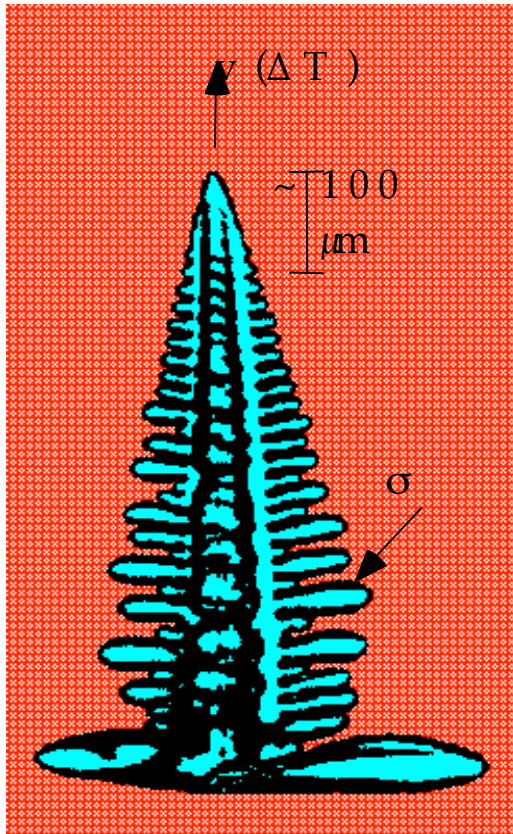


15. Dendritisches Wachstum

15.1 Dendriten: Warum interessant?



● technisch relevant:

10^{12} Dendriten / Sekunde bei der weltweiten Metallproduktion

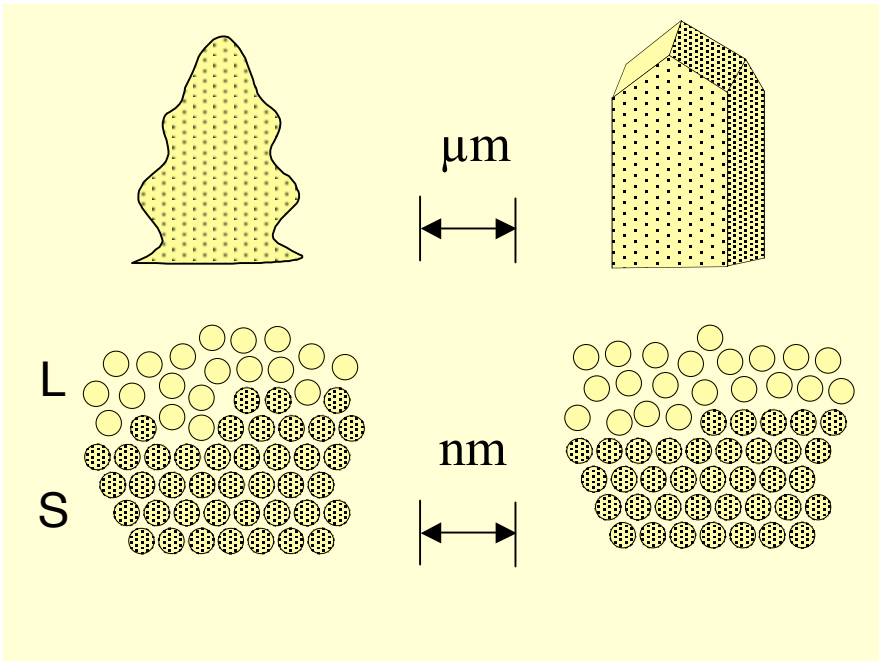
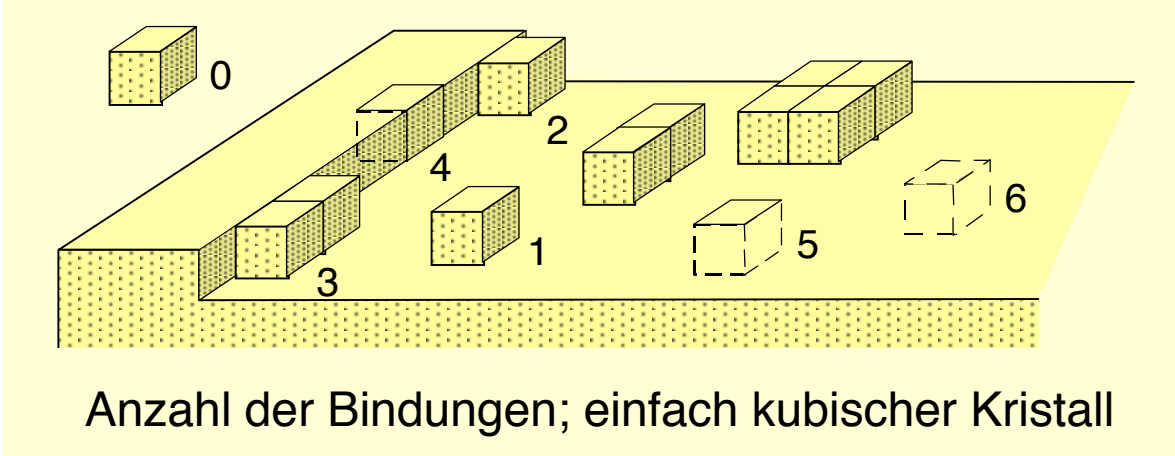
● intellektuelle Herausforderung:

Entstehung von Ordnung aus strukturloser Umgebung

● grundlegendes Interesse:

spontan strukturbildende Systeme,
nichtlineare Dynamik,
universelle Eigenschaften

15.2 Grenzfläche Kristall/Schmelze

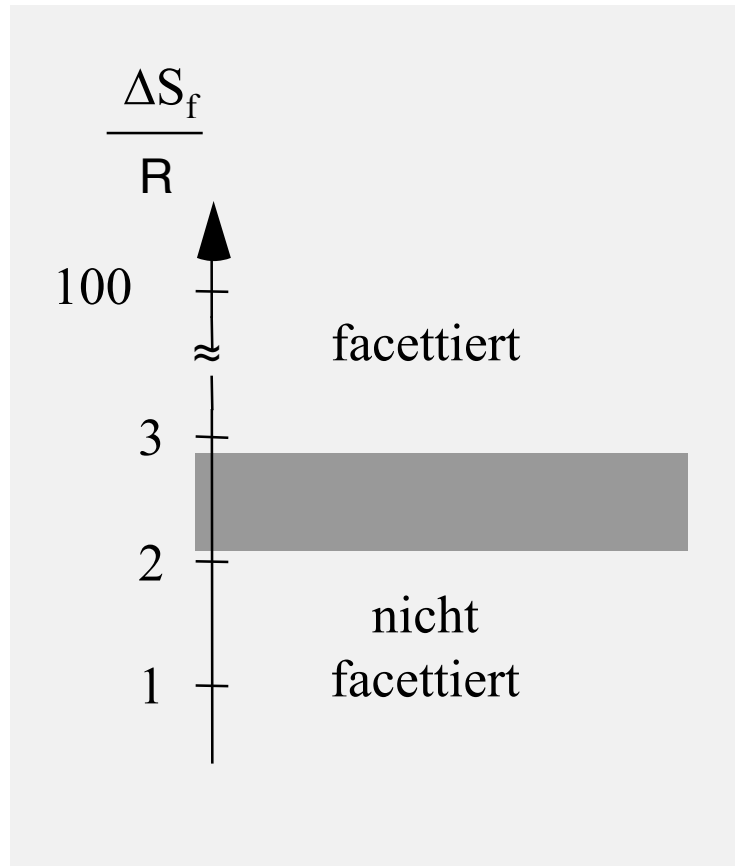


Längenskala:

makroskopisch

atomar

$\frac{\Delta S_f}{R}$: dimensionslose Schmelzentropie (Jackson-Hunt Faktor)



