

# 13. Keimbildung

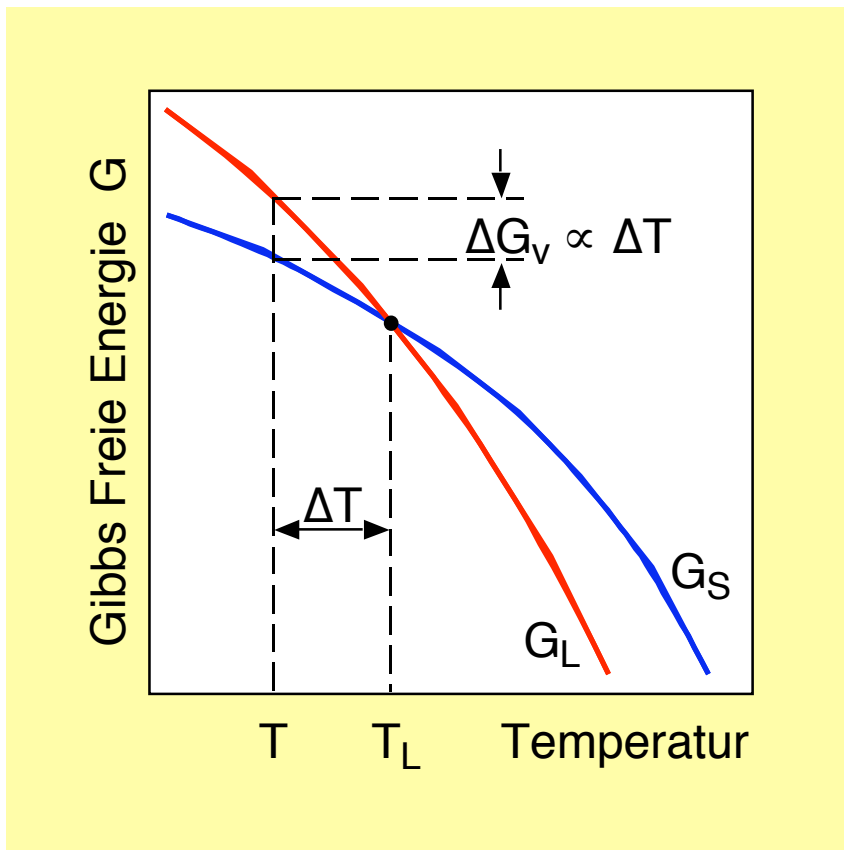
## 13.1 Keimbildung und Unterkühlung

Erstarrung von Flüssigkeiten: Phasenübergang 1. Ordnung

» Latente Wärme  $\Delta H_f$ , Keimbildung

Thermodynamische Variable:  $p, T$

Thermodynamisches Potential:  $G(p, T) = H - TS$



"treibende Kraft":

$$\Delta G_v = G_S - G_L = \Delta H - T\Delta S$$

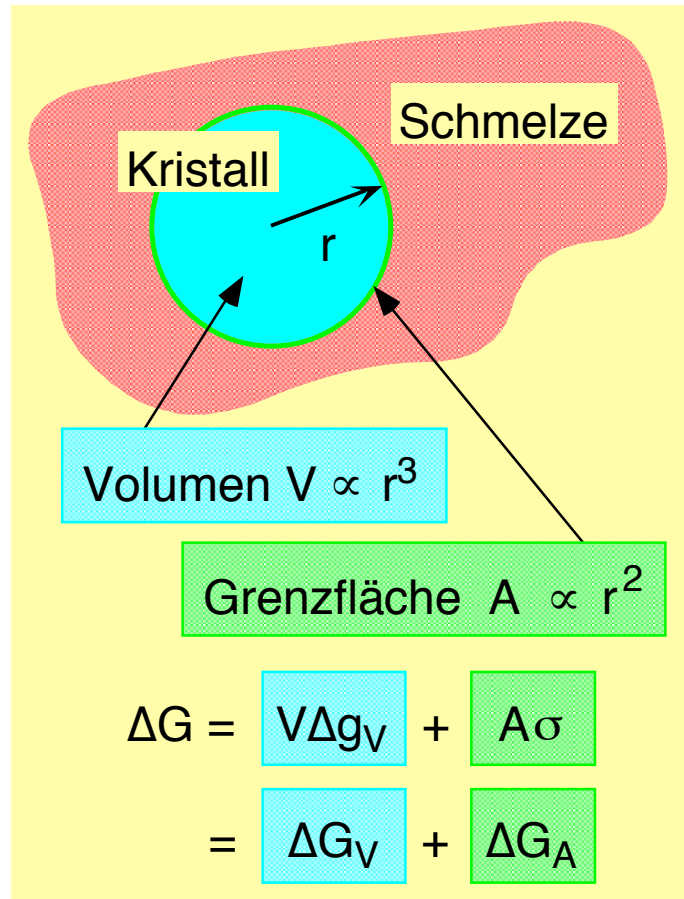
$$\Delta G_v = 0 \text{ bei } T = T_L \implies \Delta H_f = T_L \cdot \Delta S_f$$

$$\Delta H = \Delta H_f - \int_T^{T_L} \Delta C_P^L \cdot dT$$
$$\Delta S = \Delta S_f - \int_T^{T_L} \frac{\Delta C_P^L}{T} \cdot dT$$

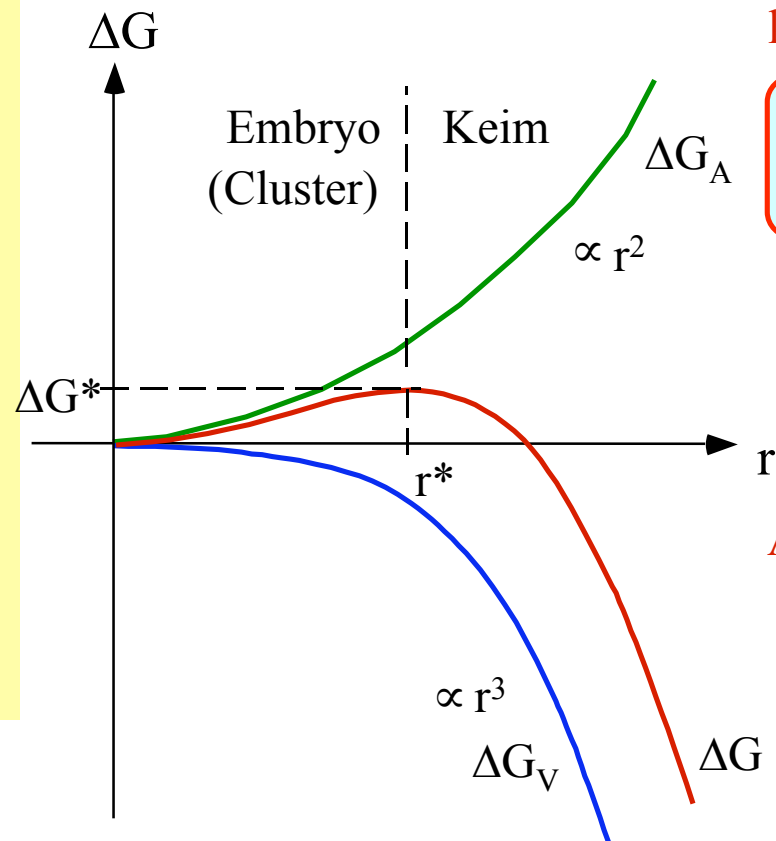
## Experimentelle Beobachtung: Unterkühlbarkeit von Flüssigkeiten

» Aktivierungsschwelle für Kristallisation

» Grenzflächenenergie  $\sigma > 0$  zwischen Kristallkeim und Schmelze



Energiebilanz bei der Bildung eines kugelförmigen Keims mit Radius  $r$  (für  $T < T_L$ ):



kritischer Keimradius:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}$$

Aktivierungsenergie:

