

Wachstum in unterkühlte Bernsteinsäuredinitril- und Bernsteinsäuredinitril-Aceton Schmelzen unter- und oberhalb der Hypercooling-Grenze

A. Schillings, A. Ludwig, P.R. Sahn, Gießerei-Institut der RWTH Aachen

Einleitung und Motivation

Die im folgenden vorgestellte Arbeit erläutert die Untersuchungen zur raschen Erstarrung in tief unterkühlte Schmelzen des Plastischkristalls Bernsteinsäuredinitril (BSD) und der binären Legierung Bernsteinsäuredinitril-Aceton (BSD-Ac). Zwei Hauptaspekte werden diskutiert: 1) Die Kinetik der Erstarrung in der Nähe der Hypercooling-Grenze bei einer reinen Substanz. Die bei Metallen gängige Annahme eines kollisionslimitierten Wachstums bei hohen Unterkühlungen wird für die Modellschmelze BSD in Frage gestellt. Erstarrungsgeschwindigkeitsmessungen jenseits der Hypercooling-Grenze existieren bis heute nur für drei verschiedene Materialien: Phosphor [1], das Legierungssystem Co-Pd [2] und den Plastischkristall Bernsteinsäuredinitril (BSD) [3]. 2) Der Effekt des „solute trapping“ bei der raschen Erstarrung einer binären Legierung. Dieser Effekt besagt, daß bei einer ausreichend hohen Erstarrungsgeschwindigkeit an der Phasengrenzfläche keine Entmischung mehr erfolgt. Bei metallischen Legierungen konnte dieser Effekt bereits experimentell nachgewiesen werden [4].

Die Verwendung des Plastischkristall BSD als Basismodellschmelze für die hier durchgeführten Untersuchungen ist durch verschiedene Aspekte motiviert. Zum einen zeichnen sich diese organischen Substanzen durch ihre geringe Schmelzentropie aus. Dies führt dazu, daß sich bei der Erstarrung eine nicht-facettierte fest-flüssig Grenzfläche bildet. Sie weisen damit ein Erstarrungsverhalten auf, daß äquivalent ist zu dem von Metallen. Weiterhin sind diese Materialien transparent, was es ermöglicht, Erstarrungsvorgänge in-situ zu untersuchen. Zusätzlich sind die thermophysikalischen und -dynamischen Daten von BSD und BSD-Ac gut bekannt, was einen Vergleich mit theoretischen Berechnungen erlaubt. Insbesondere der Umstand, daß es gelungen ist, flüssiges BSD bis jenseits seiner Hypercooling-Grenze zu unterkühlen, ist für die hier präsentierten Untersuchungen der raschen Erstarrung von besonderer Bedeutung.

Experimentelle Vorgehensweise

Feine, quadratische Kapillare aus Borosilikat-Glas (innere Querschnittsfläche: $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$; Wandstärke: $100 \mu\text{m}$; Länge: 900mm) wurden mit BSD oder BSD-Ac Legierungen gefüllt. Durch wiederholtes Zonenreinigen waren Verunreinigungen zuvor aus dem BSD-Ausgangsmaterial entfernt worden. Die Reinheit des BSD wurde durch sein Aufschmelzverhalten beurteilt, wobei der Schmelzpunkt bzw. die gemessene Liquidustemperatur bei bekanntem Phasendiagramm zur Konzentrationsbestimmung der Materialien genutzt werden konnte. Für das BSD ergab sich eine Reinheit von 99,995%. Es wurden drei BSD-Ac Legierungen präpariert: BSD-0,142 Gew.% Ac, BSD-0,196 Gew.% Ac und BSD-0,414 Gew.% Ac. Weitere Details zur Materialreinigung, Probenpräparation und Reinheits- bzw. Konzentrationsbestimmung sind in [5] zu finden.

Abbildung 1 zeigt eine Skizze des experimentellen Aufbaus. Die Hauptelemente der Anlage sind der Heizer, der Kühler, die Kapillare mit dem zu untersuchenden Probenmaterial, das Mikroskop mit angeschlossener Videoanlage sowie eine Diodenkamera mit Transientenrekorder. Der Kühler stellt die eigentliche Experimentierzelle der Anlage dar. Er besitzt beheizbare Seitendichtungen, durch die die Kapillare in das Kühlervolumen eingeführt wird. Durch getrennt voneinander regelba-

re Heizwicklungen ist es möglich, das Material innerhalb der Kapillare in den Seitendichtungen aufzuschmelzen und während des gesamten Versuchs schmelzflüssig zu halten. Auf diese Weise ist das Probensegment im Kühler thermisch von den anderen Teilen der Kapillare isoliert und kann durch Absenken der Kühler Temperatur ab- bzw. unterkühlt werden. Nach Erreichen eines thermischen Gleichgewichtszustands in der Kapillare wurde durch Verringerung der Temperatur in der rechten Seitendichtung die Erstarrung gezielt bei der zuvor festgelegten Unterkühlung eingeleitet. Mit Hilfe eines optischen Mikroskops mit angeschlossener CCD-Kamera wurden die Erstarrungsvorgänge in der Kapillare beobachtet und mittels eines S-VHS Videorekorders aufgezeichnet.

