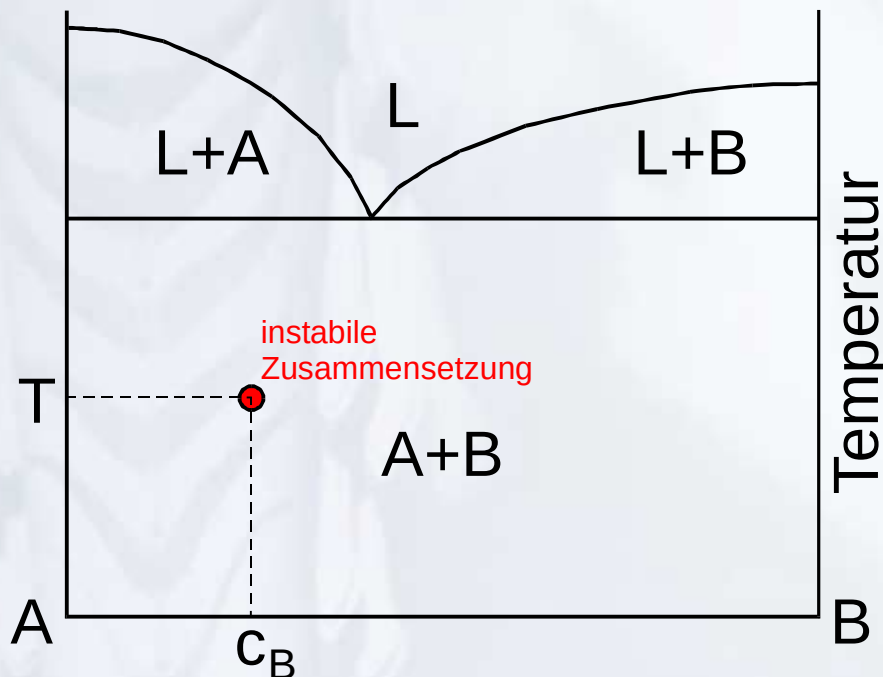


Entmischungsvorgänge

Die Methode zur Präparation eines Mischsystems kann dazu führen, dass sich das Material **nicht in seiner Gleichgewichtskonfiguration befindet**.

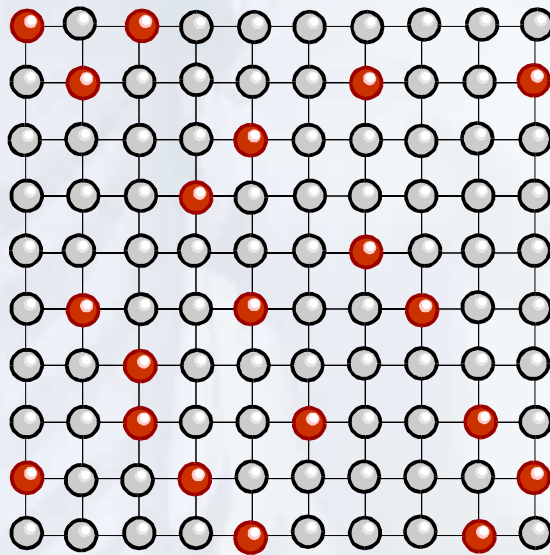
Beispiel: vollkommen unmischbare Materialkombination



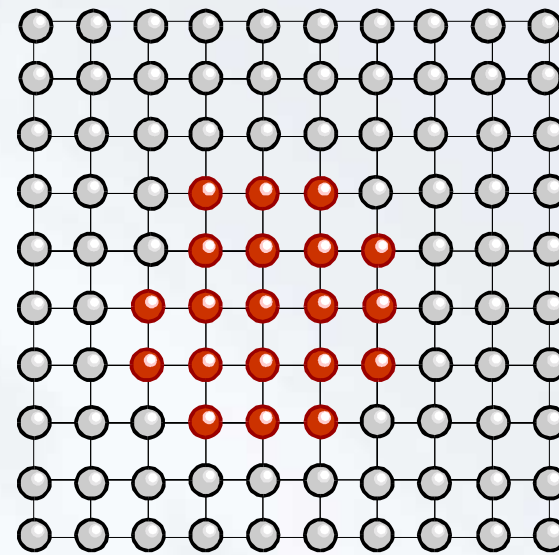
Das Material wird dazu neigen, von einer zufälligen Mischung in wohlabgegrenzte Bereiche aus reinem A bzw. B zu zerfallen

Anfangs- und Endzustand

Thermisch aktivierte Diffusionsvorgänge tragen dazu bei, das vorerst instabile Material in eine **stabile Endkonfiguration** überzuführen.



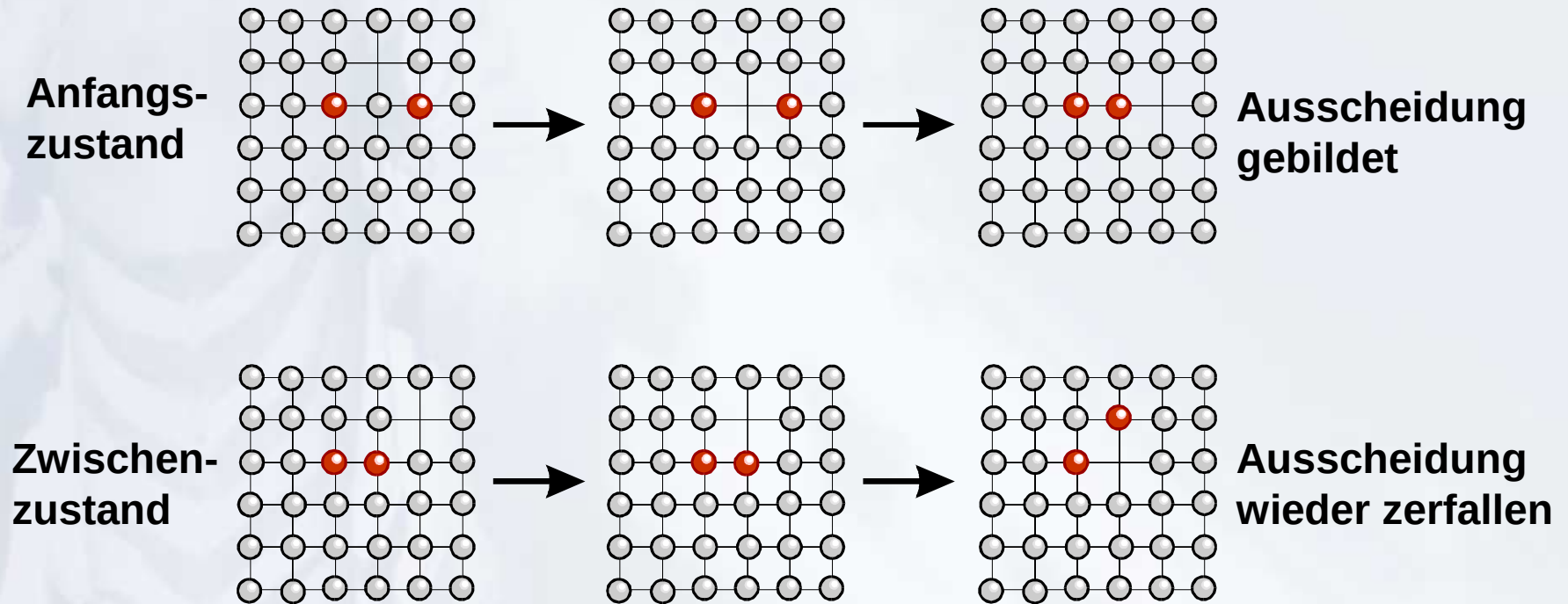
**Instabiler
Anfangszustand:
zufällige Legierung**



**Stabiler
Endzustand:
Ausscheidung in Matrix**

Entmischungsmechanismen

Thermisch aktivierte Diffusionsvorgänge führen allerdings nicht nur zu Konfigurationen höherer Stabilität:



Durch Diffusion können Zustände geringfügig erhöhter Stabilität auch wieder abgebaut werden!

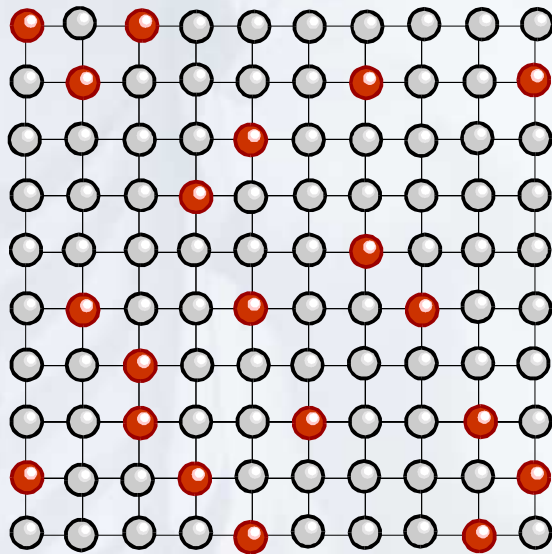
Homogene Nukleation I

Ausscheidungen müssen eine **Mindestgröße** haben, um stabil zu sein! Eine solche Ausscheidung wird als **kritischer Nukleus (kritischer Keim)** bezeichnet.