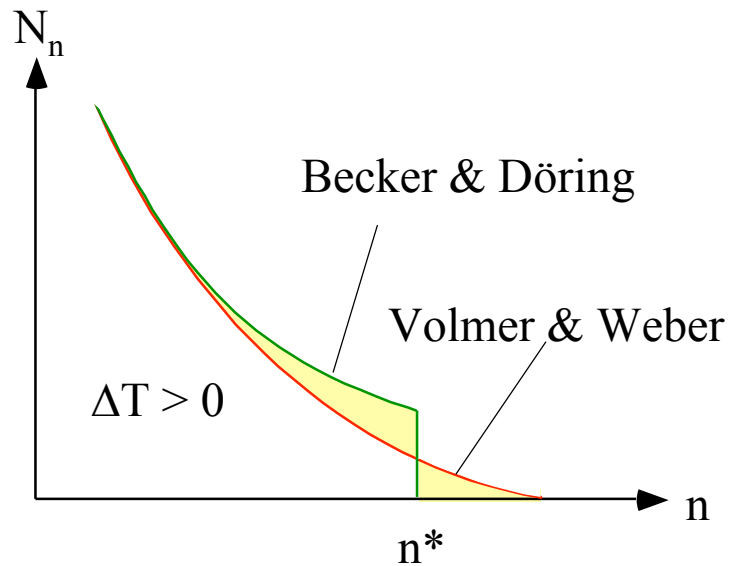
$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma^3}{3 (\Delta G_V)^2}$$

## 13.2 Homogene Keimbildung

dynamisches Gleichgewicht: Bildung und Zerfall von Clustern durch atomare Fluktuationen

► Verteilungsfunktion, Zahl  $N_n$  der Cluster, die jeweils  $n$  - Atome enthalten

$$N_n = N_L \cdot \exp(-\Delta G(n)/k_B T)$$



Homogene Keimbildung:  
intrinsischer Prozess!

Gesamtzahl  $N^*$  der Cluster  
kritischer Größe:

$$N^* = N_L \cdot \exp(-\Delta G^*/k_B T)$$

Annahme: 1 kritischer Keim löst  
die Kristallisation aus:

$$\ln 1 = \ln N_L - \Delta G^*/k_B T$$

$$\implies 55 k_B T = \Delta G^*$$

Ist  $\Delta G^*(\Delta T)$  bekannt, so kann  
 $\Delta T_N$  berechnet werden!

## 13.3 Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung ist heterogene Keimbildung extrinsisch!

Neben Schmelze und Kristallkeim sind noch Fremdphasen am Keimbildungsprozess beteiligt.

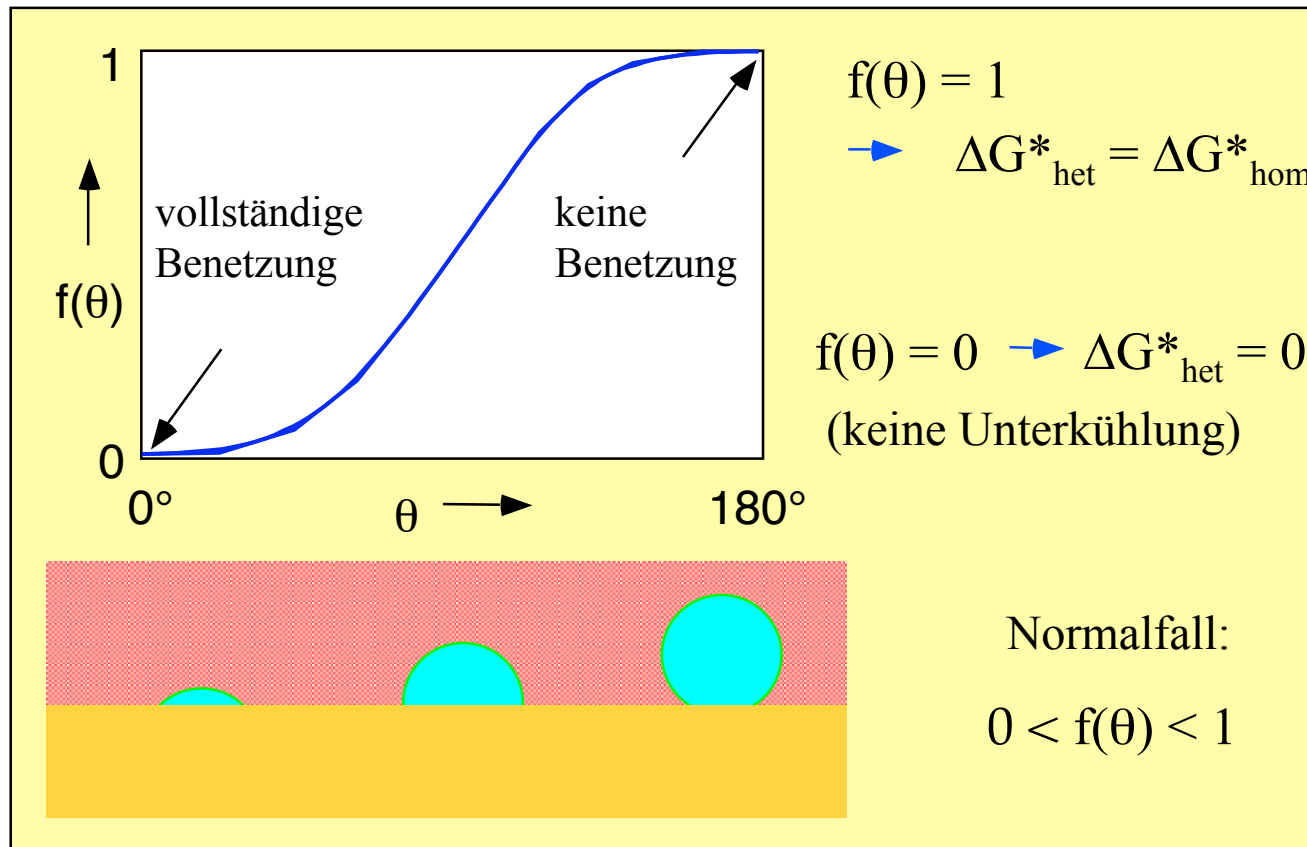
► Erniedrigung des Volumens des kritischen Keims und  
Dadurch der Aktivierungsenergie  
Um einen Faktor  $f(\theta)$ , der vom Benetzungswinkel  $\theta$  abhängt.

Das Diagramm zeigt einen Kristallkeim (blau) auf einer Schmelze (rot), die auf einem Substrat (gelb) liegt. Der Keim hat den Radius  $r$  und den Kontaktwinkel  $\theta$ . Die Grenzflächenenergien sind  $\sigma_{CS}$  (Substrat-Schmelze),  $\sigma_{LS}$  (Schmelze-Luft) und  $\sigma_{LC}$  (Schmelze-Keim). Die Schmelze enthält Fremdphasen wie Tiegelwände, Oxide und Fremdphasen.

Gleichgewicht:  $\sigma_{LS} = \sigma_{CS} + \sigma_{LC} \cos \theta$

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} f(\theta)$$
$$f(\theta) = 0.25(2 - 3 \cos \theta + \cos^2 \theta) < 1$$

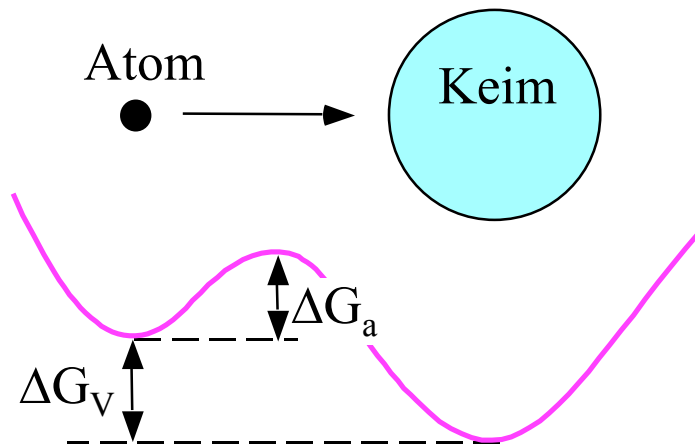
## Abhängigkeit des katalytischen Faktors $f(\theta)$ vom Benetzungswinkel $\theta$



## 13.4 Keimbildungskinetik

zusätzlicher Parameter: Zeit  $t$   $\rightsquigarrow$  Keimbildungsrate  $I = \frac{\text{Zahl der Keime}}{\text{Volumen} \cdot \text{Zeit}}$

