

# Unterkühlt und dicht gepackt

Warum Metallschmelzen unterhalb der Schmelztemperatur nicht erstarren

Dirk Holland-Moritz, Dieter M. Herlach und Kenneth F. Kelton

**Dass sich Metallschmelzen auch auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes kühlen lassen, ohne dass sie zum Festkörper erstarren, ist seit langem bekannt und könnte für maßgeschneiderte Werkstoffe nützlich sein. Erst kürzlich gelang es, experimentell nachzuweisen, dass sich die Unterkühlbarkeit metallischer Schmelzen durch die Annahme einer bestimmten Nahordnung verstehen lässt.**

Aus dem Alltag wissen wir, dass Flüssigkeiten beim Abkühlen erstarren und einen Festkörper bilden, wenn sie ihre Schmelztemperatur ( $T_m$ ) erreichen. Doch bereits 1724 beobachtete der deutsche Physiker Daniel Gabriel Fahrenheit [1], dass sich Wasser in einem luftdichten, sauberen Behälter für längere Zeit auf eine Temperatur von  $-9^\circ\text{C}$  unterhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur „unterkühlen“ ließ, ohne dass die Kristallisation unter Bildung von Eis einsetzte. Entscheidend für das Gelingen war dabei die Reinheit im Inneren des Behälters. So musste das Wasser längere Zeit bis zum Siedepunkt erhitzt werden, sodass sich durch die Verdampfung ausschließlich Wasserdampf oberhalb des Wassers befand, bevor das Gefäß dann verschlossen und abgekühlt wurde. Eine große Zahl von Experimenten bestätigte in der Folgezeit die Unterkühlbarkeit von Flüssigkeiten.

Die Kristallisation einer Schmelze ist ein Phasenübergang erster Ordnung, der durch eine thermisch aktivierte Keimbildung eingeleitet wird. Sind nur die Schmelze und der Kristallkeim am Prozess beteiligt, so spricht man von homogener Keimbildung, die eine ultimative Grenze für die Unterkühlbarkeit einer Schmelze darstellt. Homogene Keimbildung ist ein „intrinsischer“ Prozess, da sie nicht extern beeinflussbar ist, sondern nur von den Eigenschaften des untersuchten Systems abhängt. In der Praxis viel häufiger ist aber der Fall der heterogenen Keimbildung, bei der neben der Schmelze und dem Kristallkeim ein externer Partner am Nukleationsprozess beteiligt ist. Die heterogene Keimbildung ist daher von „extrinsischer“ Natur. Heterogene Keimstellen können



Um Metallschmelzen möglichst stark unterkühlen zu können, ist es besonders vorteilhaft, den Kontakt mit anderen Medien zu vermeiden. Dies gelingt durch Nutzung elektromagnetischer Felder, welche die Schwerkraft kompensieren.

Verunreinigungen innerhalb der Schmelze, aber insbesondere Oberflächenkontaminationen wie etwa Metalloxide und natürlich auch die Tiegelwände sein. Diese Fremdphasen begünstigen, dass sich wachstumsfähige Keime bilden. Die Kristallisation der Schmelze setzt dann bereits bei geringeren Unterkühlungsgraden ein, lange bevor die homogene Keimbildung wirksam wird.

Eine unterkühlte Schmelze ( $T < T_m$ ) besitzt eine erhöhte freie Energie gegenüber der kristallinen Phase gleicher Temperatur. Das System kann diesen Überschuss an Freier Energie nutzen, um vielfältige Erstarrungswege zu beschreiten, die zu ganz verschiedenen metastabilen Festkörpern führen. Diese unterscheiden sich in der Kristallstruktur und in ihrem Gefüge (Größe und Morphologie der Kristallite in polykristallinem Material) von der Gleichgewichtsphase. Auch gelingt es durch Unterkühlung von Schmelzen, übersättigte Mischkristalle, ungeordnete Übergitterstrukturen z. B. in intermetallischen Phasen und sogar nichtkristalline Festkörper wie amorphe Metalle entstehen zu lassen. Da Struktur und Gefüge eines Festkörpers seine physikalischen Eigenschaften vorgeben, bietet die Unterkühlung einen wirkungsvollen „Prozessparameter“, um ein maßgeschneidertes Material direkt aus der Schmelze zu erstarren.

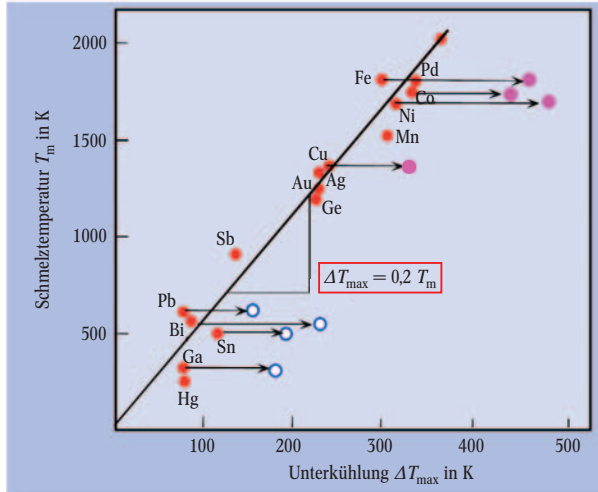
Heute werden über 90 % aller metallischen Werkstoffe aus dem schmelzflüssigen Zustand, ihrer

## KOMPAKT

- ▶ Flüssigkeiten lassen sich unter bestimmten Bedingungen unter ihren Schmelzpunkt abkühlen, ohne dass eine Kristallisation einsetzt.
- ▶ Unterkühlte Schmelzen besitzen gegenüber einer stabilen kristallinen Phase eine erhöhte freie Energie und können den Energieüberschuss nutzen, um vielfältige Erstarrungswege zu beschreiten, die zu ganz unterschiedlichen Festkörpern führen.
- ▶ Die Unterkühlung insbesondere von Metallschmelzen lässt sich durch die Annahme einer ikosaedrischen Nahordnung der Atome erklären, die nicht kompatibel mit der Translationssymmetrie von Kristallen ist.