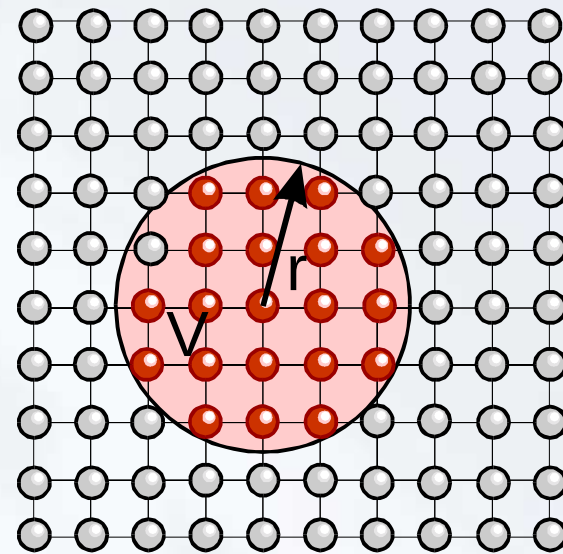
Die Größe des kritischen Keimes kann mittels thermodynamischer Überlegungen ermittelt werden. Eine wesentliche Rolle spielt dabei das **Verhältnis von Oberfläche zu Volumen** für eine Ausscheidung wachsender Größe.

Homogene Nukleation II

Betrachte verdünnte Lösung mit n Einzelteilchen im Gleichgewicht mit einer Ausscheidung mit Radius r und Volumen V ($V = N \cdot V_{\text{Teilchen}}$).



N Einzelteilchen



Ausscheidung:
Radius r
Volumen V

Tröpfchenmodell I

Im Tröpfchenmodell wird davon ausgegangen, dass n groß ist und r und V als kontinuierliche Größen betrachtet werden können.

Unterschied der freien Enthalpie zwischen verdünnter Lösung und Ausscheidung aus N Teilchen, ΔG_N :

$$\Delta G_N = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (G_{\text{Vol}} - G_{\text{Sol}}) + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\text{AB}}$$

G_{Vol} ... Freie Volumsenthalpie der Ausscheidung

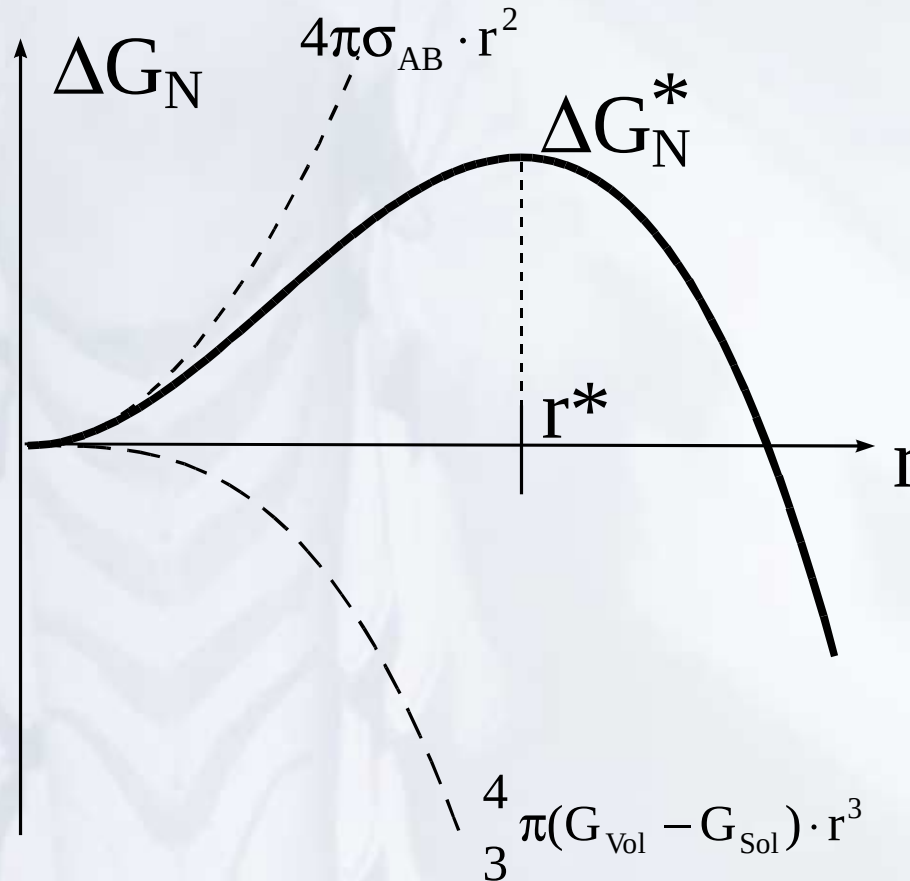
G_{Sol} ... Freie Volumsenthalpie der Lösung

σ_{AB} ... Oberflächenenergie zwischen **Matrix (A)** und **Ausscheidung (B)**

$G_{\text{Vol}} - G_{\text{Sol}} < 0$ wegen Bindungsabsättigung in B

Tröpfchenmodell II

Graphische Darstellung von ΔG_n :



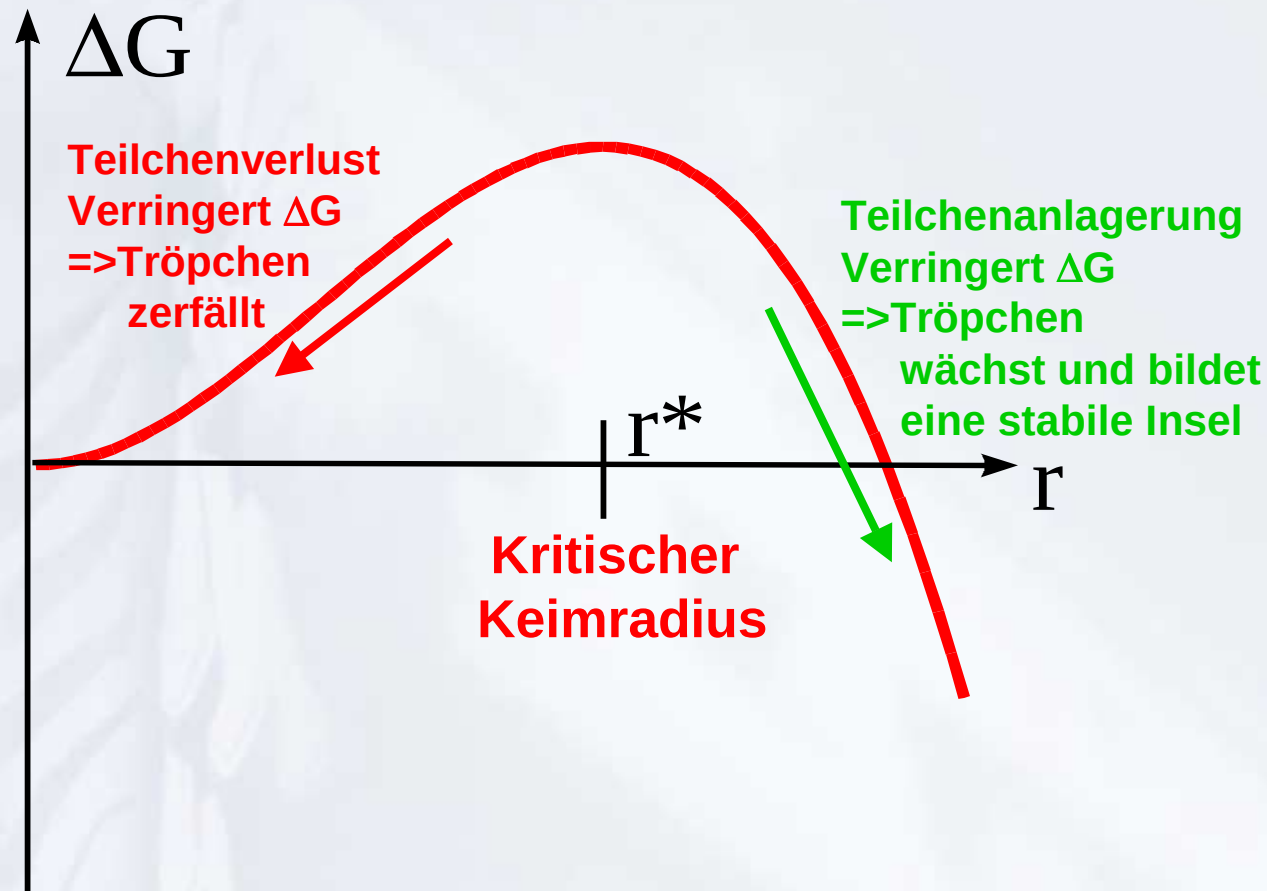
$$r^* = -\frac{2 \cdot \sigma_{AB}}{(G_{Vol} - G_{Sol})}$$

kritischer Keimradius

$$\Delta G_N^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{AB}^3}{3 \cdot (G_{Vol} - G_{Sol})}$$