Annahme: thermisch aktivierte Diffusion von Atomen über Grenzfläche



$\Delta G_a$ : Aktivierungsenergie für atomare Diffusion

Anlagerungsrate:

$$\frac{dn}{dt} = \Omega_a \cdot \exp(-\Delta G_a / k_B T)$$

$$I = N^* \cdot \frac{dn}{dt}$$

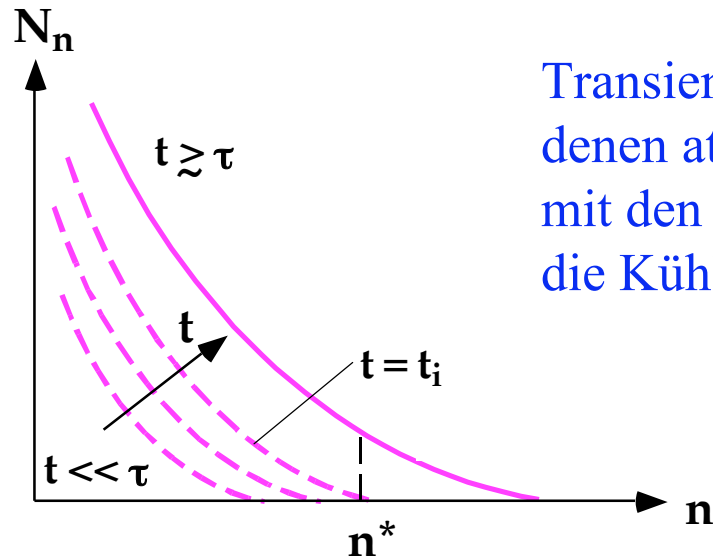
$$I = \Omega_a \cdot N_K \cdot \exp(-\Delta G_a / k_B T) \cdot \exp(-\Delta G^* / k_B T)$$

$$\Omega_a = \Omega_a (\nu, N_A, \alpha)$$

$\Omega_a, N_K, \Delta G^*$  hängen von der Art der Keimbildung (homogen/heterogen) ab!

## 13.5 Transiente Keimbildung

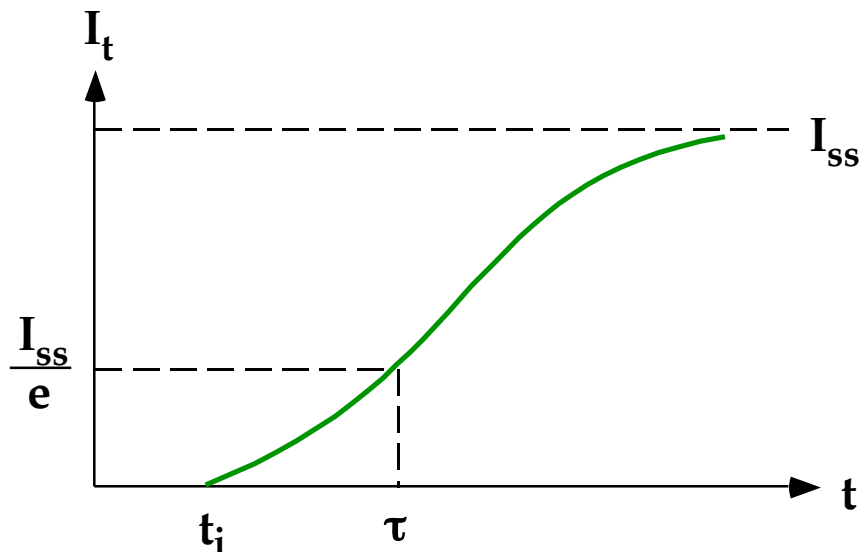
Abweichungen vom dynamischen Gleichgewicht in der Clustergrößen Verteilung



Transiente Keimbildung ist wichtig bei Vorgängen, in denen atomare Relaxations-Zeiten vergleichbar werden mit den Experimentierzeiten, vorgegeben z. B. durch die Kühlrate.

$\tau$ : Transient (Zeit, bis zu der das Gleichgewicht nach einer Störung wieder erreicht ist.)

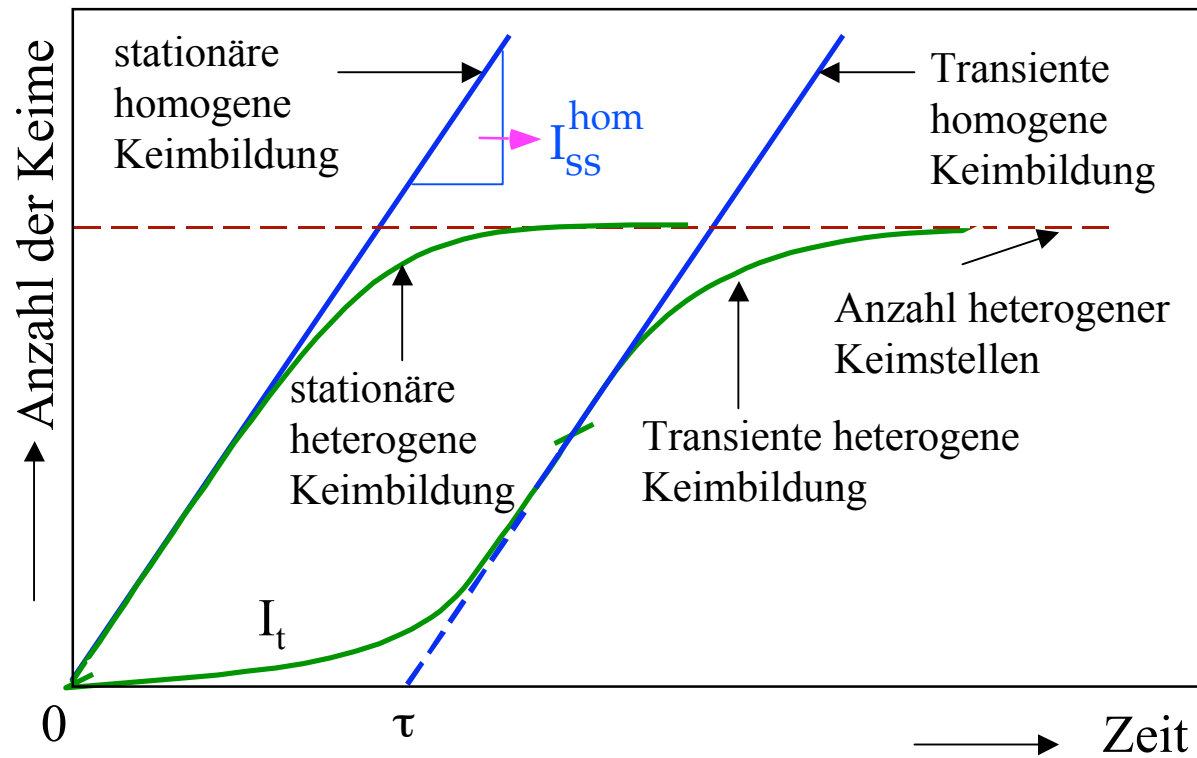
$t_i$ : Inkubationszeit  
(Zeit bis zur Bildung des ersten kritischen Keims)



$$\tau \approx \pi(a_o)^2/D_n \quad a_o: \text{Atomdurchmesser}$$

$$D_n \sim \exp(-\Delta G_a/k_B T)$$

## Kinetik verschiedener Keimbildungsvorgänge



## 13.6 T-Abhängigkeit der Keimbildungsrate

$$I(T) = I_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a(T) + \Delta G^*(T)}{k_B T}\right)$$

$$\frac{d(\ln I)}{dT} = \frac{1}{I(T)} \frac{dI(T)}{dT} = 0$$

$$= - \left[ \frac{k_B T \left( (d\Delta G_a / dt) + (d\Delta G^* / dt) \right) - k_B (\Delta G_a + \Delta G^*)}{(k_B T)^2} \right]$$