Mutterphase, hergestellt. Dabei sind vielfältige Verarbeitungsprozesse notwendig, um aus dem Schmelzrohling das Endprodukt mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Diese Veredlungsschritte sind allerdings sehr zeit- und energieaufwändig. Daher besteht in der Gießereitechnologie ein großes Interesse daran, die Erstarrungswege zuverlässig durch Modelle zu beschreiben. Diese dienen dann als Grundlage für Computerprogramme, mit denen sich der Gießprozess so

**Abb. 2:** Maximale Unterkühlung  $\Delta T_{\max}$  und Schmelztemperatur  $T_m$  von Metallen, untersucht mit der Dispersionsmethode (rote Punkte) [7, 8], der Partikel-Einlagerungstechnik in ein inertes Flussmittel (offene blaue Kreise) [9] und dem behälterfreien Prozessieren in einem elektromagnetischen Levitationsfeld (violette Punkte) [10].



optimieren lässt, dass bereits beim ersten Produktionsschritt des Abgießens aus der Schmelze durch gezielte Einstellung der Prozessparameter ein Rohling entsteht, der den Eigenschaften des Endprodukts möglichst nahe kommt. Dieses Arbeitsgebiet wird heute als „Virtual Material Design“ bezeichnet.<sup>1)</sup> In den letzten Jahren haben die Anstrengungen, ein quantitatives Verständnis der unterkühlten Schmelze und der an der Erstarrung beteiligten Vorgänge (Kristallkeimbildung, Kristallwachstum) zu gewinnen, erheblich zugenommen.

### Unterkühlte Metallschmelzen

Über die Unterkühlbarkeit von metallischen Schmelzen berichteten in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts verschiedene Autoren [2–6]. Doch erst in den 50er-Jahren untersuchte David Turnbull an der Harvard University (USA) systematisch die Unterkühlung von Metallen [7, 8]. Ihm gelang es mit einem Trick, ausreichend „keimfreie“ Partikel für seine Experimente zu gewinnen. Die Idee bestand darin, eine makroskopische Probe in viele kleine Partikel aufzuteilen, zu dispergieren. Turnbull ging davon aus, dass die heterogenen Keimstellen (Fremdphasen) homogen in der Probe verteilt sind. Daher sollte die Wahrscheinlichkeit, „keimfreie“ Partikel zu finden, sehr rasch (nach der Poisson-Verteilung exponentiell) mit zunehmendem Dispersionsgrad anwachsen. Bei sehr vielen, sehr kleinen Partikeln sind dann fast alle heterogenen Keimstellen in einer kleinen Zahl der Partikel isoliert und der Großteil der Partikel ist „keimfrei“.

Turnbulls Experimente haben gezeigt, dass sich eine große Spannweite metallischer Elemente – von niedrig schmelzenden Halbmetallen wie Gallium (Ga) und Wismut (Bi) bis zu den hoch schmelzenden Übergangsmetallen wie Nickel (Ni) und Eisen (Fe) – überraschenderweise einheitlich um etwa 20 % der Schmelztemperatur unterkühlen lassen (Abb. 2). Dabei ist die maximale Unterkühlung  $\Delta T_{\max}$  gegeben als Differenz zwischen Schmelztemperatur  $T_m$  und minimaler

beobachteter Nukleationstemperatur  $T_N$ , bei der die Erstarrung der unterkühlten Schmelze einsetzt.

Flüssigkeiten befinden sich meist in einem festen Behälter. Doch beim Abkühlen stellen die festen Behälterwände für die Schmelze ein Kristallisationsmuster dar und damit eine heterogene Keimstelle. Diese senkt die Aktivierungsenergie zur Bildung kritischer wachstumsfähiger Keime ab und begrenzt somit die Unterkühlbarkeit der Schmelze. Größere Unterkühlungen lassen sich aber erreichen, indem man die Schmelze nicht auf einem festen Substrat, sondern in einer geeigneten Trägerflüssigkeit hoher Viskosität in feine Partikel verteilt. Die Partikel befinden sich dann zwar in einem flüssigen Medium, aber die Keimbildung durch eine Tiegelwand ist weitgehend ausgeschaltet, weil die winzigen Metalltröpfchen ( $10^{-7} - 10^{-6}$  m) im Trägermedium schweben und die Wände nicht berühren. Allerdings ist diese Methode auf niedrig schmelzende Systeme begrenzt, weil bei höheren Temperaturen mögliche chemische Reaktionen zwischen dem flüssigen Trägermedium und der Metallschmelze stören [9].

Besonders vorteilhaft, um tiefe Unterkühlungen zu erreichen, ist es natürlich, wenn die Schmelze überhaupt keinen Kontakt mit einem flüssigen oder festen Medium hat. Dies gelingt durch Nutzung von elektrostatischen oder elektromagnetischen Felder, die so dimensioniert sind, dass sie die an einem flüssigen Metalltropfen von einigen Millimetern Größe angreifende Schwerkraft kompensieren und so den Tropfen zum freien Schweben bringen (Levitation, s. Foto auf S. 37) [10].

Diese beiden neueren Experimentiertechniken ermöglichen in vielen Fällen noch höhere Unterkühlungsgrade (Abb. 2). Daraus folgte direkt, dass der Grenzfall homogener Keimbildung erst bei größeren Unterkühlungen eintritt, die den Wert  $0,2 T_m$  übersteigen.