**Aktivierungsbarriere
zur Keimbildung**

Bedeutung von r^*



Bedeutung von ΔG_N^*

Keimbildung als thermisch aktivierter Prozess:

$$N_N = N_T \cdot e^{-\frac{\Delta G_N}{k_B T}}$$

N_T ... Totalzahl der Einzelteilchen in Lösung

N_N ... Anzahl der Ausscheidungen mit N Teilchen

ΔG_N^* stellt eine (willkürliche) Grenze zwischen stabilen und instabilen Aggregaten dar. Mathematisch liegt das Maximum der Enthalpiekurve bei ΔG_N^* , Ausscheidungen dieser Grösse sind daher besonders instabil. Weitere Teilchenzufuhr senkt allerdings ΔG_N und führt daher zu stabileren Ausscheidungen.

Interpretation von Ausscheidungszahlen, N_N

$$N_N = N_T \cdot e^{-\frac{\Delta G_N}{k_B T}}$$

Fallunterscheidungen:

$\Delta G_N > 0$: Instabile Ausscheidungen

$T \uparrow \Rightarrow N_N \uparrow$: Steigende Temperatur bewirkt höhere Diffusion. Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung kleiner, instabiler Aggregate steigt. Diese können allerdings auch rasch wieder zerfallen.

$\Delta G_N < 0$: Stabile Ausscheidungen

$T \uparrow \Rightarrow N_N \downarrow$: Aufgrund der leichteren Zerfalles unterkritischer Ausscheidungen mit steigender Temperatur wird die Bildung stabiler Ausscheidungen erschwert.

Zusammenfassung homogene Nukleation

- **Ausscheidungen unterhalb einer Mindestgröße, welche durch den kritischen Keimradius, r^* , gegeben ist, sind instabil.**
- **Ausscheidungsbildung ist ein thermisch aktivierter Prozess. Die Zahl stabiler Ausscheidungen in einer Matrix ist daher temperaturabhängig und sinkt mit steigender Temperatur.**
- **Homogene Nukleation, d. h. der Übergang von gelösten Teilchen zu Ausscheidungen wird selten beobachtet, da r^* und ΔG_N^* meist groß sind.**

Heterogene Nukleation

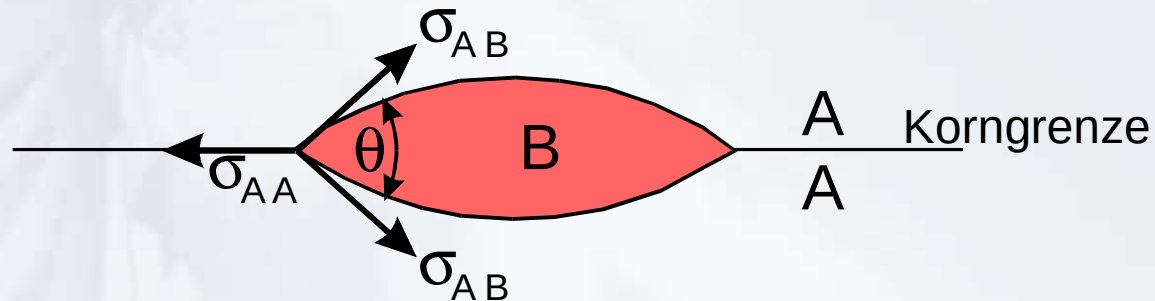
Die homogene Ausscheidungsbildung durch zufälliges Zusammentreffen gelöster Teilchen ist für dreidimensionale Ausscheidungen extrem selten, da r^* und ΔG_N^* meist relativ groß sind.

Ausscheidungsbildung in Festkörpern erfolgt meist an Störstellen wie Korngrenzen, Verunreinigungen oder Defektansammlungen. Dieser Vorgang wird als heterogene Nukleation bezeichnet.

Heterogene Nukleation

Material A: Matrix

Material B: Ausscheidung



Die Ausscheidung ist **nicht mehr kugelförmig**, sondern **benetzt** die Korngrenze, da diese eine **Grenzflächenenergie σ_{AA}** aufweist. Der **Benetzungswinkel** ist mit θ bezeichnet.

Heterogene Nukleation und Benetzung

Die Benetzung der Korngrenze durch das Ausscheidungs-
material B führt zu einer **Verringerung** des Maximums der
Enthalpiekurve, ΔG_N^* :

$$\Delta G_N^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_{AB}^3}{3 \cdot (G_{Vol} - G_{Sol})} \cdot \frac{2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta}{8}$$

θ ... Benetzungswinkel

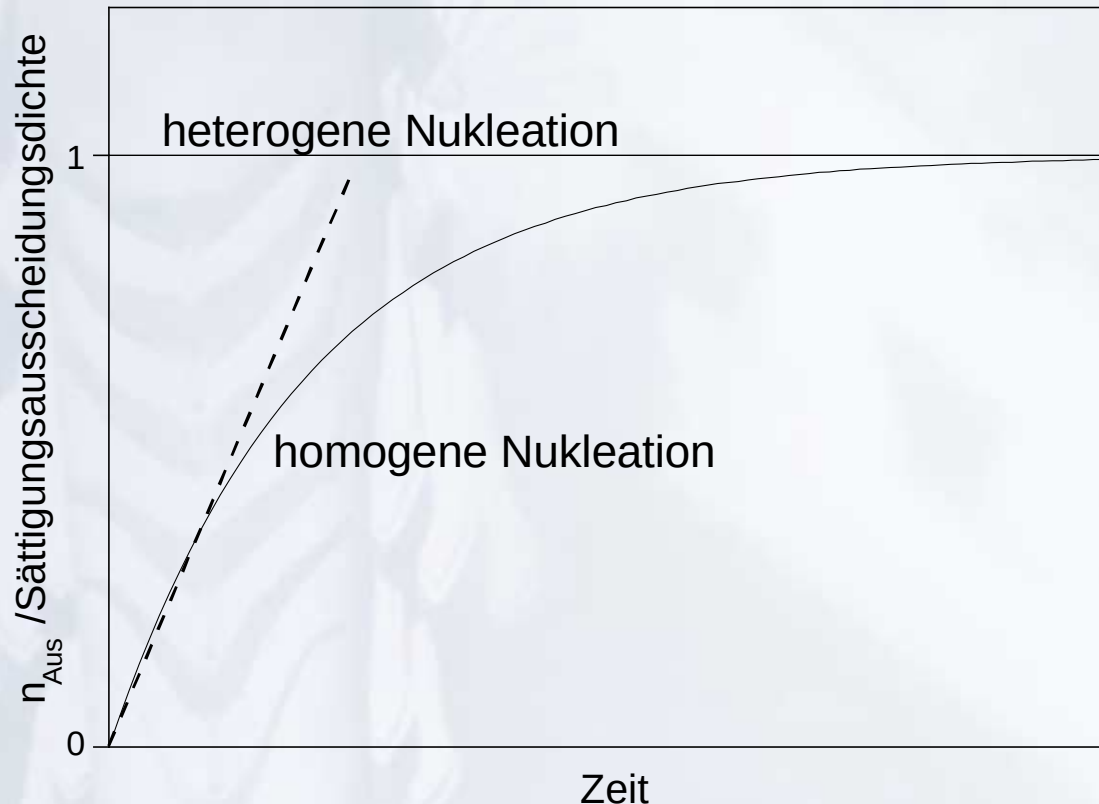
Der kritische Keimradius, r^* bleibt zwar gleich, repräsentiert hier
aber die **lineare Ausdehnung** der Ausscheidung entlang der
Korngrenze. Weiters gilt $\Delta G_N^* \rightarrow 0$ für $\theta \rightarrow 0$. Bei vollständiger
Benetzbarkeit **verschwindet** die Keimbildungsbarriere.