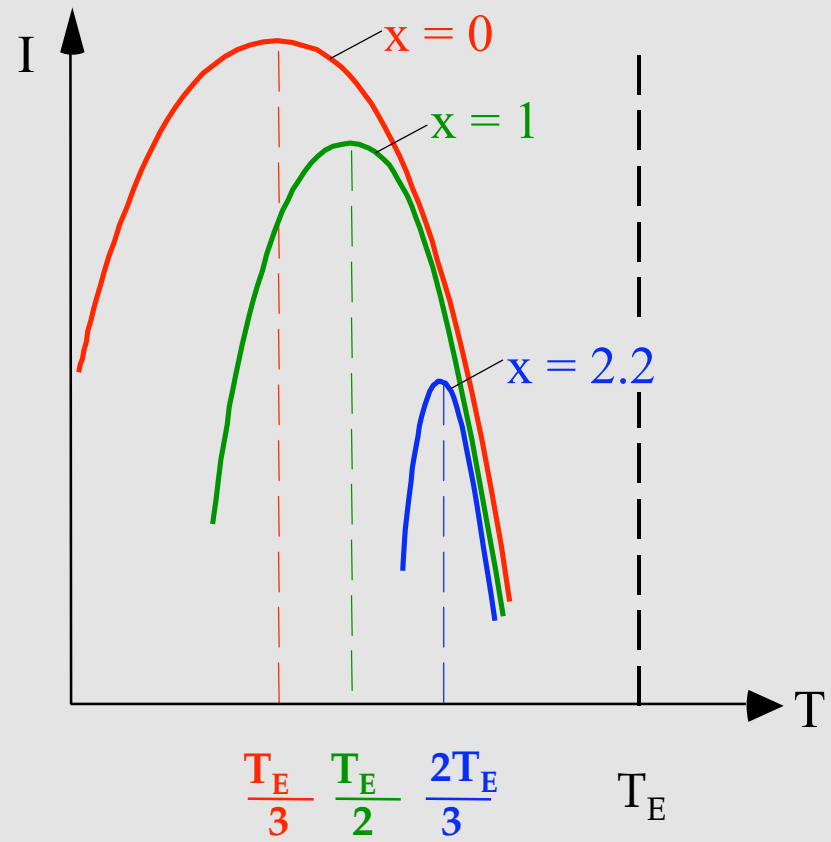
$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \cdot \Delta S_a \implies d\Delta G_a / dT = - \Delta S_a$$

$$\frac{d\Delta G^*}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{\text{const.} \cdot \sigma^3}{\Delta G_V^2(T)} \right) = \text{const.} \cdot \frac{d}{dT} \frac{\sigma^3 T_E^2}{\Delta H_f^2 \Delta T^2} = \frac{2\Delta G^*}{\Delta T}$$

$$\implies \Delta H_a - T_{\max} \cdot \Delta S_a = T_{\max} \cdot (2\Delta G^* / \Delta T) - \Delta G^* - T_{\max} \cdot \Delta S_a$$

$$\implies \frac{\Delta H_a}{\Delta G^*} = \frac{3T_{\max} - T_E}{T_E - T_{\max}}$$

$x = \frac{\Delta H_a}{\Delta G^*}$	$\frac{T_{\max}}{T_E}$
0	0.33
1	0.50
2	0.60
5	0.75



## 13.7 Abschätzung der Keimbildungsrate

Keimbildungsrate  $I$ :

$$I = \frac{N_L k_B T \Gamma_z}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D(T)$ :

$$D(T) = a_o^2 \nu_o \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right)$$

Einstein-Stokes:

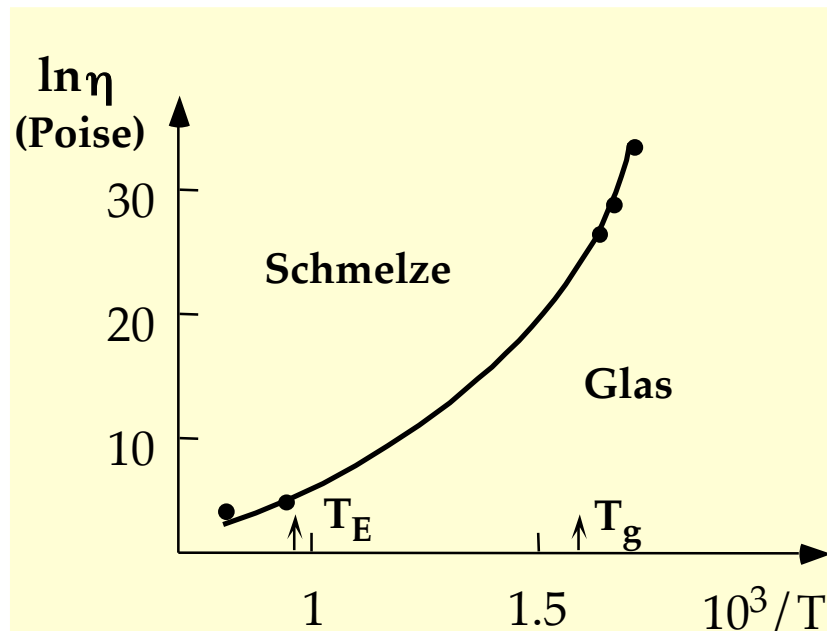
$$D(T) = \frac{k_B T}{3\pi\eta(T)a_o}$$

Verknüpfung des Diffusionskoeffizienten  $D(T)$   
mit der Viskosität  $\eta(T)$

## Temperaturabhängigkeit der Viskosität:

(i)  $\eta = \eta_o \exp\left(\frac{\Delta G_\eta}{k_B T}\right)$  Arrhenius Ansatz, thermisch aktivierter viskoser Fluß  
 $\Delta G_\eta$ : Aktivierungsenergie für viskosen Fluß

(ii)  $\eta = \eta_o \exp\left(\frac{B}{T - T_o}\right) = \eta_o \exp\left(\frac{\gamma V^*}{V_f}\right)$  Vogel-Fulcher-Ansatz



$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ :

$$\eta = \eta_o \exp(\Delta G_\eta/k_B T) \cdot \exp(\gamma V^*/V_f)$$

$$\Delta G_\eta = 121 \text{ kJ/mol}$$

$$\eta_o = 2,64 \cdot 10^{-7} \text{ Poise}$$

$$\gamma V^* = 0,089$$

$$T_o = 529 \text{ K}$$

$$B = 1984 \text{ K}$$

$$I = \frac{k_B N_L T}{3\pi\eta(T)a_o^3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

## Die Freie-Enthalpie-Differenz $\Delta G$

$$\Delta G_V = \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_L} - \int_T^{T_L} \Delta C_P^L dT - \int_T^{T_L} \frac{\Delta C_P^L}{T} dT \quad \Delta H_f \text{ kann experimentell bestimmt werden durch kalorimetrische Messungen (z.B. DSC)}$$

Lineare Näherung:  $\Delta G_V = \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_L}$ ;  $\Delta C_P^L = C_P^L - C_P^S = 0$  (gilt für reine Metalle)

$$\Delta C_P = \Delta C_P(T_L): \Delta G_V = \frac{\Delta H_f}{T_L} \Delta T - \Delta T^2 \cdot \left( \frac{\Delta C_P(T_L)}{T_L + T} \right)$$

Thompson, Spaepen:  $\Delta G_V = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_E} \cdot \left( \frac{2T}{T_E + T} \right)$ ;  $\Delta S(T_o) = 0$  (Kauzmann Paradoxon)

Ansatz von Ramachandrarao:

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H(T_L) \Delta T}{T_L} - \frac{\Delta C_P^L(T_L) \cdot \Delta T^2}{2T} \left( 1 + \frac{\Delta T}{6T} \right)$$

metallische Legierungen:

experimentelle Beobachtung:

$$\Delta C_P^L = A - BT$$

*Physikalische Deutung:*

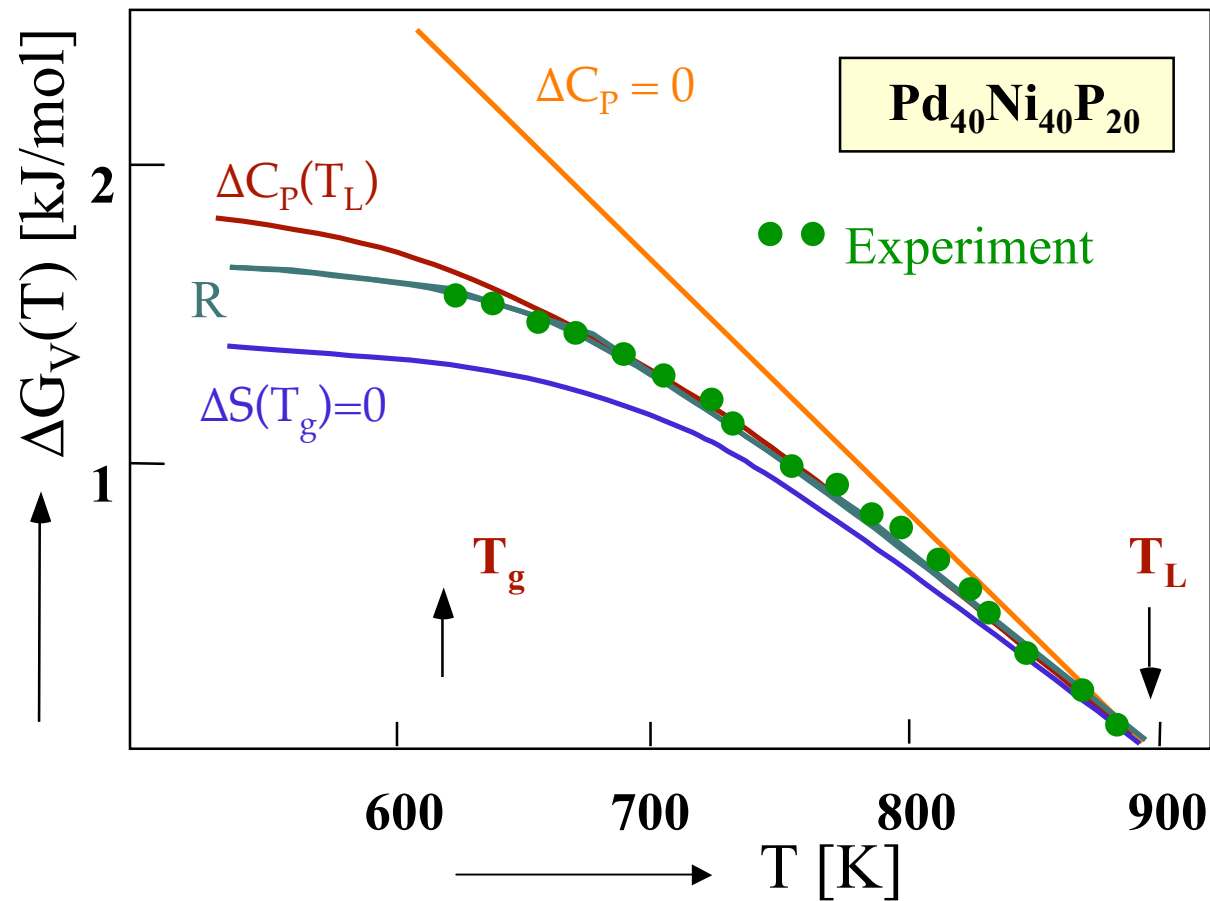
*Relaxation von freiem Volumen in Form von "voids" konstanter Größe und konstanter Bildungsenergie*

## Freie Enthalpie Differenz - Experiment

Messung der spezifischen Wärme im Bereich der unterkühlten Schmelze:

►►► Quantitative Bestimmung der Freien Enthalpie Differenz  $\Delta G_V$

Leichte Glasbildner: gute Unterkühlbarkeit



## 13.8 Grenzflächenenergie

Die Grenzflächenenergie zwischen Kristallkeim und Schmelze ist der direkten Experimentellen Bestimmung nicht zugänglich.

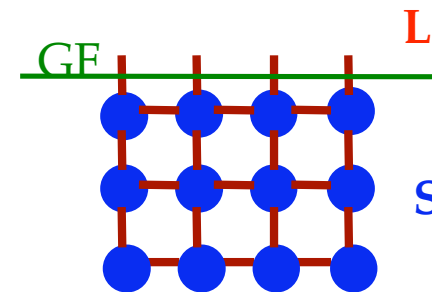
$$\sigma_{s,l} = \sigma_{s,l}^H + \sigma_{s,l}^S$$

↑                    ↑  
enthalpischer - entropischer Beitrag

Ebene Grenzfläche (GF):  $\sigma_{s,l}^H \approx 0,25\Delta H_f$

Ewing: 
$$\sigma_{s,l}^H = \frac{A}{V^{2/3}} (\Delta H_f + S^* T_L)$$

$$A = 2,5 \cdot 10^{-9}, S^* = 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ J/K}$$



Spaepen: kein Dichtedefizit in der Grenzfläche  $\implies \sigma^H = 0$

## Negentropisches Modell der Grenzflächenenergie

$$\sigma_{s,l} \approx \sigma_{s,l}^S = \alpha \cdot \frac{\Delta S_f}{N^{1/3} V^{2/3}} \cdot T$$

Strukturabhängiger Faktor  $\alpha$ :

$\alpha = 0,71$  krz

$\alpha = 0,86$  kfz, hdp

$\alpha = 0,63$   $\beta$ -Phase in  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_1$   
(CsCl Typ)

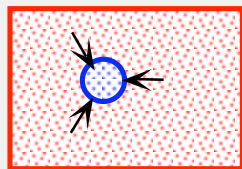
$\alpha = 0,40$  D-Phase in  $\text{Al}_{74}\text{Co}_{26}$   
quasikristalline Phase

Gekrümmte Grenzfläche:

$$\sigma(R) = \sigma_\infty (1 - \delta/R)^2$$

$\delta$ : Dicke der Grenzschicht

Gibbs-Thomson Effekt



$$\Delta P = 2\sigma/R$$

R: Krümmungsradius

$$\Delta G = \Delta P V$$

$$\Delta G_\sigma = 2 \sigma V_m/R$$

Beispiel:

Kristallkeim aus 380 Atomen

$\delta \approx 1 \text{ \AA}$  Atomabstand

dichteste kfz Packung harter Kugeln

$$R \approx 8\delta, \quad \sigma(8\delta) \approx 0,8\sigma_\infty$$

## 13.9 Temperatur-Zeit-Nukleationsdiagrammen

Transformationskinetik:  $\Delta T = f(dT/dt)$

Voraussetzung: Ein Keimbildungsereignis löst die Kristallisation aus

$$I \cdot V \cdot t = 1 \quad I = \Omega_a \cdot N_K \cdot \exp(-\Delta G_a/k_B T) \cdot \exp(-\Delta G^*/k_B T)$$

Annahmen: - ein Keimbildungsereignis

-  $d(\Delta G_a)/dT \ll d(\Delta G^*)/dT$  ( $T < T_L$ ,  $T > T_g$ )