### Nahordnung und Unterkühlung

Um die erstaunlich große Unterkühlbarkeit von metallischen Schmelzen zu verstehen, unternahm F. C. Frank (Universität Bristol) bereits 1952 den Versuch, die Messungen von Turnbull an reinen Metallen durch die Annahme einer ikosaedrischen Nahordnung (siehe Infokasten) in der Schmelze zu deuten [11]. In einer Schmelze aus gleichen Atomen mit kugelsymmetrischen Bindungen zu den nächsten Nachbarn (für reine Metalle wird in guter Näherung eine Kugelsymmetrie der Atome angenommen) ist eine ikosaedrische Nahordnung durch die lokal dichteste Packung der Atome energetisch bevorzugt. Selbst gegenüber der dichtesten Packung einer kubisch-flächenzentrierten (kfz) Ordnung, die wie ein Ikosaeder eine Koordinationszahl von 12 aufweist, besitzt das Ikosaeder einen Energiegewinn von etwa 8 %.

Das Ikosaeder gewährleistet den größten Grad der lokalen Raumfüllung. Trotzdem ist es nicht möglich, einen kristallinen Festkörper ausschließlich aus Ikosaedern aufzubauen, da das Ikosaeder eine fünfzählige Symmetrie aufweist, die nicht kompatibel mit der Translationssymmetrie eines Kristalls ist. Frank postulierte daher, dass die in der unterkühlten Schmelze vorhandenen Ikosaederstrukturen aufgebrochen werden und atomare Platzwechselforgänge stattfinden müssen, bevor sich ein Kristall mit seiner Translationssymmetrie aus der Schmelze bilden kann. Die dazu erforderliche Energie machte er verantwortlich für die beobachteten großen Unterkühlungen von Metallen.

Die Frage der topologischen Nahordnung in flüssigen Metallen hat sich dem direkten experimentellen

<sup>1)</sup> vgl. hierzu z. B. Physik Journal, Mai 2004, S. 41

Nachweis lange Zeit entzogen und wurde erst vor kurzem von einer Gruppe am MPI für Metallforschung in Stuttgart mit Hilfe von hochintensiver Röntgenstrahlung aus einer Synchrotronquelle beantwortet. Durch geschickte Experimentierführung gelang es nachzuweisen, dass in der stabilen Bleischmelze ( $T > T_m$ ) Cluster, deren Orientierungen an der Grenzfläche zu einer 111-Oberfläche eines Silizium-Einkristalls einheitlich ausgerichtet waren, eine der Topologie des Ikosaeders entsprechende fünfzählige Symmetrie aufweisen [12]. Dies zeigt, dass selbst in stabilen Schmelzen oberhalb der Schmelztemperatur eine atomare Nahordnung vorliegt, die offensichtlich eine Topologie mit fünfzähliger Symmetrie bevorzugt.

### Streuxperimente an Metallschmelzen

Um die atomare Struktur auch im Volumen von unterkühlten Schmelzen zu untersuchen, bieten sich Beugungsexperimente an, bei denen die Proben mit Neutronen- oder Röntgenstrahlen durchstrahlt werden. Durch Wechselwirkung der Strahlung mit den Atomen in der Probe wird die Strahlung gebeugt, d. h. sie wird um einen Winkel  $2\theta$  aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt. Dieser Winkel definiert zusammen mit der Wellenlänge  $\lambda$  der gebeugten Strahlung den Streuvektor  $Q = 4\pi/\lambda \sin\theta$ . Die gebeugte Strahlung wird mit geeigneten Detektoren als Beugungsspektrum registriert.

Behälterfreie Methoden ermöglichen nicht nur größere Unterkühlungen, sondern haben den großen Vorteil, dass sie frei zugänglich für einen Röntgen- oder

Neutronenstrahl sind. Zudem stört keine Untergrundstrahlung durch Beugung am Tiegelmaterial die gebeugte Strahlung. Das Beugungsspektrum enthält somit ausschließlich Information über die untersuchte Probe.

Wir haben die elektromagnetische Levitationstechnik mit den Einrichtungen am Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble kombiniert, um elastische Neutronenstreuexperimente an Schmelzen durchzuführen [13]. Die Neutronenquelle am ILL Grenoble ist derzeit weltweit die stärkste kontinuierlich arbeitende Quelle. Untersucht wurden reine Metalle wie Ni, Fe und Zr, vergleichend auch reine Co-Schmelzen mit Synchrotronstrahlung an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble [14]. Diese reinen Metalle unterscheiden sich durch ihre unterschiedlichen Kristallstrukturen in der festen Phase: Ni und Co zeigen bei hohen Temperaturen eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc), während Fe und Zr ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter (bcc) bilden. So lässt sich überprüfen, ob sich die Kristallstruktur der festen Phase bereits in der Nahordnung der Schmelze vor der Kristallisation andeutet, oder ob die Nahordnung der Schmelze unabhängig von der Struktur des Festkörpers ist, der durch Kristallisation aus der Schmelze entsteht.

In der elektromagnetischen Levitationsanlage (Foto auf S. 37) stabilisiert die Levitationsspule aus fünf wassergekühlten Kupferwicklungen mit zwei Gegenwicklungen am oberen Ende die Position der Probe. Die Spule befindet sich in einem Ultrahochvakuum-Rezipienten und wird durch einen Hochfrequenzgenerator mit

### Topologische Nahordnung

Um die topologische Nahordnung zu beschreiben, untersucht man die räumliche Anordnung in kleinen Aggregaten. Insbesondere geht es darum, die Konfiguration zu finden, welche lokal zur dichtesten Packung und zum energetisch günstigsten Zustand führt. Zur Vereinfachung wird ein monoatomares System angenommen, dessen Wechselwirkungspotential von geringer Reichweite und isotrop ist. Dies gilt in guter Näherung für Edelgase und Edelmetalle, und – mit Einschränkungen – für viele Übergangsmetalle. Für das weitere wird das *Lennard-Jones-Potential* verwendet, das die Wechselwirkungsenergie  $U(r)$  beschreibt, die zwischen zwei benachbarten Partikeln im Abstand  $r$  wirkt:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right]$$