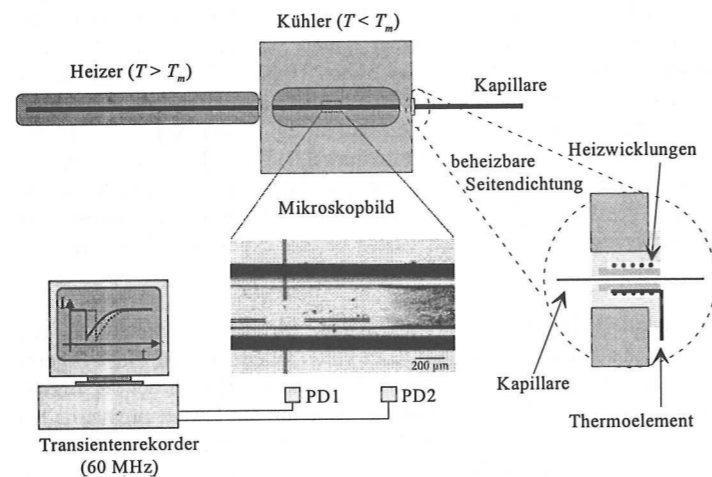


Abb. 1: Prinzipskizze des zur Erstarrungsgeschwindigkeitsmessung verwendeten Versuchsaufbaus. Neben den Hauptelementen der Anlage: Heizer, Kühler, Kapillare, Transientenrekorder, Mikroskop(bild), ist eine Ausschnittsvergrößerung der Seitendichtung abgebildet, die den inneren Aufbau aus Kupferröhrchen, Heizwicklung und Mantelthermoelement wiedergibt.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe der Photodioden ermittelt. Die Lichtstreuung an der fest-flüssig Phasengrenze führt zu einer Intensitätsabnahme, die von den beiden Photodioden registriert wird. Da die Erstarrung entlang der Kapillarachse verläuft, kann bei bekannter Mikroskopvergrößerung aus dem Zeitunterschied der beiden Diodensignale und deren Abstand die Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt werden. Für weitere Details zum Versuchsaufbau und der experimentellen Vorgehensweise sei auf [5] verwiesen.

Ergebnisse und Diskussion

1) Rasche Erstarrung in reines BSD

Die optische Beobachtung der Erstarrungsvorgänge zeigt, daß die erste Erstarrung in die unterkühlte Schmelze in direktem Kontakt zum Glas entlang der Kapillarwand erfolgt, Abb. 2. Das Wachstum wird daher als „nicht-frei“ bezeichnet. Dabei bilden sich dünne zweidimensionale Oberflächenschichten auf dem Glas. Der weitere Verlauf der Erstarrung senkrecht zur Kapillarwand wird in [5] diskutiert.

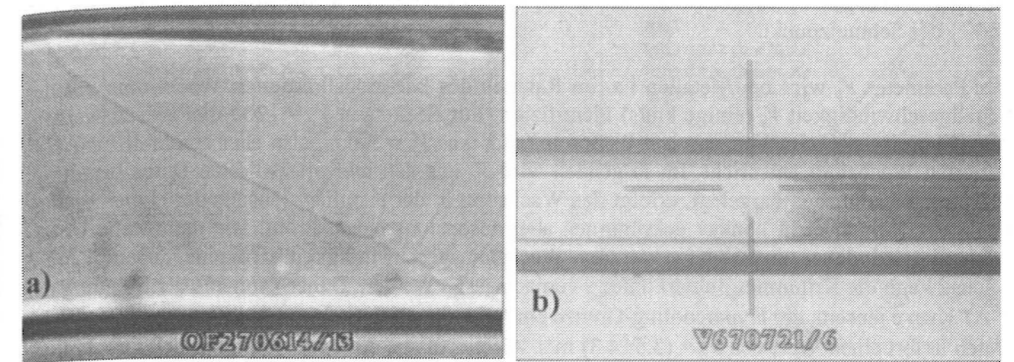


Abb. 2: Oberflächenstrukturen bei der Erstarrung in reines BSD. Es bilden sich immer zweidimensionale Oberflächenschichten als primäre Erstarrungsmorphologie: a) $\Delta T = 0,5$ K, Vergrößerung 250fach; b) $\Delta T = 13$ K, Vergrößerung 60fach.