Typisch für Metalle, die
Aus der Schmelze
Kristallisieren:

$$\Delta S_f \approx R$$



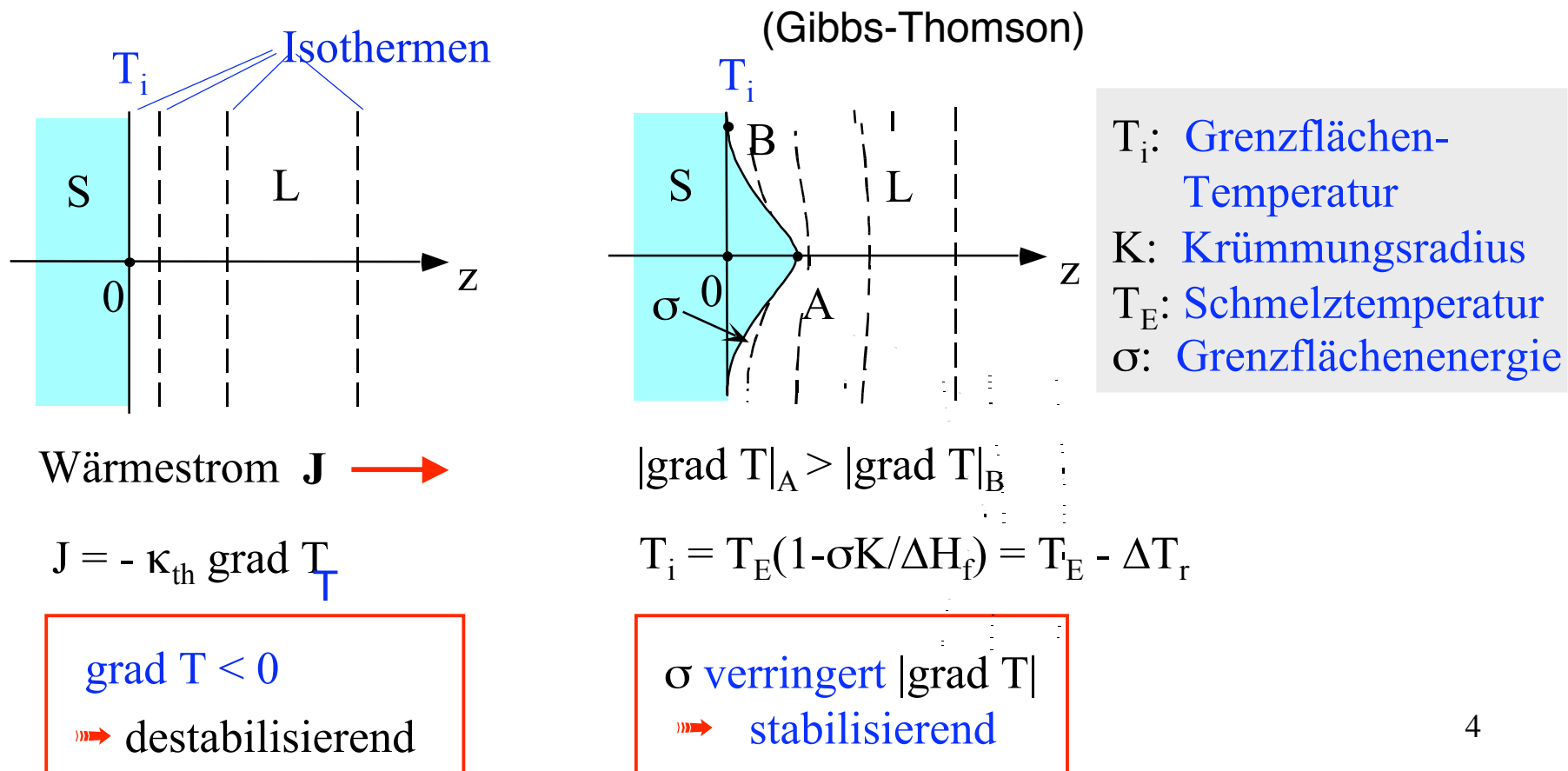
Unfacettiertes Wachstum

15.3 Instabilitäten

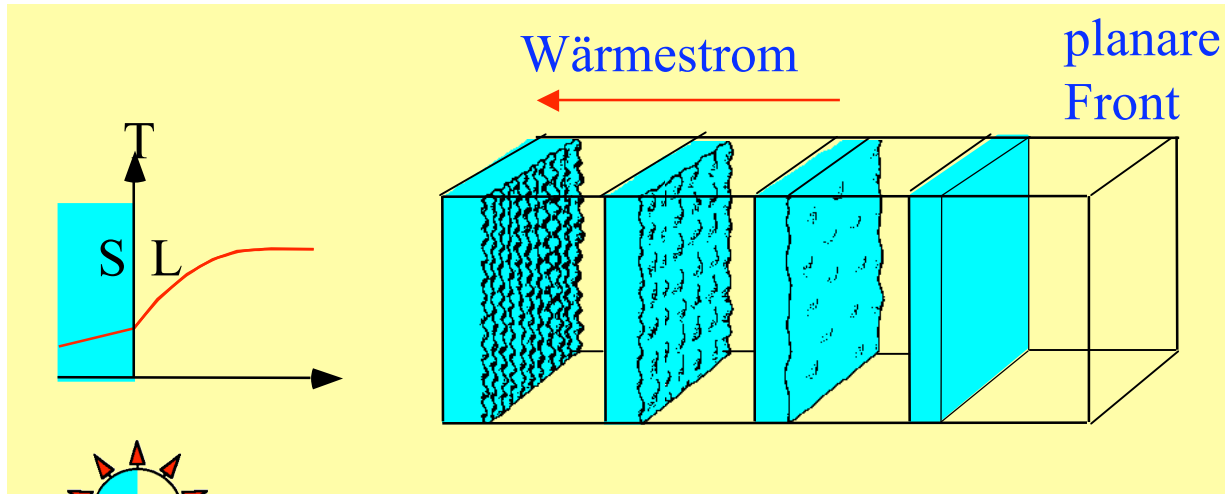
An der Grenzfläche wird Schmelzwärme ΔH_f frei, die in das System abgeführt werden muss, damit die Kristallisation fortschreitet.

Ist die Schmelze unterkühlt, so wirkt diese selbst als Wärmesenke.

Es entsteht ein negativer Temperatur-Gradient, der eine ebene Grenzfläche destabilisiert \Rightarrow Ursache für dendritisches Wachstum

