinnen

Bei der Probenpräparation mittels Schmelzspinnens wird die Schmelze einer Legierung mit hoher Abkühlrate abgeschreckt. Hierzu wird das Ausgangsmaterial zunächst mit einer Induktionsheizung in einem Quarztiegel aufgeschmolzen. Der Tiegel hat eine einem Reagenzglas ähnelnde Form. An seinem unteren Ende befindet sich eine Austrittsdüse, durch welche die Schmelze mittels Gasüberdruck auf ein sich schnell drehendes massives Kupferrad gespritzt wird, auf welchem die Schmelze augenblicklich erstarrt (siehe Abbildung 4.3). Man erhält mit diesem Verfahren Kompositproben in Form langer Metallbänder mit Dicken von etwa 50  $\mu\text{m}$  und einigen Millimetern Breite. Die Reinheit der verwendeten Elemente betrug 99.999 % für Al und Cd, sowie 99.997 % für Bi.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine Probenserie hergestellt, in welcher Al mit etwa 99 at% Stoffmengenanteil die Matrix bildet und die restlichen ca. 1 at% aus Bi-Cd-Legierungen verschiedener Zusammensetzungen bestehen. Bei der Erstarrung bilden sich bei dieser Zusammensetzung in der Al-Matrix Bi-Cd-Ausscheidungen in Form

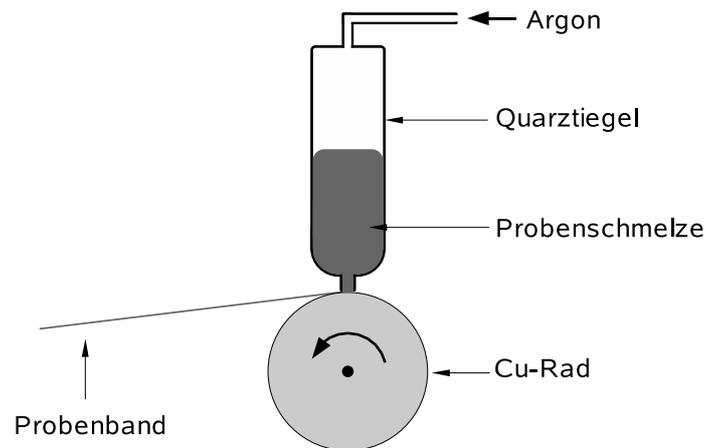
## 4 Experimente und Methoden



**Abbildung 4.2:** Phasendiagramme [71] des Al-Bi-Systems (a) und des Al-Cd-Systems (b).

kleiner Legierungspartikel. Kleine Schwankungen des Stoffmengenverhältnisses Partikel-Matrix sind nicht von Relevanz. Daher beziehen sich alle folgenden Konzentrations- und Zusammensetzungsangaben auf die Bi-Cd-Legierung.

Üblicherweise wird das Schmelzspin-Verfahren im Vakuum angewandt. Zum Ausblasen der Schmelze kommen Argon oder Helium zum Einsatz. Als problematisch erwies sich der hohe Dampfdruck des Cd. Dieser führte bei den zum Aufschmelzen der Einwaage notwendigen Temperaturen zu einem vollständigen Verdampfen des Cd aus der Schmelze. Um dem hohen Dampfdruck entgegenzuwirken, wurde der Vakuumkessel mit Argon bis zu einem Druck von 1 bar befüllt und die Schmelze mit 1.5 bar ausgeblasen. Auf diese Weise konnte das Verdampfen des Cd stark eingeschränkt, jedoch nicht vollständig



**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau der Schmelzspinnanlage; das Probenmaterial wird mit Hilfe einer Induktionsheizung (nicht eingezeichnet) aufgeschmolzen.

verhindert werden. Aus diesem Grund wurden an allen Proben nach dem Schmelzspinnen quantitative Elementanalysen durchgeführt.

Weitere Herstellungsparameter für die Proben waren eine Umdrehungszahl von  $50 \text{ s}^{-1}$ , was einer Geschwindigkeit von  $79 \text{ m/s}$  der Kupferradoberfläche entspricht, sowie der Abstand Austrittsdüse–Kupferrad, welcher im kalten Zustand  $0.3 \text{ mm}$  betrug. Eine exakte Temperaturbestimmung der Schmelze war an der verwendeten Anlage nicht möglich. Die Schmelze wurde jeweils unmittelbar nach dem vollständigen Aufschmelzen ausgeblasen, um den Cd-Verlust möglichst gering zu halten.

Es stellte sich heraus, dass die Proben an Luft in wenigen Stunden komplett durchoxidieren und dabei zu Pulver zerfallen. Sie wurden daher zwischen den Untersuchungen im Vakuum gelagert.

Da bei den Proben der Anteil der Partikel nur wenige Gewichtsprozent beträgt, ist es notwendig, dass die Proben für die DSC-Messungen eine möglichst hohe Gesamtmasse aufweisen, da sonst das Messsignal zu schwach ist. Um die verwendeten Großraumtiegel ( $50 \mu\text{l}$  Aluminiumtiegel, *Perkin-Elmer*, *P/N B016-9321*, Deckel mit Loch *P/N B700-1014*) optimal auszunutzen, wurden die zu untersuchenden Probenbänder zu Pellets mit den Ausmaßen des Tiegelinnenvolumens verpresst. Die Massen der Kompositproben erreichten auf die Weise Werte von etwa  $130 \text{ mg}$ .

#### 4.2.2 Referenzlegierung

Um einen direkten Vergleich der DSC-Messungen an den Legierungspartikeln in den Kompositen mit denen einer ausgedehnten Legierung zu ermöglichen, wurde eine Probenserie mit mehreren Bi-Cd-Legierungen hergestellt, welche den gesamten Zusammensetzungsbereich in mindestens  $5 \text{ at\%}$ -Schritten abdeckt. Hierbei wurden Bi und Cd mit den gleichen Reinheiten wie bei den Kompositen verwendet. Um einen Cd-Verlust beim Aufschmelzen der Legierungseinwaage durch Verdampfen zu vermeiden, wurde das Pro-

## 4 Experimente und Methoden

benmaterial in druckdichten DSC-Tiegeln (Aluminiumtiegel, bis 2 bar, *Perkin-Elmer*, P/N 0215-0062) legiert. So wurde gewährleistet, dass die Zusammensetzung der Legierung der der Einwaage entspricht und keine zusätzliche Analyse notwendig ist. Durch die Verwendung der druckdichten DSC-Tiegel wurde auch einer Schädigung der DSC-Zellen durch Cd-Ablagerungen vorgebeugt. Um einen guten Kontakt der Elemente beim Aufschmelzen zu gewährleisten und eine Separierung und somit unvollständige Durchmischung zu vermeiden, wurde das Ausgangsmaterial zuvor zu einem kleinen Pellet verpresst. Die Legierungseinwaage betrug im Schnitt 50 mg.

### 4.3 Chemische Elementanalyse

Wegen des Cd-Verlustes während der Präparation der Komposite (siehe Abschnitt 4.2.1) wurde bei diesen eine Elementanalyse notwendig, um deren genaue Zusammensetzungen zu bestimmen. Diese Analyse wurde von einem externen Labor (*Mikroanalytisches Labor Pascher*, D-53424 Remagen-Bandorf) durchgeführt. Dort wurden die Analysen nach folgendem Verfahren erstellt:

Die Proben wurden in einem Handschuhkasten unter Inertgas eingewogen (ca. 20 mg). Nach dem Ausschleusen wurden sie mit Salpetersäure/Salzsäure gelöst. Rückstände konnten mit Flußsäure in Lösung gebracht werden. Die Probenlösungen wurden mit einem internen Standard versetzt (Yttriumlösung bzw. Molybdänlösung bei den Lösungen, die Flußsäure enthielten). Die Detektion der Metalle erfolgte durch ICP-Atomemissionsspektroskopie. Gemessen wurde mit einem Spektrometer (Typ *Iris Advantage*<sup>®</sup>) der Firma *Thermo*, mit einem CID-Detektor auf folgenden Wellenlängen: Al: 2575 nm, 3944 nm; Bi: 1902 nm, 2228 nm, 2230 nm; Cd: 2144 nm, 2265 nm, 2288 nm. Kalibriert wurde gegen aus Reinstmetallen hergestellten Lösungen.

### 4.4 Bestimmung desorbierender Gase

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten DSC-Messungen wurde bei allen Kompositproben jeweils im ersten Heizzyklus ein irreversibler Prozess beobachtet. Um die Ursache hierfür zu untersuchen, wurde eine thermische Analyse durchgeführt. Hierzu wurde ein Thermoanalysegerät (Typ *STA 409*) der Firma *Netzsch* verwendet, welches eine massenspektroskopische Analyse ermöglicht. Die Probe wird hierzu bei vorgegebener Heizrate erhitzt, während simultan das entweichende Gas analysiert wurde.

### 4.5 TEM-Untersuchungen

Wichtigstes Ziel der Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) war, Informationen zur Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Außerdem wurde die Möglichkeit der *in situ* Probenheizung genutzt, um das Schmelzverhalten verschieden großer einzelner Partikel zu untersuchen.

### 4.5.1 Präparation der TEM-Proben

Für die Untersuchungen der Proben im TEM wurden aus den Bändern zunächst Scheibchen mit 3 mm Durchmesser gestanzt. Eine vorherige mechanische Dünnung war aufgrund der geringen Dicke der Bänder von etwa 50  $\mu\text{m}$  nicht nötig. Einige der TEM-Proben wurden vor der weiteren Präparation angelassen. Das Anlassprogramm wurde dabei so gestaltet, dass es der thermischen Behandlung entsprach, welche die DSC-Proben während der DSC-Untersuchungen erfahren hatten. Dies ermöglicht einen späteren Vergleich der TEM-Resultate von angelassenen mit nicht angelassenen Proben und kann so mögliche Auswirkungen der DSC-Untersuchungen auf die Probenstruktur und insbesondere die Partikelgrößenverteilung aufzeigen. Alle Probenscheibchen wurden anschließend mit einem elektrochemischen Polierverfahren mit einem *TenuPol<sup>®</sup> Twin-Jet Polisher* der Firma *Struers* mit einem Elektrolyt, bestehend aus 2/3 Methanol + 1/3 Salpetersäure (65 %ige), soweit gedünnt, bis in den Proben erste Löcher entstanden, deren Ränder die für TEM Untersuchungen hinreichend dünnen Bereiche aufwiesen. Die Elektrolytttemperatur betrug  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zum Polieren wurden Spannungen von 12 V bis 14 V verwendet, wobei sich Stromstärken zwischen 150 mA und 180 mA einstellten. Mit diesen Parametern ergaben sich Polierzeiten zwischen 30 s und 60 s.

### 4.5.2 Partikelgrößen und Partikelmorphologie

Um zu klären, ob die Größenverteilung der Partikel von der Zusammensetzung der Bi-Cd-Legierung abhängig ist und wie sich die Phasen im Partikel anordnen, wurden von den Kompositproben mit einem *Tecnai F20ST<sup>®</sup>* der Firma *Philips* TEM-Aufnahmen angefertigt. Das Gerät verfügt über eine Feldemissionskathode (Extraktions-Spannung 3.9 kV im TEM-Betrieb, 4.5 kV im EFTEM-Betrieb (energy filtered TEM)) und wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Die Auflösung beträgt 0.235 nm im Scherzer-Fokus, das Informationslimit liegt bei 0.14 nm.

Zur Klärung der ersten Frage wurden von allen Proben jeweils mehrere Übersichtsaufnahmen angefertigt und die abgebildeten Partikel vermessen. Auf eine computer-gestützte Bestimmung der Partikelgrößen wurde hierbei verzichtet, da die Hintergründe der TEM-Aufnahmen zum Teil große Kontrastschwankungen aufwiesen und außerdem teilweise Überdeckungen von Partikeln vorkamen. Es zeigte sich, dass die deshalb notwendige Vorbearbeitung der Bilder ähnlich zeitaufwendig ist wie ein manuelles Vermessen. Letzteres vermeidet auch das Entstehen eines systematischen Fehlers durch falsche Festlegung des Helligkeitsschwellwertes, der die Unterscheidung zwischen Matrix und Partikel bestimmt. Zur Größenbestimmung der Partikel wurden jeweils die Hauptachsen der Ellipsen der projizierten Partikelumrisse bestimmt und kubisch gemittelt. Von den so bestimmten Verteilungen wurde der Median der Partikelgröße jeder Probe sowie zwei Konfidenzbänder (50 % und 95 %) bestimmt. Die Konfidenzbänder geben ein Größenintervall an, zu welchem ein Partikel mit der in Prozent angegebenen Wahrscheinlichkeit gehört. Zusätzlich zur ungewichteten Größenverteilung, in welche nur die Anzahl der Partikel eingeht, wurde eine volumengewichtete Größenverteilung berechnet. In dieser wird der Tatsache Rechnung getragen, dass größere Partikel in einer DSC-Messung

## 4 Experimente und Methoden

mehr zum Signal beitragen als kleinere, da das Volumen und somit die Masse der Partikel als Funktion der dritten Potenz der Partikelgröße ansteigt.

Zur Untersuchung der Partikelmorphologie wurden von einzelnen Partikeln Detailaufnahmen mit höheren Vergrößerungen angefertigt. Um die Elemente den einzelnen sichtbaren Phasen zuordnen zu können, wurden zusätzlich zu den Hellfeldaufnahmen EFTEM-Aufnahmen mit der L-Kante des Cd aufgenommen.

Am verwendeten TEM bestand auch die Möglichkeit, mit einem EDX-Detektor (Energy Dispersive X-ray) Elementanalysen durchzuführen (SiLi-EDX-Detektor der Firma EDAX, Auflösung 135eV, EDX spot-size ca. 1 nm). Hiermit wurden stichprobenartig die Zusammensetzungen einzelner Partikel untersucht.

### 4.5.3 In situ Schmelzexperimente im TEM

Eine interessante Untersuchungsmethode am TEM ist die Möglichkeit des *in situ* Schmelzens. Diese Versuche wurden in einem *CM30*<sup>®</sup> TEM der Firma *Philips* durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine LaB<sub>6</sub>-Kathode und wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. Die Auflösung im Scherzer-Fokus und das Informationslimit betragen beide 0.195 nm. Für die Untersuchungen wurden einige Proben in einem heizbaren Probenhalter der Firma *Gatan* (Genauigkeit  $\pm 5$  K) im TEM erhitzt und die eutektischen Schmelztemperaturen verschieden großer Partikel festgehalten. Die einsetzende eutektische Schmelzreaktion kann bei günstiger Partikelorientierung an einer schlagartigen Kontraständerung der Phasengrenzfläche im Partikel erkannt werden. Dies gelang bei etwa einem Drittel der untersuchten Partikel. Die auf diese Weise ermittelten eutektischen Temperaturen sind zusätzlich zur gerätespezifischen Ungenauigkeit mit einem systematischen Fehler behaftet, welcher durch die Reaktionszeit vom Beobachten des Schmelzens bis zum Ablesen der Temperaturanzeige begründet ist. Dies führt zu einer Ausdehnung des Fehlerbalkens von bis zu 1 K zu niedrigeren Temperaturen. Es ergibt sich so eine Genauigkeit von  $-6$  K/ $+5$  K. Die Proben wurden bis maximal 160 °C erhitzt, um das TEM nicht mit eventuell abdampfendem Cd zu kontaminieren. Die untersuchten Partikel wurden fotografiert, vermessen und die Größen mit den ermittelten Schmelztemperaturen in Beziehung gesetzt.

## 4.6 Kalorimetrie

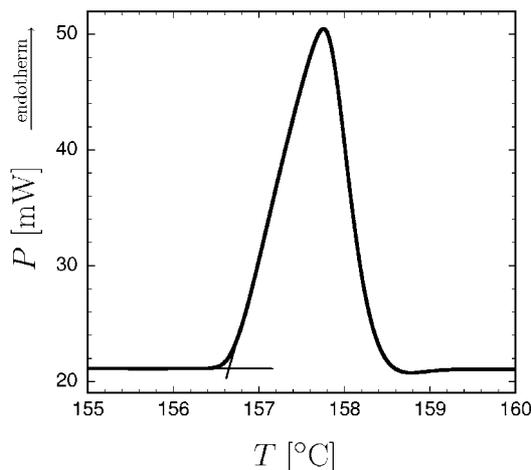
### 4.6.1 DSC-Messungen

In dieser Arbeit wurden die Phasenumwandlungen der in der Matrix eingebetteten Bi-Cd-Partikel mittels DSC untersucht. Im Folgenden wird das Messverfahren kurz beschrieben. Während einer DSC-Messung wird die Probe bei vorgegebener Heizrate erhitzt und simultan die von der Probe aufgenommene (oder während einer exothermen Reaktion abgegebene) Leistung als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen. Aus diesen Daten kann die von der Probe während eines Temperaturintervalls aufgenommene Energie bestimmt werden, um beispielsweise die Wärmekapazität der Probe zu ermitteln. An der aufgenommenen bzw. abgegebenen Energie können auch Phasenumwandlungen er-

kannt und so deren Umwandlungsenthalpien und Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Erhitzt wird die Probe in einer elektrisch beheizten Messzelle, wodurch man über Strom und Spannung einen einfachen Zugang zur aufgenommenen Leistung  $P$  erhält.

Um nicht die Wärmekapazität der Messzelle zu messen, werden immer zwei identische Messzellen synchron beheizt, so dass beide zu jedem Zeitpunkt die gleiche Temperatur aufweisen. Wird nun eine der Messzellen mit einer Probe beladen, während die andere leer bleibt (Referenzmesszelle), so erhält man aus der Differenz der von beiden Messzellen aufgenommenen Leistungen genau jene, welche die Probe aufnimmt. Unvermeidliche Fabrikationsunterschiede zwischen beiden Messzellen führen jedoch auch bei einer Leermessung immer zu einem Differenzsignal. Dieses kann durch geeignete Einstellung der Messverstärker reduziert werden. Ein verbleibendes Restsignal kann als Basislinie vom Probensignal subtrahiert werden. Beide Messzellen bilden zusammen mit dem sie umgebenden thermostatisierten Wärmereservoir den Messkopf der DSC-Apparatur. Die Proben werden im Allgemeinen in speziellen DSC-Tiegeln in die Messzellen eingebracht, um deren Verunreinigung zu verhindern. Um nicht zusätzlich das Signal des Tiegels zu messen, wird immer ein identischer leerer Tiegel in der Referenzmesszelle platziert. Nach dem selben Prinzip kann auch eine nicht interessierende Wärmekapazität einer Probe durch einen geeigneten Ballast in der Referenzmesszelle kompensiert werden.

Konstruktionsbedingt kann die Temperaturmessung nicht innerhalb der Probe erfolgen. Die Thermometer befinden sich in der Messzelle direkt unter den Böden, auf welchen die Tiegel aufliegen. Für die Probe bedeutet dies, dass zwischen Thermometer und Probe ein Wärmewiderstand  $R_w$  existiert, zu welchem auch die Probe je nach Ausmaß etwas beiträgt. Dieser Wärmewiderstand führt dazu, dass bei jeder Messung mit einer von Null verschiedenen Heizrate die Temperatur des Thermometers  $T_T$  von der Temperatur der Probe  $T_P$  abweicht. Deren Differenz ist abhängig vom Wärmefluss  $j$ ;  $\Delta T = T_T - T_P = j R_w$ . Befindet sich die Probe nicht an einem Phasenübergang, sondern wird lediglich erwärmt, so tritt  $\Delta T$  nicht in Erscheinung, da das Thermometer nicht absolut, sondern mit Referenzsubstanzen über  $T_P$  kalibriert wird (bei gleicher Heizrate wie die beabsichtigten Messungen). Dadurch ist eine genaue Kenntnis von  $T_T$  unerheblich. Der Einfluss der Probe auf die Kalibrierung ist gering [72]. Erreicht man jedoch einen Phasenübergang erster Ordnung, so verbleibt  $T_P$  konstant bei der Umwandlungstemperatur, während  $T_T$  mit der konstanten Heizrate weiter ansteigt. Dies hat zur Folge, dass, solange die Umwandlung anhält,  $\Delta T$  und somit auch der Wärmefluss (das DSC-Signal) ansteigt. Dieser bei konstanter Heizrate lineare Anstieg hält an, bis die Umwandlung abgeschlossen ist (z.B. bis die Probe komplett aufgeschmolzen ist). Danach nimmt  $\Delta T$  und somit der Wärmefluss exponentiell ab, bis wieder ein stationärer Zustand erreicht ist. Dies erklärt die Grundzüge des Zustandekommens eines DSC-Signalpeaks, wie er in der Abbildung 4.4 am Beispiel eines Schmelzsignals von reinem Indium zu sehen ist. Dieser ist qualitativ der Gerätefunktion der DSC-Apparatur ähnlich (bezüglich linearem Anstieg und exponentiellem Abfall); er ist jedoch abhängig von der spezifischen Umwandlungsenthalpie der Probe, deren Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit sowie von der zur Messung verwendeten Heizrate. Im theoretischen Teil dient dieses Signal als Vorlage für eine Gerätefunktion, welche dort zur Modellierung mit einer Gaußfunktion angenähert wird (siehe Abschnitt 2.4.2).



**Abbildung 4.4:** Beispiel eines DSC-Schmelzsignals durch Aufschmelzen von Indium bei einer Heizrate von 10 K/min; Aufgetragen ist die von der Probe aufgenommene Leistung  $P$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ ; am Fuß auf der linken Seite des Peaks ist die Ermittlung des Onsets skizziert (siehe Text).

Die Untersuchung der Kompositproben und der Referenzlegierungen erfolgte mit einer DSC-Apparatur *Pyris 1*<sup>®</sup> der Firma *Perkin Elmer*. Die Messungen fanden unter Argonatmosphäre statt, welche den Messkopf mit 20 ml/min durchströmte. Die Gegenkühlung des Messkopfes erfolgte mit flüssigem Stickstoff und wurde auf  $-25$  °C eingeregelt. Die Genauigkeit der Thermometer in den Messzellen im Bereich von Raumtemperatur bis 400 °C beträgt  $\pm 0.15$  K. Die Temperaturkalibrierung erfolgte mit den Schmelzpunkten von Indium (Reinheit 99.999 %,  $T_{f,In} = 156.60$  °C) und Zink (Reinheit 99.999 %,  $T_{f,Zn} = 419.47$  °C). Die experimentelle Schmelztemperatur erhält man durch Ermittlung jener Temperatur, bei welcher die Schmelzreaktion beginnt. Dieser Punkt wird als Onset<sup>1</sup> bezeichnet. Zur Ermittlung des Onsets wird zunächst das Signal vor Einsetzen des Peaks in den Bereich unter dem Peak extrapoliert. Anschließend wird eine Tangente an den Wendepunkt der ansteigenden Flanke des Peaks angelegt. Der Schnittpunkt beider Linien definiert den Onset der Schmelzreaktion (siehe Abbildung 4.4). Die Kalibrierung der Leistungsmessung erfolgte mit Hilfe der spezifischen Schmelzenthalpie des Indiums ( $\Delta h_{f,In} = 28.45$  J/g).

Sämtliche Messungen sowohl an den Kompositen als auch an den Referenzlegierungen wurden bei einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min durchgeführt. Alle Messzyklen begannen bei 25 °C und führten bis 380 °C. Mit der niedrigen Starttemperatur wurde sichergestellt, dass auch bei starker Unterkühlbarkeit der flüssigen Partikel in den Kompositen sich diese beim Start eines Zyklus im festen Zustand befanden. Unmittelbar vor und nach einer Messung wurde jeweils eine Basislinie mit leeren Probeniegeln aufgenommen.

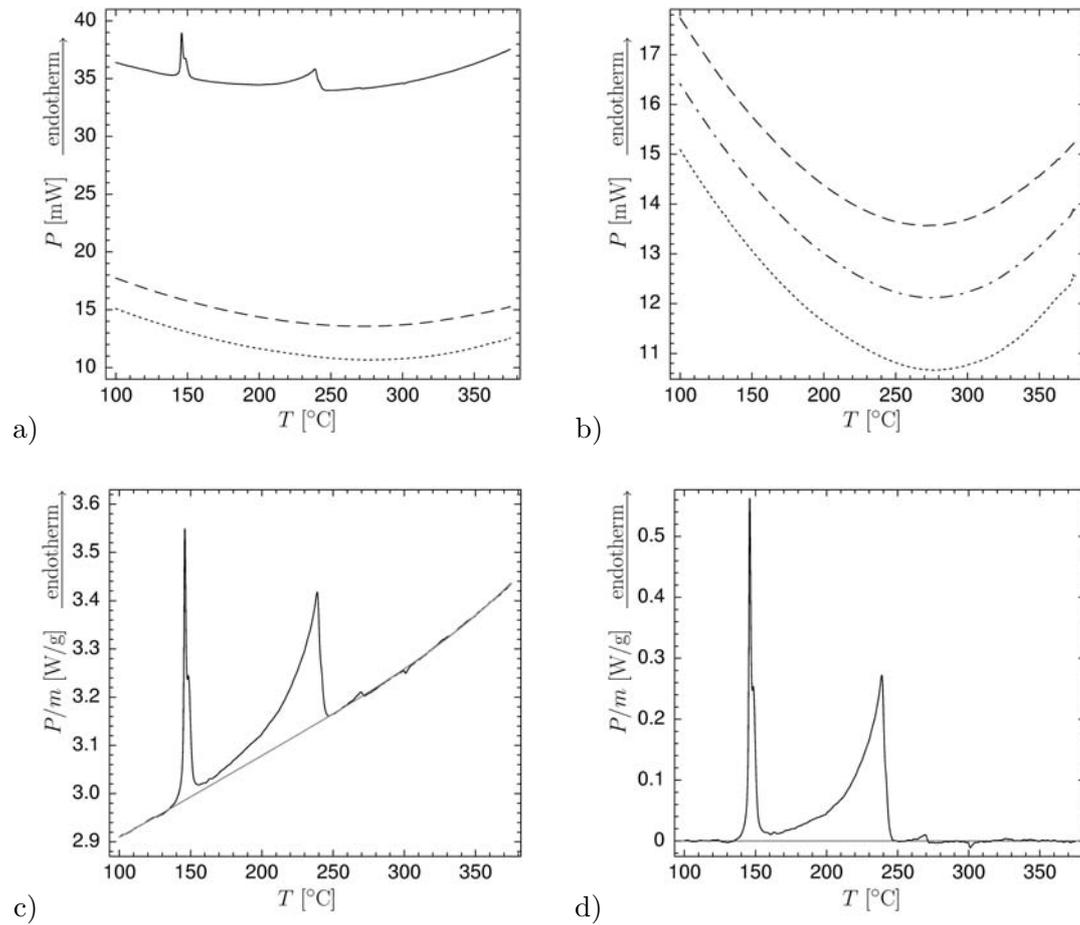
<sup>1</sup>Der englische Begriff Onset, welcher den Punkt des Schmelzreaktionsbeginns bezeichnet, wird hier aufgrund seiner Kürze übernommen.

### 4.6.2 Datenreduktion

Aufgrund der geringen Masse der Partikel in den Kompositproben erhält man ein sehr kleines Signal, bei welchem die Drift der Basislinie des Messgerätes eine genaue Bestimmung des Untergrundes erschwert. Um diesen Effekt etwas abzumildern, wurden die beiden vor und nach der Messung ermittelten Basislinien gemittelt und das Ergebnis anschließend von den Rohdaten der Probe subtrahiert. Bei den Kompositproben wurde das Messsignal zusätzlich mit dem aus der chemischen Analyse bekannten Masseprozentanteil der Partikel skaliert. Das Ergebnis ist eine Messkurve mit einem weitgehend linear verlaufenden Untergrund, welcher noch eine durch Drift verursachte Steigung und eine leichte Krümmung aufweist.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der signalschwachen Proben zu erreichen, wurde für jede Messung eine zusätzliche manuelle Basislinie festgelegt. Hierzu wurde zunächst ein Polynom vierter Ordnung an Bereiche der Datenkurve angepasst, in welchen keine Schmelzreaktionen oder sonstige Reaktionen auftreten. Dies gilt insbesondere für die Bereiche bis hinauf zu etwa 110 °C und für Bereiche über der Liquidustemperatur der ausgedehnten Legierung. Bei jeder Anpassung wurde genau darauf geachtet, dass die Faktoren des Polynoms keine Größen erreichten, bei welchen die Subtraktion des Polynoms von den Messdaten zu Artefakten führt. Die Subtraktion führt lediglich zu einer Beseitigung der Steigung und der Krümmung des Untergrunds und bringt diesen mit der Nulllinie in Deckung. Das Vorgehen wird an einem Beispiel in Abbildung 4.5 verdeutlicht. Für einen qualitativen Vergleich der Komposite mit den ausgedehnten Legierungen wurden die Messungen anschließend als Serien in dreidimensionalen Graphiken abgebildet.

## 4 Experimente und Methoden



**Abbildung 4.5:** Datenreduktion am Beispiel einer DSC-Messung an einer  $\text{Bi}_{86}\text{-Cd}_{14}$  Kompositprobe; a) Rohdaten, schwarze Linie: Probensignal, Punktlinie: Basislinie vor der Messung, Strichlinie: Basislinie nach der Messung; b) Strich-Punktlinie: Mittelung der Basislinien; c) schwarze Linie: Probensignal nach Abzug der bestimmten Basislinie, graue Linie: numerische Anpassung an den verbleibenden Untergrund (siehe Text); d) verbleibendes reines Schmelzsignal. Das Probensignal wurde in c) und d) mit dem Masseanteil der Partikel skaliert.

# 5 Messergebnisse

## 5.1 Probenzusammensetzung

Alle Angaben von Bi- und Cd-Anteilen beziehen sich in dieser Arbeit bei den Kompositproben (sofern nicht anders angegeben) ausschließlich auf die aus der Elementanalyse bekannte mittlere Zusammensetzung der Partikel in den Kompositen.

### 5.1.1 Chemische Elementanalyse

Die nasschemische Elementanalyse bestätigt den vermuteten Cd-Verlust bei der Produktion der Kompositproben, welcher sich durch spiegelnde Rückstände an den zum Aufschmelzen verwendeten Quarztiegeln bemerkbar machte. Der Cd-Massenverlust betrug im Mittel etwa 20% der Cd-Einwaage. Die bei der chemischen Elementanalyse ermittelten Zusammensetzungen sind in der Probenliste im Anhang aufgeführt.

### 5.1.2 Desorbierende Gase

Bei den DSC-Messungen an den Kompositproben kam es jeweils im ersten Heizzyklus zu einer irreversibelen Energieaufnahme, während die Messsignale der folgenden Heizzyklen nahezu deckungsgleich auf einem niedrigeren Niveau verliefen (siehe Abbildung 5.1). Beim Erhitzen eines zum Pellet gepressten Probenbandes konnte beim Erreichen von etwa 100°C im Massenspektrogramm eines über die Probe geleiteten He-Gasstroms ein schwaches Signal desorbierenden Wassers festgestellt werden. Es ist anzunehmen, dass dieses während der Handhabung der Proben an Luft von der Oberfläche der Probenbänder adsorbiert wurde und während des ersten DSC-Heizzyklus unter Energieaufnahme desorbiert.