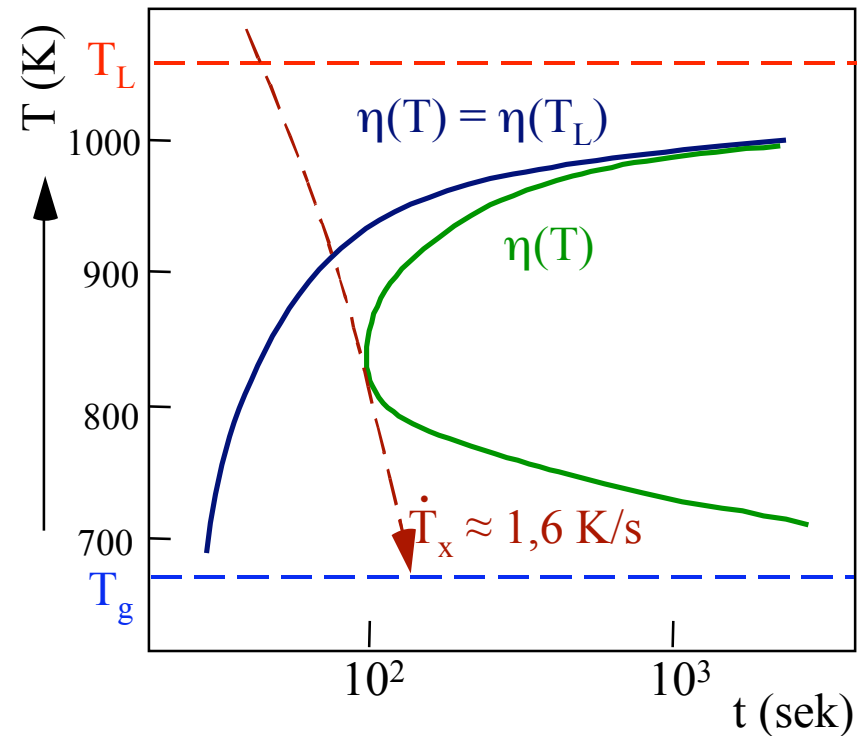
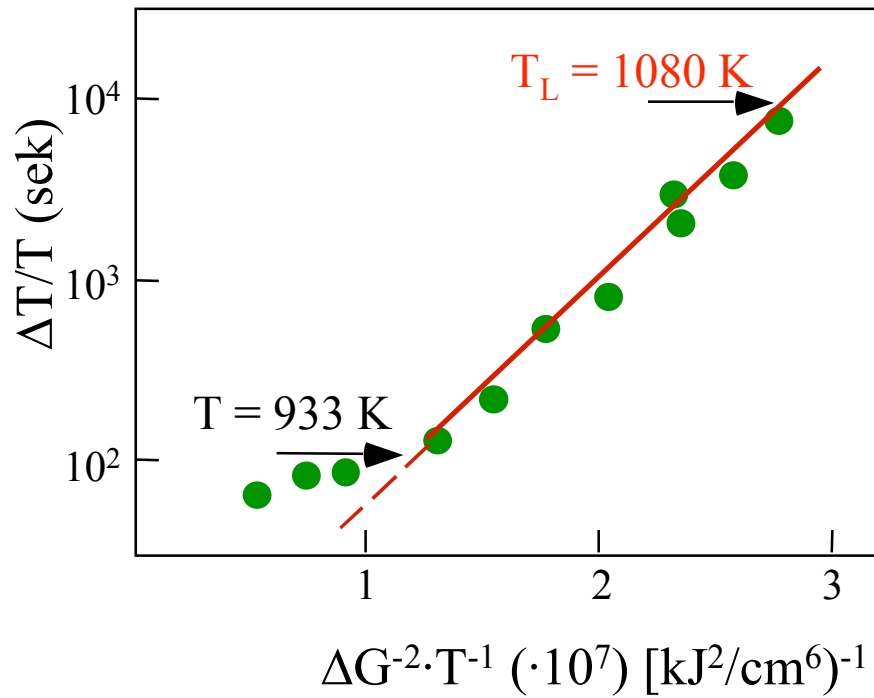
$$\ln(t) = -\ln(const) + \frac{\Delta G^*}{k_B T}; \quad \Delta G^* = a \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2} \cdot f(\theta)$$

$$\ln(t) = -\ln(const) + \frac{a\sigma^3 f(\theta)}{k_B} \cdot \frac{1}{\Delta G_V^2 T}$$

Auftragung von  $\ln(t)$  als Funktion von  $1/(\Delta G_V^2 T)$

→ linearer Zusammenhang mit: -  $\ln(const)$ : Achsenabschnitt  
-  $a \sigma^3 f(\theta)$ : Steigung

Beispiel:  $\Delta T$  als Funktion von  $T$  an Pd-Si Schmelzen:



$\dot{T}_x$ : kritische Kühlrate zur Vermeidung der Keimbildung  
 $\dot{T} > \dot{T}_x$ : Glasbildung

## 13.10 Experimentme zur Keimbildung

Volumenseparation heterogener Keime

Annahme: statistische Verteilung

Mittlere Zahl  $n$  der Keime im Volumen-Segment mit dem Volumen  $V_P$ :  $n = \rho \cdot V_P$

Heterogener Keimstellen,

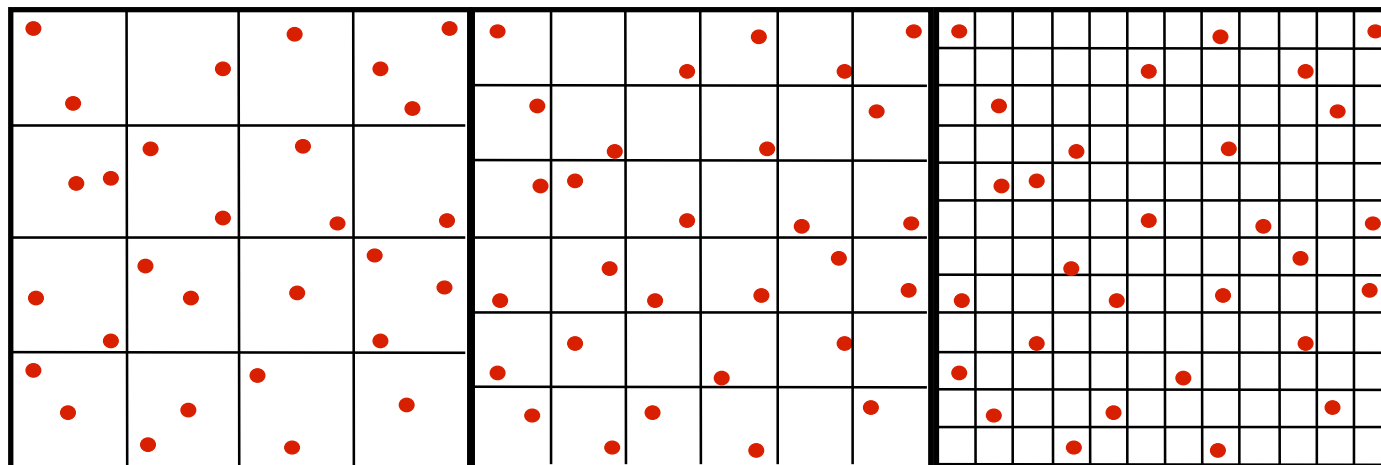
$V$ : Volumen der Schmelze

$\rho$ : Dichte der Keimstellen

Wahrscheinlichkeit  $W(n)$ ,  $V_P$  mit  $n$  Keimen vorzufinden:

$$W(n) = \frac{n^n}{n!} \cdot \exp(-\rho \cdot V_P) \quad \text{Poisson-Verteilung} \quad :$$

Wahrscheinlichkeit für "keimfreies" Volumensegment:  $W(0) = \exp(-\rho \cdot V_P)$

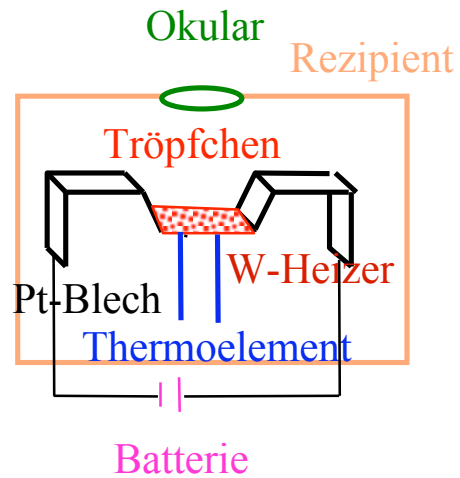


$$\frac{N(0)}{N(n)} = \frac{0}{16} = 0$$

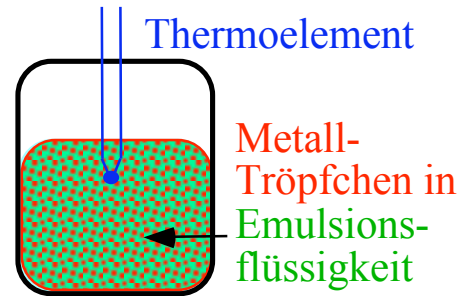
$$\frac{N(0)}{N(n)} = \frac{5}{36} = 0,14$$

$$\frac{N(0)}{N(n)} = \frac{115}{144} = 0,80$$

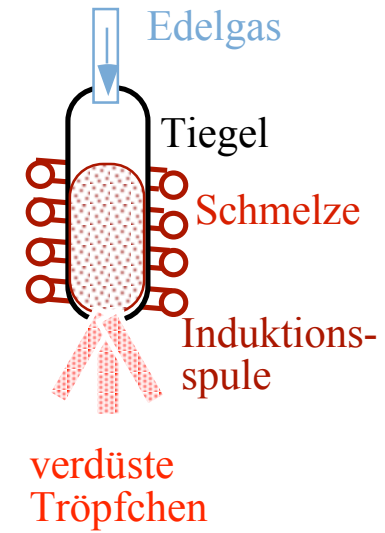
## Experimenttechniken:



Tröpfchen-Methode

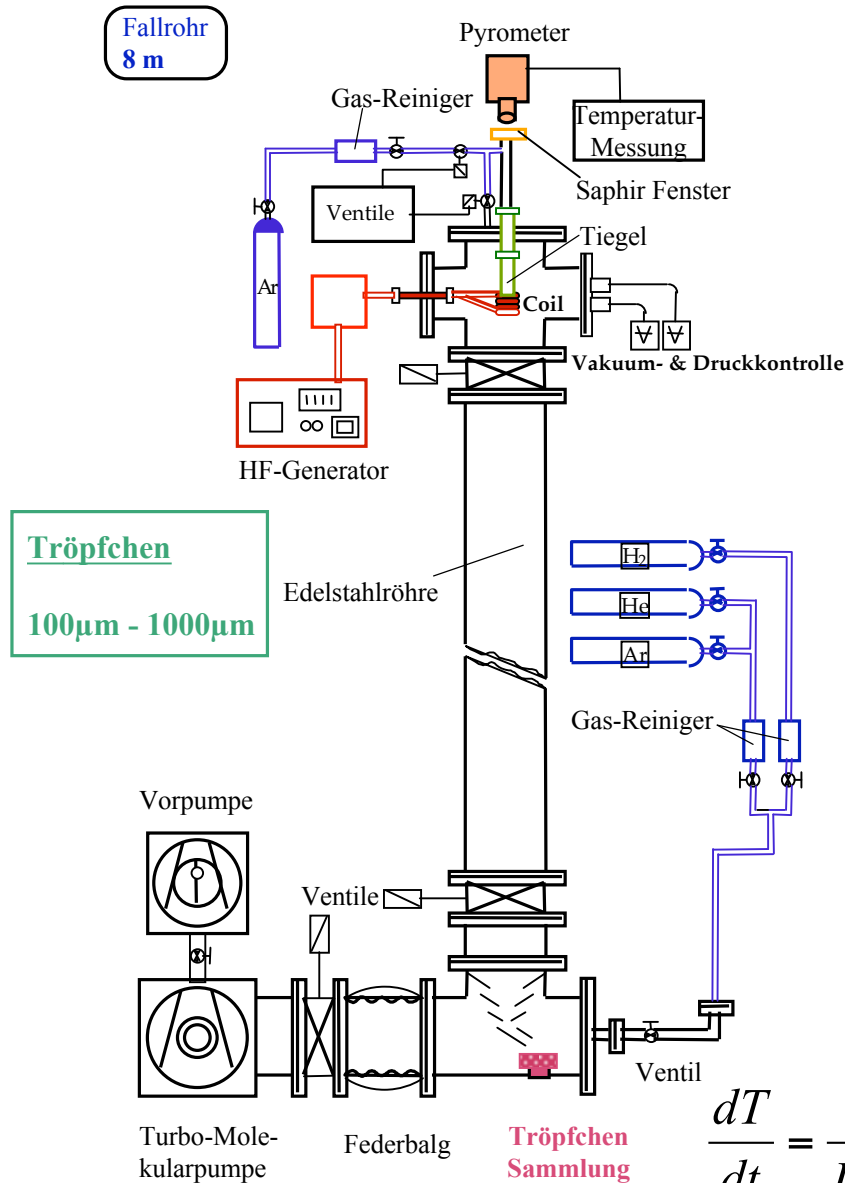


Dispersion



Verdüsung

# Behälterlose Erstarrung kleiner Tröpfchen während des freien Falls!



## Kühlrate-Tröpfchengröße

### Wärmequelle:

$$\Delta H = V \cdot \rho_l \cdot C_P^l \cdot \Delta T$$

### Wärmefluß $dQ/dt$ : $\sigma_{SB} = 5,6 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2\text{K}^4$

$$\frac{dQ}{dt} = O \cdot \left[ h_m (T - T_{RT}) + \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot (T^4 - T_{RT}^4) \right]$$

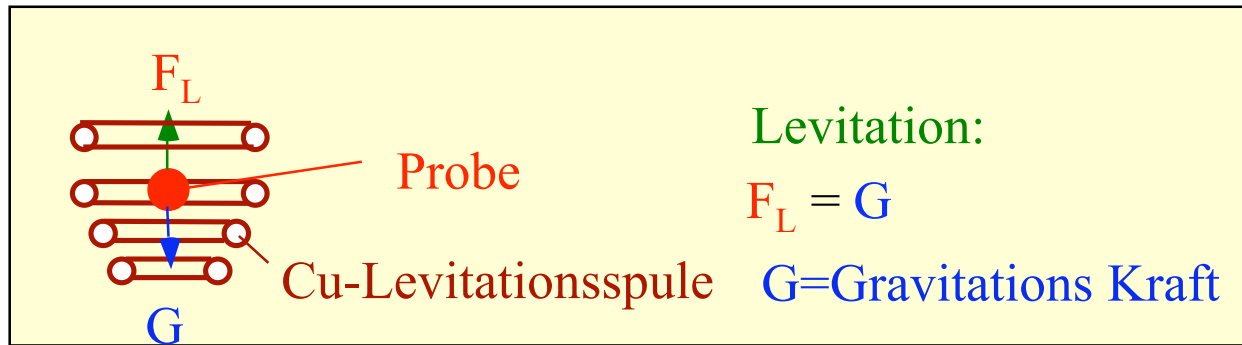
### Konstante Kühlrate:

$$\Delta Q = \int_0^{t_n} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot dt = \frac{1}{dT/dt} \int_{T_L}^{T_g} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot dT$$

### Kugelförmige Tröpfchen: Durchmesser $D$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6}{D \cdot \rho^l \cdot C_P^l \cdot \Delta T} \int_{T_L}^{T_g} \left[ h_m (T - T_{RT}) + \varepsilon \cdot \sigma_{SB} (T^4 - T_{RT}^4) \right] dT$$

## Elektromagnetische Levitation-Prinzip



Elektro-magnetisches Wechselfeld induziert Wirbelströme in der metallischen Probe

→ Levitation Kraft  $F_L = \text{const. } G(x) B \text{ grad } B$

→ Leistungsabsorption  $P = \text{const. } H(x) B B$

Wärmebilanz:

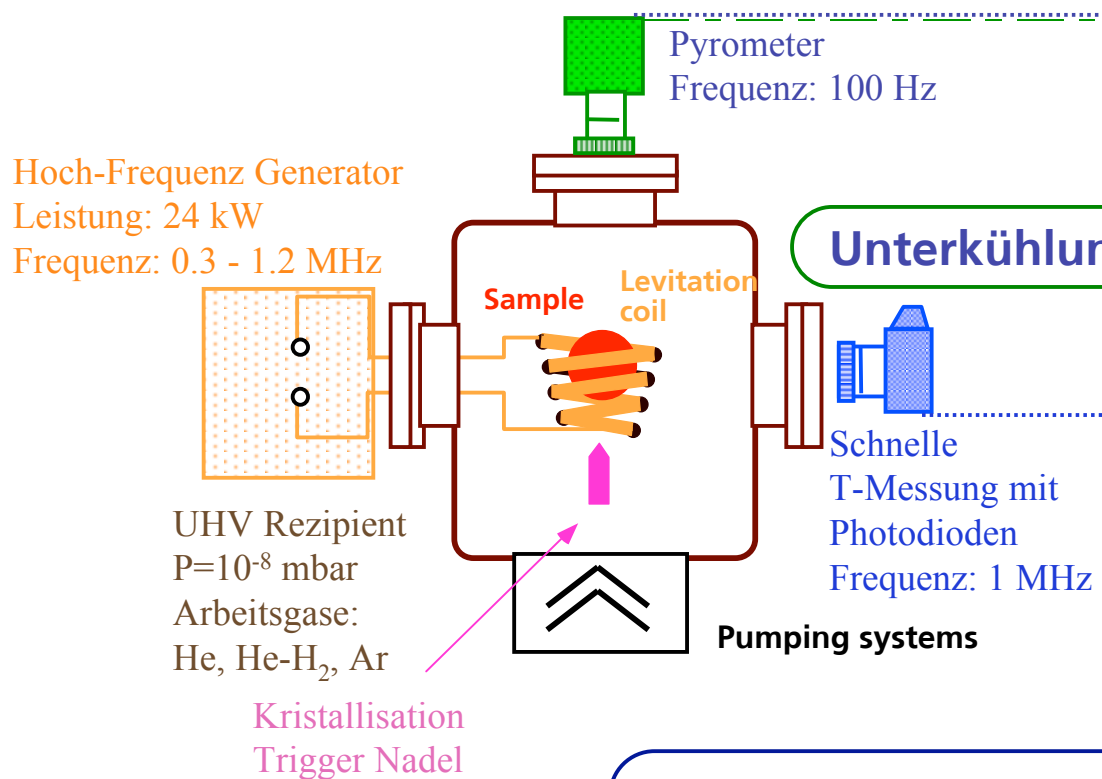
Leistungsabsorption = Wärmestrahlung + Wärmeleitung

$$P = A \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot (T^4 - T_0^4) + \frac{6h}{C_P^L D \rho} (T - T_0)$$