In Abb. 3 sind die gemessenen Erstarrungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Unterkühlung dargestellt. Bis ca. 10 K erfolgt ein nichtlinearer Anstieg von V mit ΔT . Die Steigung des folgenden linearen Anstiegs ändert sich bei Überschreiten der Hypercooling-Grenze. Gemäß der sog. LKT-Theorie [6], läßt sich die Gesamtunterkühlung der Schmelze unterteilen in eine thermische Unterkuhlung, eine krümmungsbedingte Unterkuhlung und eine kinetische Unterkuhlung.

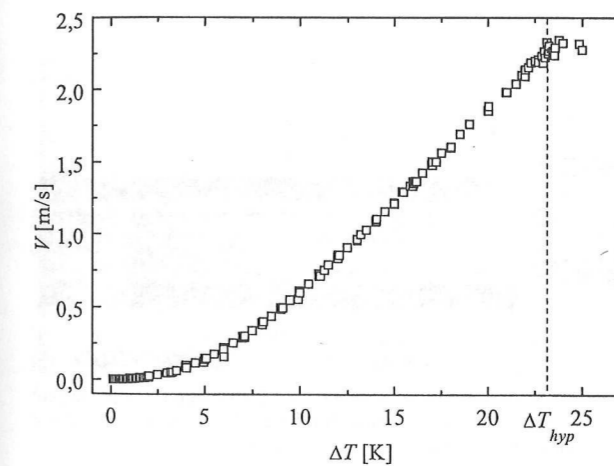


Abb. 3: Wachstumsgeschwindigkeit von reinem BSD (nicht-frei). Aus den Daten des nicht-freien Wachstums oberhalb der Hypercooling-Grenze kann der lineare kinetische Koeffizient ermittelt werden.

Die kinetische Unterkuhlung kann in erster Näherung nach $\Delta T_k = V/\mu$ berechnet werden. Darin bezeichnet μ den linearen kinetischen Koeffizienten, der durch $\mu = (\Delta h_f V_0)/(R_g \cdot T_f^2)$ gegeben ist. Δh_f ist

die latente Wärme, V_0 die maximale Erstarrungsgeschwindigkeit, R_g die allgemeine Gaskonstante und T_f der Schmelzpunkt.

Der Parameter V_0 wird bei Metallen i.a. im Rahmen des kollisionslimitierten Wachstums mit der Schallgeschwindigkeit V_s (einige km/s) identifiziert. Für BSD kann $V_s = 1200$ m/s gesetzt werden. Aus [7] ergibt sich ein Wert von $\mu = 0.0366$ m/(sK), was $V_0 = 9$ m/s, also eher einem diffusionslimitierten Wachstum entspricht. Im folgenden wird V_0 aus den hier präsentierten Daten bestimmt. Wie in [5] ausführlich dargelegt, erfolgt das Wachstum in der Kapillare jenseits der Hypercooling-Grenze mit einer leicht konkav gekrümmten aber ansonsten ebenen Front. Die thermische Unterkühlung wird daher unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit. Da eine „ebene“ Front wächst, kann die Krümmungsentkühlung vernachlässigt werden. Daher kann aus der Steigung der V - ΔT Kurve jenseits der Hypercooling-Grenze ein Wert für μ ermittelt werden. Die Auswertung der Daten liefert einen Wert von $V_0 = (3.5 \pm 4.3)$ m/s. Also auch aus diesen Daten folgt, daß kein kollisionslimitierter Anlagerungsprozeß beim BSD vorliegt. Der Grund für den Unterschied in der Erstarrungskinetik zwischen BSD und Metallen könnte die Komplexität der BSD-Moleküle sein. Moleküle mit einem großen Achsenverhältnis, wie es auch beim BSD-Molekül vorliegt, müssen sich reorientieren bevor sie in den Festkörper eingebaut werden können. Die Anlagerungskinetik wird dadurch stark reduziert und führt so zu einem diffusionslimitierten Wachstumsprozeß.