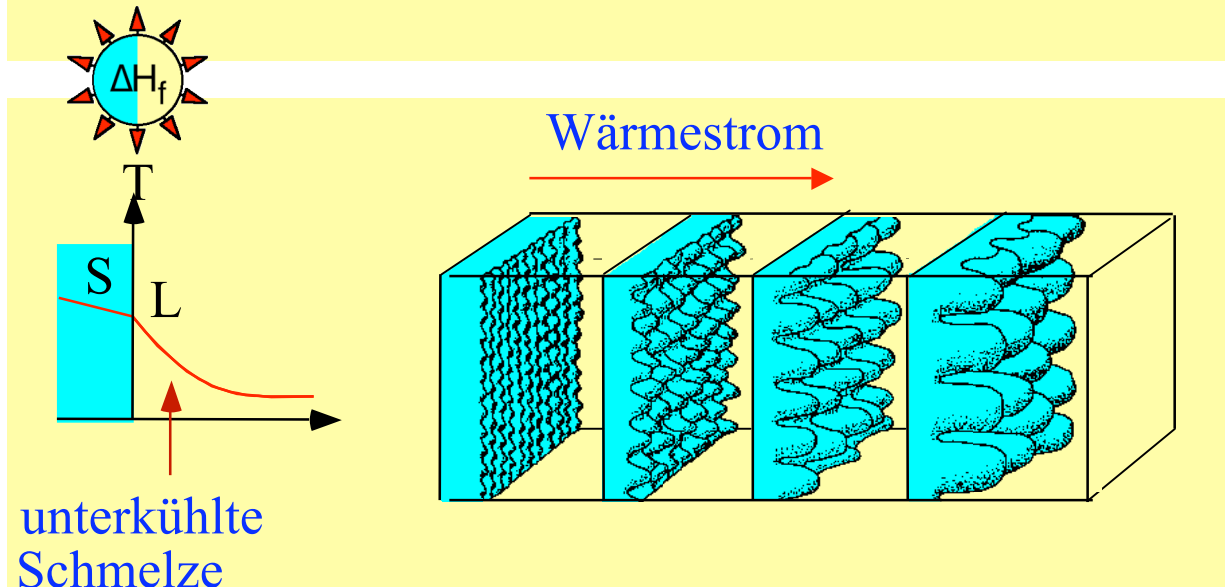


Morphologie der Erstarrungsfront bestimmt durch die Richtung der Wärmeabfuhr

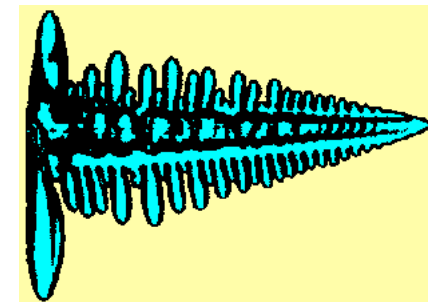


Positiver T-Gradient stabilisiert planare Erstarrungsfront

Gerichtete Erstarrung



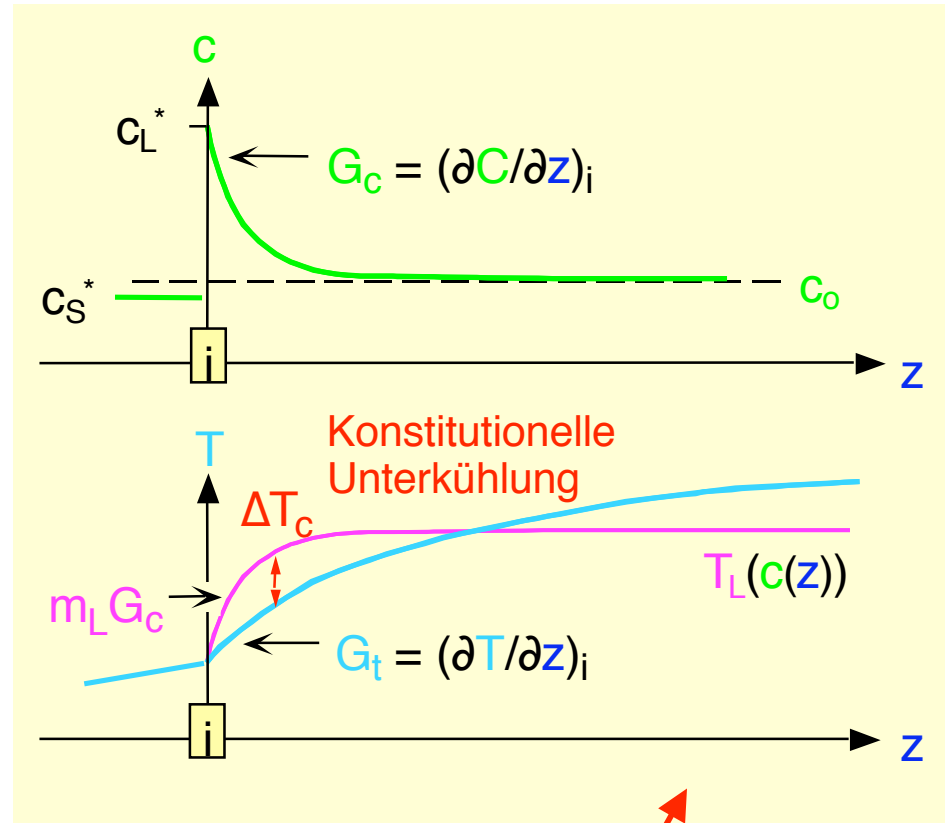
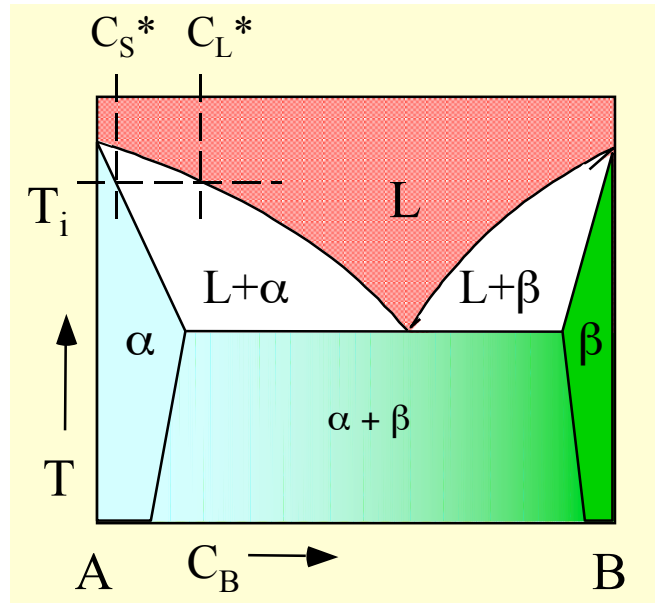
Negativer T-Gradient destabilisiert planare Erstarrungsfront



Weitere Verzweigung führt zu dendritischem Wachstum

το δένδρον:
der Baum

15.4 Konstitutionelle Unterkühlung



binäre Legierung A-B

bei Erstarrung: \longrightarrow

Umverteilung der Atomsorten an der S/L Grenzfläche

planare Front instabil,
wenn: $m_L G_C > G_t$

Konzentrationsprofil in der Schmelze

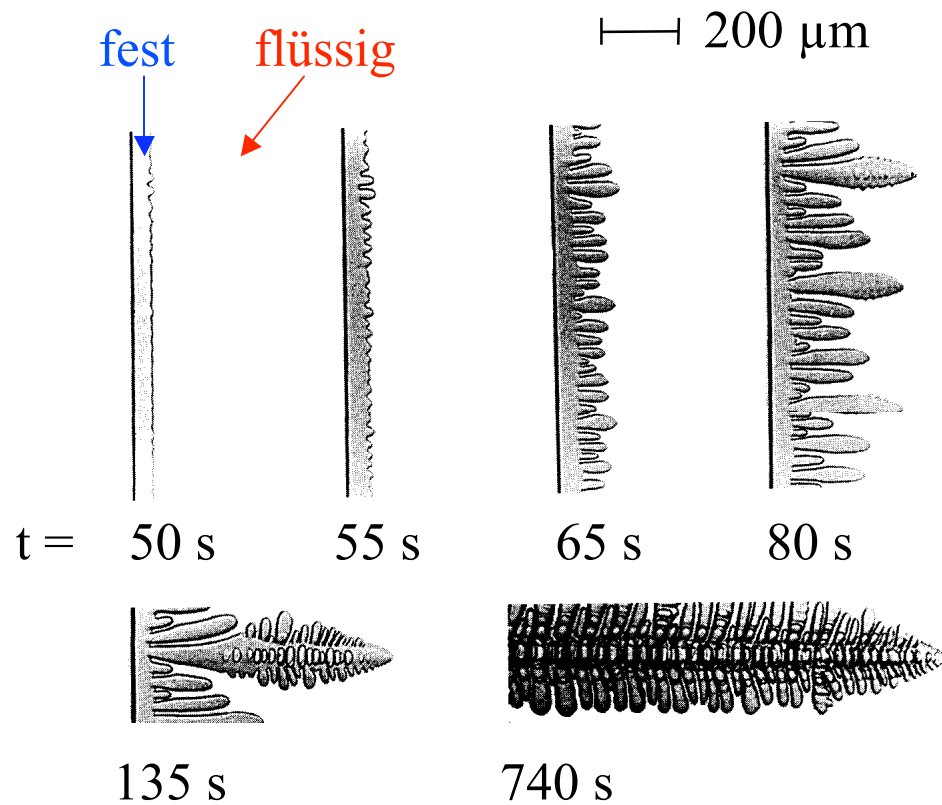
m_L : Steigung der Liquiduslinie

Dendriten durch konstitutionelle Unterkühlung bei der gerichteten Erstarrung transparenter Modellsysteme

Beispiel: Succinonitril – 4 gew% Aceton

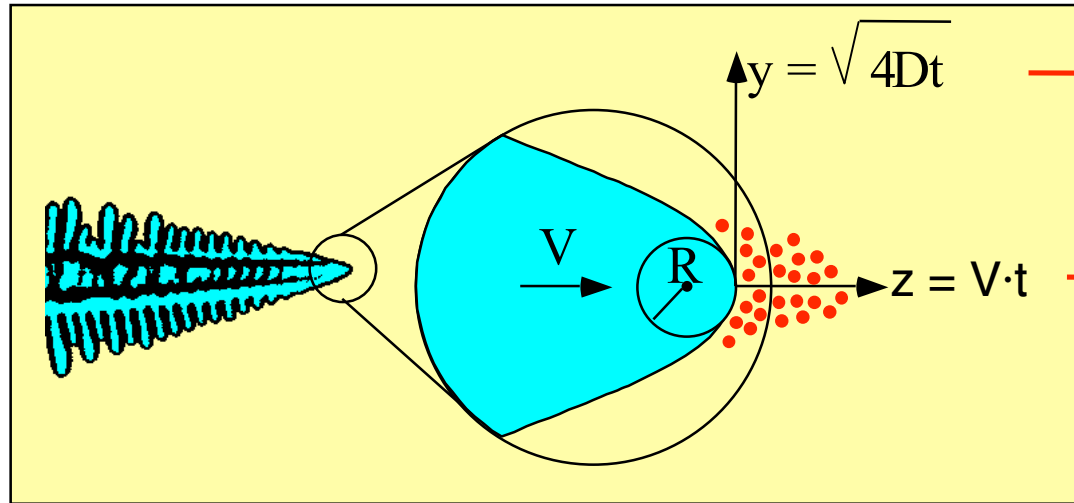
$G_t = 67 \text{ K/cm}$ (positiv)

Bei $t=0$ Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit von 0 auf $3,4 \mu\text{m/s}$



15.5 Dendritenspitze

Die Dendritenspitze ist ein Rotationsparaboloid



... folgt aus:

diffusivem Transport & stationärem Zustand

V konstant,
unabhängig von t

Form konstant

Péclet-Zahl

$$P = \frac{R \cdot V}{2D} = 1$$

$$R = \frac{2D}{V}$$

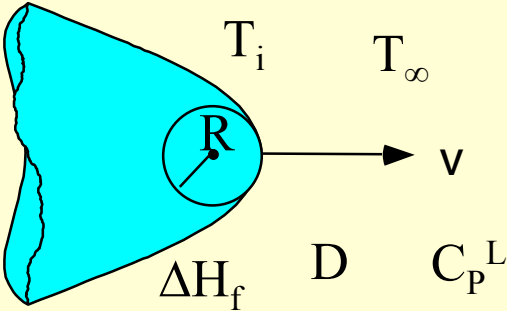
$$y = \sqrt{z \frac{4D}{V}}$$

Parabel in 2D

Wachstum der Dendritenspitze:

Beobachtung: Für gegebenes $\Delta T = T_i - T_\infty$ sind V und R konstant

moving-boundary problem Péclet-Zahl $P = \frac{V \cdot R}{2 D}$



T_i T_∞

R v

ΔH_f D C_p^L

$T_i - T_\infty = \frac{\Delta H_f}{C_p^L} f_{IV}(P)$

(Ivantsov, 1947)

D : Diffusionskoeffizient bzw. Wärmeleitzahl

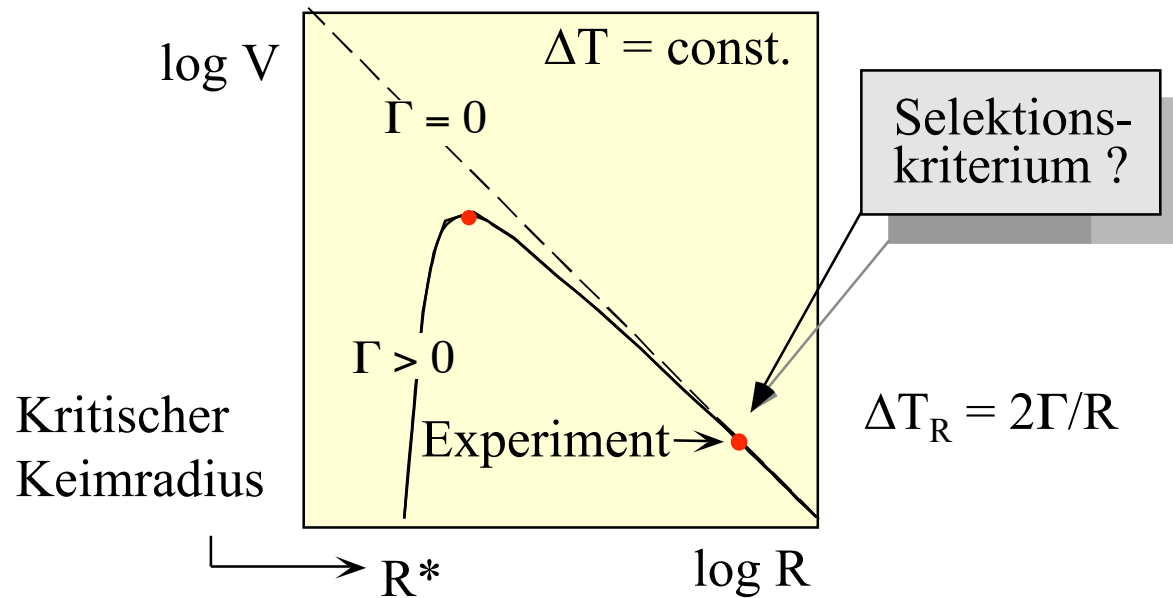
C_p^L : spezifische Wärme

$$f_{IV} = Pe^P \int_P^\infty e^{-t} t^{-1} dt$$

Entartung der Ivantsov Lösungen $f(Pe) \sim f(V \cdot R)$

Kleine Dendriten wachsen schnell oder große Dendriten wachsen langsam

Arbeitspunkt eines wachsenden Dendriten?

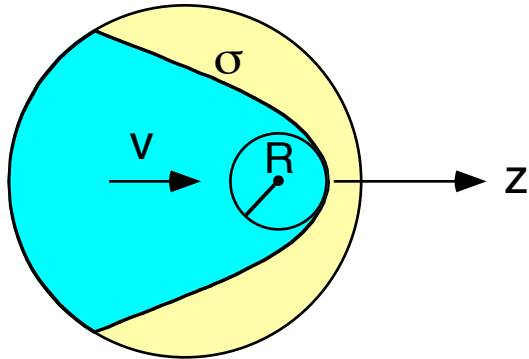


$$\begin{aligned} \Delta T &= T_E - T_\infty \\ &= (T_E - T_i) + (T_i - T_\infty) \\ &= \Delta T_R + \Delta T_t \end{aligned}$$

ΔT_R : Krümmungsunterkühlung
(Gibbs-Thomsen Effekt)

ΔT_t : thermische Unterkühlung

Krümmungsradius R



Péclet-Zahlen P:

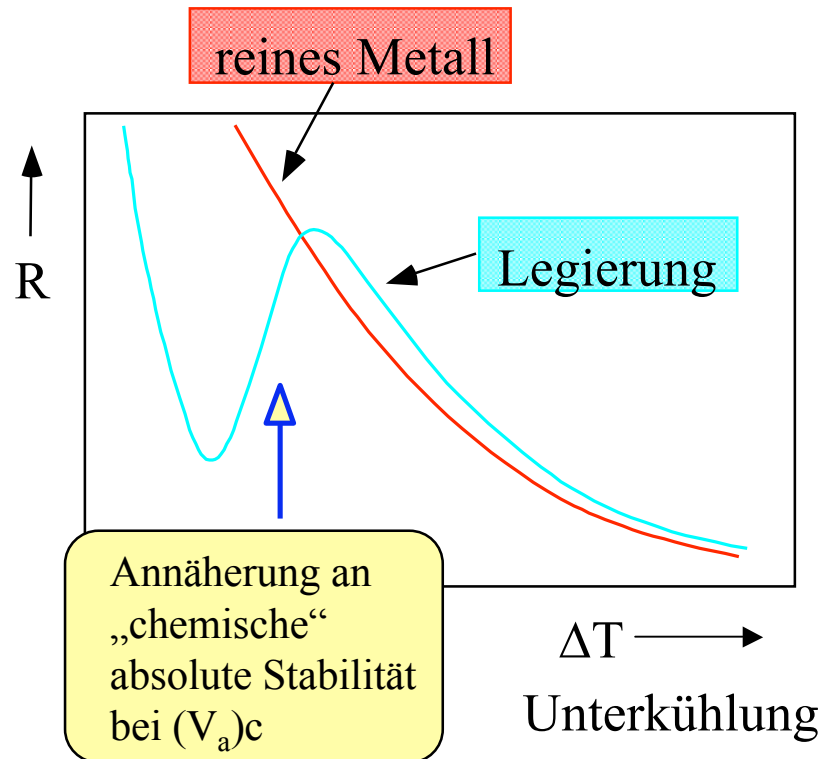
Chemisch: $P_c = V \cdot R / 2D$

Thermisch: $P_t = V \cdot R / 2\alpha_L$

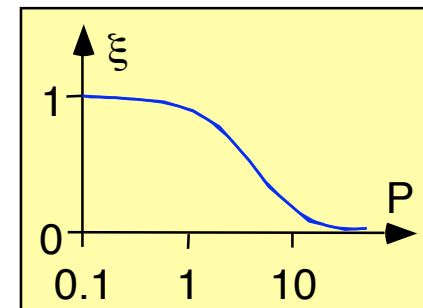
$D \ll \alpha_L$

$$R^2 \approx \frac{\sigma}{m_L \cdot \xi_c \cdot G_c - \xi_t \cdot G_t}$$

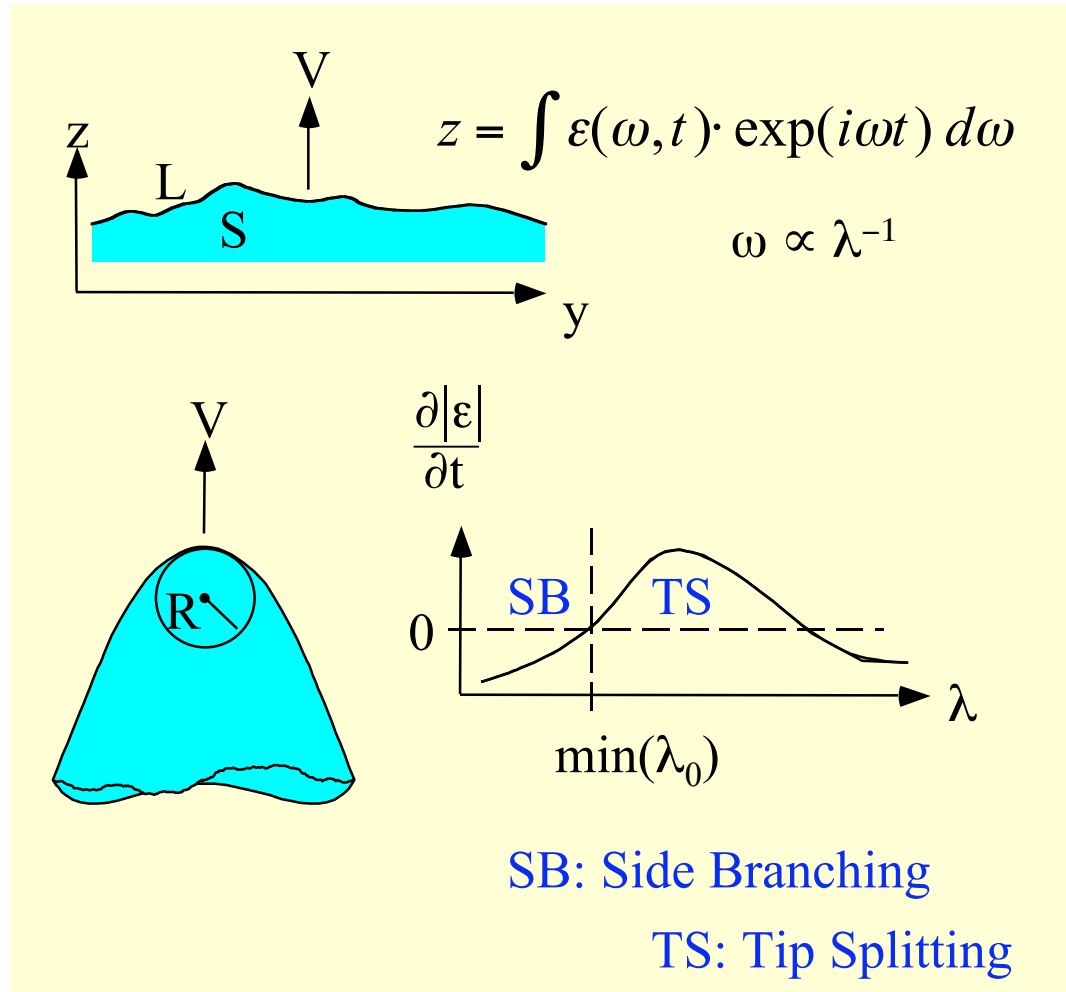
Lipton, Kurz, Trivedi, 1987



$\xi_{c,t}$: Stabilitätsfunktionen
 $\xi_{c,t} \rightarrow 0$: chemische/thermische absolute Stabilität



15.6 Stabilitätskriterien



Hypothese der
Marginalen Stabilität

(Müller-Krumbhaar
und Langer, 1978)

$$R = \min(\lambda_0)$$

Stabilitätsanalysen



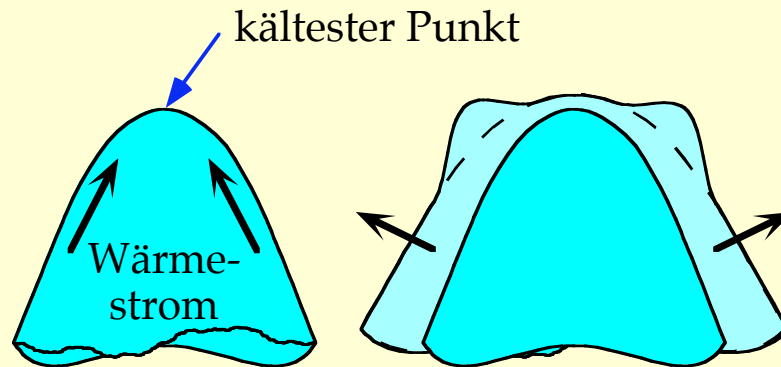
$$R^2 \cdot V = \text{const.}$$

(Anisotropien)

Ohne Anisotropie der Grenz-
Fläche keine Stabilität

Stabilisierung durch Anisotropie der Grenzfläche

ohne Anisotropie: Tip Splitting

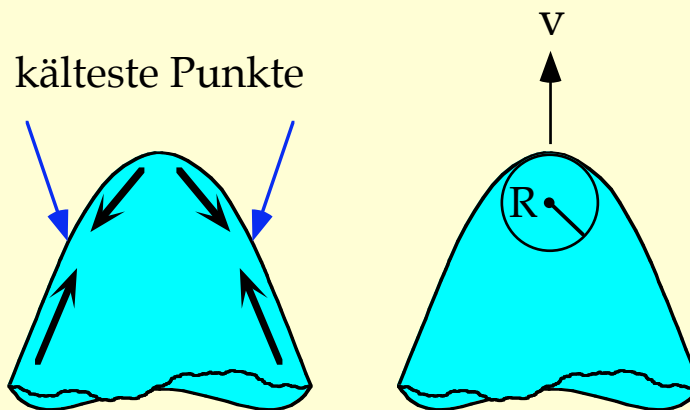


Spitze hat größte Krümmung und ist daher am kältesten (Gibbs-Thomson-Effekt)



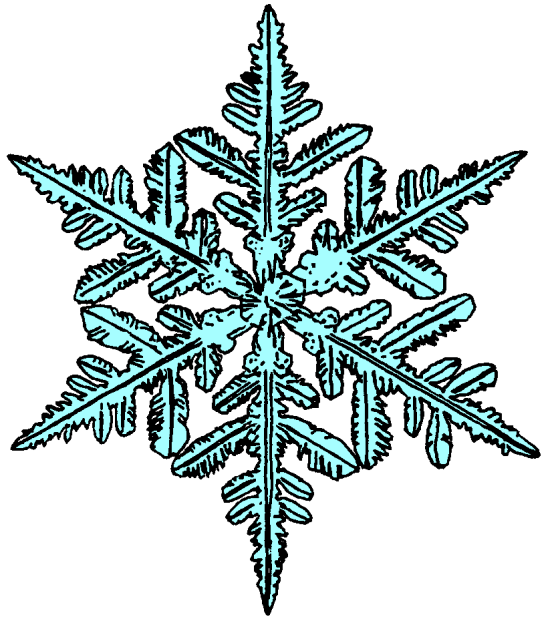
Zusätzlicher Wärmestrom in der Grenzfläche

mit Anisotropie: Stabilität

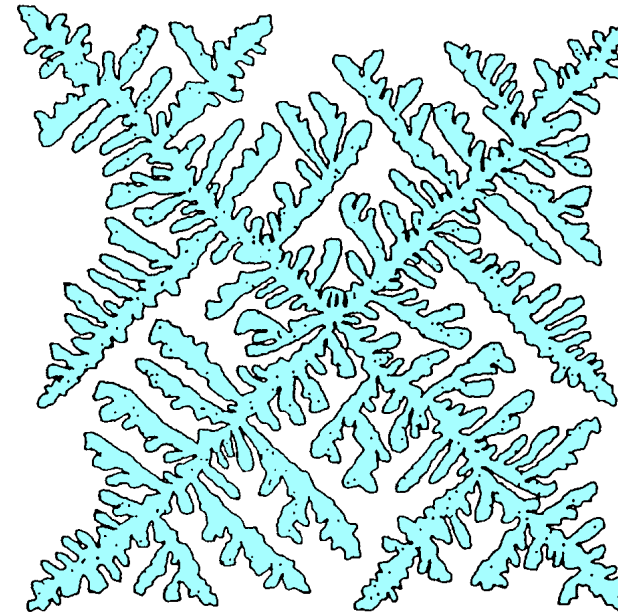


Bei anisotroper Grenzflächen-Energie ist die Spitze nicht notwendigerweise der kälteste Punkt.

15.7 Numerische Simulation



Schneeflocke
(nach einer Photographie von Furukawa)



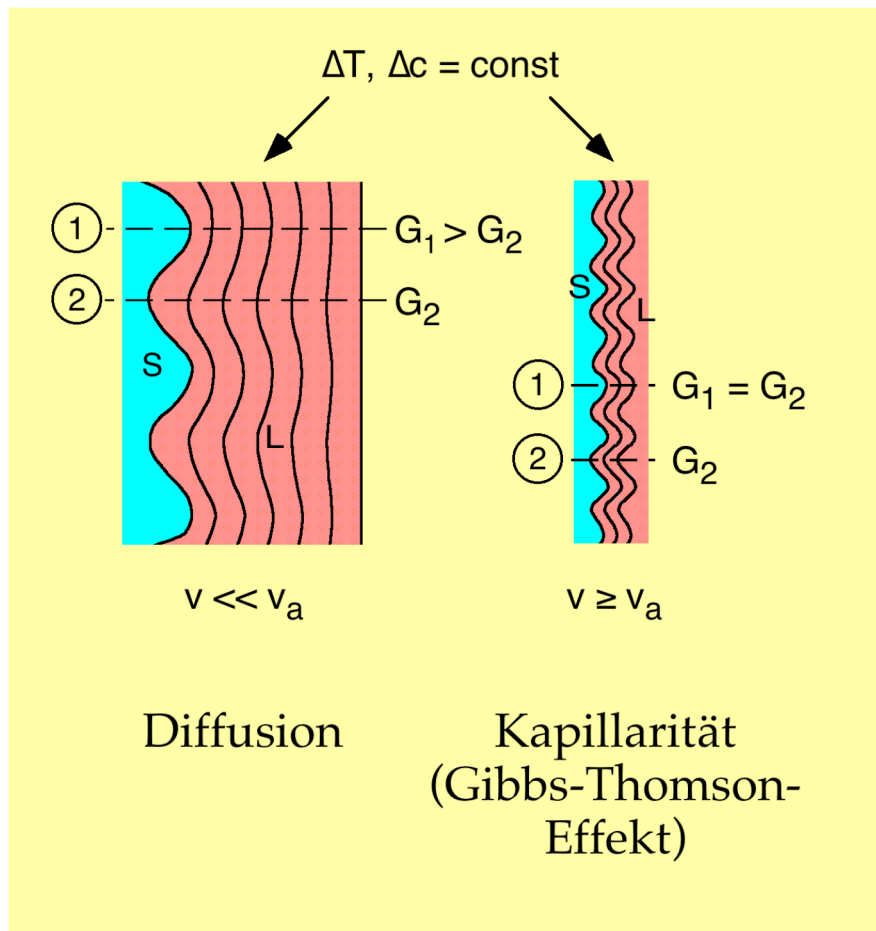
numerisch erzeugte Wachstums-
Morphologie (Kassner, 1994)

Wichtige Fragen:

- Komplexe Muster aus strukturloser Umgebung?
- Unveränderliche charakteristische Eigenschaften, trotz Empfindlichkeit gegen kleine Störungen der Bedingungen?
- Auswahl der Struktur aus Vielzahl von Möglichkeiten?
- Was bestimmt die typischen Längenskalen?
- Was bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit?