Zusammenfassung heterogene Nukleation

- **Störstellen in Festkörpern katalysieren den Nukleationsprozess**
- **Durch die Benetzung des Ausscheidungsbildenden Materiales an den Störstellen kommt es zu einer Reduktion der Keimbildungsbarriere ΔG_N^* .**
- **Der kritische Keimradius, r^* , bleibt unverändert, repräsentiert aber nur mehr die lineare Ausdehnung des Keimes entlang der Störstelle.**

Nukleation: Experimentelle Befunde I

Homogene und heterogene Nukleation können anhand des zeitlichen Verhaltens der Dichte stabiler Ausscheidungen in einem Material, n_{Aus} , unterschieden werden:

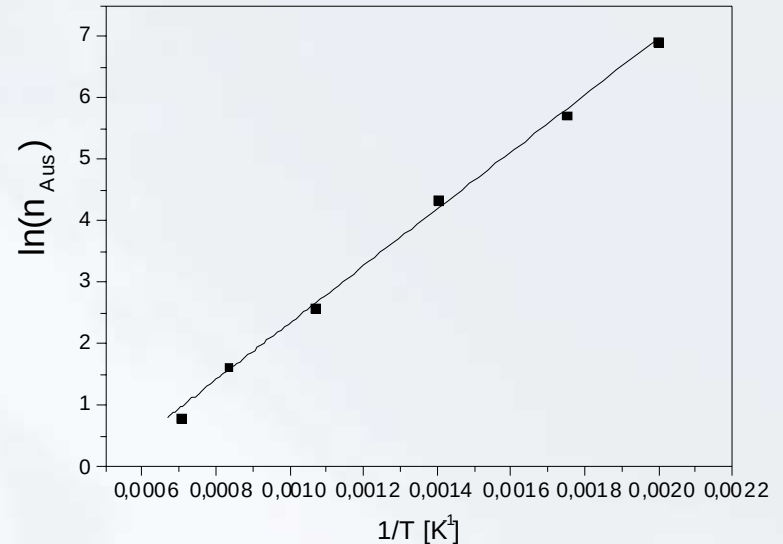
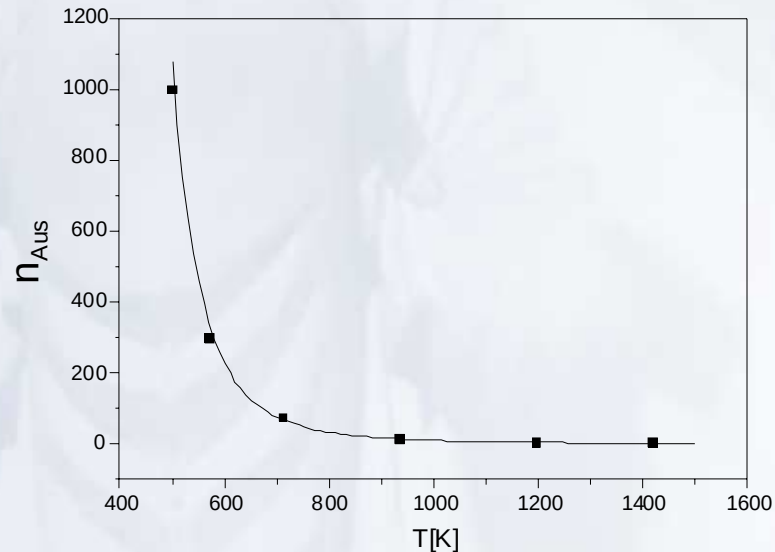


Homogene Nukleation:
Zunächst bilden sich Ausscheidungen mit konstanter Rate. Sättigungsdichte wird erst spät erreicht.

Heterogene Nukleation:
Ausscheidungsichte ist von anfang an aufgrund des erniedrigten ΔG_N konstant.

Nukleation: Experimentelle Befunde II

Die Abhängigkeit von n_{Aus} von der Temperatur T ermöglicht einen Rückschluss auf ΔG_N^* :



Da jede stabile Ausscheidung das kritische Keimstadium durchlaufen haben muss, liefert die Steigung der Gerade im rechten Diagramm den Wert von ΔG_N^* . Das Auftragen des (natürlichen) Logarithmus einer Masszahl gegen $1/T$ wird als "Arrhenius" - Plot bezeichnet.

Rekristallisation

Rekristallisation ist die **vollständige Umsetzung einer amorphen in eine kristalline Phase**. Sie entspricht der **Umsetzung eines homogenen Gemisches von Anfangssubstanzen in ein stöchiometrisches Endprodukt**.

Rekristallisation umfasst die **Nukleation der kristallinen Phase, Kristallitwachstum und das Zusammenwachsen der Kristallite**. Sie kann mittels der sogenannten "**Johnson-Mehl-Avrami Kinetik**" beschrieben werden:

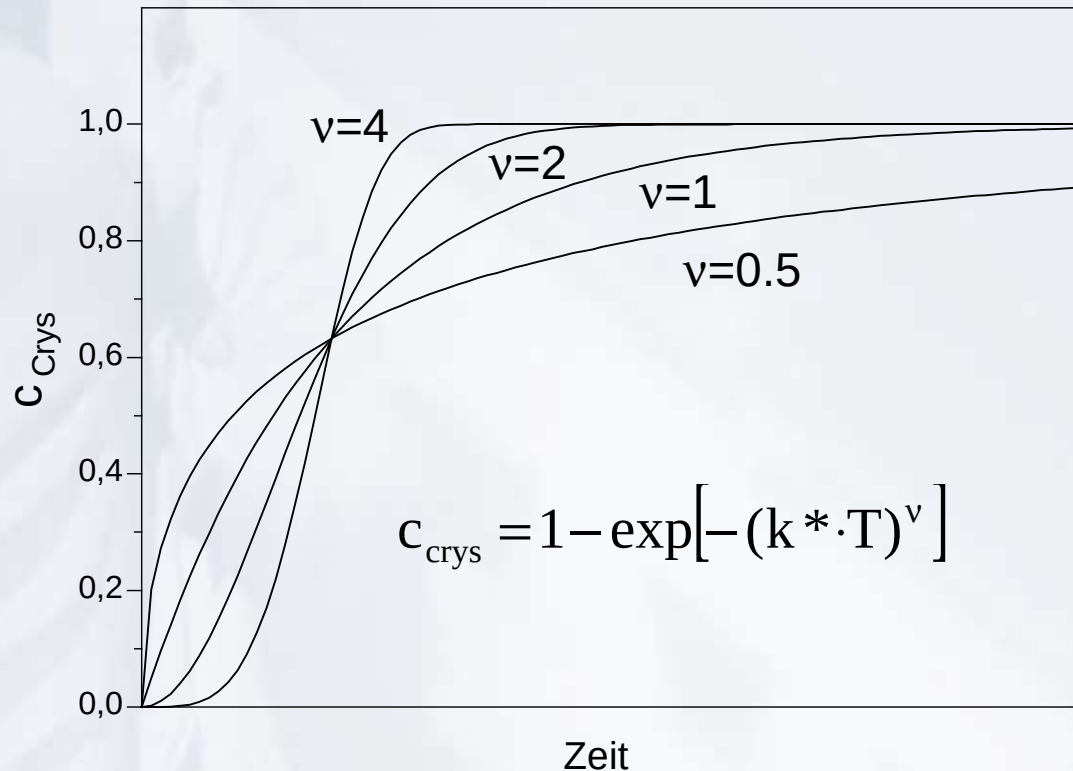
$$c_{\text{crys}} = 1 - \exp\left[-(k^* \cdot T)^v\right]$$

c_{crys} ... Anteil der kristallinen Phase

k^* ... Repräsentativ für Umwandlungsgeschwindigkeit

v ... Repräsentativ für Details des Nukleations- und Wachstumsprozesses der kristallinen Phase

Johnson-Mehl-Avrami Kinetik



Durch den Parameter v werden verschiedene Nukleations- und Wachstumsszenarien wie z. B. homogene/hetogene Nukleation bzw. diffusions- oder reaktionskontrolliertes Wachstum realisiert.

Zusammenfassung Nukleation

- Nukleation ist ein thermisch aktivierter Prozess. Kleine, lokale Konzentrationsfluktuationen führen nicht zur Entmischung, da eine Ausscheidung erst eine kritische Größe erreichen muss.
- Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Nukleation. Nukleationsvorgänge in dreidimensionalen Festkörpern sind meist heterogen.
- Wesentliche Beobachtbare Größe ist die Anzahl stabiler Ausscheidungen in einem Festkörper. Ihr Verhalten mit der Zeit t bzw. der Temperatur T ermöglicht Rückschlüsse auf Nukleationsmechanismen- und parameter.
- Die Nukleationstheorie kann auch zur Beschreibung von Rekristallisationsvorgängen oder chemischen Abläufen dienen.