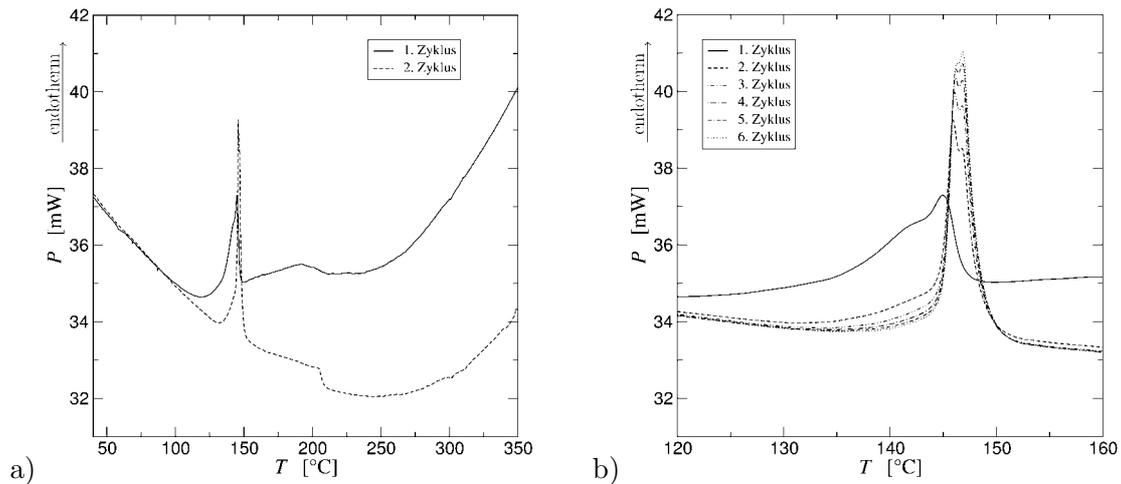
### 5.1.3 EDX-Analyse

Parallel zu den TEM-Aufnahmen zur Partikelgrößenstatistik wurden stichprobenartig die EDX-Spektren einzelner Partikel und deren Umgebung aufgenommen. In diesen Spektren konnten keine weiteren Elemente außer Al, Bi und Cd identifiziert werden.

## 5.2 Größenverteilung der Partikel

Bei den Größenverteilungen der Partikel in den untersuchten Proben handelt es sich um bimodale Größenverteilungen. Innerhalb der Körner der Aluminiummatrix ist eine Population von Legierungspartikeln mit Größen von ca. 5 nm bis 100 nm zu erkennen.

## 5 Messergebnisse

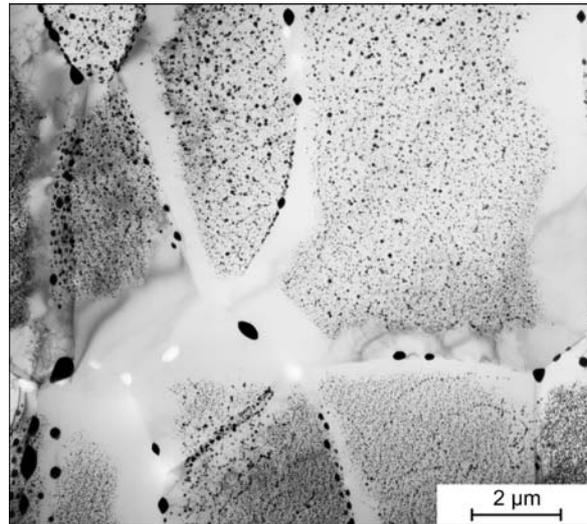


**Abbildung 5.1:** DSC-Messserie an einer Kompositprobe ( $\text{Bi}_{68.5}\text{-Cd}_{31.5}$ ; Rohdaten ohne Basislinienkorrektur); a) erster und zweiter Heizzyklus; im ersten Heizzyklus gut zu erkennen ist die durch die Desorption von Wasser von der Probenoberfläche verursachte Energieaufnahme der Probe; b) Detail des Soliduspeaks aus Teilbild a) mit weiteren Heizzyklen; man erkennt, dass die Probe schnell einem stationären Zustand mit reproduzierbarem Schmelzverhalten zustrebt.

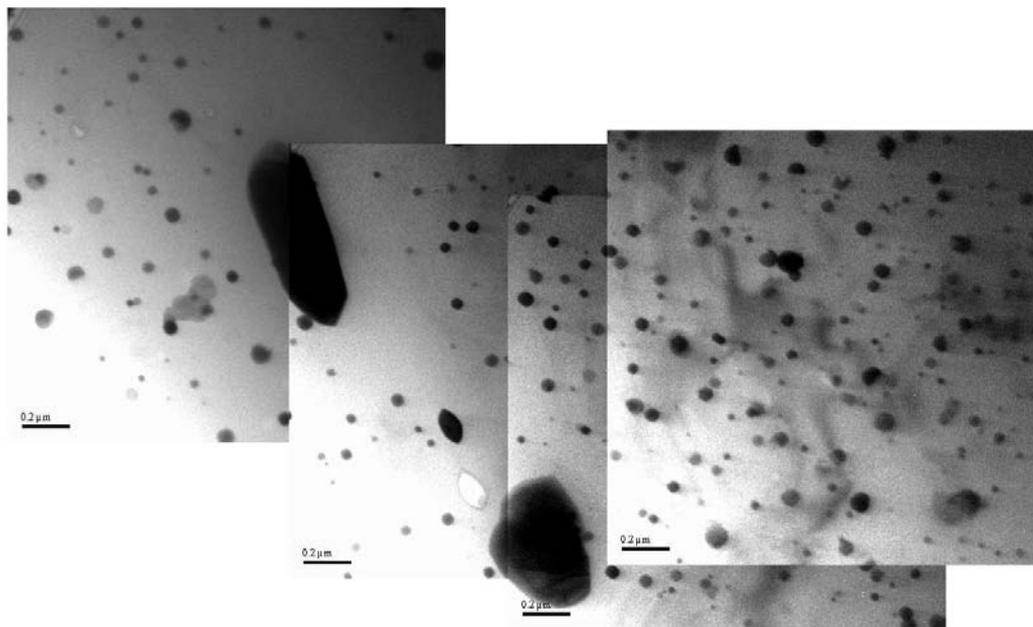
An den Korngrenzen findet sich eine Population größerer Partikel mit Größen von ca. 200 nm bis zu  $1\ \mu\text{m}$  (siehe Abbildung 5.2). Partikel mit Größen oberhalb von  $1\ \mu\text{m}$  wurden im TEM nicht beobachtet, da diese, sofern sie vorhanden waren, bei der Präparation von der Säure des Elektrolytbades aus den dünnen Bereichen der Probenfolie ausgewaschen wurden. Ferner sind entlang vieler Korngrenzen partikelfreie Bereiche der Matrix erkennen.

Die größeren Partikel an den Korngrenzen tragen, obwohl sie zahlenmäßig stark unterrepräsentiert sind, aufgrund ihrer größeren Massen dennoch stark zum DSC-Signal bei. Dieser große Einfluß weniger großer Partikel auf eine DSC-Messung lässt sich durch einen Vergleich der volumengewichteten mit der ungewichteten Größenverteilung in Abbildung 5.4 veranschaulichen, welche aus Abbildung 5.3 ermittelt wurde. Der gezeigte Vergleich dient lediglich als Beispiel für den starken Einfluß der größeren Partikel. Für allgemeine quantitative Aussagen über das genaue Verhältnis der Anzahl der kleinen zur Anzahl der großen Partikel fehlt jedoch die statistische Grundlage.

Im Rahmen dieser Arbeit interessieren die kleineren Partikel. Zur Untersuchung der Größenverteilungen der kleineren Partikel in der Matrix wurden von allen Kompositproben mehrere TEM-Übersichtsaufnahmen angefertigt. Die Abbildung 5.5 a) zeigt eine solche Übersicht. Das Teilbild b) zeigt das Histogramm der zugehörigen Größenverteilung der Partikel. Die Größenverteilungen für die weiteren Proben befinden sich im Anhang. Um eine gute Statistik bei der Bestimmung der Größenverteilungen der kleineren Partikel zu gewährleisten, wurden die Bildausschnitte so gewählt, dass einerseits eine hinreichend genaue Partikelgrößenbestimmung möglich ist und andererseits eine große Anzahl (meist mehrere hundert) Partikel vermessen werden konnten. Partikel der Population ab 200 nm



**Abbildung 5.2:** TEM-Übersichtsaufnahme geringer Vergrößerung einer  $\text{Bi}_{79.1}\text{-Cd}_{20.9}$  Kompositprobe. Zu erkennen sind einzelne Körner der Aluminiummatrix; innerhalb der Körner befinden sich Partikel mit Größen um 30 nm und an den Korngrenzen sind Partikel mit Größen ab etwa 200 nm zu erkennen. Weiter zu erkennen sind einige helle, fast weiße Flecken in den partikelfreien Bereichen an den Korngrenzen, an welchen einzelne große Partikel ausgewaschen wurden.



**Abbildung 5.3:** TEM-Übersichtsaufnahme einer  $\text{Bi}_2\text{-Cd}_{98}$  Kompositprobe; zu erkennen sind viele Partikel mit Größen unter 100 nm sowie zwei Partikel der Population der Größen oberhalb von 200 nm.

5 Messergebnisse

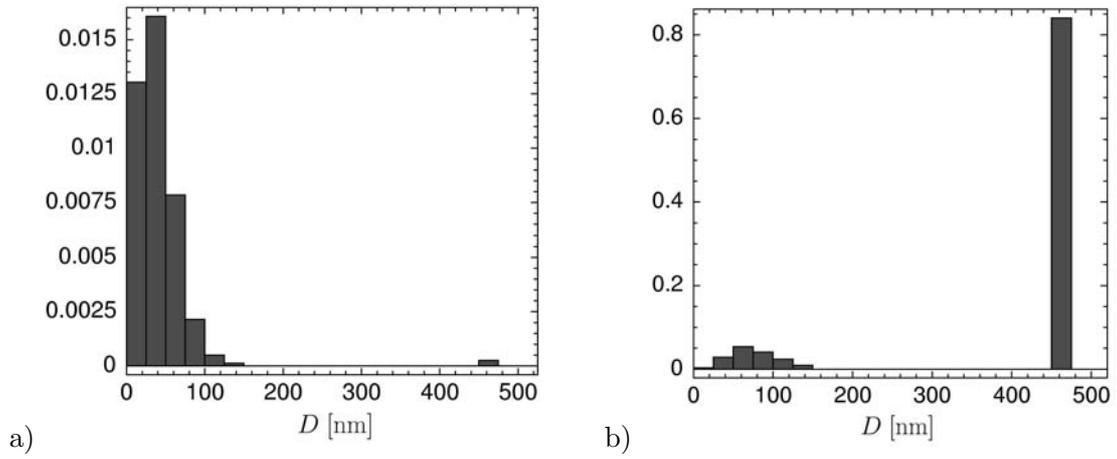


Abbildung 5.4: Histogramm der a) ungewichteten und der b) volumengewichteten Größenverteilung der Partikel der in Abbildung 5.3 gezeigten Probe.

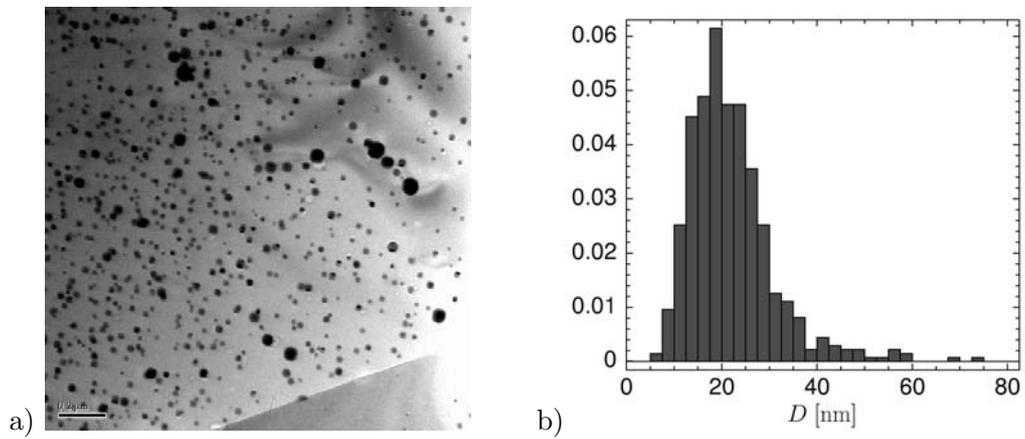
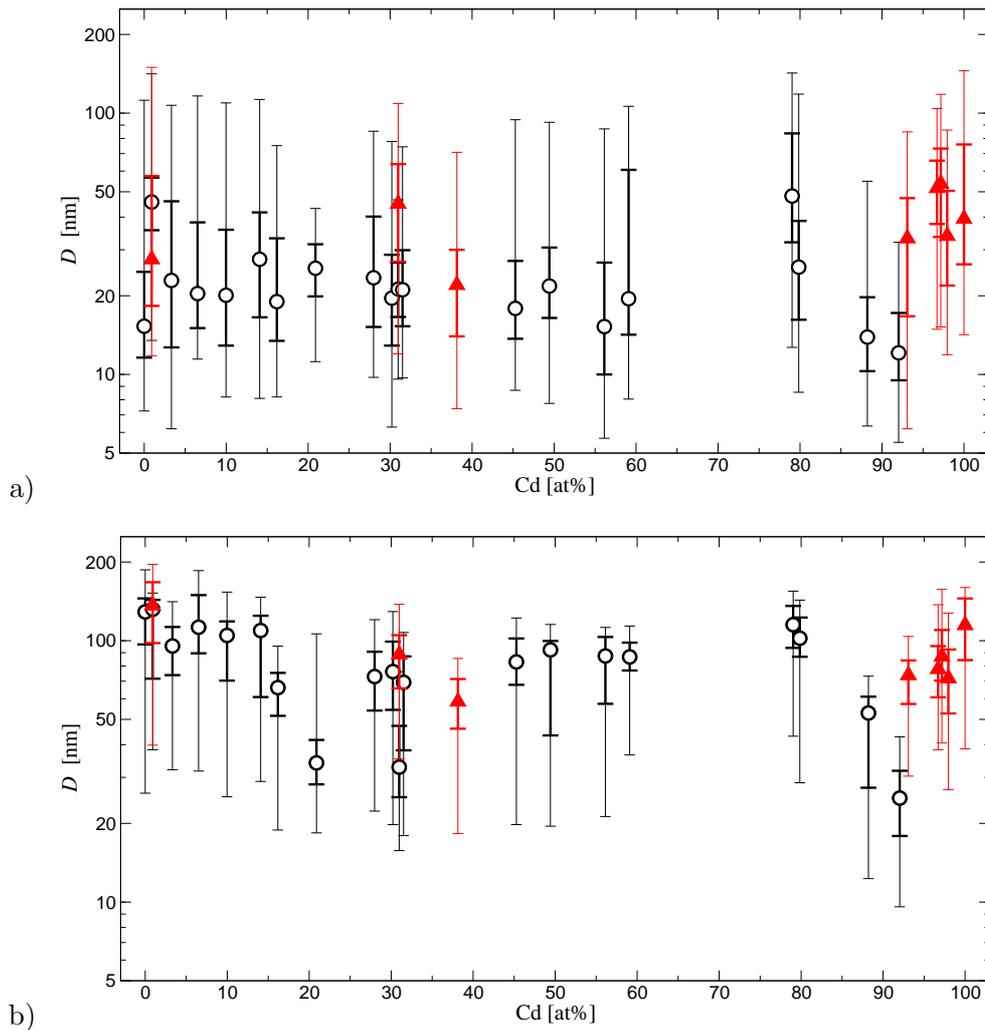


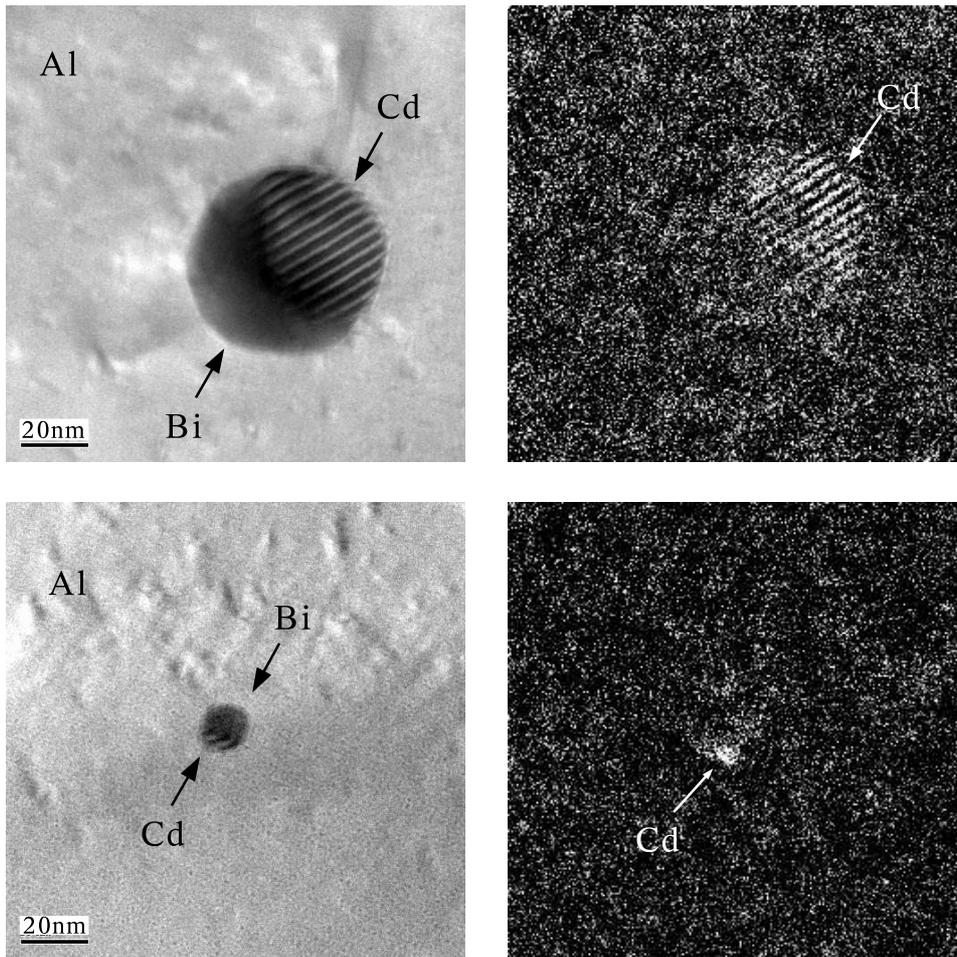
Abbildung 5.5: a) TEM-Übersichtsaufnahme ( $\text{Bi}_{69}\text{-Cd}_{31}$ ); b) zugehöriges Histogramm der Größenverteilung der Partikel.



**Abbildung 5.6:** Mediane der Partikelgrößen in Abhängigkeit vom Cd-Anteil; Kreise: wie hergestellte Proben; Dreiecke: angelassene Proben (Anlassprogramm entsprechend einem DSC-Zyklus); a) ungewichtet, b) volumengewichtet; dicke Fehlerbalken: 50 %-Konfidenzbänder; dünne Fehlerbalken: 95 %-Konfidenzbänder.

Größe (wie in Abbildung 5.3 gezeigt) befanden sich deshalb selten auf diesen Aufnahmen und wurden nicht berücksichtigt. Die kleinste Partikelgröße, welche sinnvoll vermessen werden konnte, liegt bei etwa 5 nm.

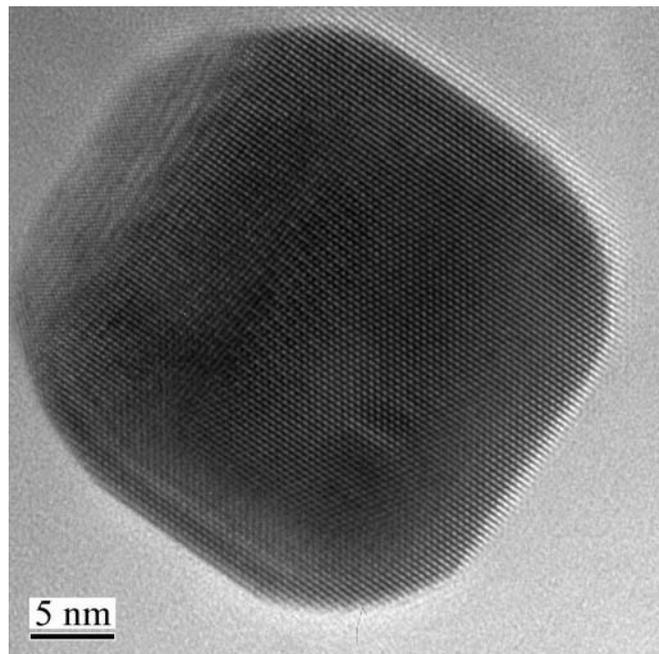
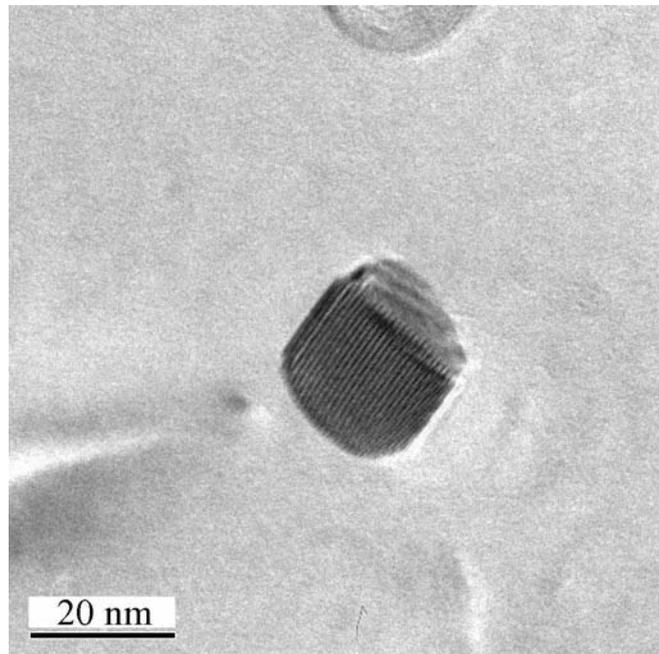
Die Abbildung 5.6 zeigt die Mediane der Größenverteilungen für den gewichteten und ungewichteten Fall in Abhängigkeit vom Cd-Anteil der Partikel in einer Probe. Die Fehlerbalken geben die Konfidenzbänder an, die ein Partikel mit 50 % bzw. 95 % Wahrscheinlichkeit enthalten. Die Abbildung lässt keine systematische Variation der Partikelgrößen mit dem Cd-Anteil erkennen.



**Abbildung 5.7:** TEM-Aufnahmen zweier verschieden großer Partikel (Probe:  $\text{Bi}_{69}\text{-Cd}_{31}$ , wie hergestellt); links: Hellfeldaufnahme; rechts: zugehörige EFTEM-Aufnahme mit der L-Kante von Cd.

### 5.3 Phasenordnung im Partikel

Schon in vielen der TEM-Übersichtsaufnahmen von Proben mit Partikelzusammensetzungen im mittleren Cd-Konzentrationsbereich ist am Z-Kontrast zu erkennen, dass die Partikel aus zwei Phasen bestehen. Zu deren näherer Untersuchung wurden von einigen Partikeln Detailaufnahmen angefertigt. Um die Elemente den einzelnen sichtbaren Phasen zuordnen zu können, wurden zusätzlich zu den Hellfeldaufnahmen EFTEM-Aufnahmen gemacht. Die Abbildung 5.7 zeigt die so untersuchte Phasenordnung zweier Partikel verschiedener Größe. Die Streifen in den Cd-Phasen sind Moirémuster, welche durch die Überlagerung des Cd-Gitters mit dem Al-Gitter der Matrix entstehen. Die hochauflösenden TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.8 lassen eine Facettierung der Partikel erkennen.



**Abbildung 5.8:** Facettierte Bi-Cd-Partikel in Al-Matrix (Probe:  $\text{Bi}_{69}\text{-Cd}_{31}$ , wie hergestellt); der dunkler erscheinende Teil des Partikels ist die Bi-Phase, der hellere die Cd-Phase.

## 5.4 DSC-Messungen

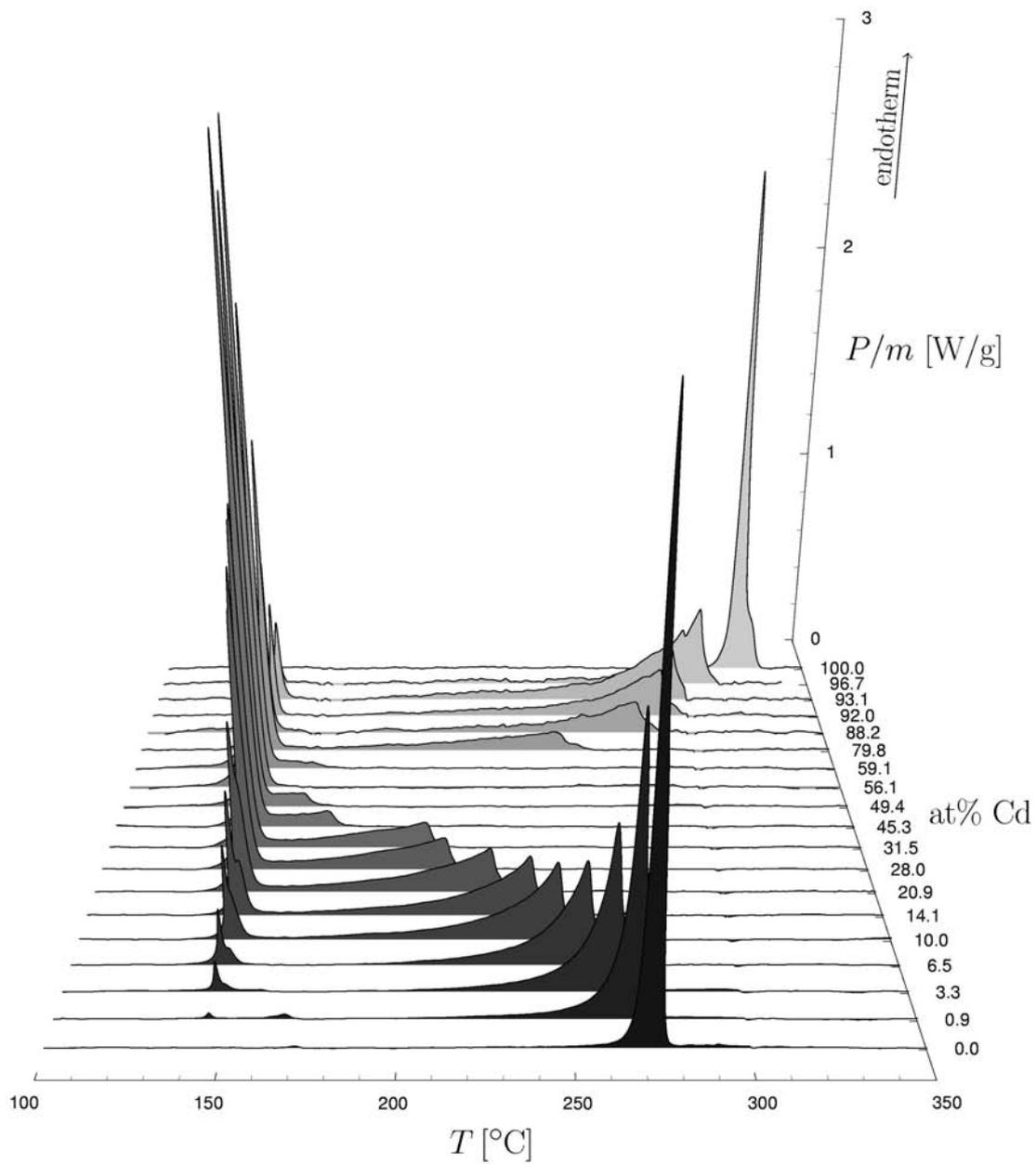
DSC-Messungen wurden an den Kompositproben und an den Referenzlegierungen durchgeführt. Bei den Kompositproben wurden nur solche Proben berücksichtigt, die einen für eine qualitativ gute DSC-Messung ausreichend großen Anteil Partikel enthalten. Es zeigte sich, dass für eine gute Messung mindestens 2 wt% Partikel bezüglich der Gesamtprobe notwendig sind. Dies entspricht bei der durchschnittlich verwendeten Gesamtprobenmasse von 130 mg einer Gesamtpartikelmasse von 2.6 mg. Der Einfluss der Cd-Konzentration auf Signalstärke spielt hierbei keine wesentliche Rolle, da die spezifische Schmelzwärme des Cd (57.0 J/g [73]) nur geringfügig höher ist als die des Bi (52.2 J/g [73]) und die Mischungsenthalpie der Elemente maximal 4.6 J/g (bei 70 at% Bi) beträgt [74].

### 5.4.1 Messungen an Kompositproben

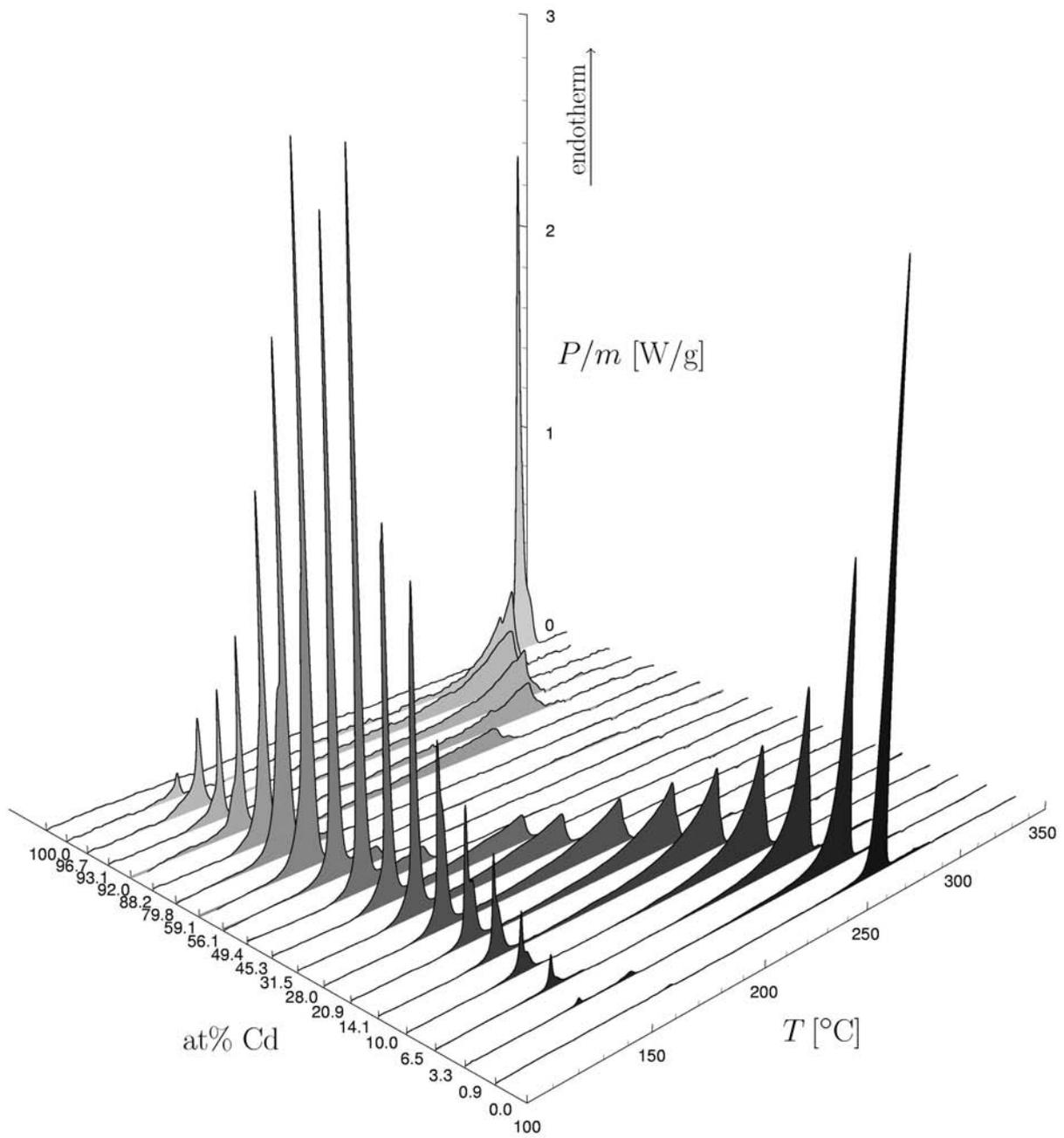
Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen die Ergebnisse der DSC-Messungen an den Kompositproben in einer dreidimensionalen Darstellung aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Um eine möglichst äquidistante Skalenteilung auf der Konzentrationsachse zu erreichen, sind in diesen Abbildungen lediglich 19 der 27 durchgeführten Messungen dargestellt. In den weiterführenden Auswertungen werden jedoch alle Messungen verwendet. Die angegebenen Cd-Anteile beziehen sich auf die Zusammensetzung der Partikel.