15.8 Absolute Stabilität

Lokalisierung des Diffusionsfeldes an der Grenzfläche



negative T-, c-Gradienten



planare Erstarrungsfront:

$V < V_a$: instabil

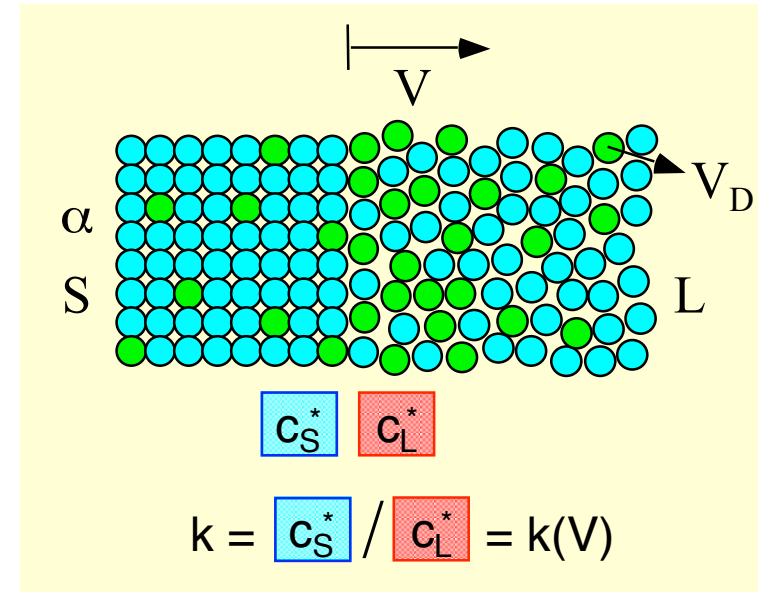
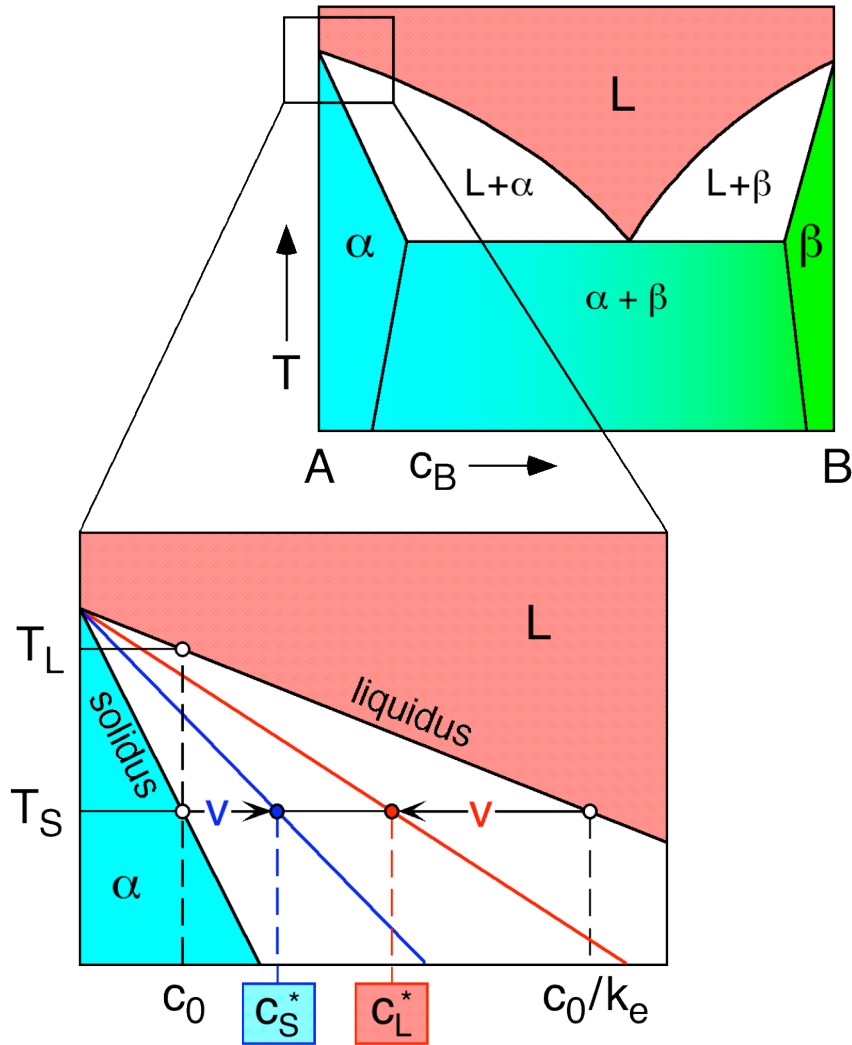
$V > V_a$: stabil

Metallische Schmelzen:

$(V_a)_c \approx 1-10 \text{ m/s}$

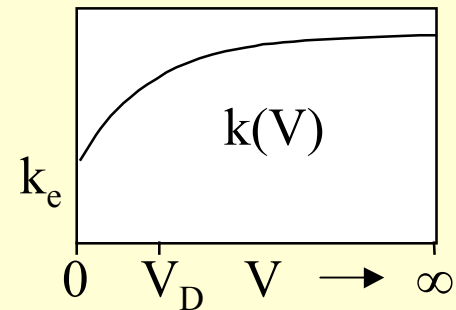
$(V_a)_t \approx 1000 \text{ m/s}$

15.9 „Solute trapping“



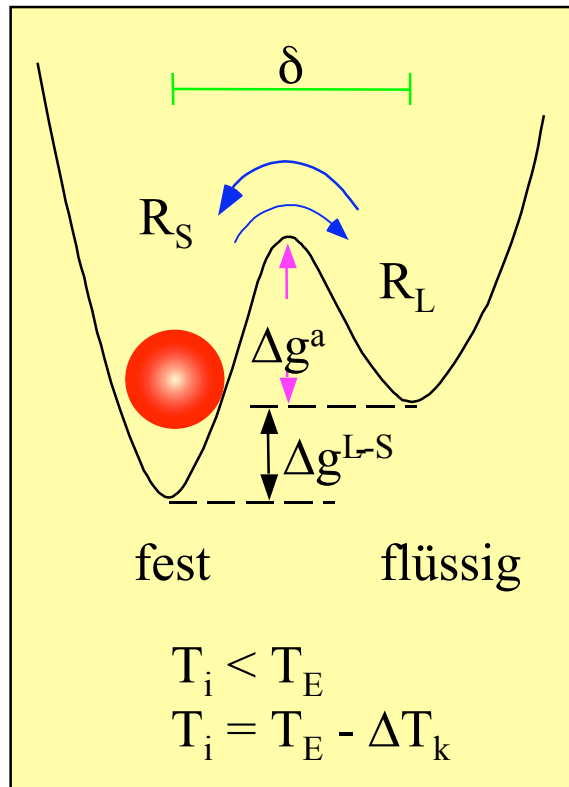
$$k(V) = \frac{k_e + V/V_D}{1 + V/V_D}$$

Geschwindigkeits-
abhängiger Ver-
teilungskoeffizient



Bei rascher Erstarrung Zwangseinbau von Legierungszusätzen über die Gleichgewichts-Löslichkeit hinaus.

15.10 Kinetische Unterkühlung



Die Atome an der Kristallisationsfront Wechseln ständig zwischen fester und Flüssiger Phase mit den Übergangsarten R_L vom festen zum flüssigen und R_S vom flüssigen zum festen Zustand.

Dabei müssen sie die Energiebarriere Δg_a überwinden, die durch die Potentiale Der Nachbaratome aufgebaut werden.