2) Rasche Erstarrung in BSD-Ac Legierungen

Die direkte optische Beobachtung der Erstarrung in den BSD-Ac Legierungen zeigte, daß sich bei kleinen Unterkühlungen dreidimensionale Dendriten mit deutlich ausgeprägten Seitenarmen bilden. Erst mit steigender Unterkühlung formten sich auch bei den Legierungen zweidimensionale Oberflächenstrukturen auf dem Glas, Abb. 4.

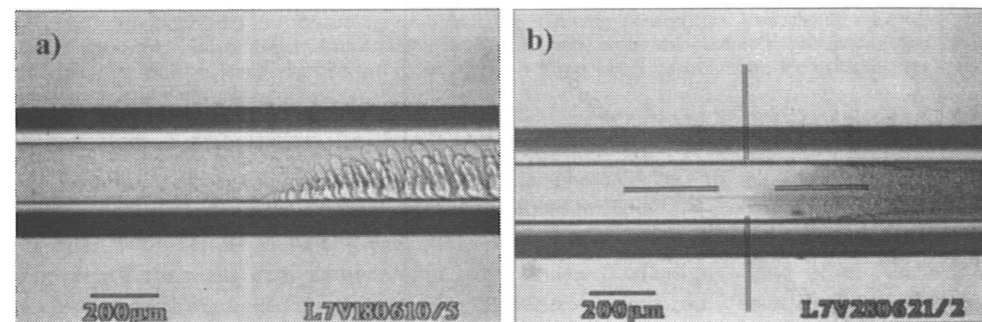


Abb. 4: Erstarrungsstrukturen bei der Erstarrung einer BSD-0.414 Gew.% Ac Legierung. Bei kleinen Unterkühlungen wachsen dreidimensionale Dendriten mit deutlich zu erkennenden Seitenarmen. Nimmt die Unterkühlung zu, bilden sich auch bei den Legierungen zweidimensionale Oberflächenstrukturen: a) $\Delta T = 0.5$ K; b) $\Delta T = 2$ K.

Die gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten sind bei kleinen Unterkühlungen vergleichbar mit den Werten des freien Wachstums. Mit steigender Unterkühlung nähern sie sich den Werten des nicht-freien Wachstums an, Abb. 5a. In linearer Auftragung (Abb. 5b) wird ersichtlich, daß die V - ΔT Kurven des reinen BSD und der verschiedenen Legierungen bei hohen Unterkühlungen die gleichen Steigungen besitzen.

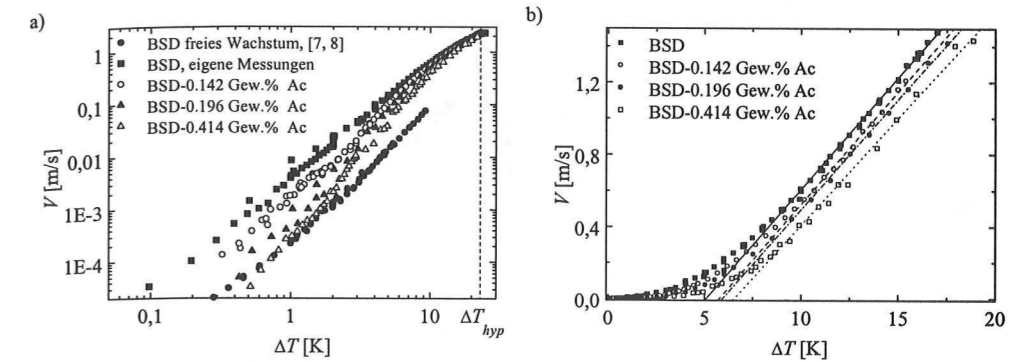


Abb. 5: Wachstumsgeschwindigkeiten in den verschiedenen BSD-Ac Legierung. a) doppelt logarithmische Auftragung mit zusätzlichen Daten zum freien Wachstum; b) lineare Auftragung.

Dieses Verhalten beruht auf zwei Effekten. Zum einen findet von kleinen zu höheren Unterkühlungen ein Übergang von einem solutal diffusiv bestimmten zu einem thermisch diffusiv bestimmten Wachstum statt. Bei kleinen Unterkühlungen dominiert der solutale Diffusionsprozeß das Wachstum und es können unbeeinflusst vom Glas freie, solutale Dendriten wachsen. Mit steigender Unterkühlung spielt der thermische Diffusionsprozeß eine immer größere Rolle und es bilden sich wieder die nicht-frei wachsenden Oberflächenschichten auf der Kapillarwand. Der zweite Effekt betrifft das „solute trapping“. Solidus- und Liquidustemperatur sind von der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig. Bei vollständigem „solute trapping“ erfolgt keine Entmischung mehr an der fest-flüssig Grenzfläche und die Solidus- und Liquidustemperatur sind identisch, d.h. $T_{sol} = T_{liq} = T_0$. Für verdünnte binäre Legierungen leiteten W.J. Boettinger und S.R. Coriell [9] den folgenden Ausdruck für T_0 ab:

$$T_0 = T_f + \frac{c_0 \cdot m_e \cdot \ln(k_e)}{k_e - 1} \quad (1)$$

Darin ist T_f die Schmelztemperatur, c_0 die Legierungskonzentration, m_e die Liquidussteigung und k_e der Verteilungskoeffizient.