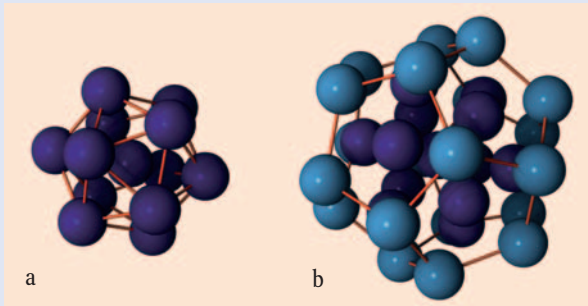
$\epsilon$  ist der Betrag der Bindungsenergie und  $\delta$  ein Maß für den Teilchendurchmesser  $D$ . Das Potential besitzt ein Minimum bei:

$$r_0 = \delta \cdot \sqrt[6]{2} \approx \delta \cdot 1,122 \equiv D$$

In der Schmelze bilden sich zunächst *Dimere* von

Atomen mit gerade diesem Abstand, und durch weitere Anlagerungen gleichseitige Dreiecke (*Trimere*) und reguläre Tetraeder. Dies führt zu einem Energiegewinn durch den Anstieg der spezifischen Bindungsenergie (bezogen auf das einzelne Atom).

Das *Tetraeder* aus vier Atomen lässt sich unter Gewinn von Bindungsenergie weiter ausbauen: zunächst



zu einem Aggregat bestehend aus zwei Tetraedern, die eine gemeinsame Fläche besitzen, und dann zu größeren *polytetraedrischen Aggregaten*. Das aus fünf gleichseitigen Tetraedern bestehende spezielle polytetraedrische Aggregat besitzt einen Spalt, da eine lückenlose Anlagerung harter Kugeln in der Außenschale nicht möglich ist. Werden die Tetraeder

unter Berücksichtigung eines „weichen“ Lennard-Jones-Potentials nun leicht deformiert, so lässt sich der Spalt unter Bildung einer weiteren Bindung schließen. Dadurch bildet sich eine kompakte *pentagonale Bipyramide*. Die Deformation der Tetraeder vermindert dabei die Bindungsenergien der Einzelbindungen.<sup>\*)</sup>

Eine besondere Stellung

unter den polytetraedrischen Clustern nimmt das *Ikosaeder* ein (Abb. a). Dieses kompakte, dicht gepackte Aggregat mit fünfzähliger Symmetrie besteht aus 13 Atomen, die insgesamt 20 leicht verformte Tetraeder bilden. Es zeichnet sich durch die größte Bindungsenergie aller aus 13 Atomen bestehenden Cluster aus. Die besondere Stabilität der Anordnung von

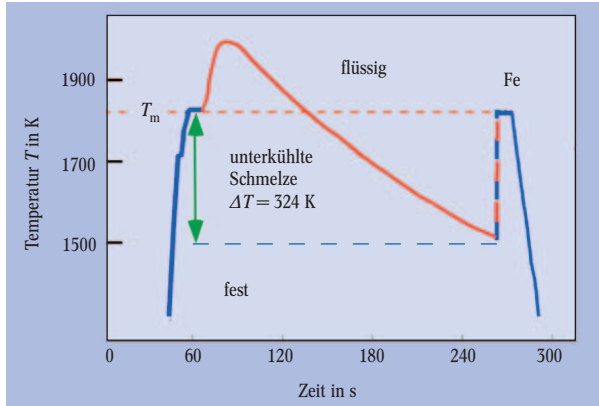
12 nächsten Nachbarn um ein Zentralatom in ikosaedrischer Symmetrie kommt auch darin zum Ausdruck, dass diese Struktur insgesamt 42 direkte Paarbindungen aufweist. Im Gegensatz dazu besitzen 13-atomige dicht gepackte Aggregate mit einer Nahordnung, die der des dichtest gepackten Kristallgitters (fcc, hcp) entspricht, nur jeweils 36 solcher Bindungen. Wird noch die Verzerrung der Tetraeder in ikosaedrischen Aggregaten berücksichtigt, so lässt sich zeigen, dass die Energie ikosaedrischer Cluster ca. 8,4 % niedriger ist als die von dicht gepackten Clustern mit fcc- bzw. hcp-Struktur [26].

Der energetische Vorsprung ikosaedrischer Aggregate gegenüber solchen mit fcc- oder hcp-Struktur bleibt zunächst beim Wachstum zu Ikosaedern höherer Ordnung wie dem Dodekaeder (Abb. b) erhalten. Bei weiterem Wachstum machen sich jedoch die zunehmende Verzerrung der Tetraeder sowie die Unvereinbarkeit ihrer fünfzähligen Struktur mit der Forderung nach Translations-symmetrie der Kristallstruktur nachteilig bemerkbar.

\*) Da das Lennard-Jones-Potential jedoch ein vergleichsweise breites Minimum besitzt, ist die durch die Deformation bedingte Energieverminderung moderat und wird in der gesamten Energiebilanz durch die Erhöhung der Bindungsenergie überkompensiert.

einem Wechselstrom einer Frequenz von etwa 400 kHz gespeist. Ein Pyrometer misst kontaktlos die Temperatur der Probe durch ein im infraroten Bereich transparentes Fenster des Rezipienten. Auf diese Weise lässt sich während eines Experimentablaufs die Aufheizphase, das Schmelzen, das Ab- und Unterkühlen der Schmelze und deren rasche Erstarrung thermoanalytisch verfolgen.

Abbildung 3 zeigt ein mit einem Pyrometer kontaktlos gemessenes Temperatur-Zeit-Profil. Die Eisenschmelze unterkühlt in diesem Experiment bis 324 K unter



**Abb. 3:** Temperatur-Zeit-Profil einer Fe-Schmelze, das während eines Levitationsexperiments mit einem Pyrometer gemessen wurde (vgl. Text).

den Schmelzpunkt und erstarrt dann sehr rasch.<sup>2)</sup> Die unterkühlte Schmelze wirkt als Wärmesenke für die freigesetzte Kristallisationswärme. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums in unterkühlten Metallschmelzen erreicht Werte bis 100 m/s und die Heizraten während der Wiedererwärmung (Rekaleszenz) können bis zu 10<sup>7</sup> K/s betragen [15].