In der Aufsicht (Temperatur – Cd-Konzentrationsebene) erkennt man das Phasendiagramm der Legierung Bi-Cd. Zur Orientierung sei auf die Abbildung 5.13 für die Referenzlegierung verwiesen, in welcher das Phasendiagramm Bi-Cd unterlegt ist. Die Peaks bei niedrigen Temperaturen (außer im Fall der reinen Bi-Partikel bzw. der reinen Cd-Partikel) bestimmen die Soliduslinie des eutektischen Systems. Die Peaks bei hohen Temperaturen, oder je nach Ausprägung besser charakterisiert als die Enden des durch das kontinuierliche Aufschmelzen der Legierung gebildeten Plateaus, bilden die Liquiduslinie. Das gemessene Leistungssignal wurde normiert mit dem aus der chemischen Analyse bekannten Massenanteil der Partikel (Summe der Gewichtsprozent des Bi und Cd) an der Gesamtprobenmasse. Da die Proben hoher Cd-Konzentration einen kleineren Partikelmasseanteil aufwiesen, sind die entsprechenden Messungen stärker veräusert. Bei etwa 300 °C lieferte die DSC ein reproduzierbares Artefakt, auf welches auch die Kerbe am Ende des Zweiphasengebietes der Probe mit 96.7 at% Cd zurückzuführen ist.

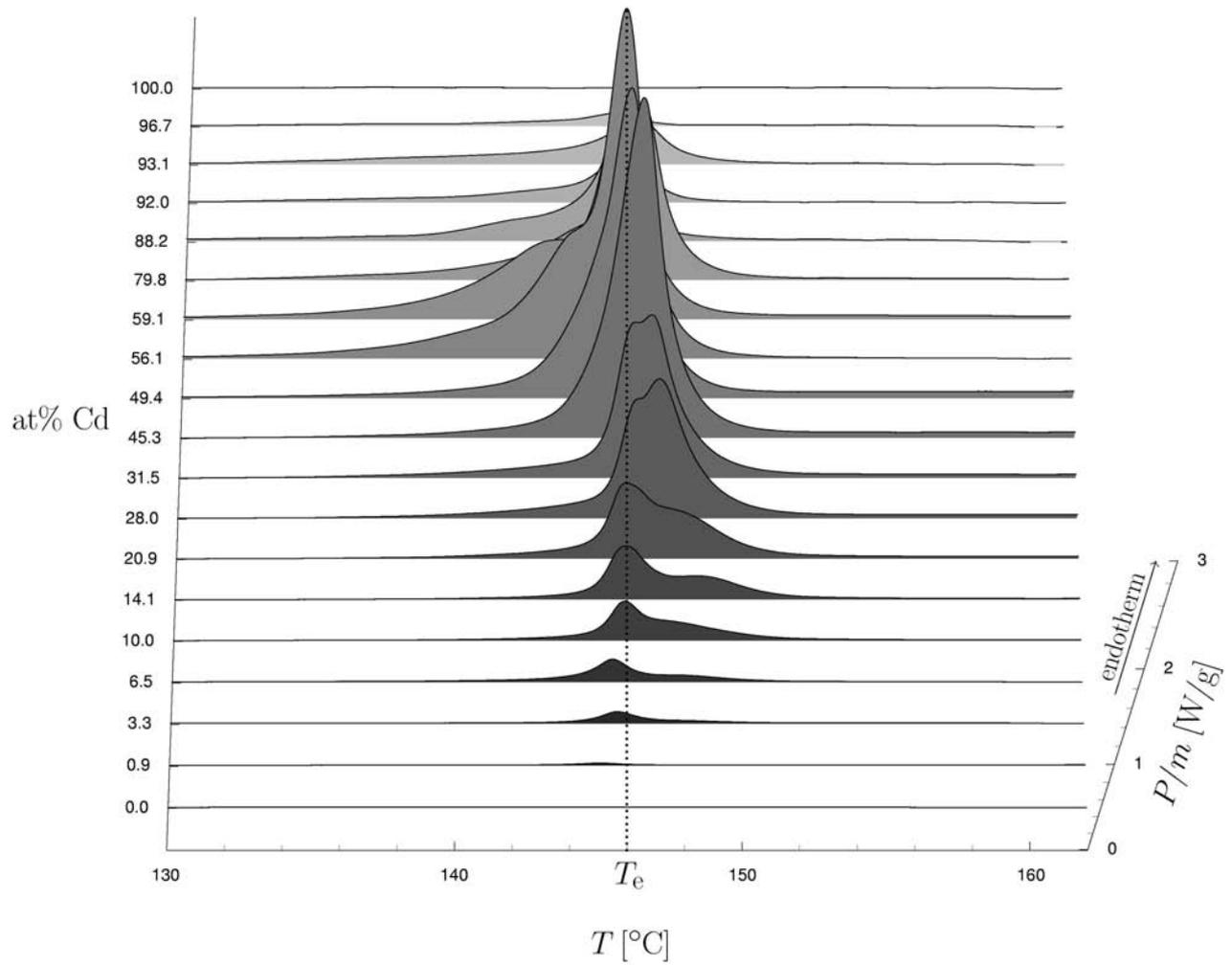
Bei genauerer Inspektion der Reihe der Soliduspeaks (bei ca. 145 °C) fällt eine Aufspaltung der Peaks ins Auge. Dasselbe ist auch am Schmelzpeak der Partikel aus reinem Cd zu erkennen. Bei der Probe mit 0.9 at% Cd ist sogar eine vollständige Aufspaltung in zwei Peaks mit einem Peakabstand von ca. 20 K (bei ca. 145 °C und ca. 165 °C) zu erkennen. Die Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen die Reihe der Soliduspeaks im Detail, von der Cd-armen Seite und um 180 ° gedreht von der Cd-reichen Seite aus betrachtet. Besonders in Abbildung 5.11 fällt eine Korrelation der Peakform mit dem Cd-Anteil ins Auge. Dieses Verhalten wird im folgenden Kapitel eingehend untersucht. Weitere Ansichten der Soliduspeaks aus anderen Blickwinkeln finden sich im Anhang.



**Abbildung 5.9:** Ergebnisse der DSC-Messungen an den Kompositproben; dargestellt sind DSC-Messkurven an Kompositen mit verschiedenen Cd-Anteilen an den Partikeln; das Messsignal wurde mit Hilfe des Masseanteils der Partikel am Komposit normiert; bei allen Messungen betrug die Heizrate 10 K/min.

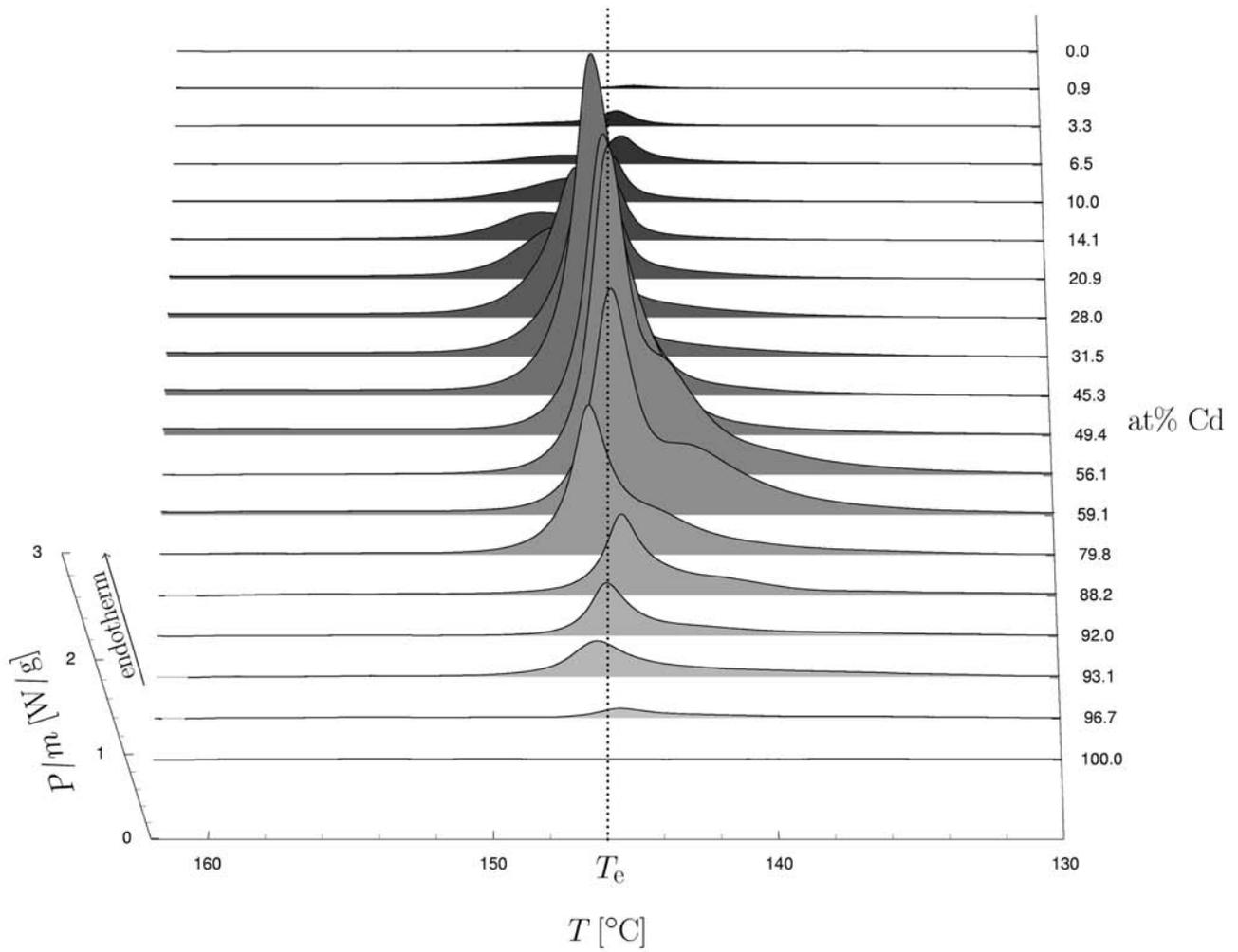


**Abbildung 5.10:** Ergebnisse der DSC-Messungen an den Kompositproben mit verschiedenen Cd-Anteilen; wie Abbildung 5.9, jedoch aus anderem Blickwinkel.



**Abbildung 5.11:** Soliduspeaks aus Abbildung 5.9 bzw. 5.10 im Detail (von der Cd-armen Seite aus gesehen); die Punktlinie kennzeichnet die Lage des Literaturwertes [71] der eutektischen Temperatur  $T_e$  der Legierung Bi-Cd.

## 5 Messergebnisse



**Abbildung 5.12:** Soliduspeaks wie Abbildung 5.11 jedoch um 180° gedreht (von der Cd-reichen Seite aus gesehen); die Punktlinie kennzeichnet die Lage des Literaturwertes [71] der eutektischen Temperatur  $T_e$  der Legierung Bi-Cd.

### 5.4.2 Referenzmessungen an Bi-Cd-Legierungen

Um die Ergebnisse der DSC-Messungen an den Legierungspartikeln in den Kompositen mit denen eines Legierungssystems makroskopischer Ausdehnung vergleichen zu können, wurden 37 Legierungsproben hergestellt. Die Abbildung 5.13 zeigt 21 dieser DSC-Messungen an Proben, deren Zusammensetzung sich in 5 at% Schritten über den gesamten Cd-Konzentrationsbereich erstrecken. Alle Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Aufgrund der hohen Probenmassen sind die Signale sehr rauscharm. Wie auch im Fall der Kompositproben wurde das Signal mit Hilfe der bekannten Probenmassen normiert. In der Aufsicht erkennt man das Phasendiagramm der Legierung, welches als Projektion der Abbildung unterlegt ist. Das Schmelzsignal entspricht jener Form, welche aus theoretischen Überlegungen für ein eutektisches System zu erwarten ist, d.h. bei Zusammensetzungen, bei welchen ein Koexistenzgebiet fest-flüssig existiert, ist bei der Soliduslinie ein scharfer Schmelzpeak (verursacht von der eutektischen Reaktion) zu erkennen. Diesem folgt ein langsam ansteigendes Plateau, welches von der kontinuierlich aufschmelzenden Legierung herrührt. Dieses Plateau dauert an, bis die restliche feste Phase an der Liquiduslinie vollständig aufgeschmolzen ist. Die gleichen Kurvenformen sind auch in den simulierten DSC-Messungen für das einfache idealisierte Modellsystem in Abbildung 3.2 auf Seite 33 zu erkennen.

Die Abbildung 5.14 zeigt eine vergrößerte Darstellung der Reihe der Soliduspeaks aus Abbildung 5.13. Zu erkennen ist die gute Übereinstimmung der Temperatur des Beginns der eutektischen Reaktion mit dem Literaturwert der eutektischen Temperatur  $T_e$ . Die Peaks haben im wesentlichen die für eine Schmelzreaktion zu erwartende Form, wie sie in Abschnitt 4.6.1 auf Seite 46 beschrieben wird. Man erkennt, wie die aufgenommene Schmelzenthalpie (sie ist bei konstanter Heizrate proportional zur Peakfläche) von beiden Rändern der Konzentrationsachse (den reinen Elementen) hin zur eutektischen Zusammensetzung bei 55 at% Cd ansteigt. Dies liegt daran, dass bei zunehmender Annäherung der Probenkonzentration an die eutektische Zusammensetzung ein zunehmend größerer Anteil der Probe an der eutektischen Reaktion beteiligt ist. Andere Korrelationen mit der Cd-Konzentration der Probe sind nicht erkennbar. Im Anhang finden sich weitere Ansichten der DSC-Messungen am Referenzsystem in anderen Blickwinkeln.

Die Onsets der Soliduspeaks wurden mit Hilfe der zur DSC gehörenden Auswertungssoftware bestimmt (gemäß der Definition in Abschnitt 4.6.1). In der Abbildung 5.15 sind die ermittelten Onsets aller 37 makroskopischen Proben gegen die Cd-Konzentration der Legierung aufgetragen. Die eingezeichnete Linie markiert den Mittelwert der ermittelten Onsettemperaturen, welcher mit 146 °C identisch mit neueren Literaturwerten [75, 71] der eutektischen Temperatur ist, im Gegensatz zum in Referenz [76] genannten Wert von 144 °C. Die Standardabweichung der Messwerte um den Mittelwert beträgt  $\pm 0.5$  K.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die an einigen Stellen in der Literatur [77, 78] (siehe auch [79]) genannte Löslichkeit (bei  $T_e$ ) von Bi in Cd im Festen von 2.75 at% Bi nicht mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten der eutektischen Temperatur kompatibel ist. Nach diesen Quellen sollte im Konzentrationsbereich von 97.25–100 at% Cd keine eutektische Reaktion zu beobachten sein. An den Proben mit 98 at% Cd sowie 99 at% Cd dieser Arbeit konnten bei der eutektischen Temperatur jedoch zweifelsfrei eutektische

5 Messergebnisse

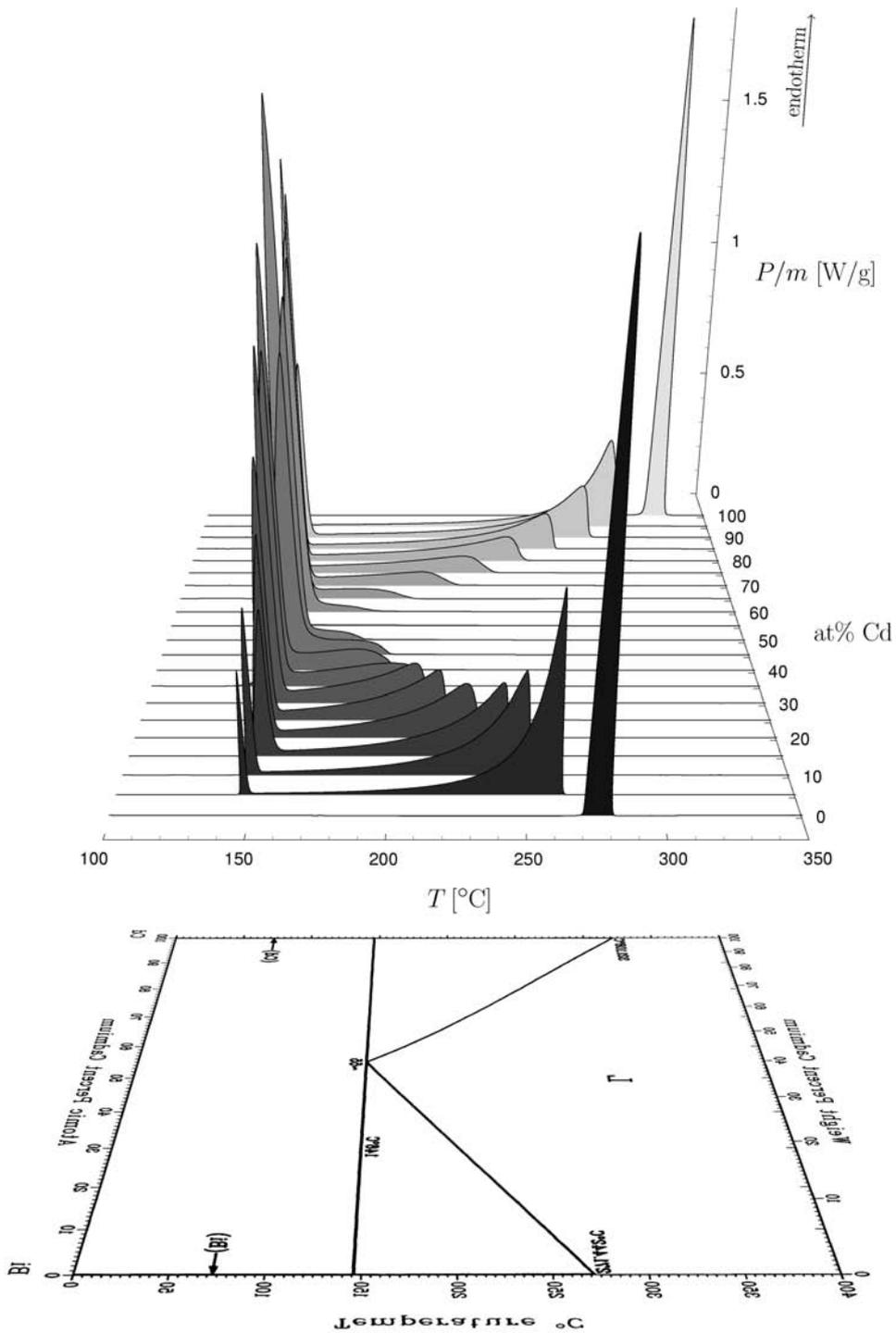
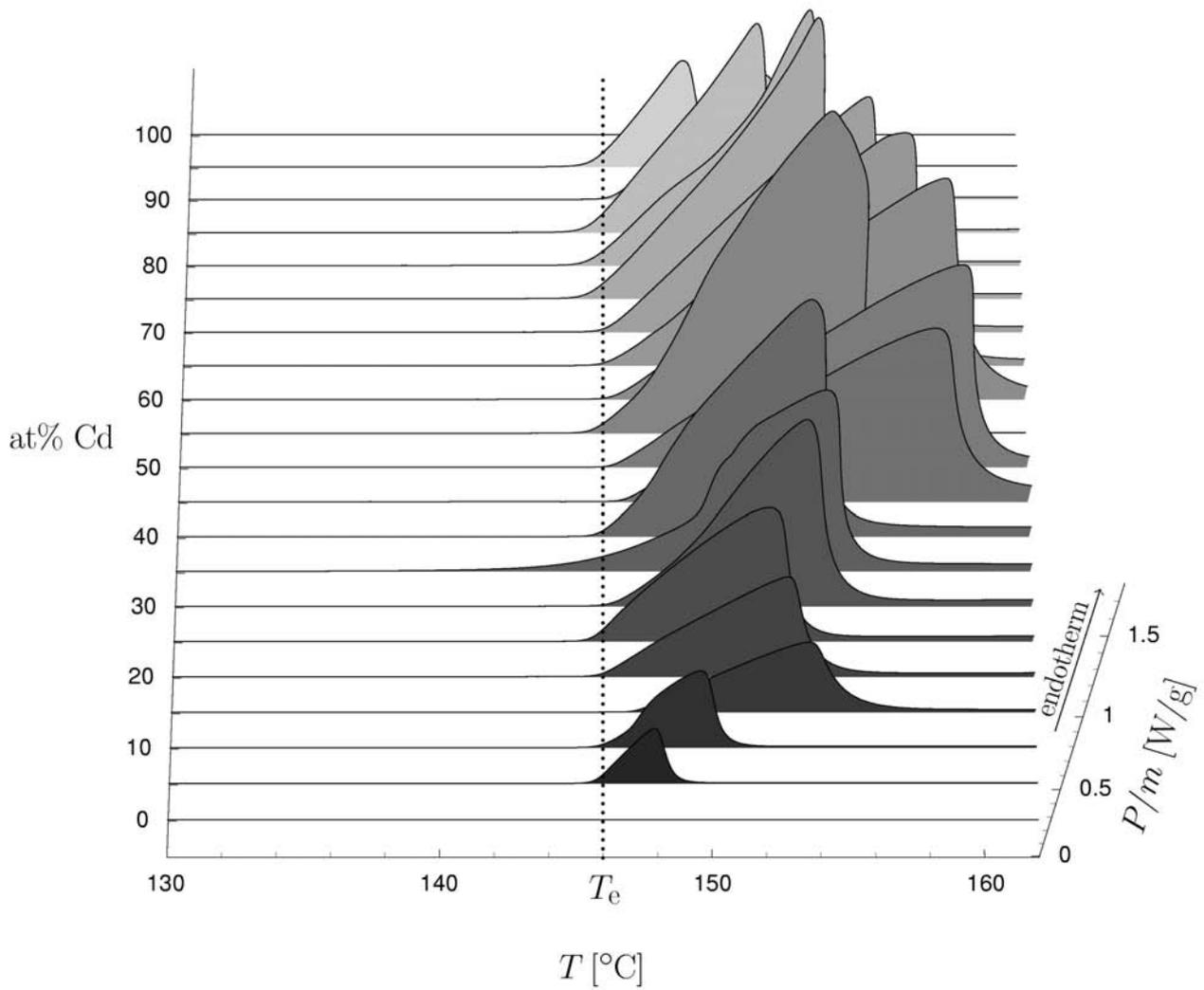
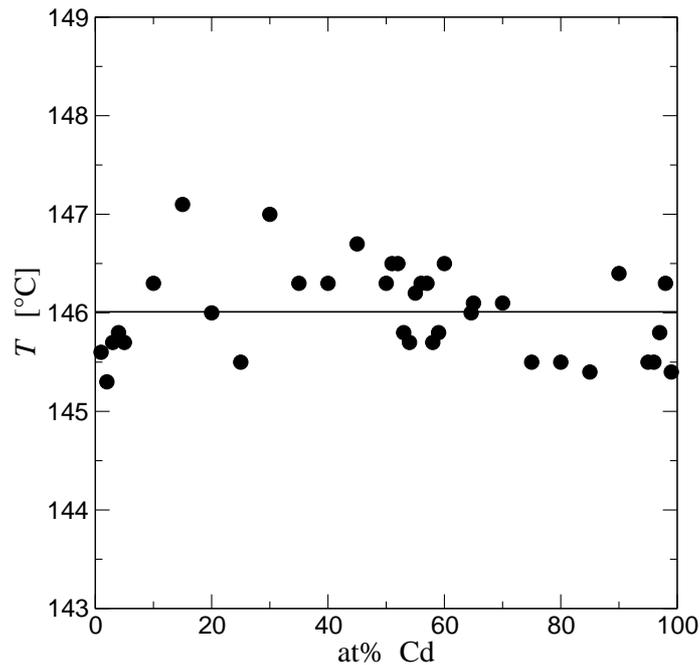


Abbildung 5.13: DSC-Messungen an der Referenzlegierung (oberes Teilbild), darunter als Projektion das Phasendiagramm [71] der Legierung Bi-Cd (nicht maßstabsgerecht).



**Abbildung 5.14:** Ausschnittsvergrößerung der Soliduspeaks aus Abbildung 5.13; die Punktlinie kennzeichnet die Lage des Literaturwertes [71] der eutektischen Temperatur  $T_e$  der Legierung Bi-Cd.

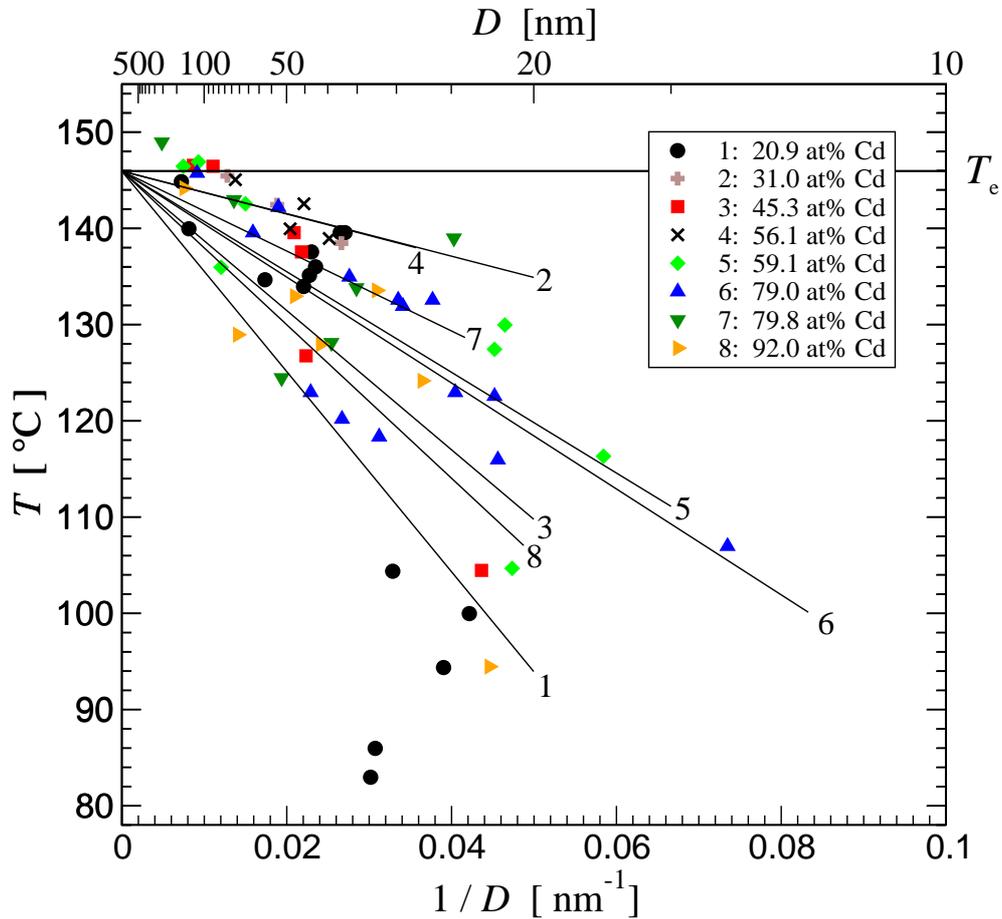


**Abbildung 5.15:** Onsettemperaturen der eutektischen Schmelzreaktionen bei verschiedenen Zusammensetzungen der Referenzlegierung. Neben den in Abbildung 5.14 gezeigten Messungen wurden noch Werte weiterer Proben verwendet. Die Linie markiert den Mittelwert der Messwerte.

Reaktionen beobachtet werden. Dieser Befund ist somit kompatibel mit den Phasendiagrammen, welche keine Löslichkeit des Bi angeben wie z.B. in Referenz [75, 71].

## 5.5 In situ Schmelzexperimente im TEM

Die Abbildung 5.16 zeigt die Ergebnisse der *in situ* TEM-Schmelzexperimente an den Kompositproben. Man erkennt eine deutliche Abnahme der eutektischen Temperatur mit abnehmender Partikelgröße. Weiter fällt eine starke Streuung der Messwerte auf. Die Geraden sind lineare Anpassungen an die reziproke Partikelgröße  $1/D$ . Für die Anpassungen wurde angenommen, dass die eutektische Temperatur der Partikel für große Partikelgrößen gegen die eutektische Temperatur  $T_e$  einer unendlich ausgedehnten Legierung strebt. Aus den Steigungen der Geraden lässt sich keine Korrelation zum Cd-Anteil ableiten.



**Abbildung 5.16:** Ergebnisse des *in situ* Schmelzens im TEM für Kompositproben mit verschiedenen Cd-Anteilen; Symbole: jeweilige Temperatur  $T$ , bei welcher die eutektische Reaktion an der inneren Grenzfläche eines Partikels beobachtet wurde, in Abhängigkeit von der reziproken Partikelgröße  $1/D$ ; Geraden: lineare Anpassungen der ermittelten Temperaturen der einzelnen Proben an die reziproke Partikelgröße (siehe Text);  $T_e = 146$  °C: Literaturwert der eutektischen Temperatur der Legierung Bi-Cd [71].



# 6 Auswertung und Diskussion

## 6.1 Gefüge des Komposits

Ziel des experimentellen Teils der Arbeit war es, ein Komposit aus binären Ausscheidungen mit Größen unterhalb von 100 nm in einer inerten Matrix auf Auswirkungen relevanter Beiträge der Exzessenergien von Grenzflächen – insbesondere der inneren Phasengrenzflächen – hin zu untersuchen. Im Folgenden wird analysiert, inwieweit das präparierte Komposit zu diesem Zweck geeignet ist. Danach folgt die Diskussion der Messergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen und der Ergebnisse der Schmelzexperimente im TEM.

### 6.1.1 Entstehung des Gefüges

Bimodale Partikelgrößenverteilungen finden sich auch in anderen durch Schmelzspinnen hergestellten Kompositen, wie beispielsweise bei Pb-Partikeln [80] und Pb-Sn-Partikeln [58] jeweils in einer Al-Matrix. Es sind verschiedene Abläufe für die Entstehung eines bimodalen Gefüges wie jenes in Abbildung 5.2 auf Seite 53 denkbar. Ein möglicher Ablauf wird am Beispiel des Phasendiagramms Al-Cd (Abbildung 4.2 auf Seite 42) kurz erläutert.