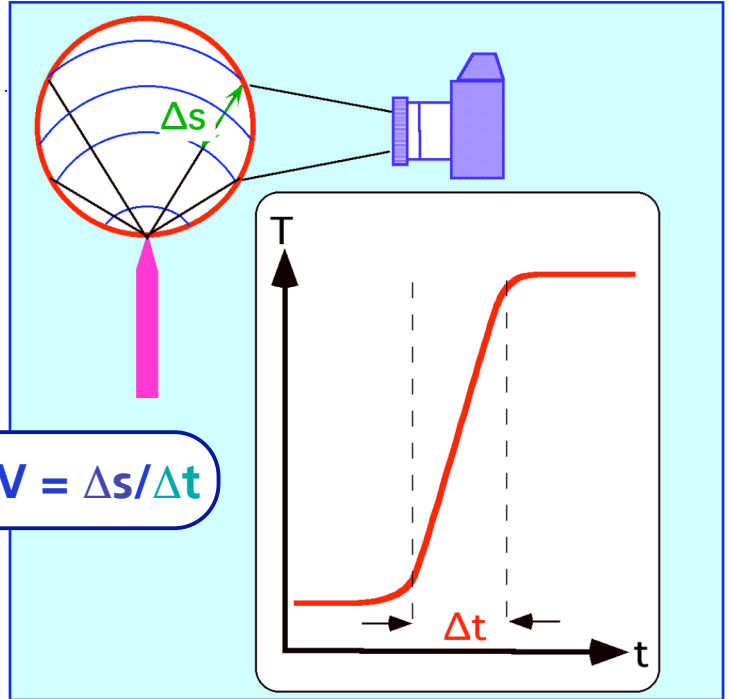
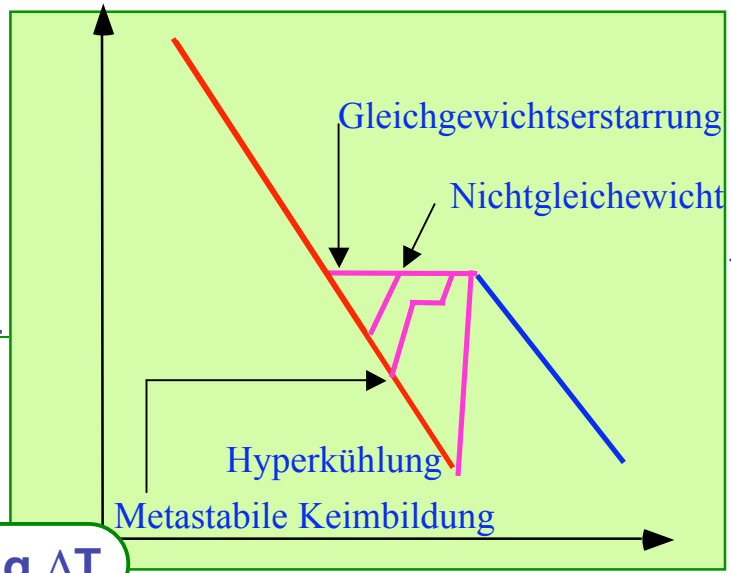
Vakuum:  $T > 1500 \text{ K (Ni)}$

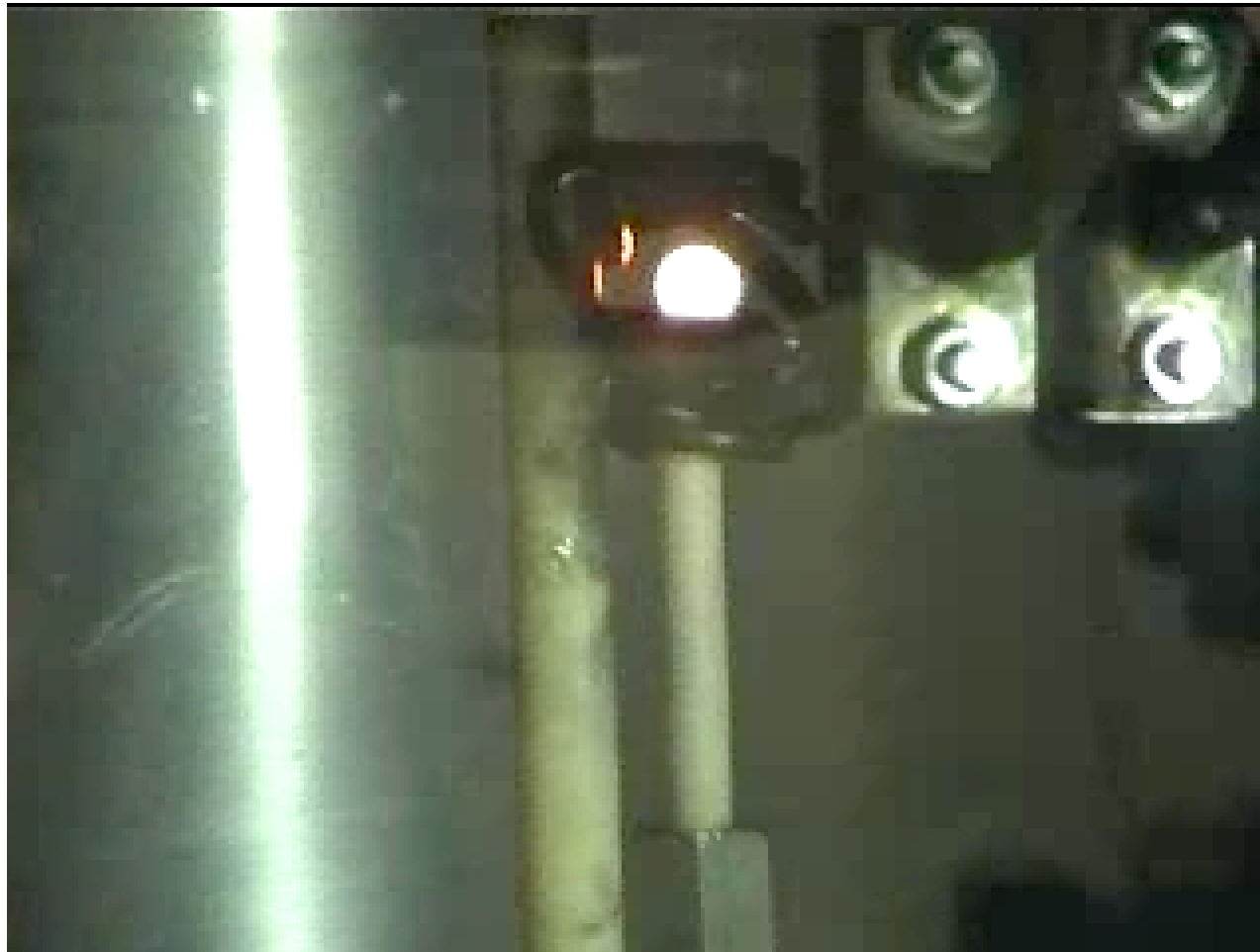
Gas Atmosphäre:  $T > 1000 \text{ K (Ni, He)}$

# Elektromagnetische Levitationskammer



Unterkühlung  $\Delta T$





### Behälterfreies Unterkühlen von levitierten Metallschmelzen

Umgehung heterogener Keimbildung an Tiegelwänden

Direkte Messung von T-t Profilen

Externe Stimulation der Kristallisation

Keine Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung

● Tiefe Unterkühlungen

● Quantitative Messungen ( $\Delta T$ )

● Nukleations-Trigger

● Quasiadiabatische Bedingungen

## Ergebnisse von Unterkühlungsergebnissen an reinen Metallen