#### Der Nachweis der ikosaedrischen Nahordnung

Nach einer gewissen Zeit lässt Keimbildung die unterkühlte Schmelze erstarren. Trotz der recht großen Unterkühlungen von mehreren hundert Grad war es möglich, die Schmelzen über Stunden in diesem Zustand zu halten. Dies ist entscheidend, um bei den Streuexperimenten eine für die gewünschte Genauigkeit notwendige hohe Zählstatistik zu gewährleisten.

Abbildung 4a zeigt den mit elastischer Neutronenstreuung gewonnenen Strukturfaktor  $S(Q)$  als Funktion des Streuvektors  $Q$  für eine Ni-Schmelze sowohl im Bereich der stabilen Schmelze ( $T > T_m$ ) als auch in der metastabilen unterkühlten Schmelze ( $T < T_m$ ). Senkt man die Temperatur ab, bildet sich im Spektrum der Schmelze eine „Schulter“ im zweiten Maximum aus, die sich bereits bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur andeutet. Diese Schulter wird einer ikosaedrischen Nahordnung zugeschrieben [16]. Auch bei anderen Metallen (Fe, Zr) zeigen die Streuspektren einen ähnlichen Kurvenverlauf.<sup>3)</sup> Man kann daher aus diesen Messungen schließen, dass in allen untersuchten reinen Metallen offenbar eine ikosaedrische Nahordnung existiert, die mit sinkender Temperatur zunimmt. Allerdings geben kürzliche Messungen gleicher Art an reinen Zr- und Ti-Schmelzen Hinweise, dass in diesen Metallen die ikosaedrische Nahordnung verzerrt ist [17].

Zur Vertiefung dieser Analyse wurden die Struktur-faktoren im Bereich großer Streuvektoren  $Q$  unter der Annahme unterschiedlich strukturierter Atomcluster im Computer berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen (Abb. 4b). Für Nickel zeigt der Vergleich, dass die Annahme kubisch-raumzentrierter Struktur nicht mit den Messergebnissen im Einklang ist. Auch mit einer kubisch-flächenzentrierten Nah-

ordnung lässt sich der gemessene Strukturfaktor  $S(Q)$  nicht beschreiben. Die Annahme einer ikosaedrischen Nahordnung aus 13-atomigen Ikosaedern führt bereits näher an das experimentelle Resultat, und die beste Übereinstimmung findet sich, wenn eine ikosaedrische Nahordnung bestehend aus größeren dodekaedrischen Aggregaten in die Simulationsrechnung eingesetzt wird. Diese Neutronenstreuexperimente stützen die von Frank vor mehr als 50 Jahren postulierte Hypothese einer ikosaedrischen Nahordnung in unterkühlten Schmelzen.

#### Nahordnung und Kristallkeimbildung

Wie Frank bereits vermutete, sollte sich eine ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze deutlich auf die Kristallkeimbildung auswirken. Die natürlichen Fluktuationen in der unterkühlten Schmelze führen zu instantanen Atomkonfigurationen, die der Struktur des später auskristallisierenden Festkörpers ähneln. Wenn sich die lokalen atomaren Konfigurationen zu einem solchen Cluster umordnen, sinkt die freie Energie lokal um  $\Delta g$  ab. Bei einem typischerweise wenige Nanometer großen Cluster befindet sich allerdings ein Großteil der Atome in der Grenzfläche zur umgebenden Schmelze. Da der Aufbau der Grenzfläche des Clusters zur Schmelze eine Energie  $\sigma$  erfordert, besteht die Energiebilanz  $W_n$  während der Bildung eines Clusters aus  $n$  Atomen und der Oberfläche  $A$  daher aus einem Energiegewinn und einem Energiebedarf

$$W_n = n\Delta g + A\sigma \quad (1)$$

In der unterkühlten Schmelze ist die „treibende Kraft“  $\Delta g < 0$ , während die „Barriere“  $\sigma$  stets positiv ist. Der Volumenterm  $n\Delta g$  und der Oberflächenterm  $A\sigma$  hängen auf unterschiedliche Weise von der Clustergröße ab. Dadurch entsteht bei einer kritischen Clustergröße  $n^*$  ein Maximum in der Energiebilanz. Überschreitet der Cluster diese kritische Größe, so gewinnt er durch Wachstum Energie und wird zum Kristallkeim. Die Bildung überkritischer Cluster  $n > n^*$  ist ein thermisch aktivierter Prozess, bei dem die Aktivierungsschwelle  $W_{n^*}$  überwunden werden muss, für die gilt

$$W_{n^*} \sim \sigma^3 / \Delta g^2 \quad (2)$$

Die Aktivierungsenergie  $W_{n^*}$  hängt also von der dritten Potenz der Grenzflächenenergie ab, sodass  $\sigma$  das Keimbildungsverhalten und somit die Unterkühlbarkeit wesentlich kontrolliert. Je stärker sich die Nahordnung von unterkühlter Schmelze und während der Kristallkeimbildung entstehendem Festkörper ähneln, umso niedriger ist die Grenzflächenenergie und damit die maximale Unterkühlbarkeit der Schmelze. Geht man davon aus, dass (unabhängig vom metallischen System) eine ikosaedrische Nahordnung in der Schmelze vorliegt, wie dies die oben beschriebenen Streuexperimente an verschiedenen Metallschmelzen nahe legen, muss die Unterkühlbarkeit einer Schmelze von der Struktur der kristallinen Phase abhängen, die sich aus der unterkühlten Schmelze bildet. Je mehr sich die Struktur des Kristallkeims von der ikosaedrischen Nahordnung in der Schmelze unterscheidet, umso größer sollte die maximale Unterkühlbarkeit sein.