In der Ausgangssituation liege die Legierung als einphasige Schmelze mit einem Cd-Anteil 1 at% vor. Bei dieser Konzentration durchläuft das System beim Abkühlen auf der Cd-armen Seite des Phasendiagramms ein kleines etwa 5 K breites Temperaturintervall, in welchem sich bei genügend langsamer Kühlrate eine feste Al-Phase bilden würde, wobei die Cd-Konzentration der Restschmelze auf zunächst 1.76 at% anstiege. Aufgrund der hohen Abkühlraten beim Schmelzspinnen kommt es hier noch nicht zur Ausbildung der Al-Phase, sondern die Schmelze wird unterkühlt. Unterhalb einer Temperatur von ca. 600 °C kommt es an der auf der Cd-armen Seite extrapolierten Linie der Mischungslücke  $L_1 + L_2$  schließlich zu einer Entmischung in zwei flüssige Phasen, eine Cd-reiche und eine Cd-arme. Letztere erstarrt unter Ausscheidung kleinster flüssiger Partikel, bestehend aus Al-Cd-Schmelze, zu einer festen Al-Phase. Da das Wachstum der festen Al-Phase sehr schnell vonstatten geht, bleibt der überschüssigen Al-Cd-Schmelze keine Zeit, durch Diffusion größere Agglomerationen zu bilden. Zu diesem Zeitpunkt besteht die Probe aus festen Al-Körnern mit kleinen flüssigen Al-Cd-Einschlüssen und einer Cd-reichen Restschmelze. Die flüssigen Partikel in den Körnern verlieren bei weiterer Abkühlung bis 320.4 °C durch Ausscheidung von Al (entsprechend der Löslichkeitskurve im Phasendiagramm) noch etwas von ihrer Größe und bilden schließlich die Population der kleinen Partikel.

Die Körner selbst wachsen bei weiterer Abkühlung durch kontinuierliche Ausscheidung

von Al aus der Cd-reichen Restschmelze. Hierbei treibt die nunmehr ohne Einschlüsse weiter wachsende Al-Phase die Restschmelze an der Korngrenze vor sich her. Deren Cd-Konzentration nimmt derweil kontinuierlich zu, bis ab einer Temperatur von 320.4 °C (in einer eutektischen Reaktion am äußeren Rand auf der Cd-reichen Seite des Phasendiagramms) Agglomerationen der festen Cd-Phase entstehen. Diese bilden die Population der größeren Partikel. Ob sich während des Abkühlprozesses Korngrenzenbereiche mit oder ohne Cd-Einschlüsse bilden, hängt von der Wachstumsgeschwindigkeit und Position der einzelnen Körner ab. Stoßen diese beispielweise schon während des Keimbildungsprozesses aneinander, kann sich zwischen ihnen kein partikelfreier Bereich bilden.

Ein anderer denkbarer Ablauf wäre, dass es nicht zu einer Entmischung in zwei flüssige Phasen  $L_1 + L_2$  kommt, sondern zunächst beim Abschrecken der Schmelze eine feste Al-Phase mit flüssigen Al-Cd-Ausscheidungen entsteht, aus welcher bei weiterer Abkühlung die Cd-Partikel der kleinen Population hervorgehen. Eventuell erstarrt auch zuerst die gesamte Schmelze und es findet eine Ausscheidung der Partikel im Festen statt. Die Bildung der Population der großen Partikel findet in diesen beiden Fällen in einem zweiten Prozess statt: In der Probe kommt es nach dem Erstarren zu Kornwachstum. Hierbei sammeln sich die Cd-Partikel in den wandernden Korngrenzen an, wobei die Korngrenzen hinter sich einen partikelfreien Bereich zurücklassen. Für diesen Mechanismus spricht, dass sich die großen Partikel an Körnern mit konvexen Oberflächen ansammeln. Einzelne große Partikel, welche in ansonsten partikelfreien Bereichen zwischen den Körnern liegen, dürften sich an Stellen befinden, an welchen ein kleines Korn zu Gunsten benachbarter Körner abgebaut wurde.

Da sich die Phasendiagramme der Legierungen Al-Cd und Al-Bi bis auf leicht verschobene Temperaturen und Konzentrationen gleichen, sollten die oben beschriebenen Vorgänge ebenso mit der Bi-Cd-Legierung anstelle des reinen Cd ablaufen.

### 6.1.2 Auswirkungen der Partikelgrößenverteilung

Die in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Präparationstechnik des Schmelzspinnens führt, wie oben beschrieben, zu Kompositproben mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung. Die Population der kleinen Partikel unterhalb 200 nm Größe weist eine Verteilung mit einem Median bei etwa 30 nm auf (siehe Abbildung 5.6). Damit befinden sich diese Partikel in dem für die Untersuchungen interessanten Größenbereich. Eine Korrelation der Konfidenzbänder und der Mediane der Größenverteilungen mit der Cd-Konzentration kann nicht festgestellt werden. Die Breite der Größenverteilung der Partikel läßt erwarten, dass bei einer größenabhängigen Reaktion die DSC-Messsignale von Partikeln verschiedener Größe bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten. Dies hat eine Verbreiterung des Gesamtmesssignals zur Folge. Eine nähere Analyse der Form der Verteilung wird nicht vorgenommen, da hierfür präparationsbedingt oft nicht genügend Stichprobenaufnahmen zur Verfügung standen.

Da das thermodynamische Verhalten der Population der größeren Partikel makroskopischer Natur ist, ist hier mit einer vernachlässigbaren Größenabhängigkeit von Reaktionstemperaturen zu rechnen. Das DSC-Messsignal der großen Partikel sollte also eine geringere Breite als das der kleineren Partikel aufweisen und somit vom eigentlich in-

teressierenden Signal der kleinen Partikel unterscheidbar sein. Insbesondere sollte die Solidustemperatur der größeren Partikel für alle Cd-Konzentrationen gleich der eutektischen Temperatur der ausgedehnten Bi-Cd-Legierung sein.

### 6.1.3 Stabilität der Mikrostruktur

Die Hauptaufgabe der Matrix ist, Stoffaustausch zwischen den Partikeln zu verhindern, um reversible kalorimetrische Messungen von Phasenübergängen zu ermöglichen. Da mit einer DSC-Messung eine gleichzeitige thermische Behandlung der Probe verbunden ist, war es wichtig festzustellen, wie sich dieses Anlassen auf die Proben auswirkt. Der jeweils erste DSC-Messzyklus an einer frischen Kompositprobe (siehe Abbildung 5.1) zeigt einen Peak, welcher breiter ist als die Peaks der nachfolgenden Zyklen. Auch liegt der Median des Peaks des ersten Zyklus bei einer niedrigeren Temperatur als jene der Peaks der nachfolgenden Zyklen. Die Peakformen der nachfolgenden Zyklen streben dagegen sehr schnell einem stationären Zustand entgegen. Verantwortlich für die Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten Zyklus könnten folgende Vorgänge sein: Vergrößerung der Mikrostruktur und Relaxationen ungünstiger Partikelformen oder Phasenanordnungen innerhalb der Partikel, welche beim Abschrecken aus der Schmelze entstanden sein könnten.

Um die Auswirkungen des ersten DSC-Zyklus auf die Größenverteilungen der Partikel genauer zu untersuchen, wurden an einigen angelassenen Proben Größenverteilungen mittels TEM bestimmt. Bei der optischen Beurteilung der TEM-Aufnahmen von wie hergestellten und von angelassenen Proben konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Beim Vermessen der Partikel zeigte sich, dass bei den angelassenen Proben die Mediane der Verteilungen um etwa 10 nm bis 20 nm über denen von nicht angelassenen Proben liegen, was für die Annahme der Vergrößerung der Mikrostruktur spricht. Hierfür kommen zwei Mechanismen in Frage: i) Koaleszenz aufgrund von Migration der Partikel in der Matrix, hervorgerufen durch Diffusion von Al durch die Partikel oder Leerstellendiffusion in der Al-Matrix; ii) Ostwald-Reifung; getrieben durch Gradienten im chemischen Potential von Bi und Cd – beschrieben durch die Gibbs-Thompson-Freundlich Gleichung – kommt es zur Diffusion von Bi und Cd in der Al-Matrix. Für die Koaleszenz von Partikeln durch Diffusion von Al als relevantem Prozess spricht die (wenn auch geringe) Löslichkeit des Al im flüssigen Partikel, was eine hohe Beweglichkeit der Al-Atome zur Folge hat. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich während des ersten DSC-Zyklus viele der eng benachbarten kleineren Partikel in den Körnern vereinigen; dies wird zusätzlich dadurch begünstigt, dass trennendes Matrixmaterial zwischen den Partikeln (begrenzt) in Lösung gehen kann. Hierfür spricht auch, dass eine Verschiebung der oberen Grenzen der Größenverteilungen zu höheren Werten bei angelassenen Proben nicht beobachtet werden konnte. Der Mechanismus der Ostwald-Reifung dürfte aufgrund der Unlöslichkeit (bzw. der extrem geringer Restlöslichkeit) des Bi und Cd in der Al-Matrix eine untergeordnete Rolle spielen. In den folgenden Messzyklen kommt es aufgrund der zwischen den verbliebenen Partikel größeren Abstände nur noch zu geringen und langsamen Veränderungen der Gefügestruktur des Komposits. Dies zeigt sich in den ab dem zweiten Zyklus nahezu deckungsgleichen DSC-Kurven. Es kann gefol-

gert werden, dass die Matrix die Partikel für reversible Messungen – nach einem ersten Messzyklus – hinreichend gut voneinander isoliert.

### 6.1.4 Partikelmorphologie – Phasenverteilung im Partikel

Die Partikel in den Kompositen sind im Gegensatz zum Modell nicht isotrop. Abhängig von der Lage der Gitter der beteiligten Phasen zueinander gibt es Grenzflächenebenen mit verschieden großer spezifischer Grenzflächenenergie. Das Gleichgewicht des Systems ist somit nicht notwendigerweise ein Zustand mit minimaler Grenzfläche, sondern ein Zustand einer möglichst günstigen Kombination aus Grenzflächen niedriger Grenzflächenenergien (Gibbs-Wulff Theorem [61, 62, 22]). Dies führt zu einer Facettierung der Partikel, wie in Abbildung 5.8 zu sehen ist.

Die realen Partikel weisen trotz der Facettierung eine große geometrische Ähnlichkeit mit dem idealisierten Modellpartikel aus Kapitel 2 auf. Beide Partikel bestehen aus genau zwei Phasen und besitzen eine innere Phasengrenzfläche. Die reale Grenzfläche hat (zumindest im beobachteten Zweiphasenzustand fest–fest) ebensowenig eine sphärische Form wie das Partikel selbst. Dies hat für die Anwendbarkeit der in Kapitel 2 angestellten Überlegungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Phasenvolumen und Phasengrenzfläche lediglich quantitative, aber keine qualitativen Auswirkungen. Auch im realen Partikel liegt im Fall einer einzelnen Phase keine innere Grenzfläche vor, und im Fall einer kontinuierlichen Umwandlung von einer Phase in eine andere durchläuft der Flächeninhalt der die Phasen trennenden Phasengrenzfläche ein Maximum (vorausgesetzt es kommt nicht zu einer Benetzung von einer Phase durch die andere). Das Modell ist also in der Lage, die Auswirkungen der Energie der inneren Grenzflächen für das reale Partikel qualitativ zu beschreiben.

In TEM-Übersichtsaufnahmen von Proben mittlerer Cd-Konzentration ist aufgrund des unterschiedlichen Z-Kontrastes von Bi und Cd zu erkennen, dass der Phasenvolumenanteil der beiden Komponenten mit den Analysewerten kompatibel ist. Auch lagen die Partikel durchgehend als Legierungspartikel vor; es konnten keine einkomponentigen Partikel identifiziert werden. Das aus der chemischen Analyse bekannte Verhältnis von Bi zu Cd entspricht nicht notwendigerweise genau der Zusammensetzung jedes einzelnen Partikels. Da alle Komponenten vor dem Erstarren in der Schmelze homogen verteilt waren, ist es plausibel anzunehmen, dass sich beim Abschrecken das Verhältnis Bi-Cd in der Schmelze weitgehend homogen auf die Partikel überträgt. Man muss aber davon ausgehen, dass eine Verteilung der Cd-Konzentrationen der Partikel um den aus der chemischen Analyse bekannten Wert existiert. Über die Breite dieser Verteilung kann keine Aussage gemacht werden.

## 6.2 DSC-Messungen

Die DSC-Messungen wurden durchgeführt, um Erkenntnisse über das thermodynamische Gleichgewicht der kleinen Legierungspartikel zu gewinnen. Hierbei interessierte insbesondere die Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperaturen von der Zusammensetzung

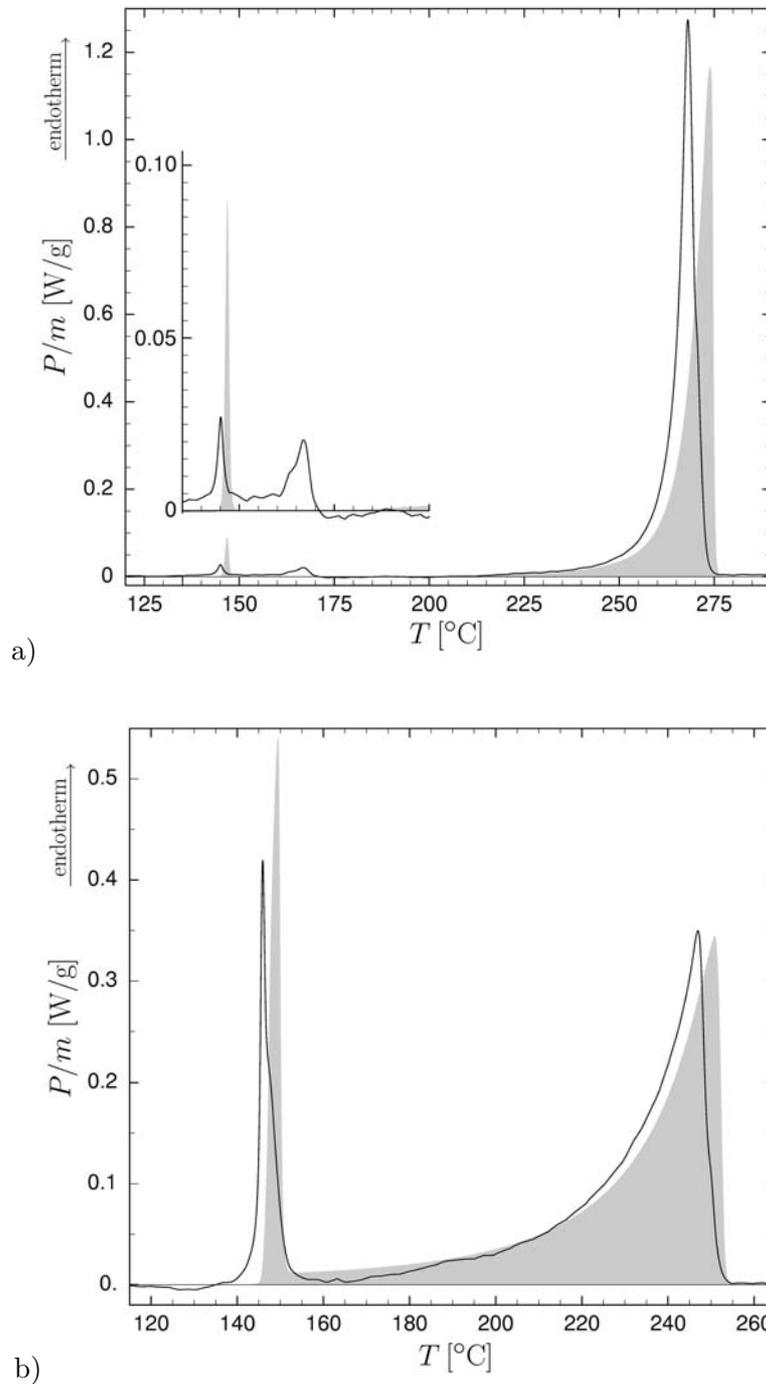
der Partikellegierung. Der große Vorteil von DSC-Messungen an einem kompletten Komposit gegenüber den *in situ* Schmelzexperimenten im TEM an einzelnen Partikeln ist die gute Statistik der Messergebnisse, da über die Verteilung der Cd-Konzentrationen der einzelnen Partikel gemittelt wird und deren Gesamtzusammensetzung bekannt ist. Nachteilig ist, dass das Messergebnis stark von der Größenverteilung der Partikel in der Probe beeinflusst wird, was eine Auswertung erschwert. Dieser Auswertung widmen sich die folgenden Abschnitte.

### 6.2.1 Vergleich Kompositproben – Referenzlegierung

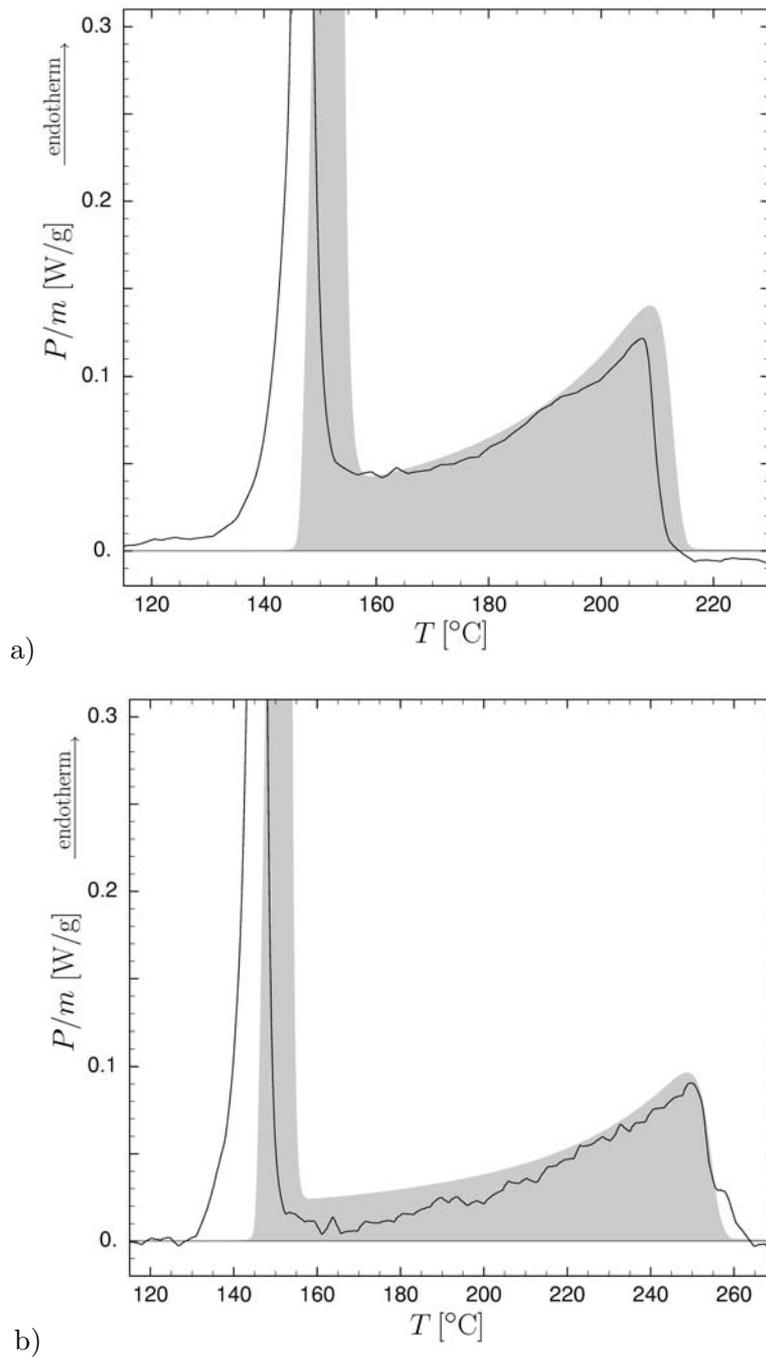
Ein Vergleich der DSC-Messungen an den Kompositen (Abbildung 5.9 bzw. 5.10 auf Seite 59 und 60) mit den Referenzlegierungen (Abbildung 5.13 auf Seite 64) zeigt auf den ersten Blick kaum Unterschiede. Das DSC-Signal der Kompositproben ist aufgrund der geringeren Partikelmasse etwas verrauschter als das der Referenzlegierungen. Die im Modell in den Abbildungen 3.4 oder 3.6 (auf Seite 35 bzw. 37) prognostizierte signifikante Veränderung der Signalform an der Liquiduslinie ist bei den DSC-Messungen an den Kompositen nicht zu erkennen. Ein Vergleich der DSC-Messungen des Referenzsystems (Abbildung 5.13 auf Seite 64) mit der Modellierung der DSC-Kurven für ein makroskopisches System (Abbildung 3.1 auf Seite 32) zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung und bestätigt die Anwendbarkeit des Modells in diesem Fall.

Für eine nähere Betrachtung zeigen die Abbildungen 6.1 und 6.2 einzelne DSC-Messkurven von Kompositproben mit verschiedenen Cd-Konzentrationen. Diesen Kurven ist jeweils das entsprechende Messergebnis der Referenzmessung unterlegt. Man erkennt in allen Beispielen eine augenscheinlich gute Übereinstimmung der Messkurven im Hinblick auf die aufgenommenen Schmelzenthalpien. Bei den in Abbildung 6.1 und 6.2 a) gezeigten Messungen sind die Solidus- und Liquidustemperaturen um etwa 5 K zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. In der Abbildung 6.2 b) trifft dies lediglich für die Solidustemperatur zu, wohingegen sich die Liquidustemperatur mit der der Referenzlegierung deckt. Die Liquidustemperaturen des Referenzsystems und die der Partikel sind in Abbildung 6.3 in ein Bi-Cd-Phasendiagramm aus der Literatur eingetragen. Man erkennt eine insgesamt gute Übereinstimmung der Werte für die Referenzlegierung mit den Werten aus der Literatur. Die für die Partikel ermittelten Liquidustemperaturen stimmen ebenfalls gut mit denen des Referenzsystems überein. Die zu erkennende Streuung der in dieser Arbeit ermittelten Werte ist von der selben Größenordnung wie die jener Messwerte, welche dem Phasendiagramm aus der Literatur zugrundeliegen [75]. Aus den vorliegenden Daten kann somit keine von der Partikelgröße abhängige Erniedrigung der Liquidustemperatur der Nanopartikel abgeleitet werden, wie sie im Modell in Erscheinung tritt. Ebenso wenig ist der im Modell auftretende ausgeprägte Liquiduspeak zu verifizieren. Bei beiden Befunden ist zu berücksichtigen, dass in den Messungen nicht nur die Population der kleinen Nanopartikel aufgeschmolzen wurde, sondern auch die Population der größeren Partikel. Sollte es zu einer Erniedrigung der Liquidustemperatur der kleinen Partikel kommen, so ist denkbar, dass ein hieraus resultierendes Signal vom Signal des Schmelzbereiches der großen Partikel überlagert wird und nicht zu identifizieren ist. Die Frage nach der Existenz einer von der Partikelgröße abhängigen Erniedrigung

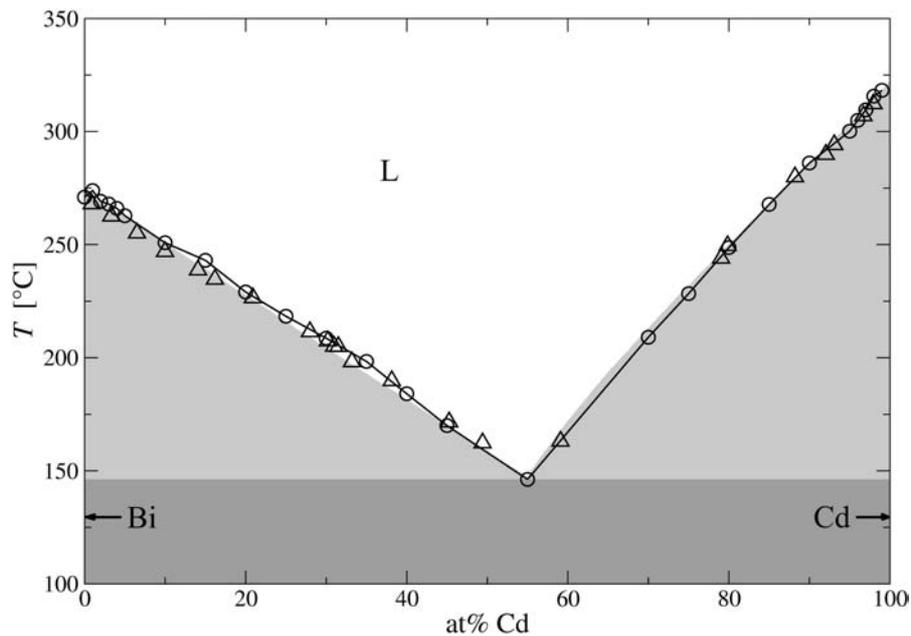
## 6 Auswertung und Diskussion



**Abbildung 6.1:** Vergleiche von DSC-Signalen von Kompositproben (Linie) mit DSC-Signalen der Referenzlegierungen vergleichbarer Zusammensetzung (graues Feld); a) Kompositprobe: 0.9 at% Cd-Anteil an den Partikeln, Referenzlegierung: 1.0 at% Cd, im Bild: Detailansicht des Solidussignals; b) Kompositprobe: 10.0 at% Cd-Anteil an den Partikeln, Referenzlegierung: 10.0 at% Cd.



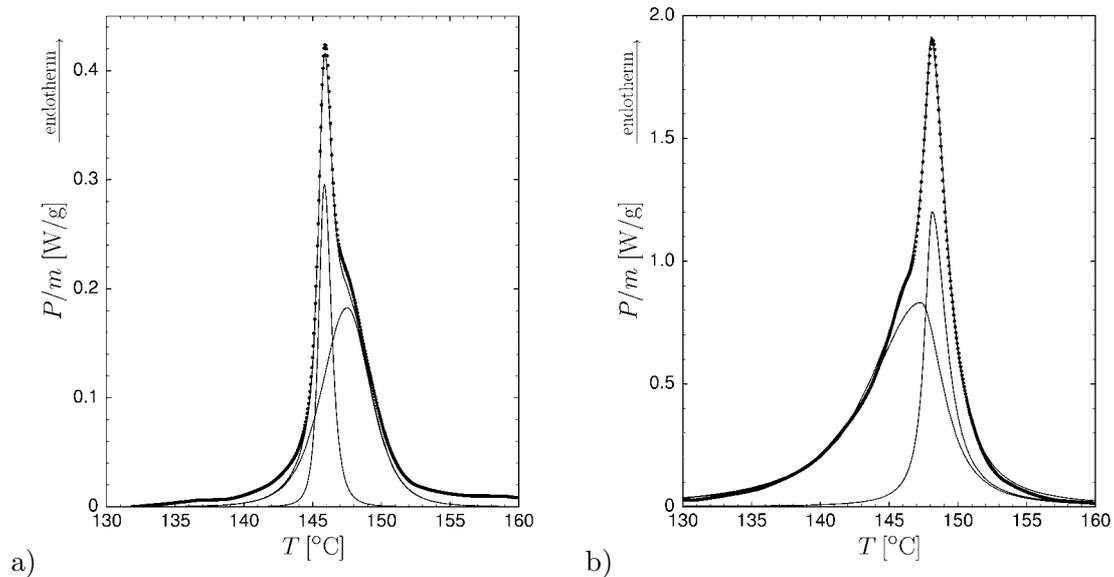
**Abbildung 6.2:** Vergleiche von DSC-Signalen von Kompositproben (Linie) mit DSC-Signalen der Referenzlegierungen vergleichbarer Zusammensetzung (graues Feld); a) Kompositprobe: 30.2 at% Cd-Anteil an den Partikeln, Referenzlegierung: 30.0 at% Cd; b) Kompositprobe: 79.8 at% Cd-Anteil an den Partikeln, Referenzlegierung: 80.0 at% Cd.



**Abbildung 6.3:** Liquidustemperaturen; Kreise mit Verbindungslinien: Werte für die Referenzlegierung (diese Arbeit); Dreiecke: Werte für die Legierungspartikel in den Kompositen (diese Arbeit); Schattierte Flächen: Phasendiagramm Bi-Cd aus der Literatur [71].

der Liquidustemperatur der Nanopartikel kann daher nicht geklärt werden.

Beim ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen hin verschobenen Solidussignal ist, wie schon im Ergebnisteil berichtet wurde, an den Soliduspeaks der Kompositproben eine Aufspaltung zu erkennen. Es erscheint plausibel, dass dies eine Folge der bimodalen Größenverteilung der Partikel ist und die eutektischen Schmelzreaktionen der zwei Populationen bei verschiedenen Temperaturen stattfinden (siehe Abschnitt 6.1.2). Wie in den Detailabbildungen 5.11 und 5.12 auf Seite 61 und 62 gut zu erkennen ist, handelt es sich um zwei Peaks verschiedener Intensität. Das Maximum des größeren liegt relativ stabil bei einer Temperatur nahe der eutektischen Temperatur der Legierung Bi-Cd. Auf der Cd-ärmeren Seite der Legierung ist der kleinere Peak gegenüber dem größeren zu höheren Temperaturen hin verschoben. Das Maximum des kleinen Peaks wandert mit zunehmender Cd-Konzentration zu niedrigeren Temperaturen. Es ist im mittleren Cd-Konzentrationsbereich (im Bereich der eutektischen Zusammensetzung der ausgedehnten Legierung) eindeutig bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Maximums des größeren Peaks zu identifizieren. Mit weiterem Anstieg der Cd-Konzentration fällt eine genaue Beurteilung der Peaklage des kleineren Peaks aufgrund des schwachen Messsignals zunehmend schwerer. Jedoch scheint der Peak seinen Trend zu niedrigeren Temperaturen hin nicht fortzusetzen. Im folgenden Abschnitt wird versucht, diesen qualitativen Befund zu quantifizieren.



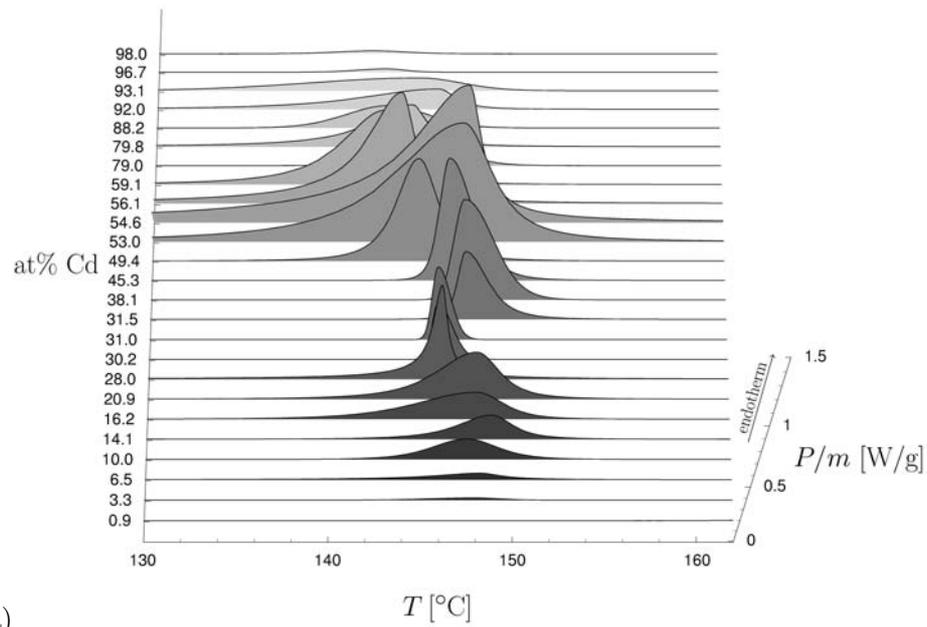
**Abbildung 6.4:** Beispiele für die numerische Anpassung an das Solidussignal der Kompositproben; Punkte: das DSC-Messsignal, darüber überlagerte Linie: Summe der beiden angepassten Peaks der Schmelzreaktionen der Partikelpopulationen (Linien innerhalb des Peaks); jeweils für eine Probe mit einem Cd-Anteil an den Partikeln von a) 10 at% und b) 53 at%.