Spinodale Entmischung I

Es gibt Zusammensetzungen, x_B , und Temperaturen, T , in einem Mischsystem, bei denen bereits infinitesimale, lokale Konzentrationsfluktuationen zu einer Verringerung der Freien Enthalpie G führen.

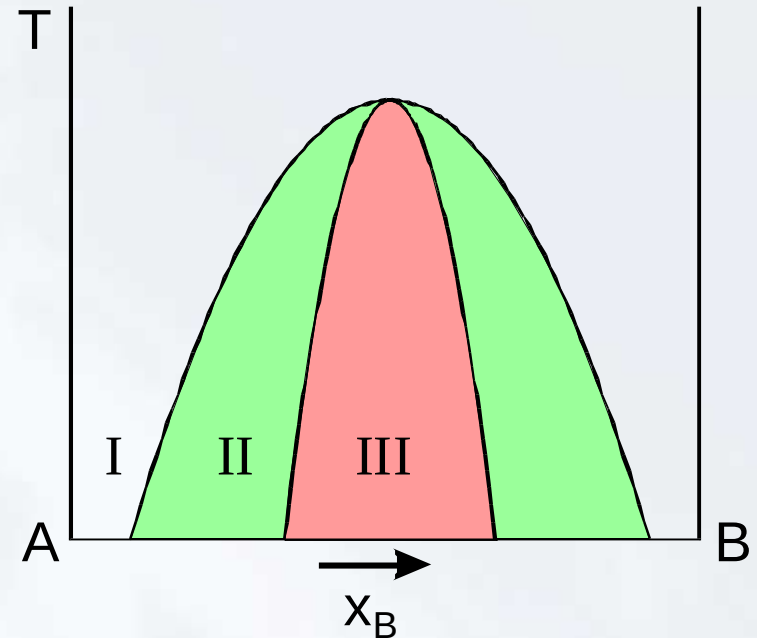
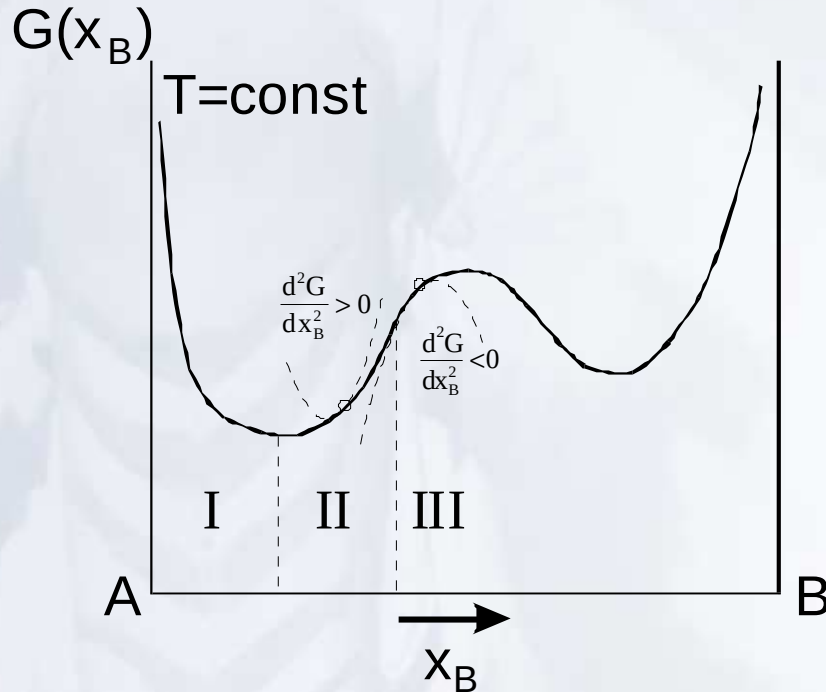
Diese (x_B, T) Paare sind durch jene Orte im Phasenraum bestimmte, bei denen die Krümmung von $G(x_B, T)$ einen negativen Wert aufweist, d. h.:

$$\frac{\partial^2 G(x_B, T)}{\partial x_B^2} < 0$$

Die Menge dieser Orte wird als **Spinodale** bezeichnet.

Spinodale Entmischung II

Graphische Darstellung der Spinodalen:



- I: Mischbarkeit
- II: Entmischung durch Nukleation (Aktivierung erforderlich)
- III: Spinodale Entmischung

Spinodale Entmischung III

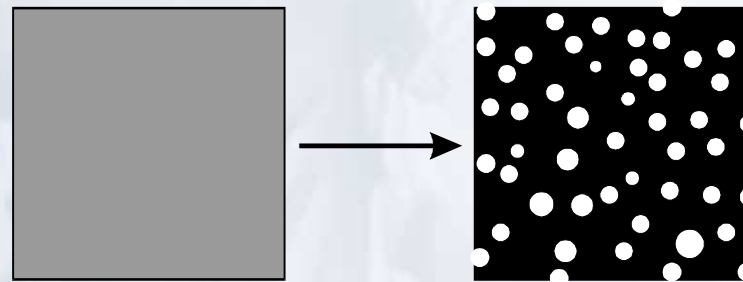
Mechanismus der spinodalen Entmischung

Dieser ist im mathematischen Detail relativ aufwändig und basiert auf einer **Stabilitätsanalyse der Konzentrationsverteilung in einem Mischsystems** wenn diese **kleinen Störungen** unterworfen wird. Es lassen sich folgende Schritte unterscheiden:

- **Auftreten kleiner Konzentrationfluktuationen**
- **Verstärkung von Fluktuationen in einem bestimmten Wellenlängenbereich.**
- **Eine bestimmte Fluktuation mit einer kritischen Wellenlänge bleibt über.**
- **Ausbildung einer Phasenverteilung, in der sich die entmischten Materialien A und B in Abständen der kritischen Wellenlänge abwechseln.**

Spinodale Entmischung: Phasenverteilung

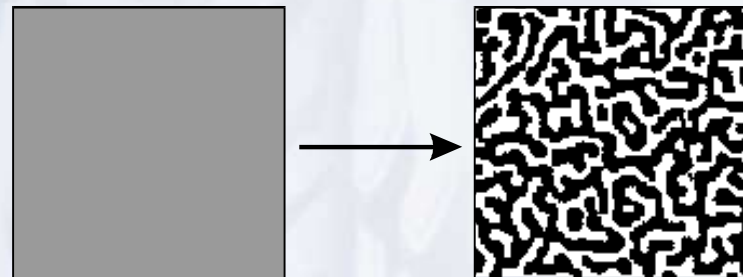
Die Phasenverteilung bei Entmischung durch Nukleation unterscheidet sich deutlich von der bei spinodaler Entmischung:



Entmischung durch Nukleation

Nukleation:

Grenzfläche A/B weist einheitliche Krümmung Auf (sphärische Ausscheidungen)



Spinodale Entmischung

Entmischungsmorphologie

Spinodale Entmischung:

Positive und negative Krümmungen an der Grenzfläche A/B Wechseln sich ab.

Homogene Verteilung von A und B

Zusammenfassung spinodale Entmischung

- Spinodale Entmischung beinhaltet **keine thermische Aktivierung**.
- **Infinitesimale Konzentrationsfluktuationen** reichen aus, um den Entmischungsvorgang einzuleiten.
- Die **Phasenverteilung** in Systemen, welche sich durch Nukleation entmischt haben und solchen, die durch spinodale Entmischung hervorgegangen sind, **unterscheiden sich deutlich**.
- Durch spinodale Entmischung erzeugte Phasenverteilungen können sich durch **besondere mechanische Eigenschaften** auszeichnen und kommen z. B. in **Polymermischungen** ("**Polymer Blends**") zum Einsatz.

Grenzflächenphysik: Einleitung

Die **Grenzflächenphysik** hat sich in den letzten der Jahrzehnten zu einem Eigenständigen Bereich sowohl in der **Wissenschaft** als auch in der **Anwendung** entwickelt.

Unterscheidung Grenzfläche/Oberfläche:

- **Grenzfläche (engl.: "Interface"):**
Phasengrenze zwischen Festkörper/Festkörper, Festkörper/Flüssigkeit, Festkörper/Gas, Flüssigkeit/Gas, Flüssigkeit/Flüssigkeit
- **Oberfläche (engl.: "Surface"):**
Grenzfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit mit einer nicht näher definierten "Umgebung".

Der Begriff "**Oberfläche**" ist eine **Untermenge** des Begriffes "**Grenzfläche**".