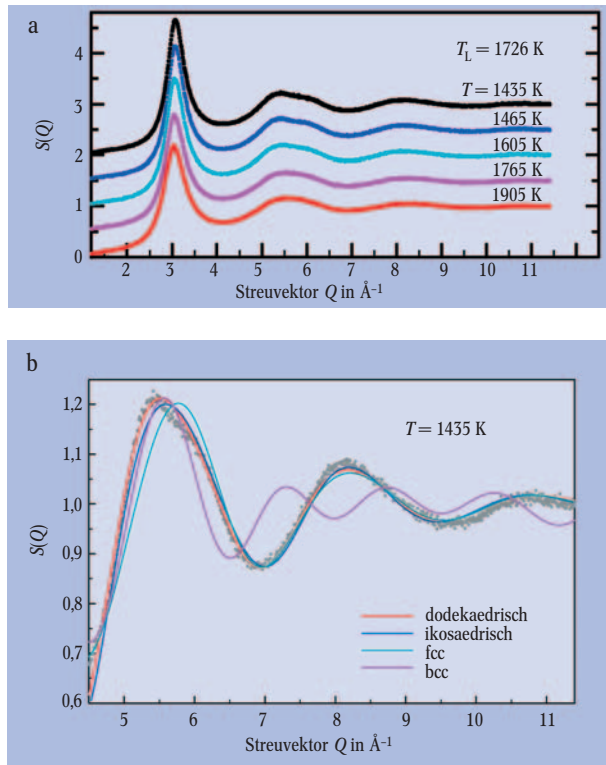
#### Systematische Abhängigkeit der Unterkühlbarkeit

Tatsächlich konnten wir in Experimenten mittels der elektromagnetischen Levitationstechnik nachweisen, dass die maximale Unterkühlbarkeit von Schmelzen

2) Die Kristallisationswärme wird in sehr kurzer Zeit abgegeben, so dass sich während dieser kurzen Zeitspanne ( $\mu$ s bis ms) die Wärmeabfuhr der Probe an die Umgebung gegenüber der Wärmeproduktion vernachlässigen lässt. Die Prozessführung erfolgt daher „quasi-adiabatisch“, sodass die Temperatur während der Wiedererwärmung sehr rasch ansteigt.

3) Allerdings treten die jeweiligen Maxima und Minima bei unterschiedlichen Streuvektoren auf, bedingt durch die unterschiedlichen Atomradien der verschiedenen Elemente.

von der Struktur der primär kristallisierenden Phasen abhängt [18, 19]. Untersucht wurden dabei Schmelzen quasikristallbildender Legierungen auf der Basis von Aluminium. Ikosaedrische Quasikristalle sind ein besonderer Typus von Festkörpern mit nicht-periodischer Struktur, die eine topologische Nahordnung besitzen, die der ikosaedrischen Nahordnung in Schmelzen ähnelt. Neben den ikosaedrischen Quasikristallen existieren weitere Festkörper mit einer Nahordnung, die ikosaedrische Ordnungselemente enthält. Hierzu zählen zum Beispiel die dekadagonalen Quasikristalle, die quasiperiodisch in zwei Raumrichtungen und pe-



**Abb. 4:**  
 ▶ a) Strukturfaktor  $S(Q)$  als Funktion des Streuvektors  $Q$  bei elastischer Neutronenstreuung an einer schwebenden Ni-Schmelze, oberhalb der Schmelztemperatur (stabile Schmelze, rote und violette Linien) und in metastabilen unterkühlten Schmelzen (hellblaue, dunkelblaue, schwarze Linien). Die Schulter im zweiten Beugungsmaximum, die sich bereits oberhalb der Schmelztemperatur andeutet, verstärkt sich mit abnehmender Temperatur im Bereich der unterkühlten Schmelze [13].  
 ▶ b) Simuliert man  $S(Q)$  für Ni-Schmelzen bei großem  $Q$  für verschiedene topologische Nahordnungen, zeigt sich, dass die Nahordnung aus dodekaedrischen Clustern am besten mit dem Experiment übereinstimmt.

riodisch in der dritten sind, sowie die „Frank-Kasper-Phasen“. Letztere sind kristalline Festkörper, die durch eine große Einheitszelle und polytetraedrische Strukturelemente in dieser Zelle charakterisiert sind. Der Grad der ikosaedrischen Nahordnung hängt dabei von der jeweiligen Phase ab: Er ist für ikosaedrische Quasikristalle (I-Phase) am größten, erreicht einen mittleren Wert für dekadagonale Quasikristalle (D-Phase) sowie für die kristallinen polytetraedrischen Phasen, und ist am kleinsten für kristalline Referenzphasen, die sich in den untersuchten Legierungssystemen ebenfalls aus der unterkühlten Schmelze erstarren lassen. Ganz analog zu dieser strukturellen Variation der primär kristallisierenden Phase ergeben sich bei diesen Untersuchungen maximal erzielbare Unterkühlungen. Bezogen auf die Liquidustemperatur<sup>4)</sup>  $T_L$ , ist die relative Unterkühlung

$(T_L - T_N)/T_L$  ( $T_N$ : Nukleationstemperatur) am kleinsten für den ikosaedrischen Quasikristall ( $\Delta T/T_L \approx 0,10$ ), mittelgroß für den dekadagonalen Quasikristall (0,15) und am größten für eine kristalline kubische Phase mit CsCl-Struktur ( $\beta$ -Phase, 0,25). Auch für kristalline polytetraedrische Festkörperphasen (z. B.  $\lambda$ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  und  $\mu$ - $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ) wurden mittelgroße Unterkühlungen (0,12 bzw. 0,14) gemessen.

Da die maximale Unterkühlbarkeit der kristallinen Referenzphase sogar noch etwas höher ist als der von Turnbull gemessene Wert 0,2, werden die störenden Einflüsse heterogener Keimbildung in diesen Levitationsexperimenten offenbar weitgehend umgangen, sodass die gemessenen Unterkühlungsgrade tatsächlich die intrinsischen Eigenschaften der untersuchten Systeme wiedergeben.