### 6.2.2 Analyse der Soliduspeaks

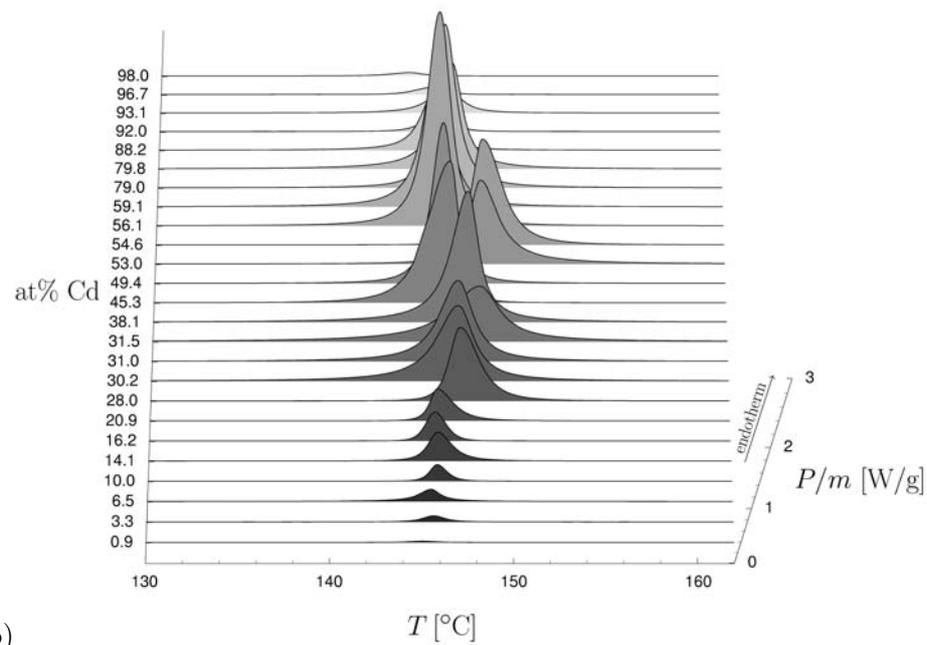
Um Informationen über die das Solidussignal bildenden Einzelpeaks zu erhalten, wurden die Solidussignale aller vermessenen Nanopartikelproben numerisch durch zwei einzelne Peaks, wie in Abbildung 6.4 gezeigt, angepasst. Für die numerische Anpassung wurde eine PearsonVII-Funktion [81] verwendet, für welche durch Kombination zweier Hälften mit unterschiedlicher Halbwertsbreite Asymmetrie zugelassen wurde. Bei der Anpassung wurden alle Parameter freigegeben, da kein sicheres Modell für den Einfluss der Partikelgrößenverteilung und des größenabhängigen Schmelzverhaltens zur Verfügung stand. Die numerische Anpassung wurde an den Solidussignalen sämtlicher Kompositproben durchgeführt. Es ergaben sich jeweils ein schmaler Peak hoher Intensität und ein breiterer Peak mit einer niedrigeren Intensität. Entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 6.1.2 lassen sich die schmalen Peaks dem Schmelzen in den größeren Partikeln zuordnen und die breiteren Peaks dem Schmelzen in den kleineren Partikeln. Die Abbildung 6.5 bzw. 6.6 zeigen die separierten Peaks im Vergleich. Man erkennt, dass das Ergebnis der Anpassung in dem Bereich, in welchem sich die Peaks nahezu vollständig überlagern, nicht eindeutig ausfällt. Dies trifft für die Peaks der Cd-Konzentrationen 30.2 at% bis 45.3 at% zu. Bei der Mehrzahl der Peaks der kleineren Partikel lässt sich die zuvor beschriebene Abhängigkeit von der Cd-Konzentration jedoch gut wiedererkennen.

In den Abbildungen 6.7 und 6.8 werden die aus den Anpassungen ermittelten Maxima und Mediane zusammenfassend abgebildet. Die Abbildung 6.9 zeigt die Onsets, die für

## 6 Auswertung und Diskussion

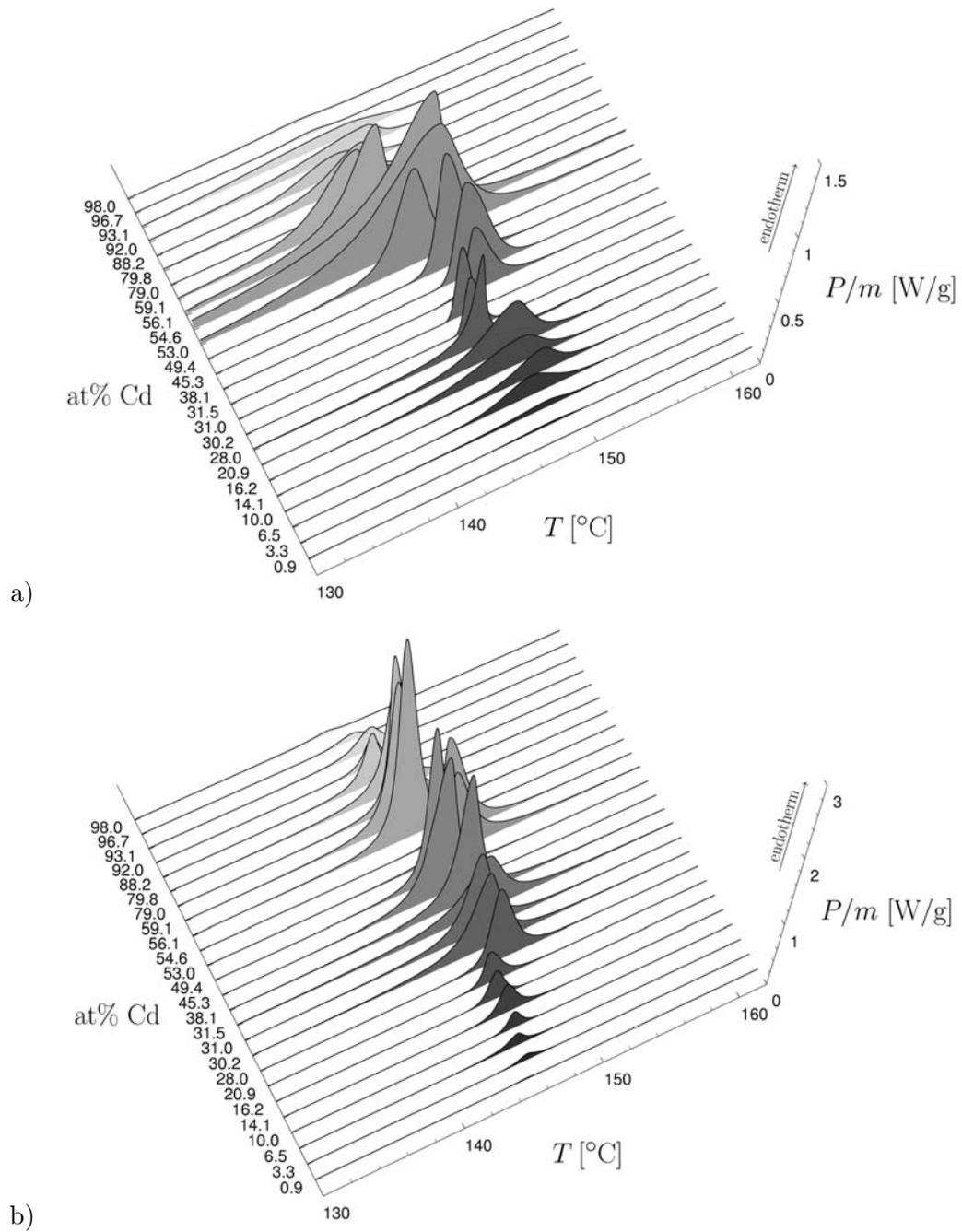


a)



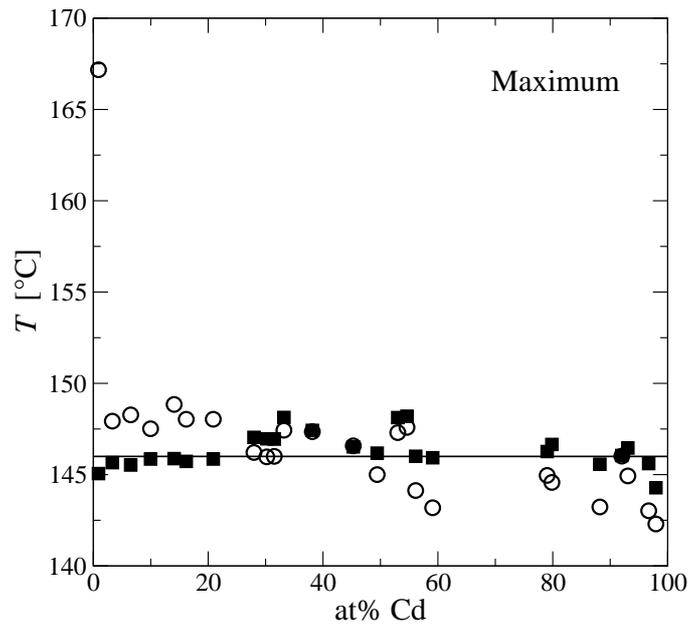
b)

**Abbildung 6.5:** Die Bilder zeigen die mit Hilfe einer numerischen Anpassung ermittelten Peaks für: a) die Schmelzreaktion der Population der kleinen Partikel und b) die Schmelzreaktion der Population der großen Partikel.

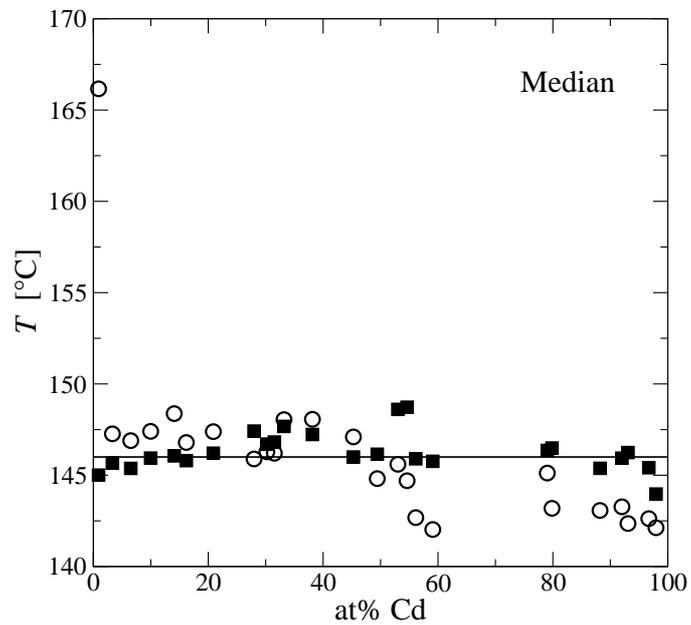


**Abbildung 6.6:** Diagramme wie in Abbildung 6.5, jedoch aus anderem Blickwinkel.

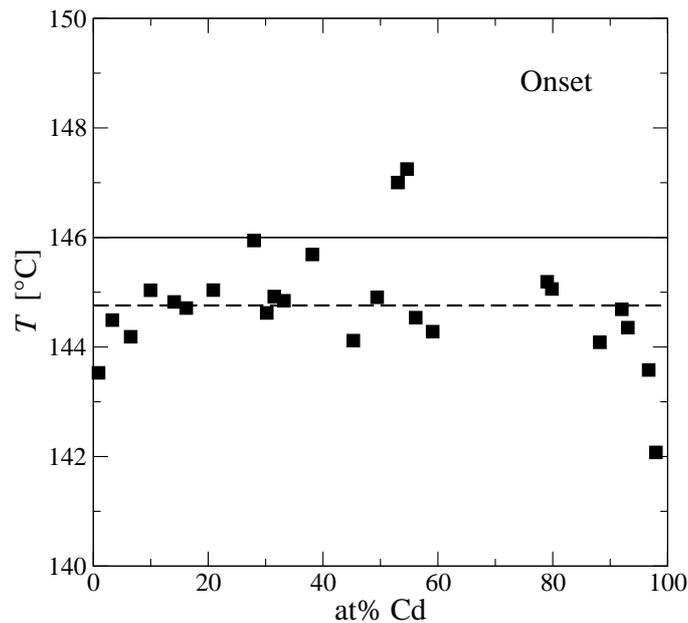
## 6 Auswertung und Diskussion



**Abbildung 6.7:** Temperatur des Maximums des Soliduspeaks in Abhängigkeit vom Cd-Anteil an den Partikeln des Komposits; Quadrate: Population der großen Partikel, Kreise: Population der kleinen Partikel, Linie: Literaturwert [71] eutektische Temperatur  $T_e = 146$  °C der Legierung Bi-Cd.



**Abbildung 6.8:** Temperatur des Medians des Soliduspeaks in Abhängigkeit vom Cd-Anteil an den Partikeln des Komposits; Quadrate: Population der großen Partikel, Kreise: Population der kleinen Partikel, Linie: Literaturwert [71] der eutektische Temperatur  $T_e = 146$  °C der Legierung Bi-Cd.

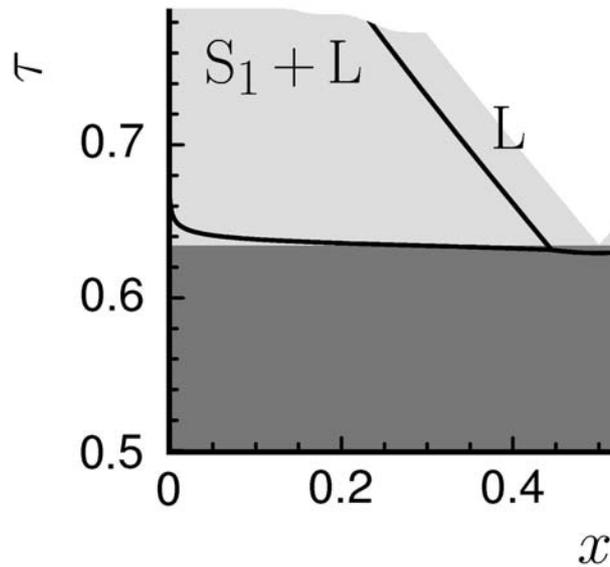


**Abbildung 6.9:** Quadrate: Temperatur des Onsets des Soliduspeaks der Population der großen Partikel in Abhängigkeit von deren Cd-Anteil, Linie: Literaturwert [71] der eutektische Temperatur  $T_e = 146\text{ °C}$  der Legierung Bi-Cd, Strichlinie: Mittelwert der Onsets der Population der großen Partikel.

die Peaks der Population der großen Partikel ermittelt wurden. Eine Bestimmung der Onsets macht für die Peaks der kleinen Partikel keinen Sinn, da der Onset für einen Peak, welcher aus einer unbekanntem Partikelgrößenverteilungsfunktion resultiert, nicht sinnvoll zu definieren ist.

Im folgenden werden zunächst die dem Schmelzen der Population der großen Partikel zugeordneten Datenpunkte (Quadrate) betrachtet. Alle drei Abbildungen zeigen für die großen Partikel eine von der Cd-Konzentration relativ unabhängige Lage der Maxima, Mediane und Onsets. Alle drei Werte liegen nahe der eutektischen Temperatur der ausgedehnten Legierung, was für die Zuordnung der Peaks zu den großen Partikeln spricht. Für diese Partikel ist auf Grund ihrer Größe ein Schmelzverhalten wie bei einer ausgedehnten Legierung zu erwarten. Der Mittelwert der gemessenen Onsettemperaturen beträgt  $144.8\text{ °C}$  mit einer Standardabweichung von  $\pm 1.1\text{ K}$ . Der Mittelwert der Onsets der eutektischen Temperatur liegt somit um  $1.8\text{ K}$  unter dem für die Referenzlegierungen ermittelten Mittelwert von  $146.0\text{ °C}$ , welcher auch dem Literaturwert der Legierung Bi-Cd entspricht. Die Temperaturdifferenz liegt in der Größenordnung der Erniedrigung der Solidustemperatur elementaren Bi bzw. Cd in einer Al-Matrix (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 42). Diese Erniedrigung ist bedingt durch eine Restlöslichkeit der Matrix in den flüssigen Partikeln. Die Partikel schmelzen somit bei der eutektischen Temperatur der Al-Bi- bzw. Al-Cd-Legierung. Es ist plausibel, ein ähnliches Verhalten auch im ternären Fall zu erwarten.

Die Datenpunkte, die dem Schmelzen der kleinen Partikel zugeordnet wurden (Krei-



**Abbildung 6.10:** Detailausschnitt aus dem in Abbildung 3.3 a) auf Seite 34 gezeigten Phasendiagramm für ein Modellpartikel der Größe  $D = 50$  nm. Zu niedrigen Konzentrationen  $x$  hin ist eine Erhöhung der Solidustemperatur (schwarze Linie am Übergang von hell- zu dunkelgrau) gegenüber der Solidustemperatur des makroskopischen Systems (Übergang von hell- zu dunkelgrau) zu erkennen.

se), zeigen im Gegensatz zu den eben besprochenen eine Abhängigkeit von der Cd-Konzentration. Ein Vergleich der Maxima und Mediane (Abbildungen 6.7 und 6.8) mit den ermittelten Größenverteilungen (Abbildung 5.6 auf Seite 55) lässt keine Korrelation erkennen. Der Effekt kann also nicht vordergründig durch einen Größeneffekt in Verbindung mit einer Zusammensetzungsabhängigkeit der Partikelgrößenverteilung (bzw. der mittleren Partikelgröße) erklärt werden.

In den Abbildungen 6.7 und 6.8 ist auf der Cd-armen Seite der Probenzusammensetzung bei 0.9 at% Cd eine praktisch vollständige Aufspaltung des DSC-Signals in separate Peaks zu beobachten. Wie in der Abbildung 6.1 a) zu erkennen ist, sind beide Peaks lediglich durch einen erhöhten Untergrund miteinander verbunden. Dies kann damit erklärt werden, dass die Populationen der großen und der kleinen Partikel nicht vollständig separiert sind. Der Peak bei der eutektischen Temperatur der Bi-Cd-Legierung ist dem Schmelzen der großen Partikel zuzuordnen. Das Maximum des zweiten Peaks liegt bei  $167.2^\circ\text{C}$  und sein Median bei  $166.2^\circ\text{C}$ . Dieser Peak ist mit einer im Modell vorhergesagten Erhöhung der Solidustemperatur kompatibel, welche zu niedrigen Konzentrationen hin besonders ausgeprägt sein sollte (siehe Abbildung 6.10).

Die Maxima und Mediane der Peaks der nächst höheren Cd-Konzentrationen bis etwa 25 at% liegen ebenfalls über denen der großen Partikel. Hieraus kann man schließen, dass in diesem Konzentrationsbereich die kleinen Partikel bei Temperaturen oberhalb der Solidustemperatur der Population der großen Partikel schmelzen. Dies bedeutet, dass in diesem Konzentrationsbereich eine abnehmende Partikelgröße ebenfalls eine Schmelz-

punkterhöhung zur Folge hat. Diese ist geringer ausgeprägt als die der Probe mit 0.9 at% Cd. Dieser Befund erweist sich ebenfalls als kompatibel mit den Ergebnissen des Modells, welches in Bereichen geringer Konzentrationen bis etwa  $x = 0.25$  (siehe Abbildung 6.10) eine leichte Erhöhung der Solidustemperatur vorhersagt. Dies scheint im Gegensatz zu den Befunden aus den Schmelzexperimenten im TEM zu stehen; jedoch haben diese im hier betrachteten Konzentrationsbereich, wie in Abschnitt 6.3 diskutiert wird, keine Aussagekraft.

Innerhalb eines Konzentrationsbereiches von etwa 30 bis 45 at% Cd überqueren die Mediane bzw. Maxima der kleinen Partikel die an relativ konstanter Stelle liegenden Mediane bzw. Maxima der großen Partikel. In diesem Bereich ergaben sich bei der Peakanpassung für beide ermittelten Peaks schmale Peakbreiten, was zur bereits erwähnten problematischen Peakanpassung und Peakzuordnung führte. Die Überlagerung der Peaks deutet darauf hin, dass die kleinen Partikel im Komposit ebenso wie die Partikel des Modells in diesem Konzentrationsbereich eine geringere Größenabhängigkeit der Solidustemperatur zeigen als in den benachbarten Konzentrationsbereichen.

Im sich anschließenden Bereich lassen sich wieder je ein schmaler und ein breiter Peak an das Messsignal anpassen. Die Mediane und Maxima des schmalen Peaks (kleine Partikel) tendieren weiter zu niedrigeren Temperaturen. Dies ist ebenfalls kompatibel mit den Ergebnissen des Modells. Ab etwa dem Erreichen der eutektischen Zusammensetzung, bei welcher es im Modell zur größten Absenkung der Solidustemperatur kommt, liegen die Mediane und Maxima der kleinen Partikel auf der gesamten Cd-reichen Seite der Legierung unterhalb der Solidustemperatur der großen Partikel, ohne einen weiteren eindeutigen Trend zu höheren oder niedrigeren Temperaturen erkennen zu lassen. Für diesen Befund kann das Modell keine Erklärung liefern. Ein möglicher Grund hierfür ist darin zu suchen, dass im realen System existierende Unterschiede, wie beispielsweise sich unterscheidende spezifische Grenzflächenenergien, im Modell nicht berücksichtigt werden.

## 6.3 In situ Schmelzexperimente im TEM

Mit dem heizbaren TEM-Probenhalter ist es möglich, Legierungspartikel während des Heizens bei Phasenübergängen zu beobachten. Da hierbei jedoch keine kalorimetrischen Messungen möglich sind, ist man bei der Ermittlung von Phasenumwandlungstemperaturen auf Veränderungen des Partikels angewiesen, die auf dem Leuchtschirm erkennbar sind (siehe Abschnitt 4.5.3). Bei einkomponentigen Partikeln kann ein Schmelzen durch ein Verschwimmen des Beugungsbildes des Gitters detektiert werden. Dieses Verfahren wurde zuerst von Takagi [35] an Pb, Sn und Bi angewendet. Diese und weitere Untersuchungen [46] betrachteten jeweils größere Verteilungen von Partikeln auf Substraten. Durch Begrenzung der bestrahlten Fläche wurde die Zahl der betrachteten Partikel reduziert [82], bis schließlich an einzelnen Partikeln gebeugt werden konnte [52]. Wichtig für die Zuverlässigkeit der Methode bei Betrachtung einzelner Partikel ist, dass die Kristallorientierung während des Heizens bis zum Schmelzen erhalten bleibt und das Partikel nicht wegkippt. Bei kleinen Partikeln können außerdem Instabilitäten der Kristallstruktur (Änderung der Kristallorientierung in Verbindung mit spontan auftretenden und

verschwindenden Zwillingsebenen) beobachtet werden [83], welche sich ebenso unmittelbar auf das Beugungsbild auswirken, wie eine Rotation der Partikel [52].

Bei Legierungspartikeln verläuft das Schmelzen im Allgemeinen kontinuierlich. Will man das Einsetzen der eutektischen Reaktion am Beugungsbild erkennen, so muss man das Beugungsbild derjenigen Phase betrachten, welche in der eutektischen Reaktion komplett in Lösung geht. Aufgrund der mit der Temperaturerhöhung einhergehenden Drift der Partikelposition war es nicht möglich, den Strahl auf den kleinen interessierenden Bereich des Partikels zu fokussieren. Es bliebe hier die Möglichkeit, ebenfalls an einer Verteilung von Partikeln zu beugen [84]. Da jedoch das Verhalten einzelner Partikel interessierte, wurden die eutektischen Reaktionstemperaturen durch Beobachtung der Kontraständerung im Partikel ermittelt (siehe 4.5.3).

Bei der Bewertung der Daten ist zu berücksichtigen, dass hier im Gegensatz zu den DSC-Messungen, in denen über viele Partikel gemittelt wird, lediglich einige wenige Partikel betrachtet werden. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich Schwankungen in der Zusammensetzung der Partikel in der Messung niederschlagen. Dies könnte mit zur Streuung der ermittelten Temperaturen beitragen (siehe Abbildung 5.16). Selbst wenn dieses statistische Manko durch eine größere Anzahl von Messungen gelindert würde, bleibt die Frage, ob das Schmelzen eines Partikels in dem sehr dünnen Beobachtungsbereich der TEM-Probenfolie repräsentativ für das Schmelzverhalten in ausgedehnteren Bereichen der Matrix ist. So ist denkbar, dass durch das Erwärmen hervorgerufene mechanische Spannungen in den dünnen Folienbereichen besser relaxieren und so Einfluss auf die Temperatur der eutektischen Reaktion haben. Auf diese Weise könnten lokal unterschiedliche Probendicken ebenso wie die vermuteten lokalen Schwankungen der Legierungszusammensetzungen einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Ebenfalls ist eine lokale Erwärmung durch den Elektronenstrahl zu berücksichtigen. Auch diese wäre abhängig von der unmittelbaren Umgebung der Partikel. Bei Vorversuchen zu dieser Arbeit wurde beispielsweise ein Aufschmelzen durch den Elektronenstrahl an etwa 50 nm dicken Filamenten aus einer ebenfalls niedrigschmelzenden, in einer porösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix [85, 86] eingebetteten, Bi-Pb-Legierung ( $T_e = 125.5^\circ\text{C}$ ) beobachtet worden. Der Probenhalter wurde dabei nicht beheizt und befand sich bei Raumtemperatur. Lereah *et al.* [29] berichten von möglichen Temperaturerhöhungen bis zu 100 K in Partikeln, abhängig von Elektronenstrahlstärke, Probengeometrie, thermischer Leitfähigkeit und thermischem Kontakt.

Trotz der genannten Bedenken kann jedoch festgestellt werden, dass sich die eutektische Reaktionstemperatur etwa proportional zur reziproken Partikelgröße verhält. Dieses Verhalten wird ebenfalls bei vielen einkomponentigen Partikeln mit freier Oberfläche beobachtet [46, 28]. Die Legierungspartikel weisen also eine mit abnehmender Partikelgröße abnehmende eutektische Temperatur auf. Dies scheint im Gegensatz zu den Ergebnissen der DSC-Messungen, nämlich einer Erhöhung der eutektischen Temperatur für Cd-Anteile unter etwa 25 at%, zu stehen. Jedoch sind die Ergebnisse der TEM-Versuche nicht direkt mit den DSC-Ergebnissen vergleichbar, da der Hauptbeitrag zum DSC-Signal der Population der kleinen Partikel von Partikeln mit Größen um 100 nm herrührt, wie an der volumengewichteten Größenverteilung (Abbildung 5.6 auf Seite 55) zu sehen ist. Die in der DSC bei Partikeln dieser Größe erkennbaren konzentrationsabhängigen Ver-

### 6.3 *In situ* Schmelzexperimente im TEM

schiebungen der Solidustemperatur (im Bereich weniger Kelvin) können aufgrund des großen Fehlers bei den Temperaturmessungen im TEM nicht detektiert werden. Umgekehrt können die großen Erniedrigungen der Solidustemperatur der kleineren Partikel (der Population der kleinen Partikel) in den DSC-Signalen mangels Masse nicht mehr identifizieren werden.

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Auswirkungen der Exzessenergien der inneren Phasengrenzflächen in kleinen nanoskaligen Legierungssystemen auf deren Phasengleichgewicht zu untersuchen. Hierzu wurden zwei Ansätze verfolgt. Im ersten Ansatz wurden mit einem einfachen Modell größenabhängige Phasendiagramme für ein binäres Legierungspartikel berechnet. Für den zweiten Ansatz wurden Kompositproben präpariert, bestehend aus Bi-Cd-Legierungspartikeln, welche in eine Al-Matrix eingebettet sind. An diesen Kompositen wurden kalorimetrische Messungen mittels DSC zur Bestimmung der Solidus- und Liquidustemperaturen durchgeführt.

### Modell

In einer grundlegenden Betrachtung zweier beliebiger Phasen mit einer gemeinsamen Grenzfläche wurde derer Exzessenergiebeitrag bei der Berechnung der freien Energie dieses Systems berücksichtigt. Da der Flächeninhalt der Phasengrenzfläche eine nichtlineare Funktion der Phasenanteile ist, lässt sich das Gleichungssystem zur Bestimmung der Gleichgewichtsenergie, dessen Lösung bei vernachlässigter Exzessenergie (makroskopischer Fall) die bekannte Doppeltangente ist, nicht mehr analytisch lösen. Eine weitere Konsequenz hieraus ist der Verlust der Invarianz der Löslichkeiten der Phasen bezüglich der Gesamtzusammensetzung im Zweiphasengebiet des Modells, was u.a. zur Folge hat, dass im Phasendiagramm das Hebelgesetz (grafisch) nicht mehr anwendbar ist.

Um die Auswirkungen der Exzessenergie auf das thermodynamische Gleichgewicht genauer zu untersuchen, wurde ein Partikel, bestehend aus einer einfachen eutektischen Legierung ohne Randlöslichkeiten der festen Phasen modelliert. Die Größe des Partikels bestimmt den relativen Beitrag der Grenzflächenenergie zur gesamten freien Energie des Systems. An das Legierungspartikelmodell wurden folgende Anforderungen gestellt: es sollte in der Lage sein, die prinzipiellen Auswirkungen der Änderungen der inneren Phasengrenzfläche bei Phasenumwandungen auf das thermodynamische Gleichgewicht zu beschreiben und dabei eine Abschätzung für die Größenordnung der zu erwartenden Änderungen im Phasendiagramm liefern. Im Hinblick auf die notwendige numerische Auswertung des Modells, und um es speziell auf die Untersuchung der Auswirkungen der Änderungen der inneren Phasengrenzfläche hin auszurichten, wurden Vorgaben für die Form des Partikels und die Materialeigenschaften der beteiligten Phasen eingeführt. Als Form wurde eine Kugel gewählt, deren Durchmesser im Modell als Größenparameter dient. Für die Materialparameter der festen Phasen wurden identische Werte angenommen, für die flüssige Phase wurde eine ideale Lösung angesetzt und für die spezifischen Grenzflächenenergien der Phasengrenzflächen ein identischer Wert verwendet. Mit diesen Vereinfachungen wurde gewährleistet, dass Änderungen, welche sich im Phasendia-

gramm gegenüber dem makroskopischen Fall zeigen, eindeutig der sich bei Phasenumwandlungen verändernden inneren Phasengrenzfläche zugeordnet werden können. Für die Materialparameter wurden für Metalle typische Werte verwendet.

Für dieses idealisierte Legierungspartikel wurden zunächst die Gleichgewichtsenergien bestimmt. Im Zweiphasengebiet fest-flüssig musste hierzu mit einer numerischen Minimumsuche die Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmt werden, welche bei vorgegebener Gesamtkonzentration die freie Energie minimiert. Für verschiedene Partikelgrößen wurden mit den ermittelten Gleichgewichtsenergien Phasendiagramme erstellt. Mit Hilfe der ebenfalls ermittelten Phasenanteile der flüssigen Phase konnten DSC-Messungen für das Partikel simuliert werden. Diese geben Aufschluss über zu erwartende Besonderheiten bei DSC-Messungen an realen Systemen.

Es wurde festgestellt, dass der mit abnehmender Partikelgröße zunehmende Einfluss der Grenzflächenenergie im Phasendiagramm zu folgenden Veränderungen führt:

- der Stabilitätsbereich der flüssigen Phase ist gegenüber dem makroskopischen System vergrößert, die Stabilitätsbereiche der Zweiphasengebiete sind eingengt;
- die Solidustemperatur ist nicht mehr invariant gegenüber der Zusammensetzung der Legierung;
- der eutektische Punkt wird zu einem Konzentrationsintervall, in welchem die Legierung diskontinuierlich schmilzt.

Diese Veränderungen werden schon für Partikelgrößen ab 100 nm abwärts signifikant und sind so für eine experimentelle Untersuchung zugänglich. Neben den Veränderungen des Phasendiagramms kommt es zu einer Unstetigkeit der Zusammensetzung der flüssigen Phase beim Überschreiten der Liquidustemperatur. Dies führt in den simulierten DSC-Kurven zu einem ausgeprägten Peak, der vom spontanen Aufschmelzen der restlichen festen Phase herrührt.