Grundlagen der Grenzflächenphysik I

Einfaches Beispielsystem: Grenzfläche Flüssigkeit/Vakuum

Um ein Molekül aus dem Flüssigkeitsvolumen an die Grenzfläche zu bringen, muss eine Energie dE aufgewendet werden. Weiters bedeutet dieser Vorgang eine Vergrößerung der Grenzfläche um dA . Es gilt:

$$dE = \sigma \cdot dA$$

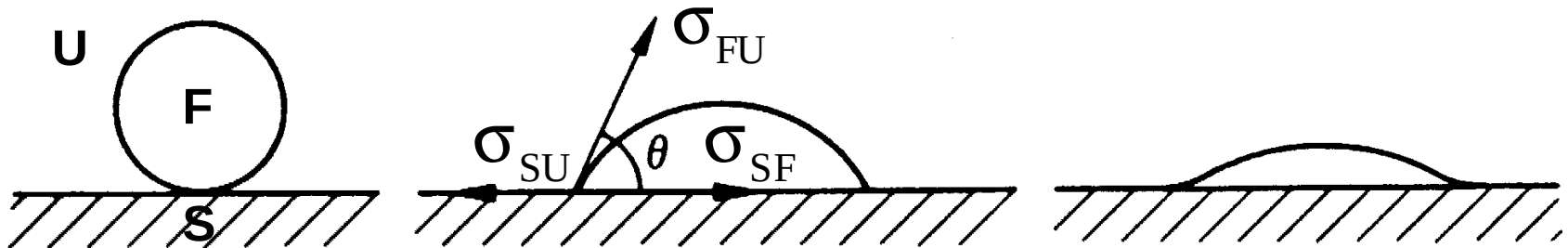
σ ... Grenzflächenenergie
(Oberflächenenergie) [J/m^2] bzw. [N/m]

Die Flüssigkeit ist bestrebt, maximales Volumen bei minimaler Oberfläche zu erzeugen (Kugelform). Mikroskopisch entspricht das einer Maximalzahl abgesättigter Bindungen.

Grundlagen der Grenzflächenphysik II

Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper: Drei wesentliche Fälle

σ_{SU} ... Grenzflächenenergie Festkörper/Umgebung
 σ_{FU} ... Grenzflächenenergie Flüssigkeit/Umgebung
 σ_{SF} ... Grenzflächenenergie Festkörper/Flüssigkeit



$$\sigma_{\text{SU}} + \sigma_{\text{FU}} < \sigma_{\text{SF}}$$

**Vollständige
Unbenetzbarkeit**

$$\sigma_{\text{SU}} = \sigma_{\text{SF}} + \sigma_{\text{FU}} \cdot \cos \theta$$

**Teilweise
Benetzbarkeit,
"Young'sche Gleichung"**

$$\sigma_{\text{SF}} + \sigma_{\text{FU}} < \sigma_{\text{SU}}$$

**Vollständige
Benetzbarkeit
(Spreiten)**

Grundlagen der Grenzflächenphysik III

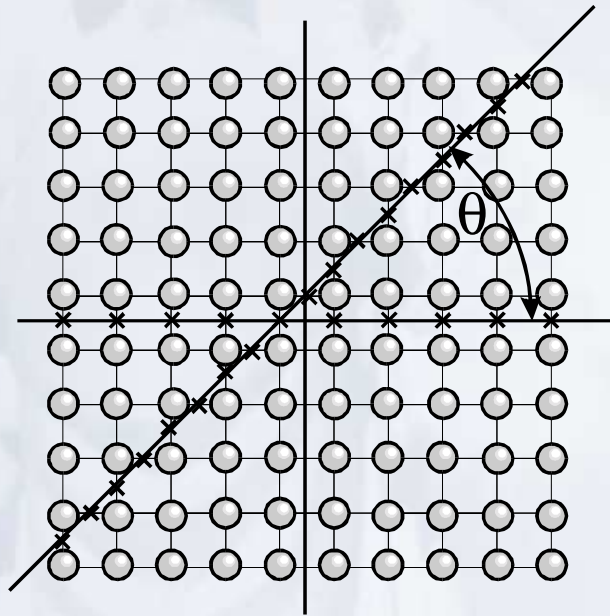
Festkörpergrenzflächen:

Eine Festkörpergrenzfläche kann durch Schnitt eines Kristalls in eine bestimmte Raumrichtung erzeugt werden. Je nach Relation Schnittrichtung/Kristallorientierung werden dabei mehr oder weniger Bindungen gebrochen.

Die Grenzflächenenergie ist dann die zum Aufbrechen dieser Bindungen benötigte Energie pro Flächeneinheit.

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten ist die Grenzflächenenergie kristalliner Festkörper nicht mehr in allen Raumrichtungen gleich, d. h. isotrop.

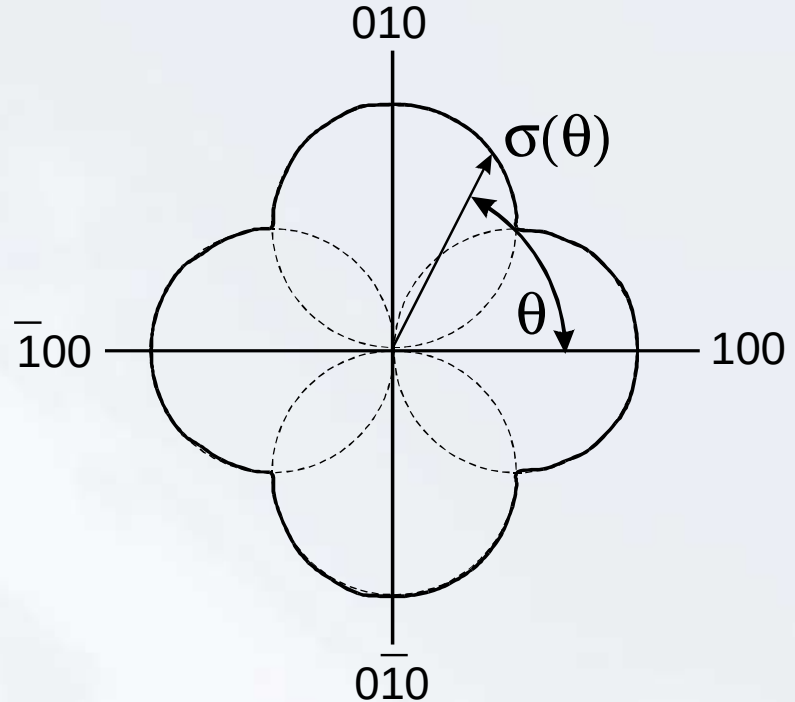
Grenzflächenenergie von Festkörpern I



$\theta=0^\circ$: 10 gebrochene Bindungen

$\theta=45^\circ$: 18 gebrochene Bindungen

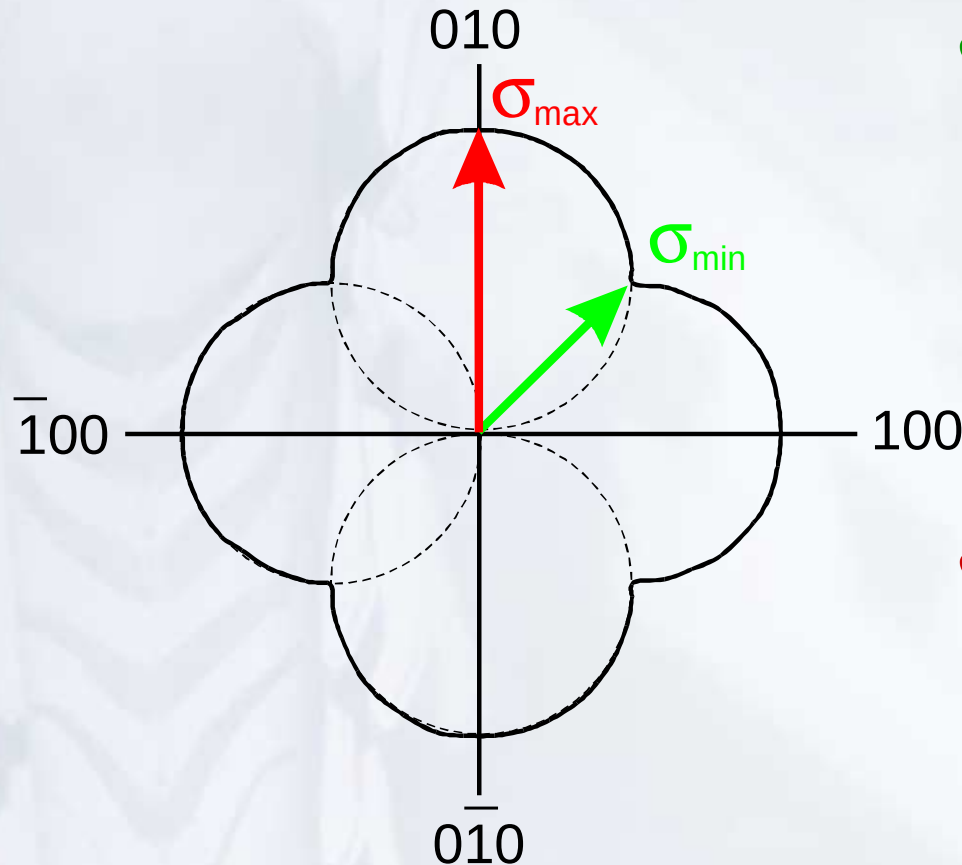
Prinzip der Erzeugung einer
Festkörpergrenzfläche durch
Schnitt durch einen Kristall