Damit die Kristallisation fortschreitet, muß die Grenzflächentemperatur niedriger sein als die Gleichgewichtsschmelz-Temperatur, demnach ist das Potential-Minimum für die feste Phase niedriger als das Potentialminimum für die flüssige Phase, die Energieasymmetrie entspricht der Enthalpiedifferenz Δg^{L-S} zwischen fest und flüssig.

Geschwindigkeit der Erstarrungsfront nach der Ratentheorie

$$V = \delta \cdot (R_S - R_L)$$

$$= \delta \cdot f \cdot \Phi \cdot \exp(-\Delta g^a / k_B T_i) \cdot (1 - \exp(\Delta g^{L-S} / k_B T_i)), \quad V_o = \delta \cdot f \cdot \Phi \cdot \exp(-\Delta g^a / k_B T_i)$$



atomare Schwingungsfrequenz (Metalle: $\approx 10^{13}$ Hz)

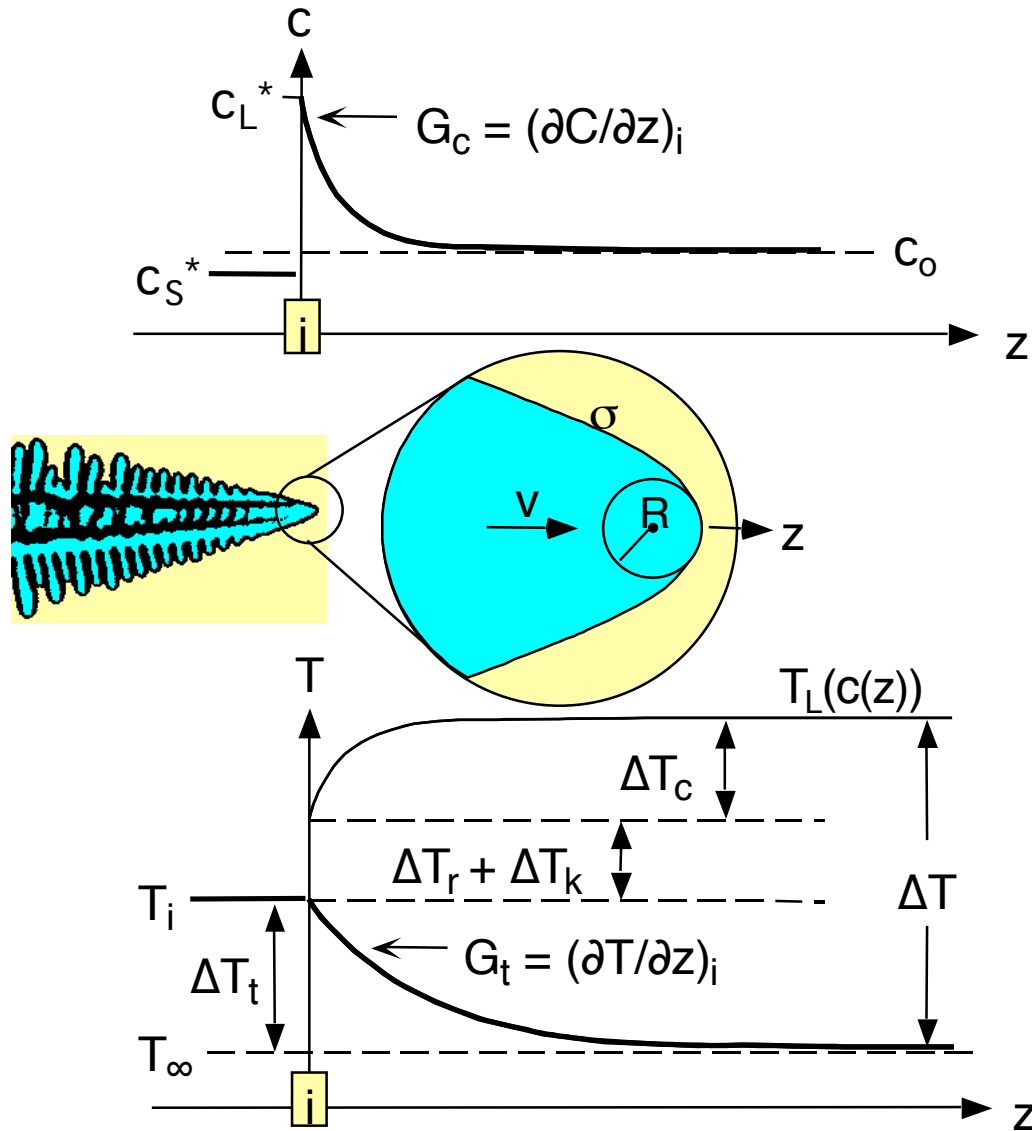
Anteil der freien Plätze zur atomaren Anlagerung an den Festkörper

Dicke einer Monolage

■ "geordnetes Wachstum": Δg^a : Aktiv.-Energie für atomare Diffusion
diffusionsbegrenztes Wachstum, $V_o \approx V_D$ (V_D : atomare Diffusionsgeschw.)

■ Metalle: $1 \text{ m/s} < V < 100 \text{ m/s} \implies \Delta g^a \ll \Delta g^{L-S} \implies V \sim \Delta T_k$
Kollisionsbegrenztes Wachstum: $V_o \approx V_S$ (V_S : Schallgeschwindigkeit)

15.11 Temperatur- und Konzentrationsfeld



$$R^2 \sim \frac{\sigma}{m_L \cdot G_c - G_t}$$

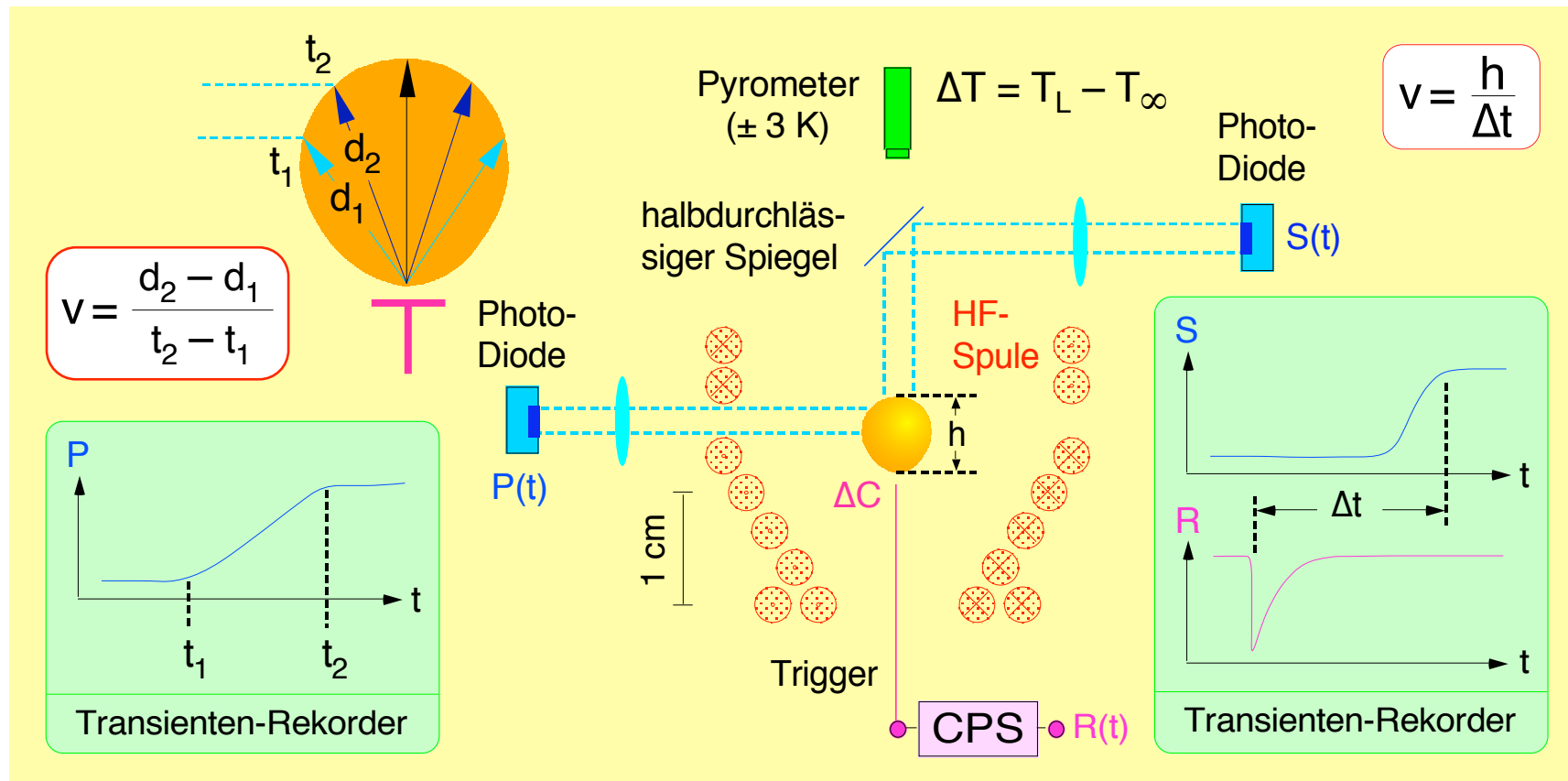
$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k$