## Experiment

Mit der Technik des Schmelzspinnens wurden Kompositproben, bestehend aus Legierungsausscheidungen, in einer inerten Matrix präpariert. Als Matrixmaterial wurde Al verwendet. Die Legierungspartikel bestanden aus einer Bi-Cd-Legierung, deren Zusammensetzung für eine Probenserie über den gesamten Konzentrationsbereich variiert wurde. Die Bi-Cd-Legierung ist eine einfache eutektische Legierung, deren feste Phasen ineinander unlöslich sind. Die festen Phasen schmelzen weit unterhalb von Al und sind im festen Zustand in Al unlöslich. Das Phasendiagramm zeigt qualitativ eine hohe Ähnlichkeit mit dem des im theoretischen Teil entworfenen Modells. Das Al besitzt eine geringe Restlöslichkeit in flüssiger Bi-Cd-Legierung, was in den Partikeln zu einer leichten Erniedrigung der eutektischen Reaktionstemperatur führt.

Untersuchungen mit dem TEM ergaben eine bimodale Größenverteilung der Partikel mit zwei dominanten Populationen, eine mit Größen von 5–200 nm und eine mit Größen von etwa 1  $\mu\text{m}$ . In TEM-Übersichtsaufnahmen wurden von allen Proben für die Population der kleineren Partikel stichprobenartig Größenverteilungen bestimmt. Für deren

## 7 Zusammenfassung

Mediane ergaben sich Werte um 30 nm. Somit lagen die Partikel in einem Größenbereich, in dem im Modell bereits signifikante Änderungen des Phasendiagramms auftreten. Mit Anlassversuchen und anschließenden TEM-Untersuchungen wurde verifiziert, dass die Kompositproben in ihrer Struktur im Wesentlichen stabil und somit für die Untersuchung reversibler Phasenübergänge geeignet sind. Mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen wurde die Phasenverteilung der Partikel untersucht. Hierbei konnte verifiziert werden, dass die Partikel jeweils aus genau zwei Phasenbereichen bestehen, einer Bi und einer Cd-Phase. Die Partikel weisen damit eine große geometrische Ähnlichkeit mit dem Modell auf.

An Proben des mittleren Konzentrationsbereiches wurden *in situ* TEM-Schmelzexperimente durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die eutektische Schmelzreaktion in Partikeln von Größen unterhalb 100 nm mit abnehmender Größe bei zunehmend niedrigeren Temperaturen auftritt.

Weiter wurden an Proben des gesamten Cd-Konzentrationsbereichs kalorimetrische Untersuchungen mittels DSC durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den DSC-Messungen an einer Probenserie von Bi-Cd-Legierungen verglichen. Es konnte der Verlust der Invarianz der Solidustemperatur der Legierungspartikel verifiziert werden. Der im Schmelzbereich störende Signalanteil der großen Partikel macht sich bei der eutektischen Reaktion mit einem relativ schmalen Schmelzpeak bemerkbar. Somit bleibt das leicht verschobene Signal der kleinen Partikel unterscheidbar von dem der großen Partikel. Auf der Cd-armen Seite zeigte die Solidustemperatur der kleinen Partikel ein Verhalten, welches dem des Modells qualitativ sehr ähnlich ist. Zu niedrigen Cd-Konzentrationen hin konnte eine Erhöhung der Solidustemperatur gegenüber der eutektischen Temperatur der makroskopischen Legierung festgestellt werden. Im Bereich der eutektischen Zusammensetzung verschiebt sich die Solidustemperatur zu niedrigeren Temperaturen. Auf der Cd-reichen Seite oberhalb der eutektischen Zusammensetzung zeigten die Legierungspartikel ein anderes Verhalten als das Modell. Die Solidustemperatur blieb zu Werten unterhalb der eutektischen Temperatur der großen Partikel verschoben. Ein eindeutiger Trend für die weitere Entwicklung mit Zunahme der Cd-Konzentration konnte in diesem Bereich nicht identifiziert werden.

Eine Verschiebung der Liquidustemperatur sowie der im Modell ausgeprägte Peak am Ende des kontinuierlichen Schmelzens der kleinen Partikel konnten aufgrund der vollständigen Überlagerung durch das Signal der Population der großen Partikel nicht festgestellt werden. Gleiches gilt für das Konzentrationsintervall des diskontinuierlichen Schmelzens.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist, anhand eines Modells die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Exzessenergien von Phasengrenzflächen bei der Bestimmung von Phasengleichgewichten in nanoskaligen Legierungssystemen zu belegen. Dieser theoretische Befund konnte mit den Ergebnissen kalorimetrischer Messungen an einem Komposit aus Legierungspartikeln in einer Matrix bestätigt werden.

## Ausblick

Bei der Fortentwicklung des Modells wird es wichtig sein, die Restriktion, welche zur numerischen Auswertung eingeführt wurde, zu lockern. So wäre es wünschenswert, mit dem Modell auch Fälle berücksichtigen zu können, in denen die Unterschiedlichkeit und in einem weiteren Schritt auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Grenzflächenenergien zugelassen sind. Unterschiede zwischen den spezifischen Grenzflächenenergien der einzelnen Phasengrenzflächen können die Geometrie der Phasenordnung entscheidend beeinflussen. So kann es beispielsweise zur Benetzung der einen Phase durch die andere kommen. Weiter wäre es interessant, Fälle mit verschiedenen Partikelformen zu untersuchen, um deren Einfluss genauer zu erforschen.

Um bei den experimentellen Untersuchungen an nanoskaligen Systemen die Qualität der kalorimetrischen Messungen zu verbessern, ist es notwendig, die Größenverteilungen der zu untersuchenden Modellsysteme drastisch einzuengen. Insbesondere wäre eine monomodale Größenverteilung, wie sie beispielsweise bei reinen Pb-Partikeln in Al-Matrix, welche durch Kugelmahlen präpariert wurden [27], auftritt, von Vorteil. Es liegt daher nahe, diese Präparationsmethode am Bi-Cd-System zu erproben. Eine enge monomodale Größenverteilung würde es ermöglichen, die Größenabhängigkeit der Phasengleichgewichte genauer zu untersuchen. Es könnte nicht zu einer Überlagerung von Signalen stark unterschiedlicher Partikelgrößen kommen, was eine genauere Auswertung erlaubt, bzw. diese – wie im Fall der Liquidustemperaturen – erst ermöglicht.

# A Anhang

## A.1 Versagen der Doppeltangentenkonstruktion im endlichen System

Um die Auswirkungen des Korrekturterms  $\Delta G_C$  in Gleichung 2.6 (Seite 11) in Abschnitt 2.1.2 zu veranschaulichen, wird ein Legierungspartikel mit den festen Stoffmengen  $N_1$  und  $N_2$  der Komponenten 1 und 2 betrachtet. Mit der Beziehung 2.2 (Seite 9) sowie  $p^i = N^i/N$ ,  $i = \alpha, \beta$  und Gleichung 2.6 erhält man für die gesamte freie Enthalpie  $G$  des Partikels, bestehend aus den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ :

$$G(T, N_1, N_2, x^\alpha, x^\beta) = N^\alpha g^\alpha(T, x^\alpha) + N^\beta g^\beta(T, x^\beta) + \Delta G_C. \quad (\text{A.1})$$

Es bezeichnet  $g^i$  die molare freie Energie der Phase  $i$  im ausgedehnten System als Funktion der Temperatur  $T$  und des Molenbruchs  $x^i$  der Komponente 2. Für die Stoffmengen im Partikel gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2, \\ N^i &= N_1^i + N_2^i, \quad i = \alpha, \beta, \\ N_n &= N_n^\alpha + N_n^\beta, \quad n = 1, 2. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Für die Molenbrüche erhält man die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} x &= N_2/(N_1 + N_2), \\ x^\alpha &= (N_2 - N_2^\beta)/(N_1 - N_1^\beta + N_2 - N_2^\beta), \\ x^\beta &= N_2^\beta/(N_1^\beta + N_2^\beta). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Befindet sich das System im Gleichgewicht, so gilt bei kleinem Stoffaustausch zwischen den Phasen:

$$\left. \frac{dG}{dN_n^\beta} \right|_{T, N_1, N_2, N_m^\beta} = 0, \quad n, m = 1, 2 \text{ mit } n \neq m. \quad (\text{A.4})$$

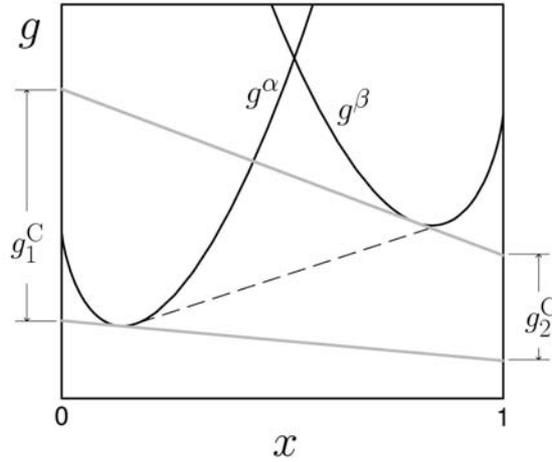
Hiermit folgt aus Gleichung 2.1 mit den Gleichungen A.2:

$$-g^\alpha + (N_1 - N_1^\beta + N_2 - N_2^\beta) \frac{\partial g^\alpha}{\partial N_n^\beta} + g^\beta + (N_1^\beta + N_2^\beta) \frac{\partial g^\beta}{\partial N_n^\beta} + \frac{\partial \Delta G_C}{\partial N_n^\beta} = 0, \quad (\text{A.5})$$

mit  $n = 1, 2$ . Aus den Gleichungen A.3 lassen sich bei konstantem  $N_2^\beta$  die Beziehungen

$$x^\alpha \frac{\partial N_1^\beta}{\partial x^\alpha} = N_1 - N_1^\beta + N_2 - N_2^\beta \quad \text{und} \quad -x^\beta \frac{\partial N_1^\beta}{\partial x^\beta} = N_1^\beta + N_2^\beta, \quad (\text{A.6})$$

### A.1 Versagen der Doppeltangentenkonstruktion im endlichen System



**Abbildung A.1:** Schematisches Diagramm der molaren freien Energien  $g^\alpha$  und  $g^\beta$  (für feste Teilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$ ) als Funktion der Zusammensetzung  $x$ ; graue Linien: Veranschaulichung der durch die Gleichungen A.9 und A.10 beschriebenen Tangenten; Strichlinie: die sich bei Vernachlässigbarkeit der Korrekturterme  $g_1^C$  und  $g_2^C$  aus den Gleichungen ergebende Doppeltangentenkonstruktion.

herleiten; für konstantes  $N_1^\beta$  erhält man

$$(x^\alpha - 1) \frac{\partial N_2^\beta}{\partial x^\alpha} = N_1 - N_1^\beta + N_2 - N_2^\beta \quad \text{und} \quad -(x^\beta - 1) \frac{\partial N_2^\beta}{\partial x^\beta} = N_1^\beta + N_2^\beta. \quad (\text{A.7})$$

Für den letzten Term in Gleichung A.5 und die Legierungspotentiale werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$g_n^C \equiv \frac{\partial \Delta G_C}{\partial N_n^\beta} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2 \quad \text{und} \quad m^i \equiv \frac{\partial g^i}{\partial x^i} \quad \text{mit} \quad i = \alpha, \beta. \quad (\text{A.8})$$

Setzt man die Gleichungen A.6, A.7 und A.8 in die entsprechenden Fälle der Gleichung A.5 ein, so ergibt sich für die molaren freien Energien folgendes Gleichungssystem:

$$g^\alpha - x^\alpha m^\alpha = g^\beta - x^\beta m^\beta + g_1^C, \quad (\text{A.9})$$

$$g^\alpha + (1 - x^\alpha) m^\alpha = g^\beta + (1 - x^\beta) m^\beta + g_2^C. \quad (\text{A.10})$$

Die Ausdrücke vom Typ  $g^i - x^i m^i$  und  $g^i + (1 - x^i) m^i$  mit  $i = \alpha, \beta$  stellen die Schnittpunkte der Tangenten an  $g^\alpha$  bei  $x^\alpha$  bzw. an  $g^\beta$  bei  $x^\beta$  mit der linken und der rechten Ordinate des Diagramms der molaren freien Energie dar (siehe Abbildung A.1). Wenn die Korrekturterme  $g_n^C$  in den Gleichungen A.9 und A.10 vernachlässigbar klein sind (wie im Fall einer ausgedehnten Legierung), erhält man die Beziehung  $m^\alpha = m^\beta$ ; die Tangenten decken sich und ergeben die bekannte Doppeltangente. Sind die Korrekturterme jedoch nicht vernachlässigbar, führt dies dazu, dass sich, wie in Abbildung A.1 dargestellt, die Tangenten im Gleichgewicht aufgrund der nicht verschwindenden Korrekturterme nicht decken können. Die im makroskopischen Fall anwendbare und anschauliche Doppeltangentenkonstruktion versagt somit im Fall genügend kleiner Partikel.

## A.2 Modellierung der Phasendiagramme

Das folgende *Mathematica*<sup>®</sup>-Notebook zeigt die praktische Umsetzung der in Abschnitt 2.3.4 auf Seite 22 beschriebenen Berechnung größenabhängiger Phasendiagramme für ein idealisiertes Legierungspartikel. Die verwendete Phasengrenzflächengeometrie ist in Kapitel 2.3.2 auf Seite 17 beschrieben.

### Berechnung des Phasendiagramms für ein idealisiertes Legierungspartikel

#### ■ Konstanten und Substitutionen

Nachladen notwendiger Pakete.

```
<< Graphics`Graphics`;  
<< Graphics`MultipleListPlot`;
```

Festlegung der notwendigen materialspezifischen Konstanten: Grenzflächenenergieparameter  $c$  (dimensionslos), von der Schmelzentropie  $\Delta S_f$  abhängige Parameter  $\sigma = \Delta S_f / R$  (dimensionslos) und das Atomvolumen  $\Omega$  in  $\text{nm}^3$ .  $\epsilon$  ist ein Hilfsparameter bei der numerischen Minimumsuche.

```
 $\epsilon = 0.01$ ;  
s1 = {c -> 0.9,  $\sigma$  -> 1.2,  $\Omega$  -> 0.015};
```

#### ■ Molare freie Enthalpie der Volumenphasen

$a[p]$  stellt die auf 1 normierte Grenzfläche zwischen zwei Phasen im phärischen Partikel in Abhängigkeit vom Phasenanteil  $p$  dar, d.h. für den Fall, dass die Phasen zwei Hemisphären ausfüllen gilt:  $a[0.5] = 1$ , und im Fall reiner Phasen gilt:  $a[0] = a[1] = 0$ . Es kann wahlweise der folgende, eine numerische Näherung berechnende, Ausdruck oder die darauf folgende empirische Näherung verwendet werden.

```
a[p_] = Which[p > 0.49999 & p < 0.50001, 1, p >= 0 & p <= 0.49999 || p >= 0.50001 & p <= 1,  
   $\frac{1}{\pi} \left( 2\pi \left( 1 - \text{Root}[-8 + 16p + 9 \#1 + 12 \#1^2 - 24p \#1^2 - 10 \#1^3 - 16p \#1^3 + 16p^2 \#1^3 - 12 \#1^4 + \right. \right.$   
     $\left. \left. 24p \#1^4 + 9 \#1^5 \&, 1 \right]^2 \right) \left( 1 - \sqrt{\left( 1 - \text{Root}[-8 + 16p + 9 \#1 + 12 \#1^2 - 24p \#1^2 - \right. \right.$   
     $\left. \left. 10 \#1^3 - 16p \#1^3 + 16p^2 \#1^3 - 12 \#1^4 + 24p \#1^4 + 9 \#1^5 \&, 1 \right]^2} \right) \right) /$   
     $\text{Root}[-8 + 16p + 9 \#1 + 12 \#1^2 - 24p \#1^2 - 10 \#1^3 - 16p \#1^3 + 16p^2 \#1^3 - 12 \#1^4 +$   
     $24p \#1^4 + 9 \#1^5 \&, 1 \right]^2$ ;
```

Analytische Näherung des obigen Ausdrucks:

```
a[p_] =  $2^{\frac{1}{3}} q^{\frac{2}{3}} + \left( 1 - 2^{\frac{1}{3}} \right) q / . q -> 4p(1-p)$ ;
```

Absolute Änderung der molaren freien Enthalpie durch die Grenzflächenenergie:

```
 $\Delta g[p_] = \frac{3}{2} a[p] c \frac{\Omega^{1/3}}{d}$ ;
```

## A.2 Modellierung der Phasendiagramme

Molare freie Enthalpie der flüssigen Bulk Phase (Ränder berücksichtigt):

$$g_L[\tau, x] = \text{If}[x > 0 \wedge x < 1, 1 + \tau \left( -1 + \frac{1}{\sigma} (x \text{Log}[x] + (1-x) \text{Log}[1-x]) \right), 1 - \tau];$$

Molare freie Enthalpie der festen Phasen:

$$g_{SS}[x_{Av}] = \Delta g[p] / . p \rightarrow 1 - x_{Av};$$

Molare freie Enthalpie im 2-Phasengebiet flüssig-fest. Für die Abhängigkeit von  $x_L$  werden außerhalb des Definitionsbereichs stetig Geraden angefügt, welche zur Funktion hin abfallen und so einen Trichter bilden.

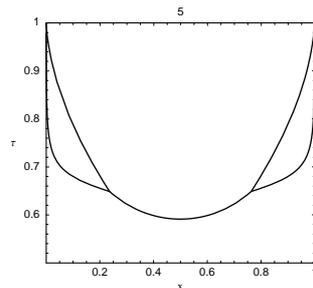
$$g_{SL}[\tau, x_{Av}, x_L] := \text{Which}[x_L < x_{Av}, g_L[\tau, x_{Av}] + (x_{Av} - x_L), x_L \geq x_{Av} \wedge x_L \leq 1, (1-p) g_L[\tau, x_L] + \Delta g[p] / . p \rightarrow 1 - x_{Av} / x_L, x_L > 1, (1-\tau) x_{Av} + \Delta g[p] + (x_L - 1) / . p \rightarrow 1 - x_{Av}]$$

### ■ Erzeugung eines oder mehrerer Phasendiagramme zu den in der points Liste angegebenen Korngrößen in nm.

**ACHTUNG: pro Phasendiagramm etwa 1 h Rechenzeit mit 1GHz Rechner**

Suche nach dem absoluten Minimum mit `gSLMin`. Die Funktion hat maximal zwei Minima. Das linke potentielle Minimum liegt bei  $x_L = x_{Av}$ . Das rechte wird mit der `FindMinimum`-Funktion gesucht. Wird letzteres gefunden, werden beide Funktionswerte von `gSL` miteinander verglichen und der kleinere Wert ausgewählt. Scheitert die `FindMinimum`-Funktion so befindet sich das absolute Minimum bei  $x_{Av}$ . Findet `FindMinimum` das linke Minimum mit einem  $x_L$ -Wert kleiner als  $x_{Av}$ , so wird mit dem exaktem Wert  $x_{Av}$  fortgefahren.

```
points = {5};
Do[{s4 = {d → points[dNow]};
  gSLMin[τ, xAv_] := {gSLMinLeft = FindMinimum[gSL[τ, xAv, xL] /. s4 /. s1, {xL, -0.1, 0}];
  gSLMinRight = FindMinimum[gSL[τ, xAv, xL] /. s4 /. s1, {xL, 1, 1.1}];
  gSLMinHelp = If[gSLMinLeft[[1]] < gSLMinRight[[1]], gSLMinLeft, gSLMinRight];
  If[Chop[xL /. gSLMinHelp[[2]] - xAv - 0.000001] < 0,
    {100, {xL → xAv}}, gSLMinHelp]};
  phasenList = {}; τPhase[xAv_] := {xAvH = If[xAv < 1/2, xAv, 1 - xAv];
  gSSNow = gSS[xAvH] /. s4 /. s1;
  τDiscont = Chop[τ /. Solve[gL[τ, xAvH] == gSS[xAvH] /. s4 /. s1, τ][[1]];
  τStart =
  If[xAvH ≥ 0.000001, τ /. FindMinimum[gSLMin[τ, xAvH][[1]], {τ, e, 1}][[2]], 10000];
  τSolid = If[gSSNow ≤ gSLMin[τStart, xAvH][[1]], ∞,
  τ /. FindRoot[gSSNow == gSLMin[τ, xAvH][[1]], {τ, {τStart, 0}}], ∞];
  τLiquid = τ /. FindRoot[gL[τ, xAvH] /. s4 /. s1 == gSLMin[τ, xAvH][[1]],
  {τ, {τStart, 0}}];
  xAv,
  τDiscont = If[gSLMin[τDiscont, xAvH][[1]] ≥ gSSNow, τDiscont, ∞],
  τSolid = If[gL[τSolid, xAvH] /. s4 /. s1 ≥ gSSNow, τSolid, ∞],
  τLiquid = If[gSSNow ≥ gL[τLiquid, xAvH] /. s4 /. s1, τLiquid, ∞];
  plot1 = Plot[{τPhase[xAv][[2]], τPhase[xAv][[3]], τPhase[xAv][[4]],
  {xAv, 0.0001, 0.9999}},
  PlotLabel → points[dNow],
  Frame → True,
  FrameLabel → {StyleForm[x, FontFamily → "Times"], StyleForm[τ, FontFamily → "Times"]},
  RotateLabel → False, AspectRatio → 0.9,
  PlotPoints → 25,
  FrameStyle → Thickness[0.004], PlotRange → {{0, 1}, {0.5, 1}},
  PlotStyle → {{RGBColor[0, 0, 0], Thickness[0.005]}, {RGBColor[0, 0, 0], Thickness[0.005]},
  {RGBColor[0, 0, 0], Thickness[0.005]}}, ImageSize → 200
  }, {dNow, 1, Length[points]}]
```



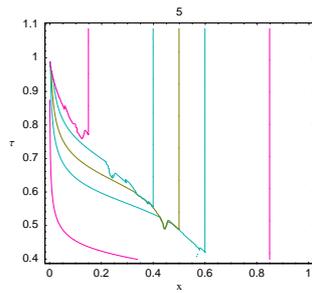
### ■ Erzeugung der Äquikonzentrationslinien für $x_L$

**ACHTUNG: für eine vernünftige Auflösung PlotPoints → 360 wählen (3 bis 4 h Rechenzeit), zum schnellen Ausprobieren tut's ein Wert von 15.**

`ContourPlot` berechnet die Äquikonzentrationslinien für alle Punkte in der  $x, \tau$ -Ebene, d.h. die Linien in Bereichen, in denen keine flüssige Phase vorliegt, müssen ausgeblendet werden. Je nach Feinheit des gewählten Gitters `PlotPoints` kommt es an den Sprungstellen zu Instabilitäten.

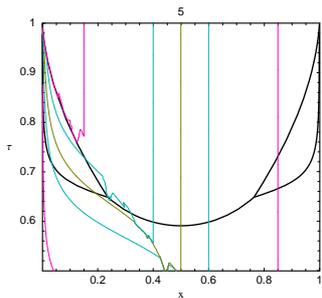
## A Anhang

```
plot2 = ContourPlot[xL /. gSLMin[ $\tau$ , xAv] [[2]],  
  {xAv, 0.001, 1}, { $\tau$ , 0.4, 1.09},  
  PlotPoints  $\rightarrow$  360,  
  Axes  $\rightarrow$  True,  
  Contours  $\rightarrow$  {0.15, 0.4, 0.5, 0.6, 0.85},  
  Frame  $\rightarrow$  True,  
  PlotLabel  $\rightarrow$  5,  
  ContourShading  $\rightarrow$  False, ContourStyle  $\rightarrow$  {{RGBColor[1, 0, 0.7], Thickness[0.003]},  
  {RGBColor[0, 0.7, 0.7], Thickness[0.003]}, {RGBColor[0.5, 0.5, 0], Thickness[0.003]},  
  {RGBColor[0, 0.7, 0.7], Thickness[0.003]}, {RGBColor[1, 0, 0.7], Thickness[0.003]}},  
  FrameLabel  $\rightarrow$  {StyleForm[x, FontFamily  $\rightarrow$  "Times"], StyleForm[ $\tau$ , FontFamily  $\rightarrow$  "Times"]},  
  RotateLabel  $\rightarrow$  False,  
  FrameStyle  $\rightarrow$  Thickness[0.004],  
  FrameTicks  $\rightarrow$  Automatic,  
  AspectRatio  $\rightarrow$  0.9,  
  ImageSize  $\rightarrow$  200];
```



Zusammenfassung des Phasendiagramms mit den Äquikonzentrationslinien:

```
Show[plot1, plot2]
```



Um eine vollständige Abbildung zu erhalten, kann aufgrund der Symmetrie des Modells eine Spiegelung der Äquikonzentrationslinien überlagert werden.

## A.3 Modellierung der Schmelzenthalpiekurven

Das folgende *Mathematica*<sup>®</sup>-Notebook zeigt die praktische Umsetzung der in Abschnitt 2.4.1 auf Seite 22 beschriebenen Berechnung von Schmelzenthalpiekurven für ein idealisiertes Legierungspartikel.

### Berechnung der Schmelzenthalpiekurven für ein idealisiertes Legierungspartikel

#### ■ Konstanten und Substitutionen

Nachladen notwendiger Pakete.

```
<< Graphics`Graphics`;  
<< Graphics`MultipleListPlot`;
```

Festlegung der notwendigen materialspezifischen Konstanten: Grenzflächenenergieparameter  $c$  (dimensionslos), von der Schmelzentropie  $\Delta S_\epsilon$  abhängige Parameter  $\sigma = \Delta S_\epsilon / R$  (dimensionslos) und das Atomvolumen  $\Omega$  in  $\text{nm}^3$ .  $\epsilon$  ist ein Hilfsparameter bei der numerischen Minimalsuche.

```
 $\epsilon = 0.01$ ;  
 $s1 = \{c \rightarrow 0.9, \sigma \rightarrow 1.2, \Omega \rightarrow 0.015\}$ ;
```

#### ■ Molare freie Enthalpie der Volumenphasen

$a[p]$  stellt die auf 1 normierte Grenzfläche zwischen zwei Phasen im phärischen Partikel in Abhängigkeit vom Phasenteil  $p$  dar, d.h. für den Fall, dass die Phasen zwei Hemisphären ausfüllen gilt:  $a[0.5] = 1$ , und im Fall reiner Phasen gilt:  $a[0] = a[1] = 0$ . Es kann wahlweise der folgende, eine numerische Näherung berechnende, Ausdruck oder die darauf folgende empirische Näherung verwendet werden.

```
 $a[p] = \text{Chop}[\text{Which}[p > 0.49999 \wedge p < 0.50001, 1, p \geq 0 \wedge p \leq 0.49999 \vee p \geq 0.50001 \wedge p \leq 1,$   
 $\frac{1}{\pi} (2\pi (1 - \text{Root}[-8 + 16p + 9\epsilon + 12\epsilon^2 - 24p\epsilon - 10\epsilon^3 - 16p\epsilon^3 + 16p^2\epsilon^3 - 12$   
 $\epsilon^4 + 24p\epsilon^4 + 9\epsilon^5 + 1\epsilon^2]) (1 - \sqrt{(1 - \text{Root}[-8 + 16p + 9\epsilon + 12\epsilon^2 -$   
 $24p\epsilon^2 - 10\epsilon^3 - 16p\epsilon^3 + 16p^2\epsilon^3 - 12\epsilon^4 + 24p\epsilon^4 + 9\epsilon^5 + 1\epsilon^2])})] /$   
 $\text{Root}[-8 + 16p + 9\epsilon + 12\epsilon^2 - 24p\epsilon - 10\epsilon^3 - 16p\epsilon^3 + 16p^2\epsilon^3 - 12\epsilon^4 +$   
 $24p\epsilon^4 + 9\epsilon^5 + 1\epsilon^2]]$ ;
```

Absolute Änderung der molaren freien Enthalpie durch die Grenzflächenenergie:

```
 $\Delta g[p_, d_] = \frac{3}{2} a[p] c \frac{\Omega^{2/3}}{d}$ ;
```

Molare freie Enthalpie der flüssigen Bulk Phase (Ränder berücksichtigt):

```
 $g_L[\tau_, x_] = \text{If}[x > 0 \wedge x < 1, \text{Chop}[1 + \tau (-1 + \frac{1}{\sigma} (x \text{Log}[x] + (1-x) \text{Log}[1-x]))], 1 - \tau]$ ;
```

Molare freie Enthalpie der festen Phasen:

```
 $g_{SS}[x_{Av}_, d_] = \Delta g[p, d] / . p \rightarrow x_{Av}$ ;
```

Molare freie Energie im 2-Phasengebiet flüssig–fest. Für die Abhängigkeit von  $x_L$  werden außerhalb des Definitionsbereichs stetig Geraden angefügt, welche zur Funktion hin abfallen und so einen Trichter bilden.

```
 $g_{SL}[\tau_, x_{Av}_, x_L_, d_] := \text{Which}[x_L < x_{Av}, g_L[\tau, x_{Av}] + (x_{Av} - x_L), x_L \geq x_{Av} \wedge x_L \leq 1,$   
 $p g_L[\tau, x_L] + \Delta g[p, d] / . p \rightarrow x_{Av} / x_L, x_L > 1, (1 - \tau) x_{Av} + \Delta g[p, d] + (x_L - 1) / . p \rightarrow x_{Av}]$ 
```

Suche nach dem absoluten Minimum der Funktion  $g_{SL}$  in Abhängigkeit von  $x_L$ . Die Funktion hat maximal zwei Minima. Das linke potentielle Minimum liegt bei  $x_L = x_{Av}$ . Das rechte wird mit der `FindMinimum`-Funktion gesucht. Wird letzteres gefunden, werden beide Funktionswerte von  $g_{SL}$  miteinander verglichen und der kleinere Wert ausgewählt. Scheitert die `FindMinimum`-Funktion so befindet sich das absolute Minimum bei  $x_{Av}$ . Findet `FindMinimum` das linke Minimum mit einem  $x_L$ -Wert kleiner als  $x_{Av}$ , so wird mit dem exaktem Wert  $x_{Av}$  fortgefahren.

## A Anhang

```
In[10]:= gSLMin[τ_, xAv_, d_] := {gSLMinLeft = {gL[τ, xAv] /. s1, {xL -> xAv}};
gSLMinRight = FindMinimum[gSL[τ, xAv, xL, d] /. s1,
{xL, 1, 1.000000001}, MaxIterations -> 120, WorkingPrecision -> 80];
gSLMinHelp = If[Chop[gSLMinLeft[[1]] - gSLMinRight[[1]], 10-10] <= 0,
gSLMinLeft, gSLMinRight, gSLMinLeft];
If[{xL /. gSLMinHelp[[2]]} - xAv < 0, {gL[τ, xAv] /. s1, {xL -> xAv}}, gSLMinHelp][[1]];
```

In den verwendeten reduzierten Einheiten entspricht die dem System bei der Temperatur  $\tau$  inwohnende Schmelzenthalpie  $\text{meltH}$  dem Anteil der flüssigen Phase  $p = x_{Av} / x_L$ .

```
In[11]:= meltH[τ_, xAv_, d_] := {gSLMinH = gSLMin[τ, xAv, d];
If[gSLMinH[[1]] ≥ gSS[xAv, d] /. s1, 0,  $\frac{x_{Av}}{x_L}$  /. gSLMinH[[2]]][[1]]
```

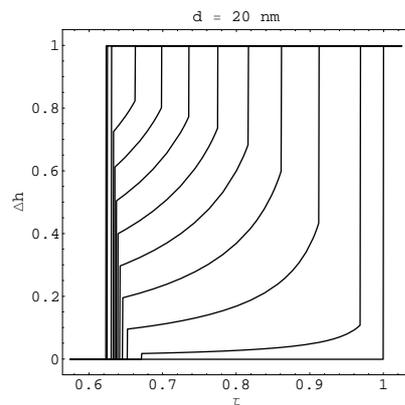
Schmelzenthalpie  $\text{meltH}$  als Funktion der Temperatur  $\tau$ .