Verwendet man als Referenztemperatur zur Bestimmung der Unterkühlung beim reinen BSD die Schmelztemperatur T_f und bei den Legierungen die jeweilige Liquidustemperatur (wie es in Abb. 5b getan wurde), so kann aus der parallelen Verschiebung der Geraden bei hohen Unterkühlungen die T_0 -Temperatur der entsprechenden Legierung ermittelt werden (für Details siehe [5]). Diese Werte sind neben der Kurve die mittels Gleichung (1) berechnet wurde in das Phasendiagramm aufgenommen, Abb. 6. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Resultaten und der Theorie-Kurve bestätigt demnach das Auftreten eines vollständigen „solute trapping“ im System BSD-Ac.

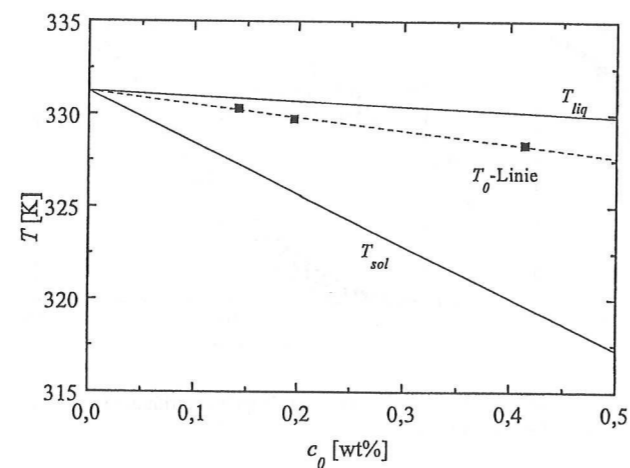


Abb. 6: Phasendiagramm des BSD-Ac Systems mit Solidus- und Liquiduslinie. Die Quadrate entsprechen den experimentell ermittelten T_0 -Temperaturen. Die T_0 -Linie wurde mit Hilfe von Gleichung (1) berechnet.

Zusammenfassung

Die beiden wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Der Plastischkristall BSD erstarrt selbst für Wachstumsgeschwindigkeiten über $V = 2$ m/s mit einer diffusionskontrollierten Anlagerungskinetik.
- Bei solch hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten findet in den BSD-Ac Legierungen ein vollständiges „solute trapping“ statt. Die Legierung verhält sich wie ein reiner Stoff mit Schmelztemperatur T_0 . Die aus den Messungen ermittelten Werte für T_0 bestätigen die theoretischen Vorhersagen von W.J. Boettinger und S.R. Coriell.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Unterkühlte Metallschmelzen: Phasenselektion und Glasbildung“.

Literatur

- [1] M.E. Glicksman and R.J. Schaefer, *J. Crystal Growth* **1** (1967), S. 297 ff.
- [2] T. Volkman, G. Wilde, R. Willnecker and D.M. Herlach, *J. Appl. Phys.* **83** (1998), S. 1 ff.
- [3] A. Schillings, A. Ludwig und P.R. Sahn, to be published
- [4] K. Eckler, R.F. Cochrane, D.M. Herlach, B. Feuerbacher and M. Jurisch, *Phys. Rev. B* **54** (1992), S. 5019 ff.
- [5] A. Schillings, Dissertation, RWTH Aachen (1998)
- [6] R. Trivedi, J. Lipton and W. Kurz, *Acta metall.* **35** (1987), S. 965 ff.
- [7] M.E. Glicksman, R.J. Schaefer and J.D. Ayers, *Met. Trans. A* **7A** (1976), S. 1747 ff.
- [8] M.E. Glicksman, M.B. Koss and E.A. Winsa, *JOM* **11** (1995), S. 49 ff.
- [9] W.J. Boettinger, S.R. Coriell and R. Trivedi, in *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies II* (1988), ed. R. Mehrabian and P.A. Parrish, S. 13 ff.