"Wulff-Plot" liefert die
Abhängigkeit der Grenzflächen-
Energie σ vom Schnittwinkel θ

Grenzflächenenergie von Festkörpern II

Interpretation des Wulff-Plots:

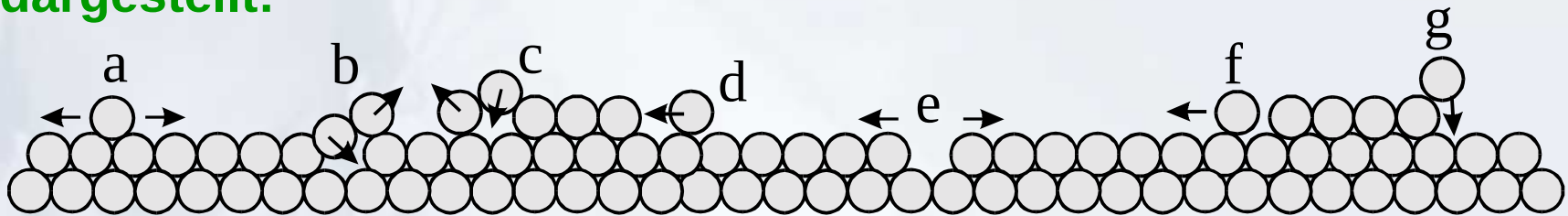


$\sigma_{\min}$: geringe Grenzflächenenergie; wenige freie Bindungen; schlechte Benetzbarkeit z. B. durch Flüssigkeiten oder Metallschmelzen.

$\sigma_{\max}$: hohe Grenzflächenenergie; viele freie Bindungen; gute Benetzbarkeit z. B. durch Flüssigkeiten oder Metallschmelzen.

Diffusion an Grenzflächen

Im Gegensatz zum dreidimensionalen Festkörper kann es an Grenzflächen eine **extreme Vielzahl an Diffusionsmechanismen** geben. Einige sind hier (ohne Vollständigkeitsanspruch) dargestellt:



- (a) Migration adsorbierter Einzelatome.
- (b) Eindringen eines Adsorbates in die Oberfläche unter Verdrängung eines Oberflächenatoms. Das Oberflächenatom wird zum Adsorbat.
- (c) Eindringen eines Atomes in eine Inselkante. Die Insel vergrößert sich, ihr Schwerpunkt bewegt sich.
- (d) Anlagerung eines Adsorbates an eine Insel.
- (e) Migration eines Punktdefektes.
- (f) Ein Atom verlässt eine Inselkante
- (g) Anlagerung eines Einzelatoms an eine Inselkante

Zusammenfassung Grenzflächenphysik

- Die Bildung von Grenzflächen ist mit dem Aufbringen einer **Grenzflächenenergie** assoziiert.
- Die Grenzflächenenergie von Flüssigkeiten ist **isotrop**.
- Die Relation der Grenzflächenenergien steuert die **Benetzbarkeit** von Festkörperoberflächen durch Flüssigkeiten.
- Die **Grenzflächenenergien von Festkörpern** hängen von der **Kristallographie der Festkörperoberfläche** ab. Sie sind **nicht mehr isotrop**. Die Abhängigkeit der Grenzflächenenergie von der Kristallographie ist durch den **Wulff-Plot** gegeben.
- Grenzflächen weisen eine **wesentlich höhere Anzahl von Diffusionsmechanismen** auf. Materialtransport ist daher an **Grenzflächen wesentlich schneller als im Bulkmaterial**.

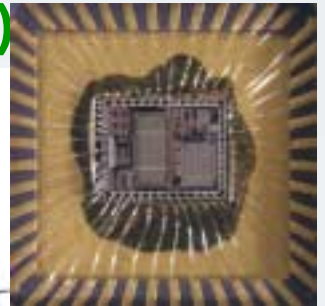
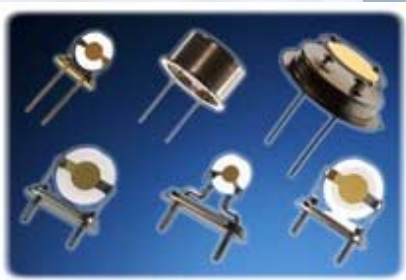
Anwendung von Grenzflächen I

● Optik

- + Interferenzoptik und optische Vergütung
- + Spiegelsysteme
- + Lichtwellenleiter
- + Integrierte Optische Systeme, photonische Kristalle

● Elektronik

- + Dünnschichtwiderstände
- + Halbleiterbauelemente
- + Metallisierung zur Verhinderung elektrostatischer Aufladung
- + Mikroelektronische Bauelemente (MOSFET, RAM)



Anwendung von Grenzflächen II

● Materialien

- + Festigkeitssteigerung durch innere Grenzflächen
- + Steigerung der Duktilität durch weiche Einschlüsse
- + Modifikation der Benetzungseigenschaften:
 - Vollständige Unbenetzbarkeit: Imprägnation, Haushalt
 - Vollständige Benetzbarkeit: Löten, Kleben

● Tribologie

- + Werkzeugbeschichtungen
- + Motorkomponenten
- + Schmierstoffoptimierung



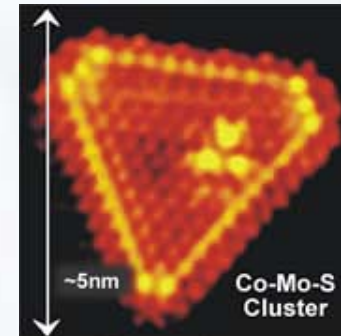
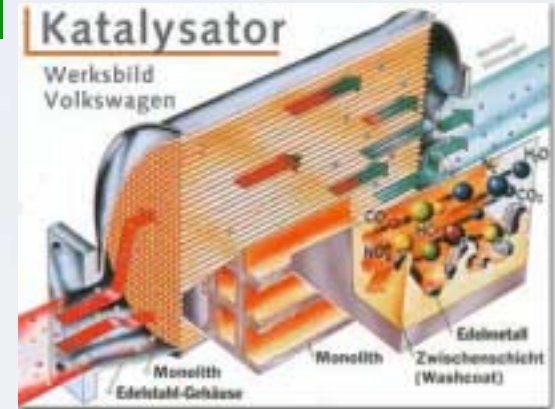
Anwendung von Grenzflächen III

● Katalyse

- + Materialien mit hohem Oberflächenanteil
- + Oberflächenkatalysierte Reaktionen
- + Spezielle Oberflächenlegierungen

● Medizintechnik

- + Korrosionsschutz von Implantaten
- + Biokompatibilität
- + Hochporöse Materialien für Biopharmaka
- + Beschichtung von Röntgenanoden
- + SQUID-Magnetometer (Dünnschicht-Josephson Elemente)



Präparation: Einleitung

Zur Darstellung von Mehrstoffsystemen gibt es die unterschiedlichsten Methoden. Oft müssen zur Realisierung eines bestimmten Materials mehrere Methoden kombiniert werden.

Präparationsmethoden können von einfachen Techniken wie konventionellen Gussverfahren bis hin zu hochkomplexen Verfahren wie z. B. dem Aufbau dreidimensionaler Werkstücke durch Laserbestrahlung von Polymerschmelzen reichen.

Auch innerhalb einer Verfahrensgruppe gibt es verschiedenste Ausformungen ein und derselben Präparationsmethode welche sich durch unterschiedliche Komplexitätsgrade auszeichnen.

Beispiel: Gleiche Verfahrenstypen I

Schmelzen und Giessen:



Hochofen einst ...



... und jetzt

Beispiel: Gleiche Verfahrenstypen II

Elektrochemie:



Damals ...