$\text{meltH}[\tau, \text{Legierungszusammensetzung}, \text{Teichengröße in nm}]$ .

### ■ Ausgabe der Kurven

Die Kurvenschar beginnt links mit der Schmelzenthalpiekurve für eine Legierung mit einer Zusammensetzung von  $x = 0.5$  und endet rechts mit der Schmelzenthalpiekurve für eine reine Komponente.

```
In[15]:= kurven = Plot[{meltH[τ, 0.5, 20],
meltH[τ, 0.45, 20],
meltH[τ, 0.4, 20],
meltH[τ, 0.35, 20],
meltH[τ, 0.3, 20],
meltH[τ, 0.25, 20],
meltH[τ, 0.2, 20],
meltH[τ, 0.15, 20],
meltH[τ, 0.1, 20],
meltH[τ, 0.05, 20],
meltH[τ, 0.01, 20],
meltH[τ, 0.0000001, 20]},
{τ, 0.575, 0.1.025}, PlotLabel -> "d = 20 nm",
Frame -> True, AspectRatio -> 1,
PlotRange -> {-0.05, 0.1.05}, FrameLabel -> {"τ", "Δh"}, ImageSize -> 250];
```



## A.4 Modellierung der DSC-Messkurven

Das folgende *Mathematica*<sup>®</sup>-Notebook zeigt die praktische Umsetzung der in Abschnitt 2.4 auf Seite 22 beschriebenen Berechnung von DSC-Messkurven für ein idealisiertes Legierungspartikel.

### DSC-Kurvensimulation für ein idealisierte Legierungspartikel

#### ■ Konstanten und Substitutionen

Nachladen notwendiger Pakete.

```
<< Graphics`Graphics`;
<< Graphics`MultipleListPlot`;
<< Graphics`FilledPlot`;
<< Graphics`Graphics3D`;
```

Festlegung der notwendigen materialspezifischen Konstanten: Grenzflächenenergieparameter  $c$  (dimensionslos), von der Schmelzentropie  $\Delta S_f$  abhängige Parameter  $\sigma = \Delta S_f / R$  (dimensionslos) und das Atomvolumen  $\Omega$  in  $\text{nm}^3$ .  $\epsilon$  ist ein Hilfparameter bei der numerischen Minimumsuche.

```
 $\epsilon = 0.01;$ 
 $s1 = \{c \rightarrow 0.9, \sigma \rightarrow 1.2, \Omega \rightarrow 0.015\};$ 
```

#### ■ Molare freie Enthalpie der Volumenphasen

$a[p]$  stellt die auf 1 normierte Grenzfläche zwischen zwei Phasen im phärischen Partikel in Abhängigkeit vom Phasenanteil  $p$  dar, d.h. für den Fall, dass die Phasen zwei Hemisphären ausfüllen gilt:  $a[0.5] = 1$ , und im Fall reiner Phasen gilt:  $a[0] = a[1] = 0$ . Es kann wahlweise der folgende, eine numerische Näherung berechnende, Ausdruck oder die darauf folgende empirische Näherung verwendet werden.

```
 $a[p_] = \text{Chop}[\text{Which}[p > 0.49999 \wedge p < 0.50001, 1, p \geq 0 \wedge p \leq 0.49999 \vee p \geq 0.50001 \wedge p \leq 1,$ 
 $\frac{1}{\pi} (2\pi (1 - \text{Root}[-8 + 16p + 9\#1 + 12\#1^2 - 24p\#1^2 - 10\#1^3 - 16p\#1^3 + 16p^2\#1^3 - 12$ 
 $\#1^4 + 24p\#1^4 + 9\#1^5 \&, 1]^2) (1 - \sqrt{(1 - \text{Root}[-8 + 16p + 9\#1 + 12\#1^2 -$ 
 $24p\#1^2 - 10\#1^3 - 16p\#1^3 + 16p^2\#1^3 - 12\#1^4 + 24p\#1^4 + 9\#1^5 \&, 1]^2)))] /$ 
 $\text{Root}[-8 + 16p + 9\#1 + 12\#1^2 - 24p\#1^2 - 10\#1^3 - 16p\#1^3 + 16p^2\#1^3 - 12\#1^4 +$ 
 $24p\#1^4 + 9\#1^5 \&, 1]^2];$ 
```

Analytische Näherung des obigen Ausdrucks:

```
 $a[p_] = 2^{\frac{1}{3}} q^{\frac{2}{3}} + (1 - 2^{\frac{1}{3}}) q / . q \rightarrow 4p(1-p);$ 
```

Absolute Änderung der molaren freien Enthalpie durch die Grenzflächenenergie

```
 $\Delta g[p_, d_] = \frac{3}{2} a[p] c \frac{\Omega^{1/3}}{d};$ 
```

Molare freie Enthalpie der flüssigen Bulk Phase (Ränder berücksichtigt):

```
 $gL[\tau_, x_] = \text{If}[x > 0 \wedge x < 1, \text{Chop}[1 + \tau (-1 + \frac{1}{\sigma} (x \text{Log}[x] + (1-x) \text{Log}[1-x]))], 1 - \tau];$ 
```

Molare freie Enthalpie der festen Phasen:

```
 $gSS[xAv_, d_] = \Delta g[p, d] / . p \rightarrow xAv;$ 
```

Molare freie Enthalpie im 2-Phasengebiet flüssig-fest. Für die Abhängigkeit von  $x_L$  werden außerhalb des Definitionsbereichs stetig Geraden angefügt, welche zur Funktion hin abfallen und so einen Trichter bilden.

```
 $gSL[\tau_, xAv_, xL_, d_] := \text{Which}[xL < xAv, gL[\tau, xAv] + (xAv - xL), xL \geq xAv \wedge xL \leq 1,$ 
 $p gL[\tau, xL] + \Delta g[p, d] / . p \rightarrow xAv / xL, xL > 1, (1 - \tau) xAv + \Delta g[p, d] + (xL - 1) / . p \rightarrow xAv]$ 
```

## A Anhang

Suche nach dem absoluten Minimum der Funktion  $g_{SL}$  in Abhängigkeit von  $x_L$ . Die Funktion hat maximal zwei Minima. Das linke potentielle Minimum liegt bei  $x_L = x_{Av}$ . Das rechte wird mit der `FindMinimum`-Funktion gesucht. Wird letzteres gefunden, werden beide Funktionswerte von  $g_{SL}$  miteinander verglichen und der kleinere Wert ausgewählt. Scheitert die `FindMinimum`-Funktion so befindet sich das absolute Minimum bei  $x_{Av}$ . Findet `FindMinimum` das linke Minimum mit einem  $x_L$ -Wert kleiner als  $x_{Av}$ , so wird mit dem exaktem Wert  $x_{Av}$  fortgefahren.

```
gSLMin[τ_, xAv_, d_] := {gSLMinLeft = {gL[τ, xAv] /. s1, {xL -> xAv}};
gSLMinRight = FindMinimum[gSL[τ, xAv, xL, d] /. s1,
{xL, 1, 1.000000001}, MaxIterations -> 120, WorkingPrecision -> 80];
gSLMinHelp = If[Chop[gSLMinLeft[[1]] - gSLMinRight[[1]], 10-10] <= 0,
gSLMinLeft, gSLMinRight, gSLMinLeft];
If[{xL /. gSLMinHelp[[2]]} - xAv < 0, {gL[τ, xAv] /. s1, {xL -> xAv}}, gSLMinHelp][[1]];
```

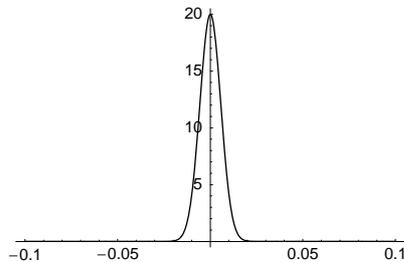
`limits` bestimmt die untere und obere Grenze für  $\tau$  des Zweiphasengebiet (flüssig-fest) in Abhängigkeit von  $x_{Av}$  und  $d$ .

```
limits[xAv_, d_] := {
gSSHelp = gSS[xAv, d] /. s1;
τ /. FindRoot[gSLMin[τ, xAv, d][[1]] == gSSHelp, {τ, {0.5, 0.1}}][[1]],
τ /. FindRoot[{gL[τ, xAv] /. s1} == gSLMin[τ, xAv, d][[1]], {τ, {0.4, 0.5}}
]}
```

### ■ Instrumentenfunktion

`peak` simuliert die Instrumentenfunktion der DSC, der Einfachheit halber wird ein Gaußprofil verwendet.

```
peak[τ_] := 20 Exp[-π 5000 τ2];
Plot[peak[τ], {τ, -0.1, 0.1}, PlotRange -> All];
```



### ■ Faltung und Ableitung

In den verwendeten reduzierten Einheiten entspricht die dem System bei der Temperatur  $\tau$  innewohnende Schmelzenthalpie dem Anteil der flüssigen Phase  $p = x_{Av} / x_L$ . Die Instrumentenfunktion wird mit der Schmelzenthalpie gefaltet und "verschmiert" so die Sprünge in der Schmelzenthalpiekurve. Es wird mit `NIntegrate` zwischen den Sprüngen der Enthalpie integriert um Probleme beim nachfolgenden Ableiten zu minimieren.

```
f[τ_, xAv_, d_] := Chop[NIntegrate[peak[τ - τ0]
(xAv / xL /. gSLMin[τ0, xAv, d][[2]]), {τ0, limit1 + 0.000001, limit2 - 0.000001}] +
NIntegrate[peak[τ - τ0], {τ0, limit2 + 0.000001, ∞}], 10-10]
```

`ableit` berechnet die Ableitung der Enthalpiekurve nach  $\tau$  und bildet so eine DSC-Kurve nach. `Chop` sorgt durch eine Vernachlässigung von Werten unter  $10^{-3}$  für ein schnelleres Plotten (kleinste Schwankungen im Plot werden nicht wie sonst von `Plot` in zusätzlichen Schritten verfeinert, sondern auf konstant Null gehalten).

```
dscListτ = {}; dscListabl = {};
ableit[τ_, xAv_, d_] := {
abl = Chop[(f[τ + 0.00005, xAv, d] - f[τ - 0.00005, xAv, d]) / 0.0001, 10-3],
Print[τ, " ", abl],
AppendTo[dscList, {τ, abl}]
}[[1]]
```

`ableitPloten` ermittelt zuerst mit `limit` die zu den Partikelparametern gehörenden Grenzen des Zweiphasengebiets (fest-flüssig) und berechnet anschließend die DSC-Kurve. Zusätzlich werden die in der Grafik berechneten Punkte ausgegeben.

## A.4 Modellierung der DSC-Messkurven

```
ableitPloten[xAv_, d_] :=
{
  limit1 := limits[xAv, d][[1]];
  limit2 := limits[xAv, d][[2]];
  dscList = {};
  Plot[ableit[ $\tau$ , xAv, d], { $\tau$ , 0, 1.1}, AspectRatio  $\rightarrow$  1,
  Frame  $\rightarrow$  True, PlotRange  $\rightarrow$  All, FrameLabel  $\rightarrow$  {" $\tau$ ", " $\Delta H$ "}, ImageSize  $\rightarrow$  350,
  Print["x = ", xAv, " d = ", d, " nm"];
  dscList = Sort[dscList],
  AppendTo[dscListTotal, dscList];
}
```

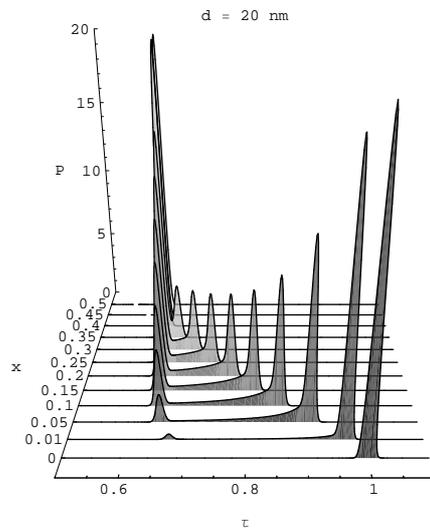
Berechnen und Ausgabe einer DSC-Kurvenschar.

```
dscListTotal = {};
ableitPloten[0.50, 20]
ableitPloten[0.45, 20]
ableitPloten[0.40, 20]
ableitPloten[0.35, 20]
ableitPloten[0.30, 20]
ableitPloten[0.25, 20]
ableitPloten[0.20, 20]
ableitPloten[0.15, 20]
ableitPloten[0.10, 20]
ableitPloten[0.05, 20]
ableitPloten[0.01, 20]
ableitPloten[0.0001, 20]
dscListTotal
```

(...)

Zusammenfassen der Kurvenschar in einer 3D Ansicht.

```
dscListTotalCopy = dscListTotal;
gtab = Table[FilledListPlot[dscListTotalCopy[[n]], DisplayFunction  $\rightarrow$  Identity,
  PlotJoined  $\rightarrow$  True, Fills  $\rightarrow$  {GrayLevel[1 - n/15]}], {n, 12, 1, -1}];
Show[StackGraphics[gtab], Lighting  $\rightarrow$  False, ViewPoint  $\rightarrow$  {0., -2, 0.9}, ImageSize  $\rightarrow$  350,
  PlotRange  $\rightarrow$  {{0.5, 1.1}, {0, 1.1}, {0, 20}}, AxesLabel  $\rightarrow$  {" $\tau$ ", "x", "P"},
  Axes  $\rightarrow$  {True, True, True}, Boxed  $\rightarrow$  False, AxesEdge  $\rightarrow$  {{-1, -1}, {-1, -1}, {-1, 1}},
  Ticks  $\rightarrow$  {Automatic, {{1/12, 0}, {2/12, 0.01}, {3/12, 0.05}, {4/12, 0.1},
  {5/12, 0.15}, {6/12, 0.2}, {7/12, 0.25}, {8/12, 0.3}, {9/12, 0.35},
  {10/12, 0.4}, {11/12, 0.45}, {1, 0.5}}, Automatic}, PlotLabel  $\rightarrow$  "d = 20 nm";
```



## A.5 Probenübersicht

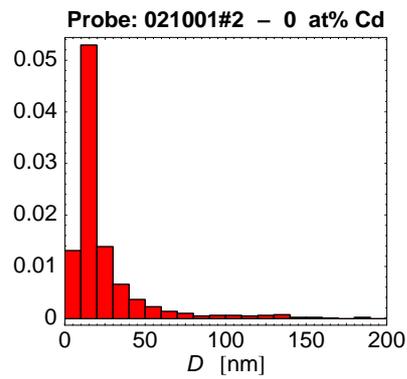
Die Tabelle gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der chemischen Analysen der Zusammensetzungen der schmelzgesponnenen Proben.

**Tabelle A.1:** Ergebnisse der chemischen Analysen der Probenzusammensetzung und die sich daraus ergebende Bi-Cd Legierungszusammensetzung.

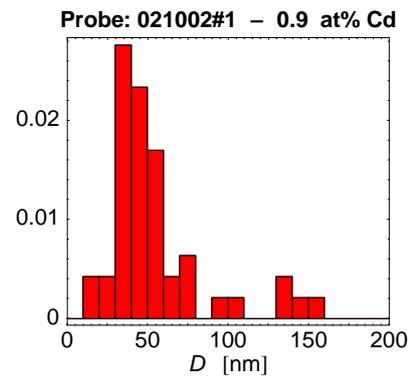
Probe	Analyse			Bi-Cd Legierung	
	Al [wt%]	Bi [wt%]	Cd [wt%]	Bi [at%]	Cd [at%]
021001#2	87.8	6.66	0.00	100.0	0.0
021002#1	89.8	6.74	0.03	99.1	0.9
021002#2	89.4	6.23	0.12	96.7	3.32
021007#1	91.4	5.74	0.22	93.5	6.5
021008#1	89.1	5.57	0.33	90.0	10.0
021008#2	90.4	4.88	0.43	85.9	14.0
021010#1	89.9	4.65	0.48	83.8	16.2
021010#2	89.2	4.16	0.59	79.1	20.9
021011#1	90.1	4.21	0.88	72.0	28.0
021011#2	89.0	3.44	0.80	69.8	30.2
021011#3	89.3	3.40	0.82	69.0	31.0
021014#1	92.2	3.33	0.82	68.5	31.5
021015#1	91.4	2.63	1.17	54.7	45.3
021015#2	90.1	2.74	1.44	50.6	49.4
021015#3	94.0	2.02	1.39	43.9	56.1
021016#1	98.1	0.33	1.32	11.8	88.2
021016#3	95.2	1.57	1.22	40.9	59.1
021017#1	93.0	0.94	1.90	21.0	79.0
030225#1	98.1	0.055	1.42	2.0	98.0
030226#1	96.4	0.050	0.924	2.8	97.2
021104#1	89.4	1.13	0.313	66.0	34.0
030416#1	96.4	0.737	1.57	20.2	79.8
030416#2	97.3	0.298	1.85	8.0	92.0
030422#1	98.2	0.152	1.10	6.9	93.1
030422#2	95.3	0.117	0.785	7.4	92.6
030422#3	98.3	0.072	1.14	3.3	96.7
030423#1	97.3	0.00	2.22	0.0	100.0
030423#2	83.6	1.93	0.64	61.9	38.1
030424#1	83.6	1.56	1.01	45.4	54.6
030424#2	88.0	3.38	0.0026	99.9	0.1
030425#1	85.4	2.65	0.109	92.9	7.1
030425#2	87.9	2.07	0.188	85.6	14.4
030425#3	82.2	1.28	0.342	66.8	33.2
030425#4	95.2	0.73	0.443	47.0	53.0

## A.6 Partikelgrößenverteilungen

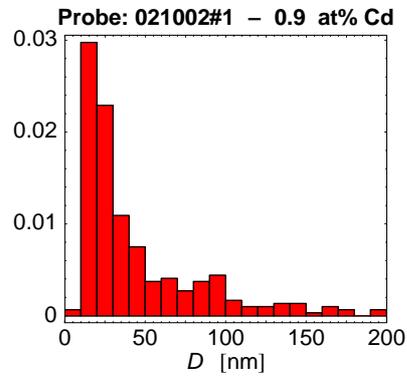
Die Abbildungen auf den folgenden Seiten zeigen die Histogramme der Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Nanopartikelproben. M bezeichnet den Median der Verteilung; N gibt die Anzahl der Partikel an, die in der Probe vermessen wurden. Histogramme, die mit AP gekennzeichnet sind, wurden an frischen Proben erstellt, mit AN gekennzeichnete an zuvor angelassenen Proben.



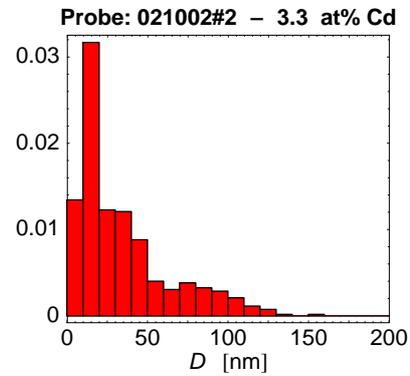
AP, M = 15.3 nm, N = 780



AP, M = 45.7 nm, N = 47

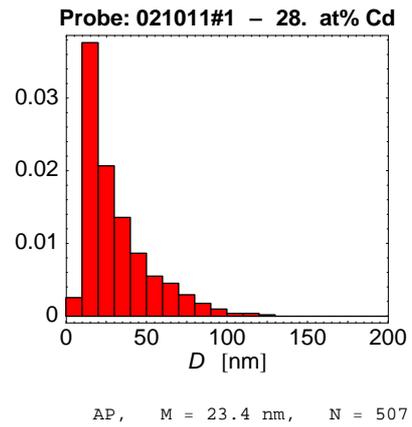
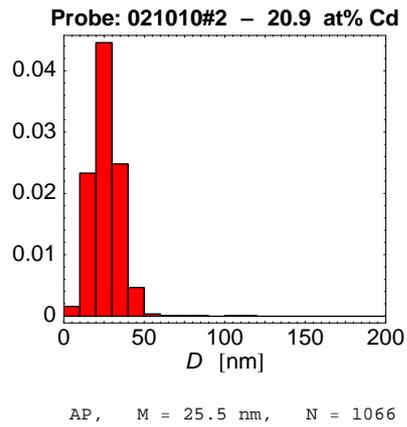
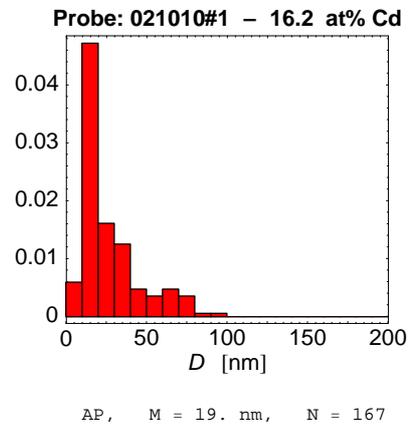
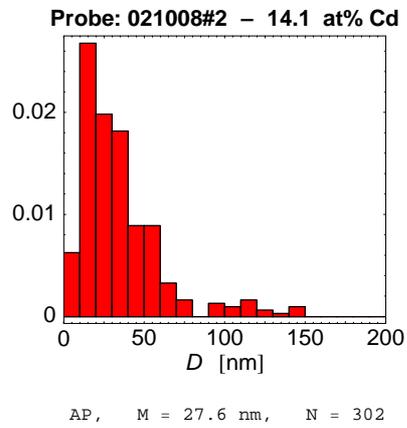
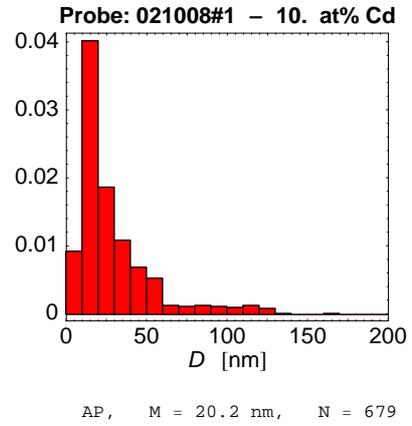
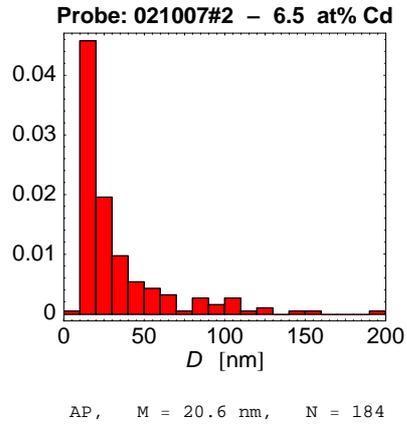


AN, M = 27.7 nm, N = 298

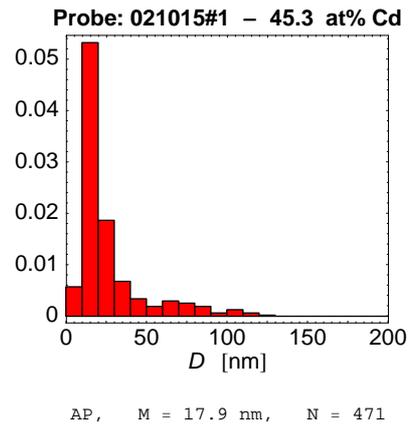
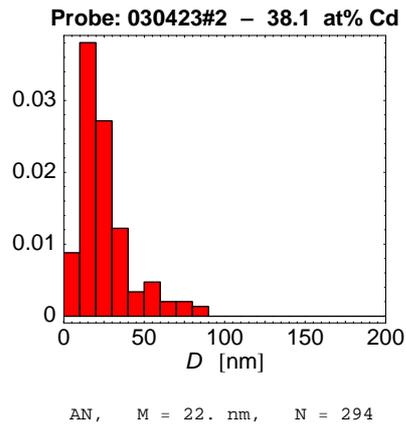
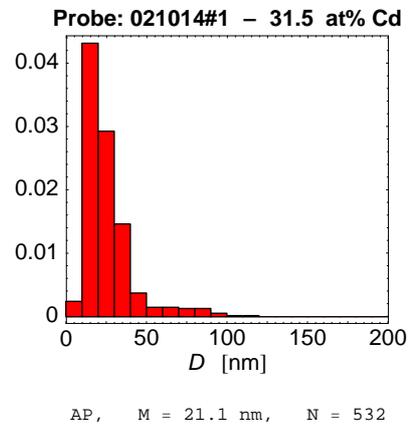
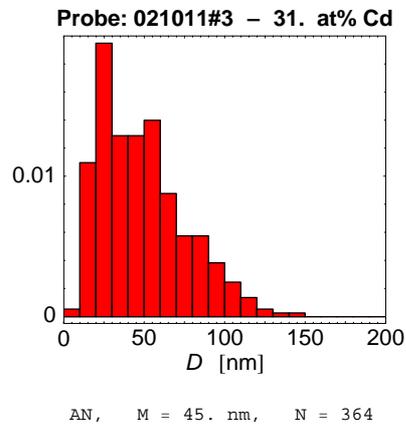
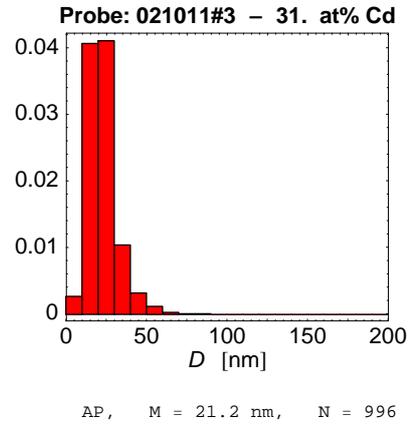
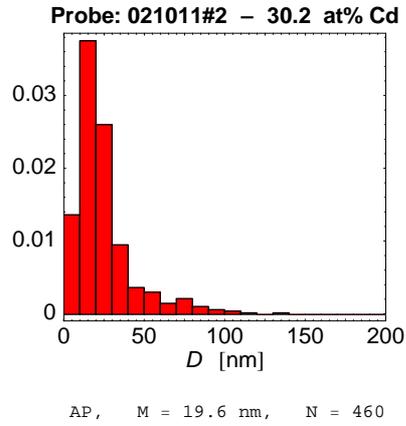


AP, M = 22.9 nm, N = 520

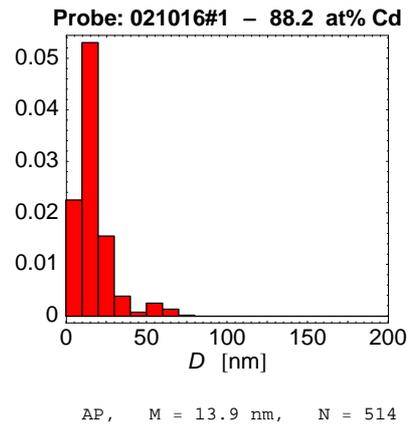
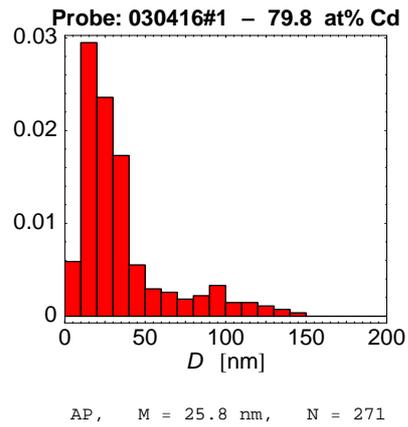
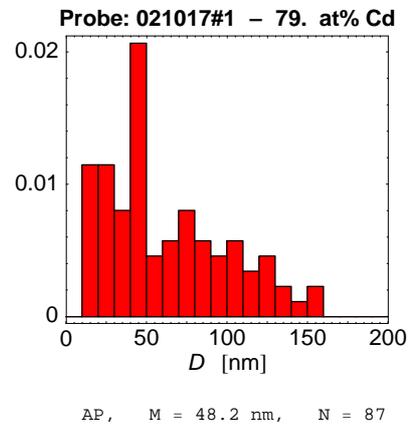
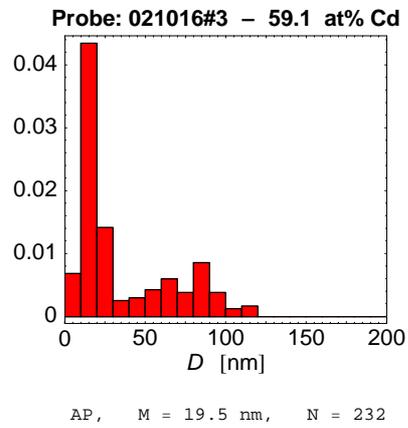
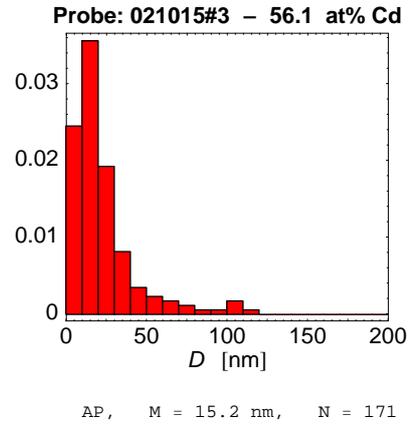
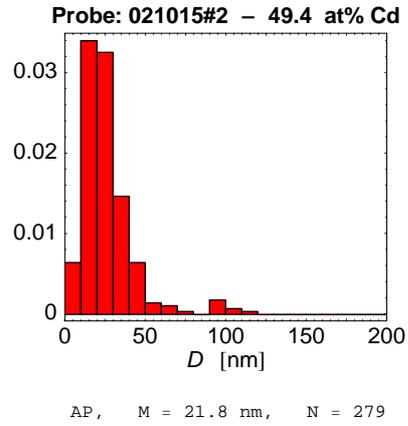
A Anhang



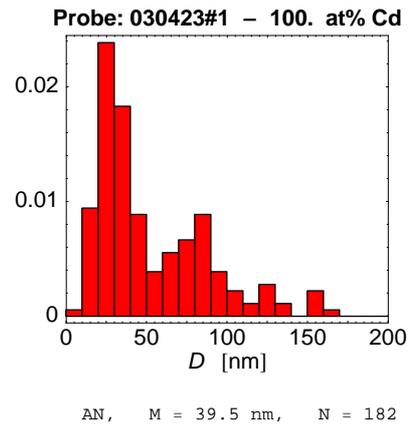
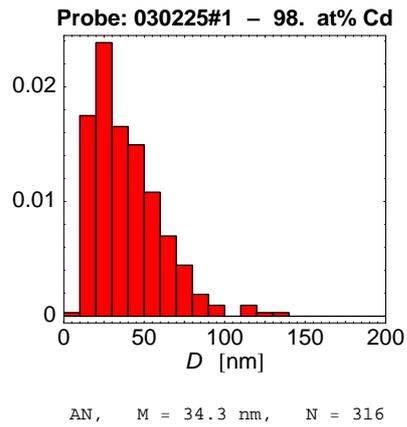
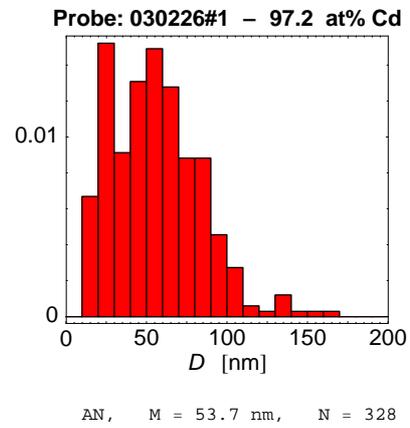
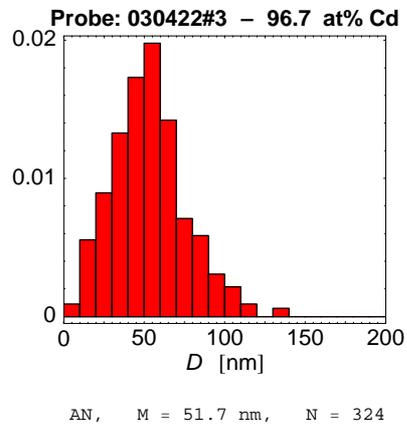
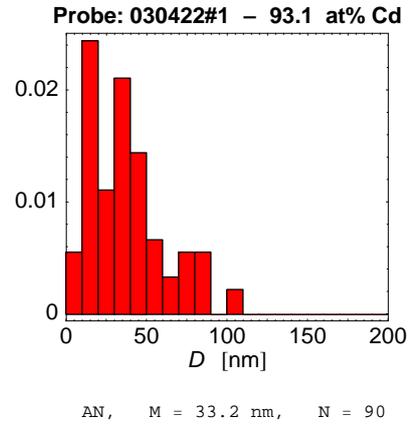
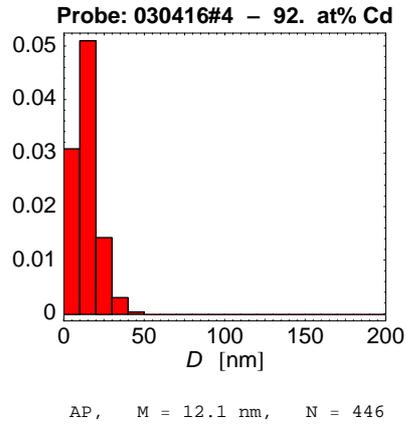
A.6 Partikelgrößenverteilungen



A Anhang



A.6 Partikelgrößenverteilungen



## A.7 Ergänzende Abbildungen zu den DSC-Messungen

Zur besseren Veranschaulichung werden auf den folgenden Seiten die in Abschnitt 5.4 dargestellten dreidimensionalen Grafiken in weiteren Blickwinkeln dargestellt.