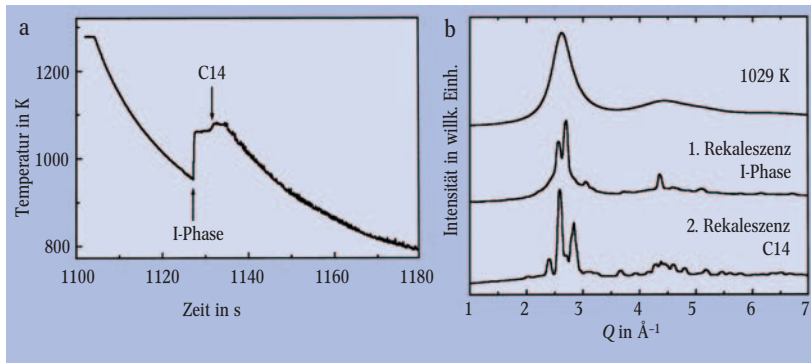
Dass die Unterkühlbarkeit auf eine solche Weise von der Struktur des kristallisierenden Festkörpers systematisch abhängt, lässt sich im Rahmen von Modellen verstehen, welche die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Schmelze beschreiben. Spaepen nimmt an, dass sich die fest-flüssig-Grenzfläche nach festen Ordnungsprinzipien bildet [20, 21]. Dabei wird für die Grenzschicht eine flüssigkeitsähnliche polytetraedrische Nahordnung angenommen und eine festkörperähnliche oktaedrische Nahordnung ausgeschlossen. Nach diesem Modell hängt die Grenzflächenenergie von der Struktur des Kristalls ab [21, 22]. In jüngerer Zeit wurde dieses Modell verallgemeinert, sodass sich für jede beliebige Festkörperstruktur die Energie ihrer Grenzfläche zu einer Flüssigkeit auf numerische Art bestimmen lässt [19]. Die Berechnungen der Grenzflächenenergie liefern in der Tat eine Strukturabhängigkeit von  $\sigma$ , die mit den Ergebnissen von Unterkühlungsexperimenten an verschiedenen Materialien gut übereinstimmt [19].

Auch kürzlich durchgeführte Unterkühlungsexperimente an  $\text{Ti}_{39,5}\text{Zr}_{39,5}\text{Ni}_{21}$ -Legierungen stützen diese Schlussfolgerungen [23]. Diese Legierungen sind deshalb interessant, weil sie bei der Erstarrung in Abhängigkeit der Unterkühlung in vielfältigen Sequenzen quasikristalline wie kristalline Phasen bilden können. Die Proben (Durchmesser etwa 2–3 mm) wurden mittels Röntgenbeugung im elektrostatischen Levitator untersucht. Die dabei verwendete Synchrotronstrahlung extrem hoher Photonendichte oder Lichtintensität (Brillanz) ermöglicht die Aufnahme vollständiger Streuspektren innerhalb weniger Sekunden. Die von unseren amerikanischen Kollegen an flüssigen Proben aufgenommenen Röntgenstreuspektren lassen sich mit einem Modell beschreiben, das eine ikosaedrische Nahordnung der Schmelze voraussetzt (Abb. 5): Das obere Beugungsspektrum in Abb. 5b, gemessen an der unterkühlten Schmelze der Ti-Ni-Zr-Legierung bei  $T = 1029$  K, ist vergleichbar mit dem elastischen Neutronenspektrum an reinem Ni (vgl. Abb. 4a). Die Schulter im zweiten Beugungsmaximum deutet auch hier auf dominante ikosaedrische Nahordnung in der unterkühlten Schmelze hin.

Das Temperatur-Zeit-Profil (Abb. 5a) für die levitierte  $\text{Ti}_{39,5}\text{Zr}_{39,5}\text{Ni}_{21}$  Legierung zeigt zwei Rekaleszenz-Ereignisse, die direkt aufeinander folgen. Das erste markiert die Erstarrung des ikosaedrischen Quasikristalls (I-Phase), wie man aus dem mittleren Beugungsspektrum in Abb. 5b entnehmen kann. Diese Phase ist in diesem Temperatur-Bereich nicht stabil und wandelt sich nach wenigen Sekunden in die kristalline, tetra-

4) Im Gegensatz zu reinen Metallen zeigen Legierungen keinen singulären Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall zwischen der Liquidustemperatur  $T_L$  (Probe vollständig geschmolzen) und der Solidustemperatur  $T_S$  (Aufschmelzen beginnt). Für ein reines Metall gilt  $T_L = T_S = T_m$ .

edrisch geordnete sog. C14-Laves-Phase um, wie das untere Beugungsspektrum in Abb. 5b zeigt. Obwohl die kristalline C14-Phase eine größere treibende Kraft zur Kristallisation ( $\Delta g$ ) im Vergleich zu dem ikosaedrischen Quasikristall aufweist, erstarrt die ikosaedrische Phase als erste aus der unterkühlten Schmelze. Im Rahmen des Keimbildungsmodells lässt sich diese Beobachtung



**Abb. 5:**  
 a) Temperatur-Zeit-Profil gemessen an einer im elektrostatischen Levitator behälterfrei unterkühlten Probe einer  $Ti_{39,5}Zr_{39,5}Ni_{21}$ -Legierung. Es sind zwei Rekaleszenz-Ereignisse zu sehen, markiert durch zwei Pfeile.  
 b) Röntgen-Streuintensität als Funktion

der Wellenzahl  $Q$  für drei verschiedenen Erstarrungssequenzen: unterkühlte Schmelze bei  $T=1029$  K (oben), primäre Erstarrung der ikosaedrischen Phase (erste Rekaleszenz, Mitte) und sekundäre Erstarrung einer kristallinen C14-Phase (unten) [24]

nur verstehen, wenn im Vergleich zur kristallinen C14-Phase für die ikosaedrische Phase eine geringere Energie für die fest-flüssig-Grenzfläche vorausgesetzt wird. Daher kann hier davon ausgegangen werden, dass die anhand der Beugungsspektren in der unterkühlten Schmelze nachgewiesene ikosaedrische Nahordnung zu einer geringeren Grenzflächenenergie des gleichfalls ikosaedrisch geordneten Quasikristalls (I-Phase) führt und somit dessen Nukleation gegenüber anderen kristallinen Phasen (C14-Phase) energetisch begünstigt.