... und heute

Beispiel: Unterschiedliche Einsatzgebiete

Elektrochemische Beschichtungen:



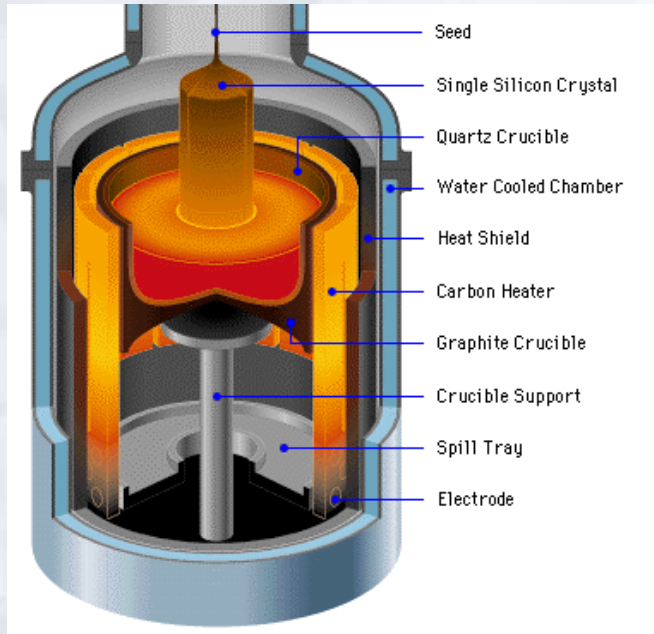
Stabile Teile



Hochverformbare Trägermaterialien

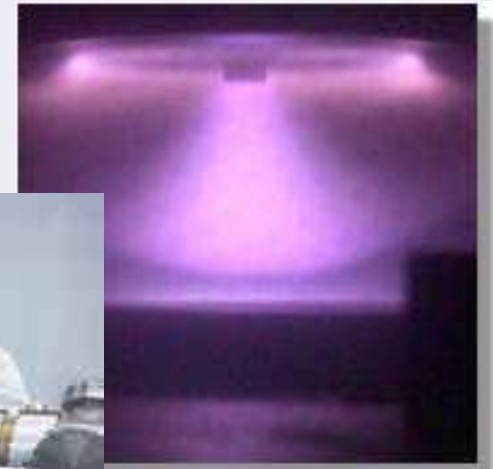
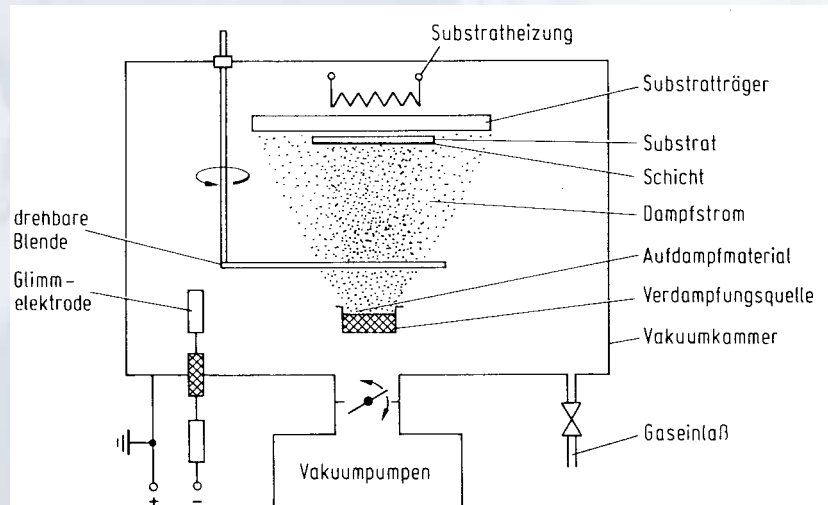
Verfahrenstypen I

- **Abscheidung aus der Schmelze**
 - + Konventionelles Schmelzen und Giessen
 - + Schmelzen Durch Laser- oder Partikelbeschuss
 - + Spritzguss, Druckguss und Extrusion
 - + Oberflächenschmelzen zur Oberflächenvergütung
 - + Kristallzucht zur Herstellung hochreiner Einkristalle



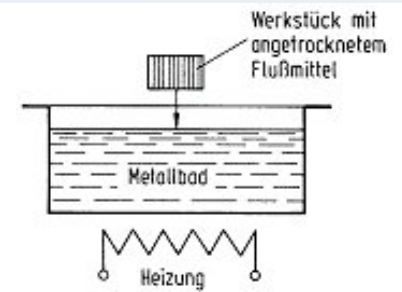
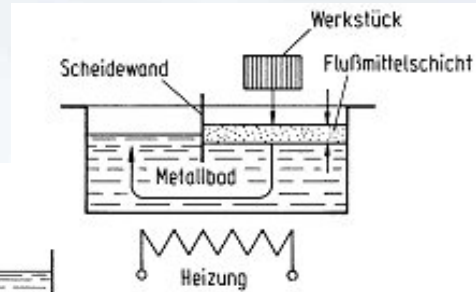
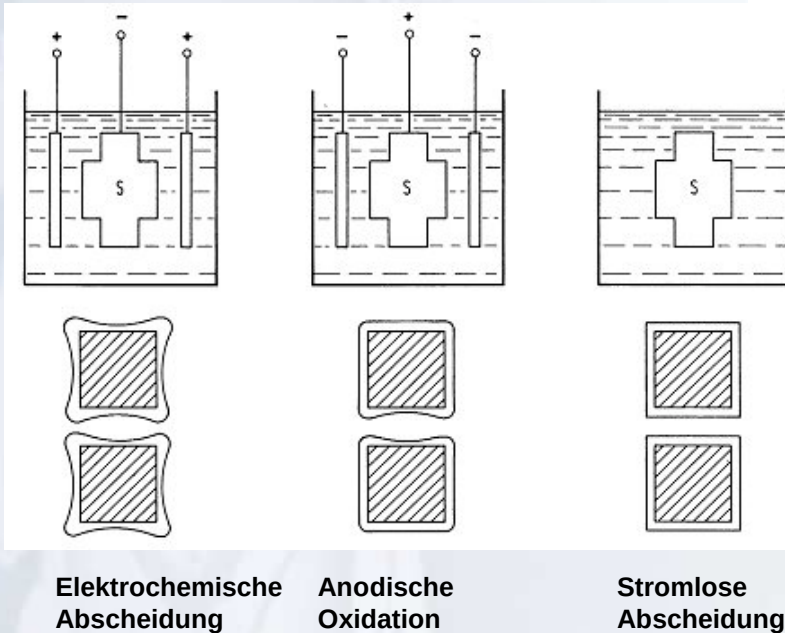
Verfahrenstypen II

- **Abscheidung aus der Gasphase**
 - + **Physikalische Gasphasenabscheidung**
 - + **Chemische Gasphasenabscheidung**



Verfahrenstypen III

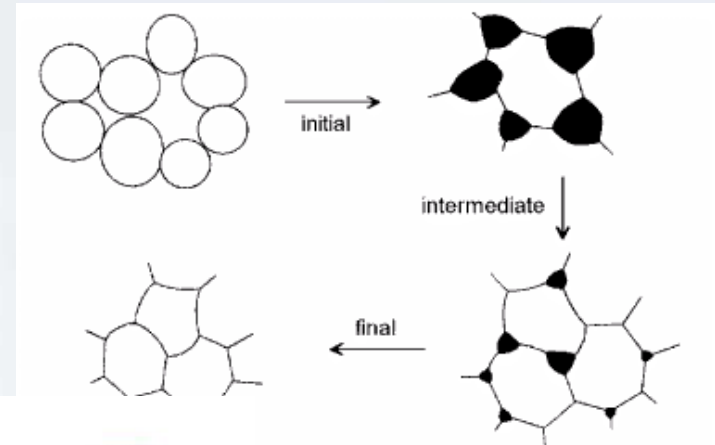
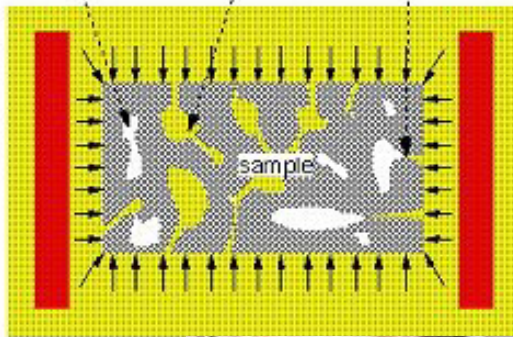
- Abscheidung aus der flüssigen Phase**
 - + Elektrochemische Abscheidung
 - + Anodische Oxidation
 - + Schmelztauchen



Verfahrenstypen IV

- Darstellen aus der festen Phase
- + Sintern
- + Unidirektionales Heisspressen
- + Heiss Isostatisch Pressen (HIP)

closed pore open pore blocked pore mouth



Verfahrenstypen V

● Nachbehandlungen

- + Temperaturbehandlung
- + Chemische Nachbehandlung
- + Photochemische Nachbehandlung von Polymeren
- + Schmieden, Verformen, Walzen
- + Verkleben
- + Bestrahlen
- + Färben von Fasern
- + Verweben
- + Dispergieren von Einzelkomponenten (Fasern in Matrix...)
- + Oberflächenvergütungen:
 - Lackieren
 - Beschichten