### A.7.1 Komposit

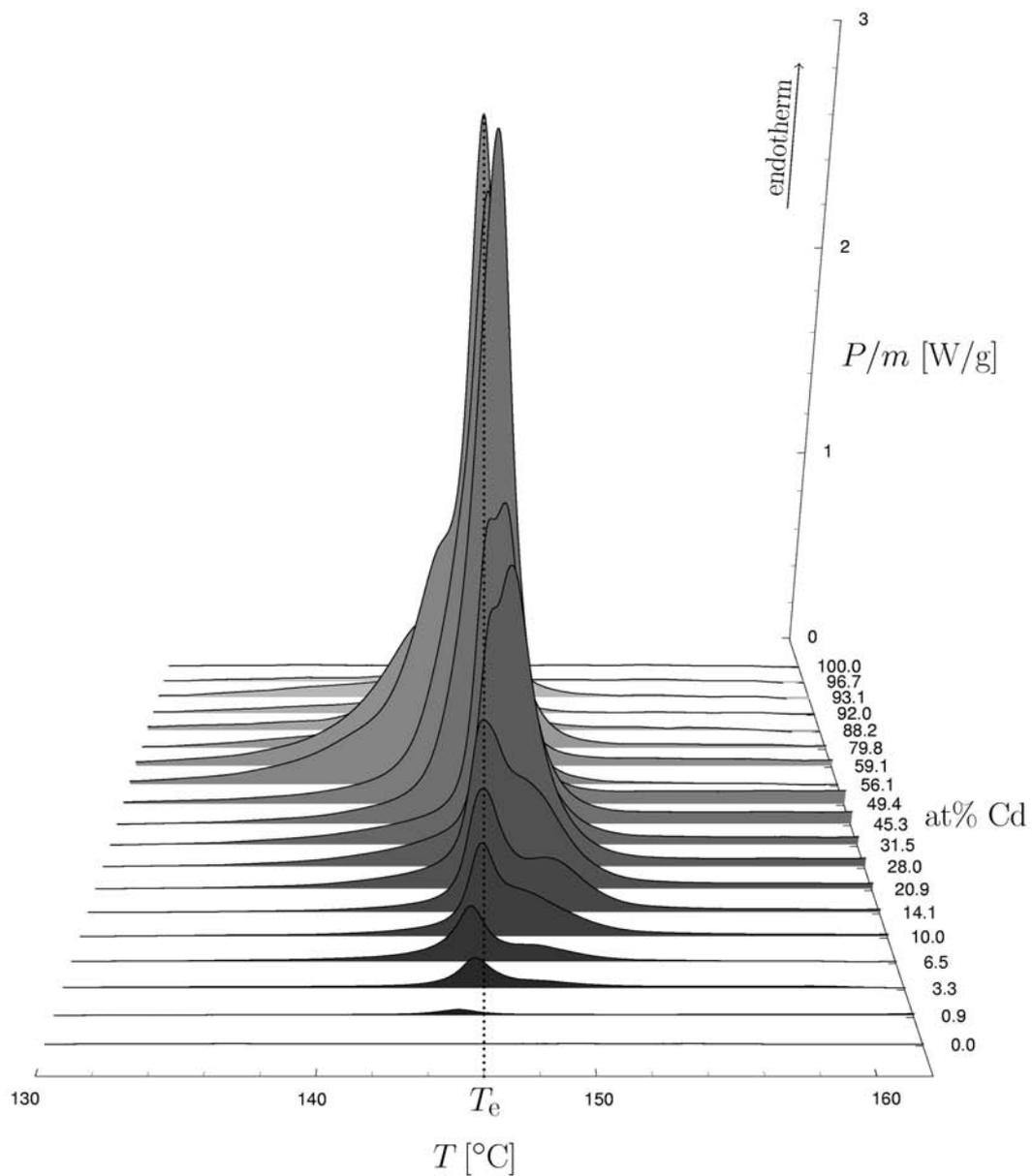
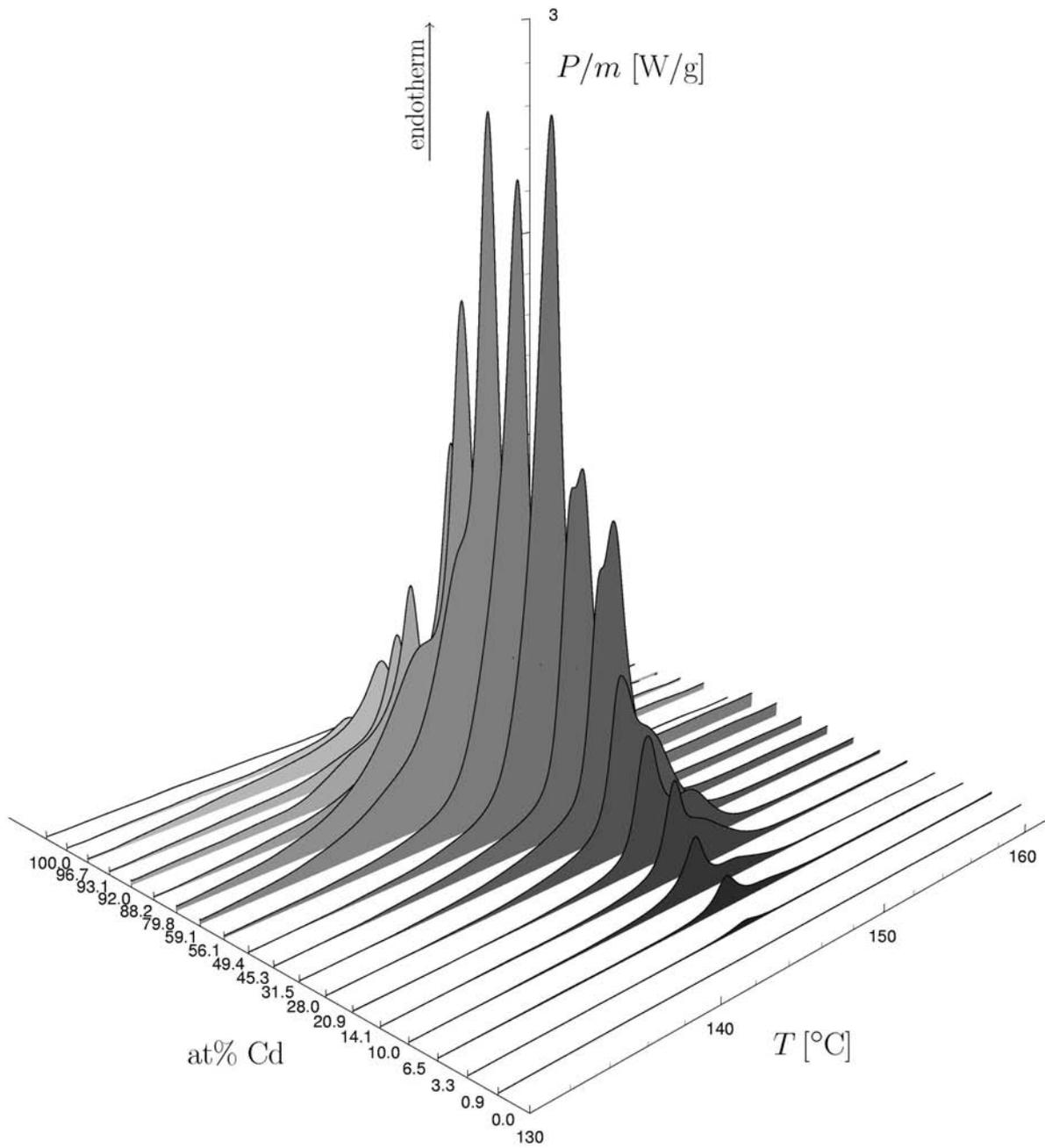
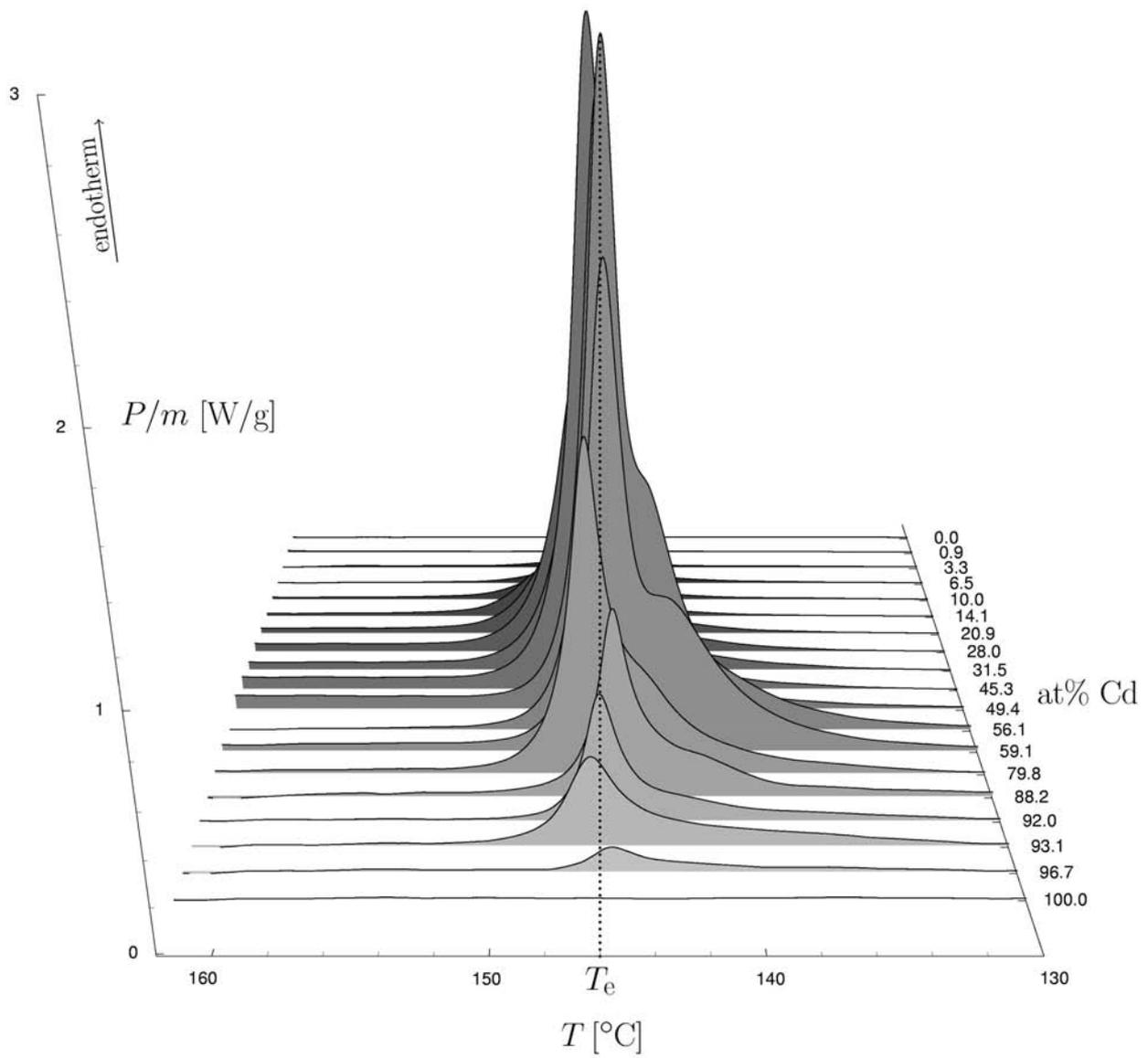


Abbildung A.2: Soliduspeaks der Partikel in den Kompositen (andere Perspektive der Abbildung 5.11 auf Seite 61).



**Abbildung A.3:** Soliduspeaks der Partikel in den Kompositen (andere Perspektive der Abbildung 5.11 auf Seite 61).



**Abbildung A.4:** Soliduspeaks der Partikel in den Kompositen (andere Perspektive der Abbildung 5.12 auf Seite 62).

### A.7.2 Referenzlegierung

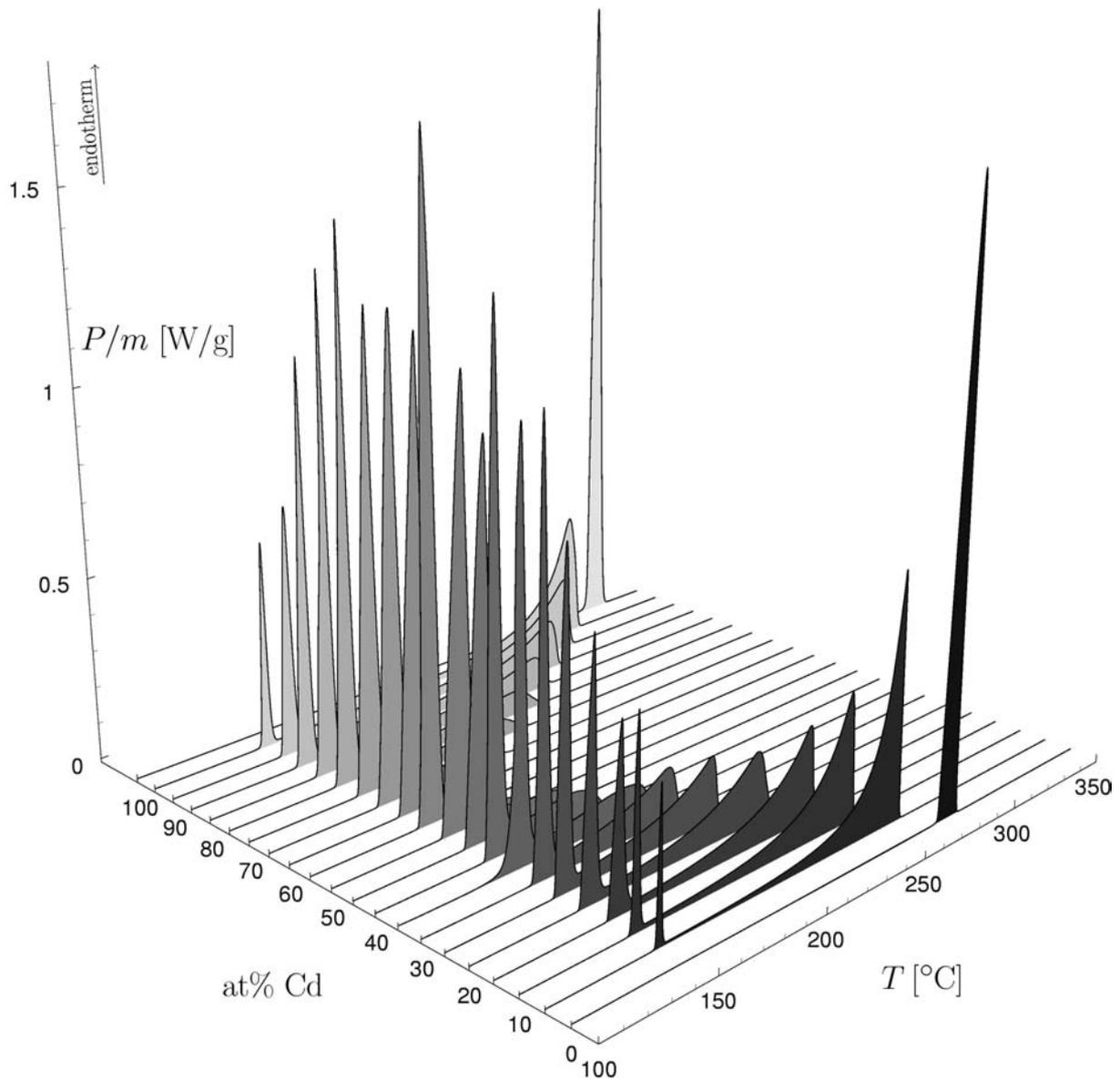
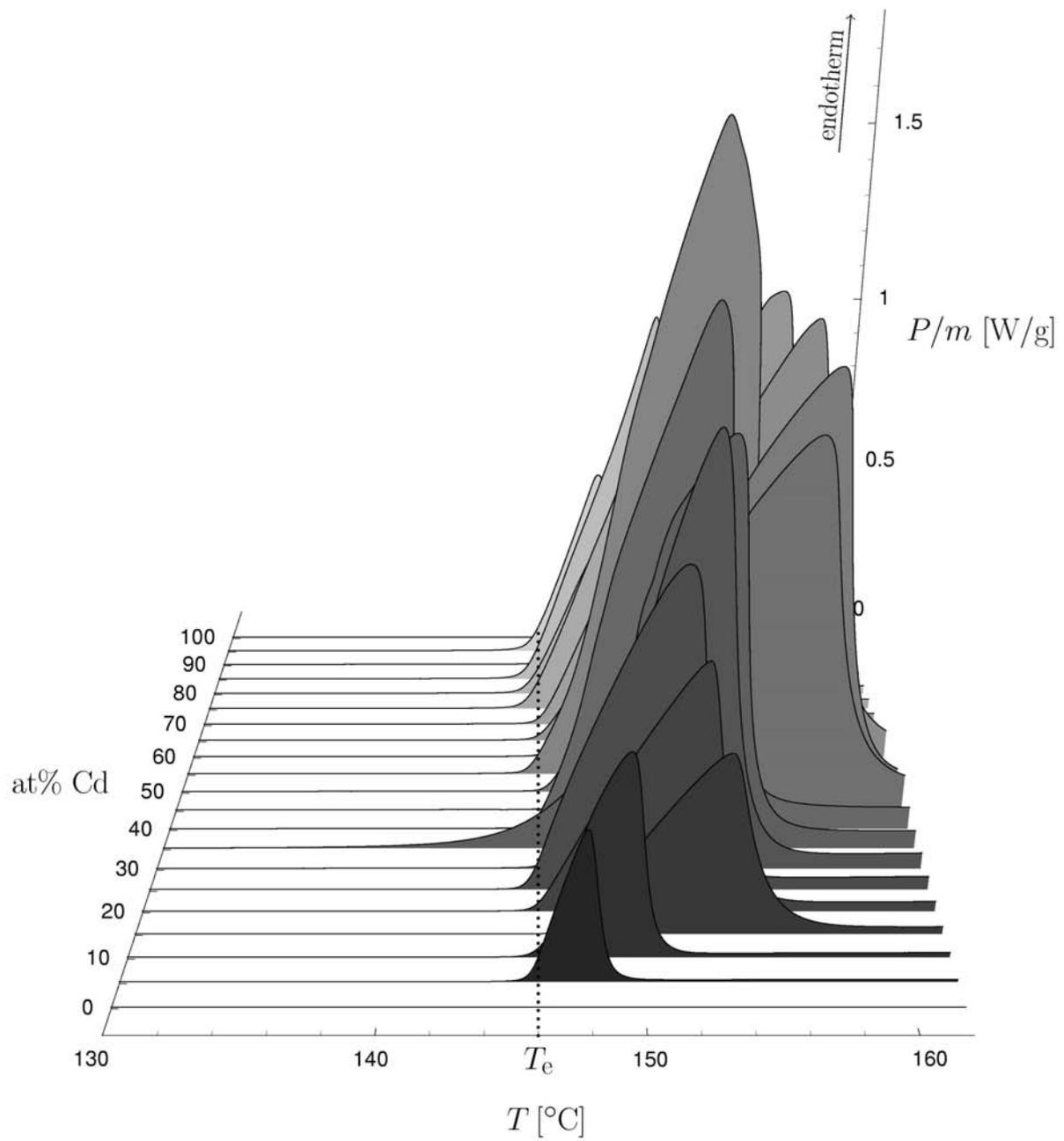


Abbildung A.5: Übersicht der DSC-Messungen am makroskopischen Referenzsystem, andere Perspektive der Abbildung 5.13 auf Seite 64.



**Abbildung A.6:** Soliduspeaks der Referenzlegierungen (andere Perspektive der Abbildung 5.14 auf Seite 65).

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter, *Deformation of Polycrystals: Mechanisms and Microstructures* (N. Hansen et al., Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1981).
- [2] H. Gleiter, *Phys. Blätter*, **8** (1991) 753.
- [3] R. Birringer, *Mater. Sci. & Engineer.*, **117**(A) (1989) 33.
- [4] H. Gleiter, *Acta Met.*, **48** (2000) 1.
- [5] R. Kirchheim, F. Sommer, G. Schluckebier, *Acta Met.*, **30** (1982) 1059.
- [6] H. Gleiter, *Phys. Stat. Sol. B*, **172** (1992) 41.
- [7] R. Würschum, K. Reimann, S. Groß, A. Kübler, P. Scharwaechter, W. Frank, O. Kruse, H. D. Carstanjen, H.-E. Schaefer, *Philos. Mag. B*, **76**(4) (1997) 407.
- [8] T. Mütschele, R. Kirchheim, *Scripta Met.*, **21** (1987) 135.
- [9] J. Weissmüller, C. Lemier, *Philos. Mag. Let.*, **80** (2000) 411.
- [10] F. A. Volkening, M. N. Naidoo, G. A. Candela, *Nanostruct. Mater.*, **5** (1995) 373.
- [11] H. Schladitz, *Z. Metallkde.*, **59** (1968) 18.
- [12] M. Weller, J. Diehl, H.-E. Schaefer, *Philos. Mag. A*, **63**(3) (1991) 527.
- [13] M. Hoffmann, R. Birringer, *Acta Mater.*, **44**(7) (1996) 2729.
- [14] P. G. Sanders, J. A. Eastman, J. R. Weertman, *Acta Mater.*, **45** (1997) 4019.
- [15] J. Markmann, P. Bunzel, H. Rösner, K. W. Liu, K. A. Padmanabhan, R. Birringer, H. Gleiter, J. Weissmüller, *Scripta Mater.*, **49** (2003) 637.
- [16] M. Klingel, *Thermische Ausdehnung von nanokristallinem Palladium*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Technische Fakultät (1992).
- [17] H. Gleiter, J. Weissmüller, O. Wollersheim, R. Würschum, *Acta Mater.*, **49** (2001) 737.
- [18] H. Gleiter, *Scripta Mater.*, **44** (2001) 1161.

Literaturverzeichnis

- [19] R. N. Viswanath, J. Weissmüller, R. Würschum, H. Gleiter, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **676** (2001) Y6.10.
- [20] J. Weissmüller, R. Viswanath, D. Kramer, P. Zimmer, R. Würschum, H. Gleiter, *Science*, **300** (2003) 312.
- [21] W. Ostwald, *Z. f. phys. Chem.*, **34** (1900) 495.
- [22] J. W. Martin, R. D. Doherty, B. Cantor, *Stability of microstructure in metallic systems* (Cambridge Univ. Press, 1997).
- [23] R. W. Cahn, *Nature*, **323** (1986) 668.
- [24] R. R. Vanfleet, J. M. Mochel, *Surface Science*, **341** (1995) 40.
- [25] K. Chattopdhyay, R. Goswami, *Prog. Mater. Sci.*, **42** (1997) 287.
- [26] U. Dahmen, S. Q. Xiao, S. Paciornik, E. Johnson, A. Johansen, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 471.
- [27] H. Rösner, P. Scheer, J. Weissmüller, G. Wilde, *Philos. Mag. Lett.*, **83**(8) (2003) 511.
- [28] R. Kofman, P. Cheyssac, R. Garrigos, *Phase Transitions*, **24 26** (1990) 283.
- [29] Y. Lereah, R. Kofman, J. M. Pénission, G. Deutscher, P. Cheyssac, T. Ben David, A. Bourret, *Philos. Mag. B*, **81**(11) (2001) 1801.
- [30] H. W. Sheng, H. Z. Q., K. Lu, *Nanostruct. Mater.*, **9** (1997) 661.
- [31] S. E. Donnelly, R. C. Birtcher, C. W. Allen, I. Morrison, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, D. Ulrich, *Science*, **296** (2002) 507.
- [32] T. Bachels, R. Schäfer, *Rev. Sci. Inst.*, **69**(11) (1998) 3794.
- [33] T. Bachels, H.-J. Güntherodt, R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, **85**(6) (2000) 1250.
- [34] R. Kofman, P. Cheyssac, F. Celestini, *Phys. Rev. Lett.*, **86**(7) (2001) 1388.
- [35] M. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954) 359.
- [36] R. Garrigos, R. Kofman, P. Cheyssac, M. Y. Perrin, *Europhys. Lett.*, **1** (1986) 355.
- [37] S. L. Lai, G. Ramanath, L. H. Allen, P. Infante, Z. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(9) (1995) 1229.
- [38] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1) (1996) 99.
- [39] D. W. Denlinger, E. N. Abarra, K. Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Watson, F. Hellman, *Rev. Sci. Inst.*, **65**(4) (1994) 946.

- [40] R. H. Willens, A. Kornblit, L. R. Testardi, S. Nakahara, *Phys. Rev. B*, **25**(1) (1982) 290.
- [41] K. F. Peters, J. B. Cohen, Y.-W. Chung, *Phys. Rev. B*, **57**(21) (1998) 13 430.
- [42] H. W. Sheng, K. Lu, E. Ma, *Nanostruct. Mater.*, **10**(5) (1998) 865.
- [43] C. E. Bottani, A. Bassi, Li, B. K. Tanner, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac, R. Kofman, *Phys. Rev. B*, **59**(24) (1999) R15 601.
- [44] P. Pawlow, *Z. f. phys. Chem.*, **65**(1) (1909) 545.
- [45] K.-J. Hanszen, *Z. f. Physik*, **157** (1960) 523.
- [46] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**(6) (1976) 2287.
- [47] D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **21** (1950) 1022.
- [48] F. G. Shi, *J. Mater. Res.*, **9**(5) (1994) 1307.
- [49] H. W. Sheng, G. Ren, L. M. Peng, Z. Q. Hu, K. Lu, *Philos. Mag. Lett.*, **73**(4) (1996) 179.
- [50] J. W. M. Frenken, P. M. J. Marée, F. van der Veen, *Phys. Rev. B*, **34**(11) (1986) 7506.
- [51] Y. Lereah, G. Deutscher, P. Cheyssac, R. Kofman, *Europhys. Lett.*, **12** (1990) 709.
- [52] R. Kofman, P. Cheyssac, R. Garrigos, Y. Lereah, Deutscher, *Physica A*, **157**(1) (1989) 630.
- [53] J. Weissmüller, in: *Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys* (Proc. 22nd RisøInt. Symp. Mater. Sci., Roskilde, Denmark, 2001), S. 155, <http://www.risoe.dk/afm/symp22>.
- [54] J. Weissmüller, *Nanocrystalline Metals and Oxides* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001), S. 1.
- [55] J. Weissmüller, C. Lemier, *Phys. Rev. Lett.*, **82**(1) (1999) 213.
- [56] G. L. Allen, W. A. Jesser, *J. Crystal Growth*, **70** (1984) 546.
- [57] S. Hagège, U. Dahmen, *Philos. Mag. Lett.*, **74**(4) (1996) 259.
- [58] P. Bhattacharya, V. Bhattacharya, K. Chattopadhyay, *J. Mater. Res.*, **17**(11) (2002) 2875.
- [59] M. Wautelet, J. P. Dauchot, M. Hecq, *Nanotechnology*, **11** (2000) 6.
- [60] W. A. Jesser, G. J. Shiflet, G. L. Allen, J. L. Crawford, *Mat. Res. Innovat.*, **2** (1999) 211.

Literaturverzeichnis

- [61] G. Wulff, *Z. Kristallogr.*, **34** (1901) 449.
- [62] W. W. Mullins, in: *Metal Surfaces* (ASM, Metals Park, Ohio, 1963).
- [63] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1993).
- [64] R. O. Williams, *Calphad*, **8** (1984) 1.
- [65] J. W. Cahn, F. Larché, *Acta Met.*, **32** (1984) 1915.
- [66] A. L. Roytburd, *Sov. Phys. Sol. State*, **26** (1984) 1229.
- [67] M. J. Pfeiffer, P. W. Voorhees, *Acta Met.*, **39** (1991) 2001.
- [68] F. Spaepen, *Acta Met.*, **23** (1975) 729.
- [69] J. Weissmüller, *Nanostruct. Mater.*, **3** (1993) 261.
- [70] K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2868.
- [71] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (William, Jr. , W. Scott, 1996), 2. Auflage.
- [72] P. Tuinstra, P. A. Duine, A. van den Beukel, *Acta Met. et Mater.*, **43**(7) (1995) 2815.
- [73] C. J. Smithells, *Smithells Metal Reference Book* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992), 7. Auflage.
- [74] B. Predel, *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, Band IV/5b (Springer, Berlin, 1992).
- [75] Z. Moser, J. Dutkiewicz, L. Zabdyr, J. Salawa, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **9**(4) (1988) 445.
- [76] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill Book Company, 1958).
- [77] V. M. Glazov, G. A. Korolkov, Y. D. Christyakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk*, **12** (1955) 131.
- [78] E. E. Novikova, *Sb. Nauchn. Tr., Mosk. Inst. Tsvetn. Metal. i Zolota*, **23**.
- [79] P. E. Rodney, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement* (McGraw-Hill Book Company, 1965).
- [80] H. Ehrhardt, J. Weissmüller, G. Wilde, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **634** (2001) B8.6.1.
- [81] R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, **15** (1982) 430.
- [82] J. F. Pócza, A. Barna, P. B. Barna, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**(4) (1969) 472.

- [83] T. Ben-David, Y. Lereah, G. Deutscher, J. M. Penisson, A. Bourret, R. Kofman, P. Cheyssac, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(13) (1997) 2585.
- [84] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, W. A. Jesser, *Thin Solid Films*, **144** (1986) 297.
- [85] K. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**(9) (1953) 411.
- [86] Z. Zhang, D. Gekhtman, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **11**(7) (1999) 1659.