**Zusammenfassung**

Dank moderner Methoden zum behälterfreien Prozessieren von Schmelzen und der heute zur Verfügung stehenden Beugungstechniken mit Neutronen- und Röntgenstrahlung wurde die Frage nach der topologischen Ordnung in unterkühlten Schmelzen nach über 50 Jahren geklärt. Kürzlich ist es mit Neutronenstreuungsexperimenten an levitationsprozessierten Schmelzen von Al-Basislegierungen, die polytetraedrische Phasen bilden, ebenfalls gelungen, neben der topologischen auch die chemische Nahordnung zu ermitteln [25].

Es hat sich gezeigt, dass die Ähnlichkeit bzw. Verschiedenartigkeit der Nahordnung in Schmelze und Festkörper maßgeblich durch die flüssig-fest-Grenzflächenenergie bestimmt ist. Sie ist ein dominanter Parameter, der die Aktivierungsenergie zur Keimbildung fester Phasen in Schmelzen kontrolliert. Ihre genaue Kenntnis ist damit von erheblicher Bedeutung für die Erstarrung „maßgeschneiderter“ Legierungen aus unterkühlten Metallschmelzen.

**Danksagung**

Wir danken Robert Bellissent, Anup K. Gangopadhyay, Paul Görler, Harald Reichert, Thomas Schenk, Virginie Simonet, Frans Spaepen und Knut Urban für hilfreiche Fragen und Diskussionen. Die DFG unterstützt diese Arbeiten im Rahmen der Schwerpunktprogramme SPP729 und SPP1120.

K. F. Kelton dankt der NASA (Kontrakt NCC8-1682) und National Science Foundation (Kontrakt DMR 03-07410) für die Projektförderung.

**Literatur**

[1] D. G. Fahrenheit, Philos. Trans. R. Soc. **39**, 78 (1724)  
 [2] C. E. Mendenhall und L. R. Ingersoll, Phil. Mag. **15**, 205 (1908)  
 [3] A. Lange, Z. Metallkunde **23**, 165 (1931)  
 [4] E. Scheil, Z. Metallkunde **29**, 404 (1937)  
 [5] P. Bardenheuer und R. Bleckmann, Mitteilg. KWI für Eisenforschung **21**, 201 (1939)  
 [6] B. Vonnegut, J. Colloid Sci. **3**, 563 (1948)  
 [7] D. Turnbull, J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950)  
 [8] D. Turnbull, J. Chem. Phys. **20**, 411 (1952)  
 [9] J. H. Perepezko und J. S. Paik, J. Non-Crystalline Solids **61-62**, 113 (1984)  
 [10] D. M. Herlach, Ann. Rev. Mater. Sci. **21**, 23 (1991)  
 [11] F. C. Frank, Proc. Roy. Soc. London **A215**, 43 (1952)  
 [12] H. Reichert et al., Nature **408**, 839 (2000)  
 [13] T. Schenk et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 075507 (2002)  
 [14] D. Holland-Moritz et al., J. Non-Cryst. Sol. **312-314**, 47 (2002)  
 [15] R. Willnecker, D. M. Herlach und B. Feuerbacher, Phys. Rev. Lett. **62**, 2707(1989)  
 [16] D. R. Nelson und F. Spaepen, in: Solid State Phys. **42**, Hrsg.: H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York (1989), S. 1  
 [17] G. W. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 037802 (2004)  
 [18] D. Holland-Moritz, D. M. Herlach und K. Urban, Phys. Rev. Lett. **71**, 1196 (1993)  
 [19] D. Holland-Moritz, Int. J. Non-Equilibrium Processing **11**, 169 (1998)  
 [20] F. Spaepen, Acta Met. **23**, 729 (1975)  
 [21] F. Spaepen und R. B. Meyer, Scripta Met. **10**, 257 (1976)  
 [22] C. V. Thompson, Ph. D. Thesis, Harvard University (1979)  
 [23] K. Kelton et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 195504 (2003)  
 [24] K. F. Kelton, A. L. Greer, D. M. Herlach und D. Holland-Moritz, MRS Bulletin **29**, 1940 (2004)  
 [25] T. Schenk et al., Europhys. Lett. **65**, 34 (2004)  
 [26] B. C. Benson und R. Shuttleworth, J. Chem. Phys. **19**, 130 (1951)

**Die Autoren**

**Dirk Holland-Moritz** studierte Physik an der Universität Köln. 1994 promovierte er an der RWTH Aachen. Nach einem Forschungsaufenthalt an der Harvard University wurde er 2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumsimulation des DLR. 2004 habilitierte sich Dirk Hol-



land-Moritz an der Ruhr-Uni Bochum.



**Dieter M. Herlach** studierte Physik an der RWTH Aachen, wo er 1981 promovierte. Seit 1983 ist er Mitarbeiter am Institut für Raumsimulation des DLR. Er habilitierte sich 1991 an der Ruhr-Uni Bochum, wo er seit 2001 Professor für Experimentalphysik ist. Herlach ist in zahlreichen wissenschaftlichen Gremien aktiv und seit 2004 Vorsitzender des Fachverbandes Metallphysik der DPG.



**Kenneth F. Kelton** studierte Mathematik an der Arkansas Tech University und Physik an der University of Tennessee. Er promovierte an der Harvard University und forscht seit 1985 an der University of Washington, wo er Professor für Physik ist.