↑ Kinetik
 ↑ Gibbs-Thomson
 ↑ konstitutionell
 ↑ thermisch
 ↑ Gesamt-Unterkühlung

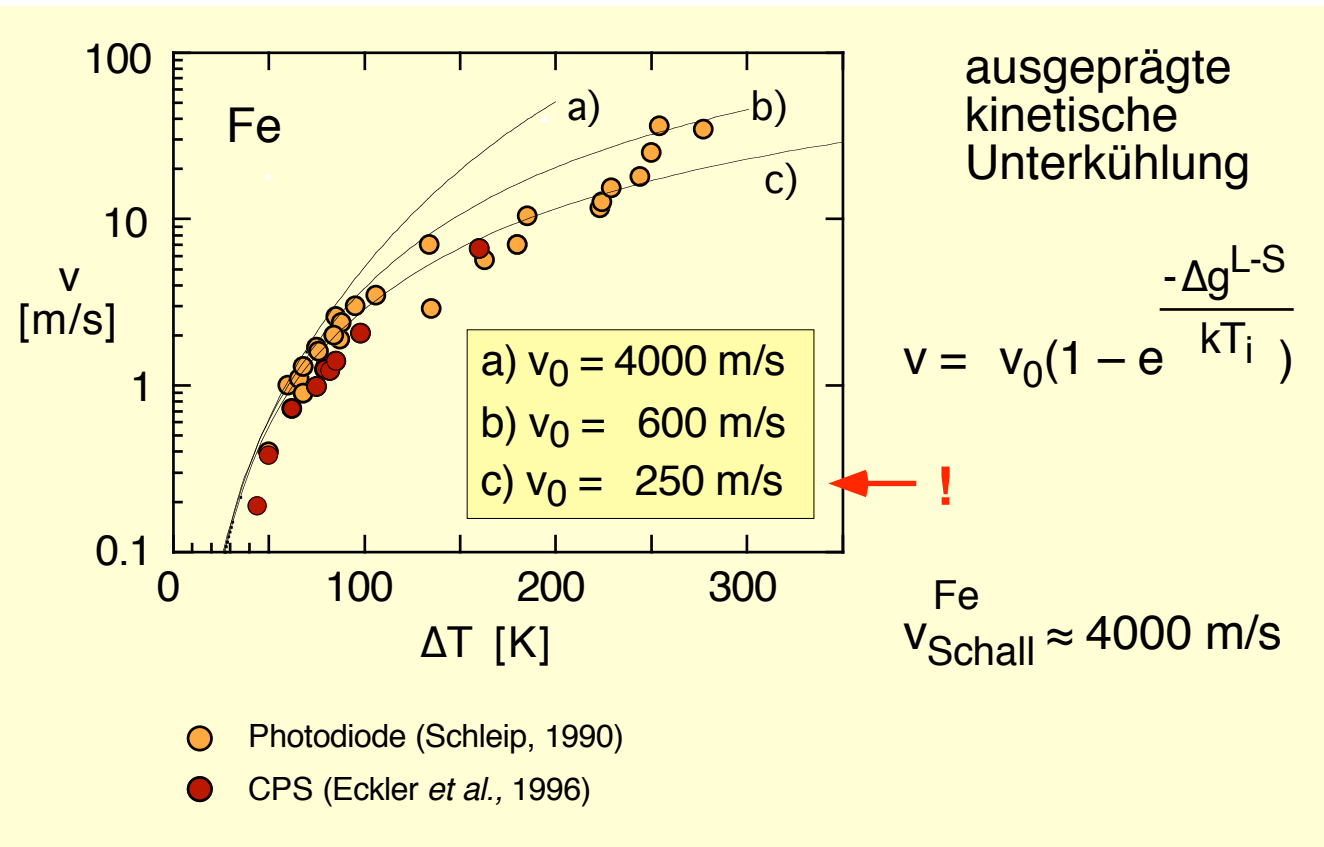
15.12 Messung dendritischer Wachstumsgeschwindigkeiten

a) "Diode"

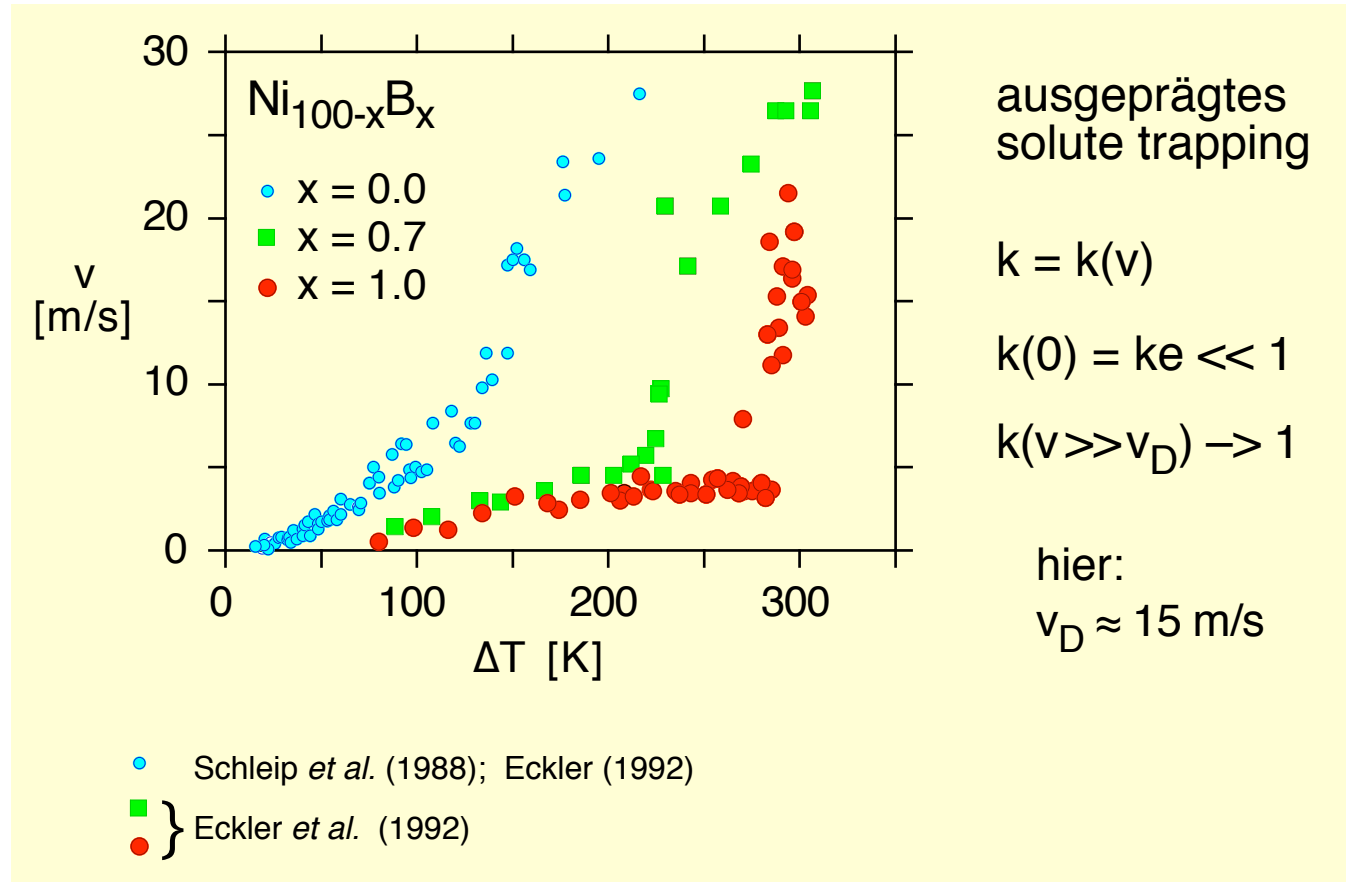
b) "CPS"



Dendritische Erstarrungsgeschwindigkeit von reinem Eisen



Dendritische erstarrungsgeschwindigkeit von verdünnten Ni-B Legierungen



15.13 Zusammenfassung

- Phasenumwandlung flüssig → fest
- $\text{grad } T, \text{ grad } c < 0 \rightarrow$ planare Grenzfläche instabil
Verzweigung → Dendriten: Strukturbildung durch Selbstorganisation
- Felder, Atome, Symmetrien:
 - makroskopisch (Plato):
 - Diffusion von Wärme und Atomen
 - Selektion der Längenskalen
 - mikroskopisch (Demokrit):
 - Atomare Kinetik an der Grenzfläche
(Solute Trapping, kinetische Unterkühlung)
 - Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht
 - "Vermittler":
 - Anisotropie (Stabilität, Winkel)

FREE DENDRITE GROWTH